

**UNIVERSIDADE SAGRADO CORAÇÃO**

**ANDERSON DE MELO SILVA**

**DETERMINAÇÃO DO CROMO EM ÁGUAS  
RESIDUAIS DOS CURTUMES DE JAÚ E BOCAINA**

BAURU  
2012

**ANDERSON DE MELO SILVA**

**DETERMINAÇÃO DO CROMO EM ÁGUAS  
RESIDUAIS DOS CURTUMES DE JAÚ E BOCAINA**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Centro de Ciências  
Exatas e Sociais Aplicadas como parte  
dos requisitos para a obtenção do título  
de Bacharel em Química, sob orientação  
da Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Márcia Aparecida Zeferino  
Garcia.

**BAURU  
2012**

S5861d Silva, Anderson de Melo

Determinação do cromo em águas residuais dos Curtumes de Jaú e Bocaina / Anderson de Melo Silva -- 2012.  
47f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Aparecida Zeferino Garcia

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade do Sagrado Coração – Bauru – SP.

1. Curtume. 2. Cromo. 3. Absorção atômica. I. Garcia, Márcia Aparecida Zeferino. II. Título.

**ANDERSON DE MELO SILVA**

**DETERMINAÇÃO DO CROMO EM ÁGUAS RESIDUAIS DOS  
CURTUMES DE JAÚ E BOCAINA.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química, sob orientação da Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Márcia Aparecida Zeferino Garcia.

Banca examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Marcia Aparecida Zerefino Garcia  
Universidade Sagrado Coração

---

Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Beatriz Antoniassi Tavares  
Universidade Sagrado Coração

---

Prof<sup>a</sup>. Ms. Setsuko Sato  
Universidade Sagrado Coração

Bauru, 6 de dezembro de 2012.

Dedico este trabalho ao meu pai Luiz e minha mãe Maria e meus irmãos Alexandre e Liliane, pela confiança que depositaram em mim durante todo esse tempo.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, amplamente, por ter me proporcionando saúde, paz, harmonia, felicidade e por ter colocado em meu caminho pessoas adoráveis e dispostas a me ajudar.

Agradeço especialmente à minha orientadora, Profa. Dr.<sup>a</sup> Marcia Aparecida Zeferino Garcia, por acreditar em mim, pelo seu caráter íntegro e admirável, pelas excelentes explicações que me foram dadas durante este trabalho e pela dedicação.

Aos meus pais Luiz e Maria Ivanise e meus irmãos Alexandre e Liliane, pela credibilidade, apoio e carinho depositados em mim.

Às Prof.<sup>a</sup> Ms. Setsuko Sato, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Beatriz Antoniassi Tavares e Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marcia Ap. Zeferino Garcia, pelos incentivos, contribuições teóricas e boa vontade constante, sempre presentes nos esclarecimentos de dúvidas.

À USC, ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas, a todos os Professores que me deram aulas, nesta etapa, e muito colaboraram para meu conhecimento na área.

A meus amigos auxiliares de laboratório, Matheus Brito, Suellen Branco e Daniela Raquel pela assistência prática.

À USC, ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas, à Diretora de Centro Daniela Lukessi e também às Secretarias Srta. Silvia e Srta. Renata, o meu agradecimento.

A meu grande amigo Claudio Fabiano Peroti Ferreira o meu agradecimento por ter me auxiliado nas coletas das amostras.

À USC, às Bibliotecárias Alessandra, Ana Carla, Claudia, Laura e Patrícia... Meu agradecimento por ter me ajudado neste trabalho.

Aos meus amigos Richard Frossard de Souza, Laís dos Santos Neves, Lara Aparecida Borges, Mara Lucia de Oliveira, pelas palavras de força e carinho prestado a mim durante esta etapa da minha vida.

À USC, ao Centro de Ciências Humanas, em Especial à Irmã Cida, pelo carinho e atenção.

A todos que me ajudaram, direta e indiretamente, e que de certa maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

**Muito Obrigado !**

“O reino do céu é como um comprador que procura pérolas preciosas.

Quando encontra uma pérola de grande valor,  
ele vai, vende todos os seus bens e compra essa pérola” MT 13 45-46

A pérola do reino está dentro de nós... Nosso Sonho...

## RESUMO

O presente trabalho reporta a um método direto para a determinação de cromo total por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), após a pré-concentração da amostra coletada por evaporação lenta. O cromo foi estabilizado em meio de ácido nítrico a 1%(v/v) no momento da amostragem. Um volume de 2000 ml de cada amostra coletada, após adição de HNO<sub>3</sub>, foi evaporada lentamente até um volume final de 100 ml em temperatura monitorada entre 70 a 80°C. Em seguida a concentração de cromo foi quantificada em um espectrômetro de absorção atômica da CG, modelo AA 904, empregando como fonte de radiação uma lâmpada de catodo-oco de cromo, com comprimento de onda de 357,9 nm, abertura de fenda de 0,2 nm e corrente 6,0 mA. O método forneceu limite de detecção e quantificação de 0,02236 mg L<sup>-1</sup> e 0,0375 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, e uma faixa linear avaliada com soluções-padrão de cromo entre 0,037 a 6,000mg L<sup>-1</sup>. O fator de pré-concentração obtido foi igual a 20. O método proposto mostrou-se ser uma alternativa eficiente para o monitoramento de cromo nos rios de Jaú e Bocaina para auxiliar os órgãos ambientais fiscalizadores de fontes de poluição.

**Palavras-chave:** Curtume. Cromo. Absorção atômica.



## ABSTRACT

The present Work reports a direct method to determination total chromium by atomic absorption spectroscopy with flame (FASS), after pre-concentration the sample collected by slowly evaporation. In the moment of sampling, the chromium was stabilized in an nitric acid medium to 1% (v/v). Each volume of sample with 2000 mL after the addiction of HNO<sub>3</sub>, was evaporated slowly until the final volume of 100 mL in a control temperature between 70 to 80 °C. Then the concentration of chromium was quantified in an atomic absorption spectrometer, CG model AA904, employing as source of radiation a hollow cathode lamp of chromium, with wave length 357,9 nm, opening slit 0,2nm and current 6,0 mA. The method provided a detection limit and quantification of 0,02236 mg.L<sup>-1</sup> and 0,0375 mg.L<sup>-1</sup>. The pre-concentration factor obtained was equal 20. The proposed method, showed be an efficient alternative to monitoring the chromium in the region rivers to help the environmental inspection departments of pollution sources

Key-word: Tannery. Chromium. Atomic Absorption Spectroscopy.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Metal Cromo.....	12
Figura 2 -	Cristal de cromita puro e lapidado.....	13
Figura 3 -	Fluxograma da Produção de Ligas Metálica e Composta de Cromo a partir da Cromita.....	14
Figura 4 -	Padrões da qualidade das águas e suas leis vigentes.....	17
Figura 5 -	Representação Esquemática dos Problemas Ambientais causados pelo Cromo.....	18
Figura 6 -	Demanda interna e externa de couro bovino do Brasil 2000 a 2010.....	19
Figura 7 -	Participação dos estados nas exportações em porcentagem de couro produzido no Brasil em 2011.....	20
Figura 8 -	Fluxograma do Processo Produtivo do Cromo.....	21
Figura 9 -	Fluxograma Esquemático da Fabricação de Couros Operações de Ribeira, Curtimento e Acabamento Molhado.....	22
Figura 10 -	Fluxograma Esquemático da Fabricação de Couro, Processo Final de Acabamento.....	23
Figura 11 -	Reação da Redução da Cistina-dissulfeto (Queratólise).....	24
Figura 12 -	Máquina descarnadeira-remoção da carnaça aderida à superfície interior ou inferior das peles.....	25
Figura 13 -	Operação de recorte e ajuste das extremidades das peles, após descarte e/ou divisão.....	25
Figura 14 -	Máquina da seção de rebaixadeiras-rebaixamento dos couros recém-curtidos ao cromo (“west-blue”) para ajuste de sua espessura.....	28
Figura 15 -	Serragem/pó/farelo de rebaixadeira prensado, para armazenamento e/ou destinação posterior.....	28
Figura 16 -	Máquina da seção de acabamento-aplicação de produtos químicos à superfície dos couros.....	29
Figura 17 -	Fluxo Básico com as principais entradas e saídas do processo produtivo convencional para couro bovino salgado.....	31
Figura 18 -	As etapas do processo do curtume e seus provenientes consumos de água	31
Figura 19 -	Cerca de 65 a 70% do volume dos despejos líquidos são provenientes das operações de ribeira até a etapa de purga, cabendo os outros 30 a 35 % ao restante do processo.....	32
Figura 20 -	Equipamento absorção atômica.....	34
Figura 21 -	Equipamento de absorção atômica.....	36
Figura 22 -	Lâmpada de catado-oco	37
Figura 23 -	Soluções padrão.....	38
Figura 24 -	Preparação das soluções padrão por diluições sucessivas.....	38
Figura 25 -	Mapa geográfico e urbano da cidade de Jaú São Paulo.....	39
Figura 26 -	Mapa geográfico e urbano da cidade de Bocaina São Paulo.....	39
Figura 27 -	Banho-maria.....	40
Figura 28 -	Curva analítica do cromo em solução aquosa ácida.....	41
Figura 29 -	Curva Analítica do Cromo em solução aquosa ácida.....	42

## SUMARIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>12</b>
2.1	CROMO.....	12
2.2	TOXICIDADES DO CROMO.....	15
<b>3</b>	<b>CURTUMES.....</b>	<b>19</b>
3.1	O PROCESSO DE PRODUÇÃO DO COURO.....	21
3.2	PROCESSOS INDUSTRIAIS.....	23
3.3	CURTIMENTO.....	25
3.4	ACABAMENTO.....	26
<b>3.4.1</b>	<b>Acabamento molhado.....</b>	<b>26</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Pré-acabamento.....</b>	<b>28</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Acabamento final.....</b>	<b>28</b>
3.5	MÉTODOS DE TRATAMENTO PARA A RETIRADA DE CROMO.....	28
<b>4</b>	<b>IMPACTOS AMBIENTAIS.....</b>	<b>29</b>
<b>5</b>	<b>ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....</b>	<b>32</b>
5.1	EQUIPAMENTO.....	32
<b>6</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>34</b>
6.1	OBJETIVOS GERAIS.....	34
6.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	34
<b>7</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
7.1	OTIMIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DA CURVA ANALÍTICA.....	35
7.2	COLETAS DAS AMOSTRAS E PRÉ-CONCENTRAÇÃO.....	37
<b>8</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>40</b>
8.1	PARÂMETRO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO-LINEARIDADE.....	40
<b>9</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>43</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>44</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios do século atual é a preservação do meio ambiente para garantir a vida no próximo milênio.

A contaminação do solo e dos rios por metais pesados é uma das maiores heranças que o desenvolvimento tecnológico e industrial deixou para o homem resolver e administrar. Com o passar dos anos, os avanços na tecnologia têm permitido que as áreas de pesquisas compreendam cada vez mais os fenômenos físicos e químicos com o foco na preservação do meio ambiente.

Com o grande aumento nos processos das indústrias nos últimos anos, obtivemos um resultado negativo como contaminação ambiental devido à emissão de metais pesados decorrentes de efluentes não tratados em águas superficiais (RIANI, 2008).

Podemos melhorar nosso entendimento e aperfeiçoar técnicas, processos e equipamentos industriais. Ao se realizar progressos industriais, inevitáveis danos ambientais são criados ou intensificados, em particular os efluentes líquidos contendo metais pesados que são tóxicos. Portanto, tornou-se extremamente importante, nos anos recentes, a pesquisa de métodos para diminuir os níveis de poluição/contaminação causados pela presença de metais pesados em efluentes líquidos, atendendo à legislação ambiental vigente.

Moreira (2010) esclarece que as dificuldades mais graves relacionadas à poluição ambiental estão ligadas à água contaminada por metais pesados. Quando há um alto grau de concentração desses metais e este exceder um nível aceitável, ocorrem sérios danos à saúde dos seres humanos e dos animais. Sendo assim, é fundamental que seja reduzida a concentração desses metais pesados nos efluentes líquidos, a fim de minimizar os danos.

Segundo Gatelli, Zeve e Sikilevo (2010), as empresas, principalmente no setor de calçados, têm obrigação de reduzir e também tratar seus resíduos, para que ocorra uma redução dos impactos ambientais. Isto se tornou uma estratégia de sobrevivência.

Portanto, o aumento da lucratividade através da reciclagem e reutilização de determinados materiais auxiliam a diminuir os custos de estocagem dos restos descartados e da reparação dos ambientes degradados. Além disso, atendem àqueles consumidores que privilegiam os produtos corretos.

No meio ambiente, os recursos naturais estão se esgotando, as empresas ligadas ao setor de curtume e galvanoplastia são as principais responsáveis pela contaminação de metais

pesados nos solos e lençol freático. Este trabalho tem como objetivo a determinação e também a concentração de cromo provenientes dos efluentes dos curtumes, das cidades de Jaú e Bocaina, liberados no meio ambiente.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CROMO

O cromo é um metal de transição, que não ocorre livre na natureza, mas na forma de seus compostos, podendo ser tóxico para o ser humano dependendo da sua forma de oxidação. A nomenclatura vem do Grego *Chroma* que significa cor, devido às diferentes colorações que apresentam os compostos desse elemento. Foi descoberto e isolado pelo Francês Louis-Nicholas Vauquelin em 1797, ao analisar o mineral chumbo vermelho da Sibéria (crocoita) (SILVA e PEDROSO, 2001). Em 1798, descobriu-se que se podia isolar o cromo, aquecendo o óxido em um forno de carvão. Podem-se detectar traços de cromo em pedras preciosas, como por exemplo, em rubis e esmeraldas. O cromo (Cr) é um metal cinza, com forma cristalina cúbica, sem odor e muito resistente à corrosão. O cromo é o sétimo metal mais abundante na Terra. É uma mistura de quatro isótopos estáveis com números de massa iguais a 50 (4,31%), 52 (83,76%), 53 (9,55%) e 54 (2,38%). Cinco radioisótopos são conhecidos, mas dois outros também foram indicados, com números de massa igual a 46 e 47. Seu maior estado de oxidação é +6, ainda que estes compostos sejam muito oxidantes. Os estados de oxidação +4 e +5 são pouco frequentes e os estados de oxidação mais comuns são +2 e +3. Também é possível obter-se compostos nos quais o cromo apresenta estados de oxidação mais baixos, porém é muito raro (SILVA e PEDROSO, 2001). A figura 1 mostra o metal de cromo.



Figura 1 - Metal cromo.  
Fonte: Mundiligas [2003].

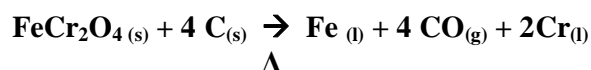
A cromita é o único mineral de cromo economicamente aproveitável, porém ele pode ser encontrado em vários minerais nas formas de óxidos e silicatos, sendo que não há

conhecimento da ocorrência de cromo metálico na natureza. Isso se deve ao caráter oxidante da atmosfera e à elevada reatividade do cromo metálico com o oxigênio. A composição teórica da cromita ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) contém 68% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e 32% de  $\text{FeO}$ . Entretanto, estes valores nunca são encontrados nos minerais naturais, em decorrência das impurezas. O magnésio e o alumínio ocorrem na estrutura da cromita, substituindo parcialmente o ferro. A figura 2 mostra o cristal de cromita com fórmula química  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

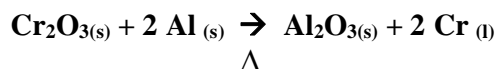


Figura 2 – Cristal de cromita puro e lapidado  
Fonte: QUIMICA... (2010).

De acordo com Atkins e Jones (2006), o metal é obtido do mineral cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) por redução com o carbono em um forno de arco elétrico



O cromo também pode ser reduzido pelo alumínio no processo térmico:



A partir de diferentes processos químicos, a cromita é transformada em diferentes produtos essenciais, como: aproximadamente 5,0% em óxido de cromo (VI), usado nas cromações e como oxidante; 15% direcionados à fabricação de produtos químicos utilizados em curtumes como o sulfato de cromo III —  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4) \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , comumente referido como sal de cromo, preservativos para madeira como cromato de potássio, em sínteses orgânicas e alguns fertilizantes nitrogenados, fosfatados e superfosfatados. Nas atividades industriais, o cromo encontra-se principalmente na forma hexavalente, trivalente e elementar. O fluxograma





O elemento químico Cromo é empregado principalmente para fazer aços inoxidáveis e outras ligas metálicas. Na forma do mineral, Cromita é utilizado na indústria de refratários para fazer tijolos de fornos metalúrgicos. Compostos de Cromo produzidos pela indústria química são usados na indústria de tratamentos superficiais, por exemplo, nas indústrias de galvanoplastia, o processo de eletrodeposição é cromação. É utilizado na manufatura de pigmentos, tratamento de madeira, tratamento de água cuja função é inibir a corrosão na água usada em torres de resfriamento e no curtume.

Segundo Leles (2010), o cromo, no processo, é responsável pelo entrelaçamento das fibras de proteínas da pele animal cuja finalidade é a alta durabilidade e, com isto, não ocorre a deterioração. Nos efluentes de curtumes, o cromo está presente em grande quantidade.

O cromo trivalente, elemento essencial para o ser humano, é fundamental para o metabolismo de carboidratos e lipídeos, sendo que sua função está relacionada com o mecanismo de ação da insulina. A quantidade recomendada de cromo a ser consumida diariamente é de 50-200 mg e a falta desse elemento na alimentação pode causar sérias complicações na saúde, como diabetes e problemas cardiovasculares (FERREIRA, 2002).

## 2.2 TOXICIDADES DO CROMO

Ao contrário do cromo trivalente, no estado de oxidação VI, o cromo é classificado como composto mutagênico e carcinogênico em animais. O dicromato e o óxido ou o ácido crômico estão entre os compostos de cromo economicamente mais importantes. O Cromo (VI) é um carcinógeno e, quando os trabalhadores são expostos a este composto químico ou à própria fumaça contendo este elemento químico, ocorre uma variedade de doenças respiratórias e cancerígenas.

Quando em contato com a pele, o composto de Cromo causa dermatite alérgica, pode até provocar ulcerações na pele formando cicatrizes e até perfurações do septo nasal e afeta o sistema imunológico de seres humanos (GIANNETTI et al., 2001).

O cromo pode ser introduzido no organismo via oral, dérmica ou pulmonar e sua absorção é dependente do seu estado de oxidação. Na absorção gástrica, quando no estado de oxidação VI, tem-se uma absorção de 2 a 6% (na forma  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ), enquanto que na forma de cromo III esta absorção gastrointestinal do cromo é dependente do pH do meio e, conseqüentemente, do estado funcional gastrointestinal (LARINI, 1999).

A absorção gastrointestinal do Cr (VI) ocorre com maior eficiência do que a absorção do Cr (III), embora se estime que a absorção do cromo hexavalente seja menor do que 5%,

baseado na excreção urinária de ratos e menor do que 2,1 % em humanos. A absorção intestinal do cromo parece ser afetada significativamente pelo contato com suco gástrico. Quando  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  foi introduzido aos seres humanos intraduodeno (evitando o contato com suco gástrico), aproximadamente a metade do cromo foi absorvida, baseado na excreção fecal. O suco gástrico tem a capacidade de reduzir o pico de absorção entre 2 a 4 horas depois de uma refeição e atinge um mínimo entre as refeições e à noite. Vários autores já comprovaram uma absorção baixa de cromo trivalente nos seres humanos que seguem uma administração oral do  $\mu\text{g}$  200 de  $\text{CrCl}_3$  ( U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998).

A U.S. EPA Environmental Protection Agency (1998) tem um padrão da água potável com 0.1 miligramas por o litro (mg/L) ou de 100 partes por bilhão (ppb) para o cromo total, que inclui todas as formas do cromo, inclusive  $\text{Cr(VI)}$ . O padrão atual é baseado em efeitos dermatológicos adversos do potencial toxicológico de muitos anos, tais como a dermatite alérgica (reações da pele). EPA Environmental Protection Agency reavalia regularmente os padrões de água potável e, baseado nas novas pesquisas em  $\text{Cr(VI)}$ , começou uma revisão rigorosa e detalhada de seus efeitos na saúde em 2008 (EPA'S..., 2012).

A potencialidade de  $\text{Cr}^{6+}$  é superior a do  $\text{Cr}^{3+}$  e estão relacionados aos efeitos:

- Cutâneas: Caracterizadas por irritação no dorso das mãos e dos dedos e, nas fases mais avançadas, as lesões se transformam em úlceras.
- Lesões nasais. Quadro irritativo inflamatório, seguido de purulação e formação crostosa, podendo ocorrer perfuração do septo.
- Efeitos bronco-pulmonares. São observados em trabalhadores expostos à irritação brônquica e alterações da função respiratória.
- Efeitos renais. Os compostos do cromo hexavalente são associados ao aparecimento de danos renais em trabalhadores, após absorção cutânea.
- Efeitos Gastrointestinais: Incidência de gastroduodenais e sintomatologia dispéptica (OGA, 1996).

A disposição inadequada de resíduos e do lançamento de efluentes provenientes de indústrias que utilizam o cromo vem chamando a atenção da comunidade científica e do público, pois o cromo pode atingir corpos d'água que são utilizados pela população para consumo, ou até mesmo na irrigação de plantações, sendo absorvido por plantas que, posteriormente, servirão de alimento diretamente ao homem ou a animais (EPA, 2010).

A maioria das águas superficiais contém entre 1 e 10  $\mu\text{g/L}$  de cromo. A concentração do metal na água subterrânea geralmente é baixa ( $< 1 \mu\text{g/L}$ ). Os limites máximos são

estabelecidos basicamente em função do cromo hexavalente. No Brasil, a Portaria MS 518/2004 do Ministério da Saúde estabelece limites para substâncias e elementos químicos presentes na água potável, que representem risco para a saúde. Para o cromo, o valor máximo possível é de 0,05 mg/L (SÃO PAULO, c1996-2012), menor do que o valor hoje permitido nos Estados Unidos.

A tabela mostra os valores orientados pela CETESP, Companhia de Tecnologia de Saneamento, e liberado pelo (CONAMA), Conselho Nacional do Meio Ambiente, órgão consultivo e deliberativo do Sistema nacional do Meio Ambiente (SISNAMA).

#### Padrões da qualidade das águas e suas leis vigentes

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Efluente Cromo trivalente Cromo hexavalente	1,0 mg /L 0,1 mg / L	VM – Padrão de lançamento	CONAMA 430/2011
Solo	75 mg / Kg* 150 mg / Kg* 300 mg / Kg* 400 mg / Kg*	Valor de Prevenção VI cenário agrícola-APMAX VI cenário residencial VI cenário industrial	CONAMA 420/2011
Água potável	0,05 mg / L	Padrão potabilidade	Portaria 2914/2011
Água subterrânea <sup>1</sup>	50 µg /L 1000µg /L 100µg /L 50µg /L	VMP (consumo humano) VMP (dessedentação) VMP (irrigação) VMP (recreação)	CONAMA 396/2008
Água doce	0,05 mg /L	VM (classes 1 e 2 ) VM (classe 3)	CONAMA 357/2005
Águas salinas	0,05 mg /L 1,1 mg /L	VM (classe 1 ) VM (classe 2 )	CONAMA 357/2005
Águas salobras	0,05 mg/L 1,1 mg /L	VM (classe 1) VM (classe2)	CONAMA 357/2005

<sup>1</sup> Crômio(III) + (VI); \* = peso seco; APMAX = Área de proteção máxima;  
VI=Valor de Investigação; VPM = Valor máximo permitido; VM = Valor máximo  
Figura 4 - Padrões da qualidade das águas e suas leis vigentes.  
Fonte: SÃO PAULO (2012, p.3).  
Nota: Adaptado pelo autor.

A contaminação por Cr (VI) não só é um problema que se restringe aos limites industriais ou biológicos, mas também um problema ambiental como pode ser verificado na figura 5.

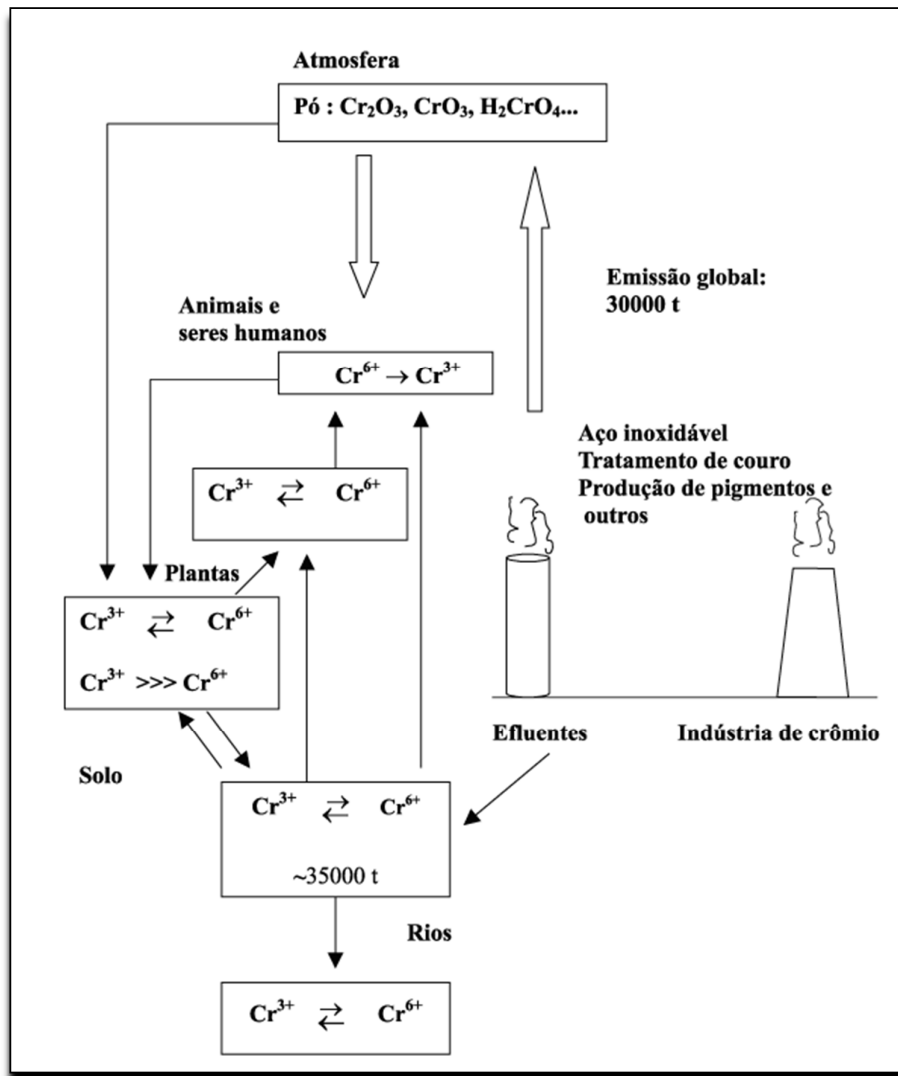


Figura 5 - Representação esquemática dos problemas ambientais causados pelo cromo.  
Fonte: Ferreira (2002, p. 1).

### 3 CURTUMES

No Egito, há mais de três mil anos, os povos já utilizavam o couro de animais como curtimentos de suas peles. De acordo com Cunha e Shiraiwa (2011), na América Latina, o Brasil é o maior produtor de peles bovinas e também um dos cinco líderes neste segmento com uma produção de 4,5%. Este número não é positivo porque são gerados aproximadamente 80% de resíduos na sua industrialização, ou seja, apenas dois terços da produção de couro no país são feita no estágio Wet-Blue (couro curtido com sais de cromo).

A EMBRAPA declara, com o gráfico abaixo, a comparação pecuária brasileira em relação ao potencial do mundo, no crescimento e também no número de abates realizados. O Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil-CICB tem uma projeção desse comportamento e estimulou o rebanho mundial e nacional até 2030 (BRASIL, 2002).

A produção e demanda interna Brasileira de couro em 2010 foi de aproximadamente 13 milhões de peles. A seguir, a figura 6 mostra a demanda interna e externa de couro bovino do Brasil entre 2000 a 2010.

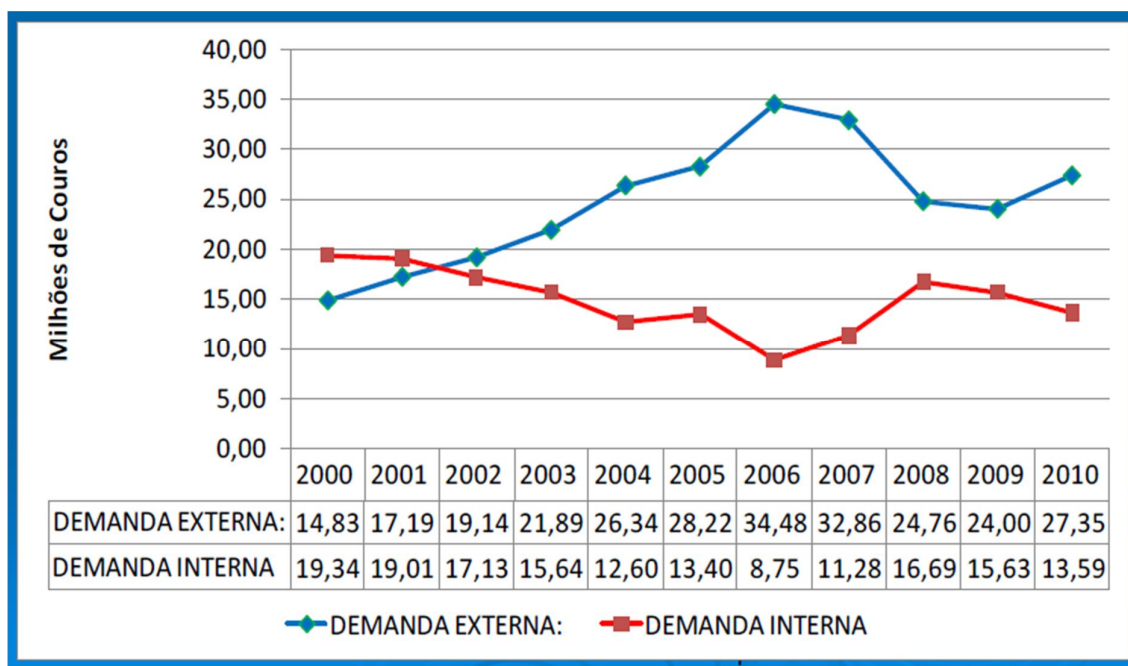


Figura 6 – Demanda interna e externa de couro bovino do Brasil 2000 a 2010.

Fonte: AICSUL (2011, p. 10).

Nota: Adaptado pelo Autor.

Os principais estados produtores de couro são Rio Grande do Sul com 25% e São Paulo 22%. A figura a seguir mostra a participação dos estados nas exportações de couros do Brasil em 2011.

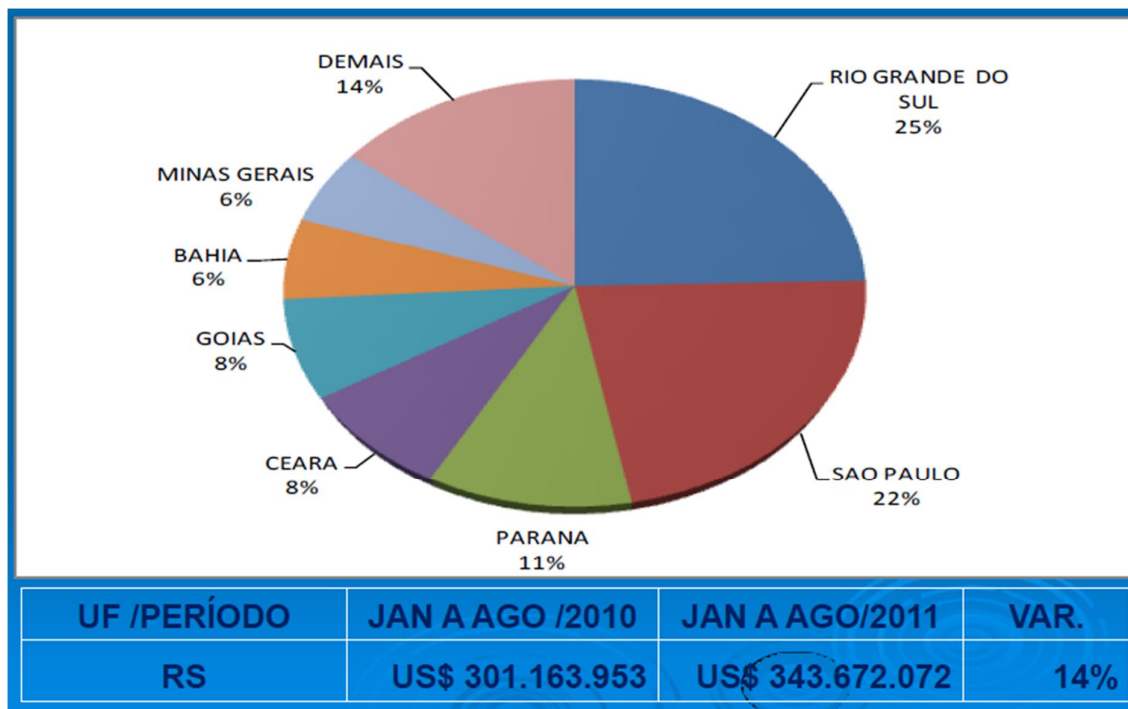


Figura 7 - participação dos estados nas exportações em porcentagem de couro produzido no Brasil em 2011.

Fonte: SECEX (2011 apud AICSUL, 2011, p, 12).

Nota: Adaptado pelo autor.

Cultri e Alves (2008) explicam os processos produtivos do couro. Observe o fluxograma:

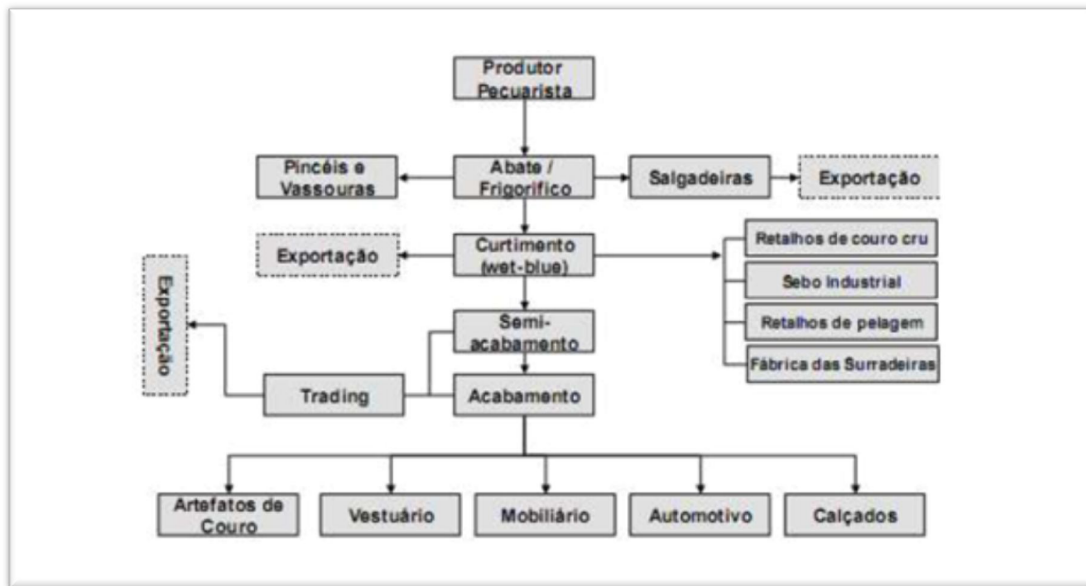


Figura 8 - Fluxograma do processo produtivo do couro.  
 Fonte: Sebrae MG (2005 apud CULTRI; ALVES, 2008, [p. 4]).

### 3.1 O PROCESSO DE PRODUÇÃO DO COURO

A transformação da pele animal começa pela limpeza da pele, depois estabilização (dada pelo curtimento). Com isto e do aspecto de couro posteriormente é dividida em três etapas: ribeira, curtimento e acabamento. O acabamento é subdividido em acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento.

A seguir as operações de Ribeira, Curtimento e Acabamento molhado.

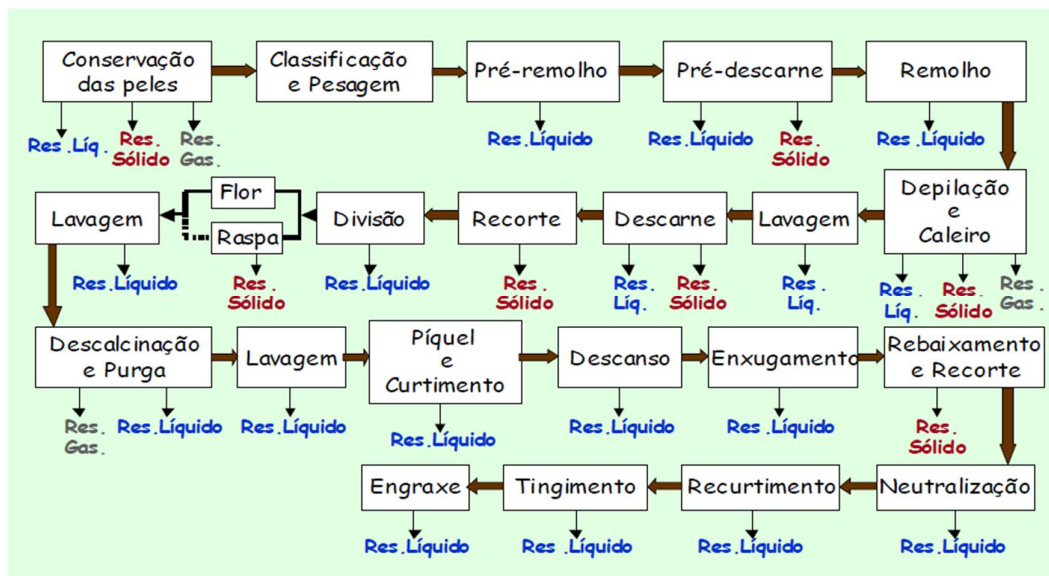


Figura 9 - Fluxograma esquemático da fabricação de couros operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado.

Fonte: SÃO PAULO (2005, p. 15).

Segundo Leles (2010), a ribeira é o processo em que as peles-matriz de fibras colagênicas (estrutura proteica a ser mantida) recebe os produtos químicos. E definido por Souza (2011) como o primeiro processo, quando ocorrem a limpeza e a preparação da pele do animal, com as etapas de salga, remolho, depilação/caldeiro, descarne/divisão, descalcagem, purga e, finalmente, píquel.

De acordo com Oliveira (2008), na ribeira o processo é realizado em meio aquoso e sua finalidade é hidratar e limpar a pele e, para isso, são utilizados produtos químicos como os álcalis, sulfetos, sais de amônio, enzimas proteolíticas e ácido sulfúrico com a finalidade de promover a abertura da estrutura fibrosa onde irá ocorrer a degradação do sistema epidérmico dos pelos. No processo de ribeira ocorrerá a divisão da pele nas camadas superior e inferior, que são chamadas de flor e raspa.

Segundo Paiva (2011), os curtumes são normalmente classificados em função da realização parcial ou total destas etapas de processos. Foram destacados os seguintes tipos de curtumes:

Curtume de Wet blue (couro curtido com sais de cromo) – tem o pH 3,5 a 4,0. Na sua neutralização, o pH é elevado de 4,2 até 6,5 e é realizada uma desacidificação, diminuindo as cargas ácidas (+) do couro em si e inserindo cargas aniônicas (-). Com isto temos a primeira etapa quando são retirados os pelos, gorduras, graxas até o primeiro banho de cromo. Assim, o couro recebe o aspecto físico molhado e tonalidade azulada.



Curtume de semiacabado – é a transformação do couro Wet blue em couro crust (semiacabado). Nesta operação estão compreendidas as etapas desde o enxugamento ou rebaixamento até o engraxe ou cavaletes ou estiramento.

Curtumes de acabamento – é a transformação do couro crust em couro acabado, o que corresponde às operações desde cavaletes ou estiramento ou secagem, até o final (estoque/expedição de couros acabados).

Curtumes integrados – são feitos todos os processos, desde o couro cru (pele fresca ou salgada) até o couro totalmente acabado.

A seguir são demonstradas as operações de acabamento (Pré-Acabamento e Acabamento Final):

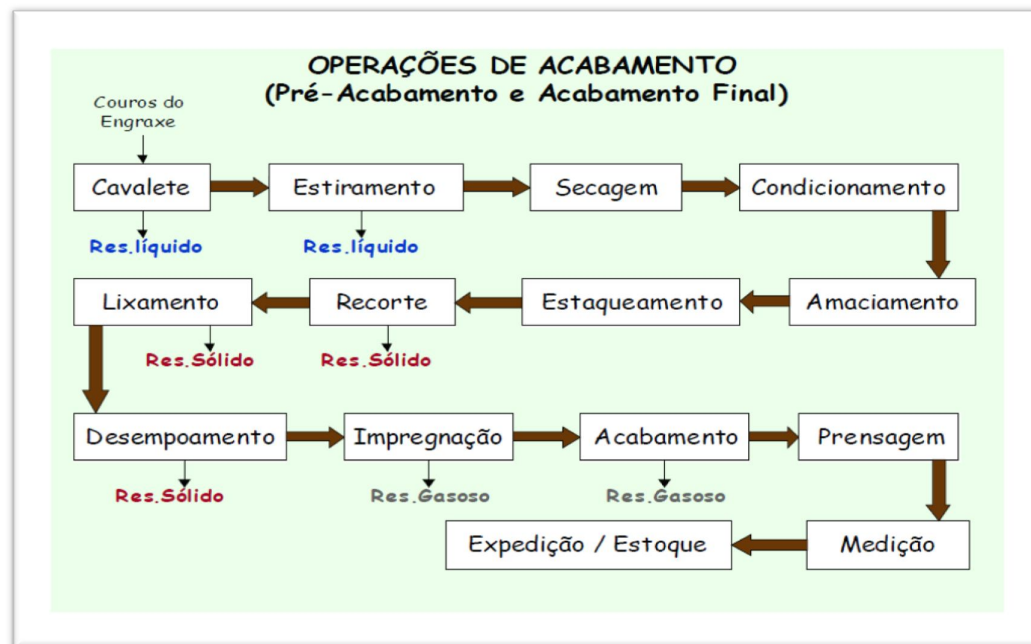


Figura 10 - fluxograma esquemático da fabricação de couro, processo final de acabamento.  
Fonte: SÃO PAULO (2005, p. 16).

### 3.2 PROCESSOS INDUSTRIAIS

Em geral as indústrias de abate apenas retiram a pele do animal e vendem para os curtumes. Por este motivo, o único processo que fazem é a lavagem e a escovação do lado carnal, para que não haja proliferação de microrganismos. Para a conservação, elas são imersas em salmoura forte (23-24 °C) ou banhadas com conservantes químicos ou antibióticos. Quando em distâncias grandes (Frigorífico – Curtume), as peles são empilhadas, intercalando camadas de sal entre elas, o que aumenta sua resistência a microrganismos e

elimina parte das proteínas solúveis. Segundo Paiva (2011), para que as peles não entrem no estado de decomposição é necessária a adição de sal para sua conservação, ou seja, a salga irá diminuir o teor de água da pele e, com isto, impedirá o desenvolvimento dos microrganismos.

No processo remolho acontece a reidratação contendo umectantes, bactericida e desinfetante. Isto facilita a limpeza, a remoção de sujeiras, o sangue, o soro, o sal e os rejeitos (sebo). A alteração das peles verdes ou salgadas ao estado fresca (hidratado) é um processo necessário, momento em que é feita a primeira limpeza superficial. Devido às distâncias dos abatedouros e os curtumes, este processo é necessário (SOUZA, 2011).

Na etapa seguinte, chamada de Caleiro e Depilação, é feita a retirada e a destruição dos pelos com adição de sais de cálcio e sulfetos de sódio e, com isto, a epiderme, além de provocar o inchamento da pele e a quebra da ponte cistina-dissulfeto (queratólise), preparando as fibras colágenas e elásticas (escleroproteínas solúveis e resistentes) para serem curtidas, também saponifica as gorduras. Neste processo a carga de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e DQO (Demanda Química Oxigênio) é muito alta devido a grandes quantidades de gorduras, pelos e proteínas, dando altos índices de cargas poluidoras (SOUZA, 2011).

A reação abaixo mostra o sistema cal-sulfeto que é o método utilizado na destruição dos pelos e da epiderme, quando ocorre a quebra da ponte cistina-dissulfeto (queratólise) por divisão redutiva.

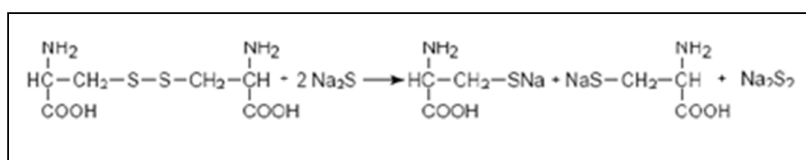


Figura 11-Reação da redução da cistina-dissulfeto (queratólise).  
Fonte: Souza (2011, p. 9).

Para a remoção do tecido adiposo aderente à face interna da pele, a próxima etapa da descarte é realizada por um processo mecânico que consiste na remoção por facas rotativas ou por operários dotados de grande habilidade. Nessa etapa também é removido o sebo, que pode ser recuperado e vendido como subproduto. Após as etapas anteriores, a pele é dividida em duas camadas: a superior (flor) e camada inferior (raspa). A seguir, a foto 12 ilustra o processo do descarte.



FIGURA 12 - Máquina descarnadeira-remoção da carnaça aderida à superfície interior ou inferior das peles.  
Fonte: SÃO PAULO (2005, p. 20).

A seguir a foto 13 ilustra as operações no momento em que os trabalhadores realizam os recorte e ajustes necessários nas peles.



Figura 13 - Operação de recorte e ajuste das extremidades das peles, após descarne e/ou divisão.  
Fonte: SÃO PAULO (2005, p. 20).

Na etapa da divisão, a pele é separada em duas camadas: a parte superior, lado externo das peles, parte mais nobre, chamada “flor” e a inferior, lado interno, a raspa. Segundo Souza (2011), o processo de descarne consiste na remoção de elementos não interessantes ao produto final, nos elementos subcutâneos da pele como tecido muscular, nervos e vasos sanguíneos.

No processo do caleiro foram adicionadas substâncias alcalinas e a etapa de descalcagem tem a função de retirar as substâncias indesejadas como as alcalinas e

solubilizá-las, revertendo o inchamento promovido pela adição de cal no caleiro. Sua finalidade é o retorno ao estado natural da pele.

Na Purga, de acordo com Souza (2011), é feita a limpeza e a lavagem da estrutura fibrosa (colagênio) para a remoção de parte da alcalinidade, seguida de nova lavagem em água contendo sais de amônio e enzimas pancreáticas ou bacterianas de preparação comerciais específicas. Este procedimento tem a finalidade de baixar o pH para faixa (8,0 a 8,5) com uma temperatura de 37°C, para garantir o máximo de atividade das enzimas além da intensidade de soltar a matéria epidérmica, junto com os restos dos pelos é isto é definido pela sua atividade e seu poder proteolítico.

Segundo Souza (2011), no processo de piquelel ocorre o curtimento, etapa muito importante, ou seja, a intenção de acidificar com ácidos orgânicos ou geralmente ácido sulfúrico e cloretos de sódio. Com isto, a pele é preparada e suas fibras colágenas são abertas para a penetração do agente curtente (cromo). Para que o curtimento não ocorra de maneira superficial, o pH é controlado com níveis baixos, ocorrendo a neutralização de substâncias alcalinas presentes no banho residual.

### 3.3 CURTIMENTO

No relato de Abreu (2006), o processo de curtimento tem a finalidade de prevenir sua decomposição quando suas fibras se transformam no produto desejado, o couro.

Depois que a pele foi passada pelas etapas da salga, descarte, depilação, limpeza, até com o controle do pH no piquelel, no processo de curtimento a pele ainda é considerada pele que se transformará em couro. Com a adição de certas substâncias com as proteínas da pele, ocorre a conversão da pele em um couro resistente (PAIVA, 2011).

De acordo com Leles (2010), no curtimento ocorre a transformação das peles em couro. Neste estágio, o couro tem uma maior elasticidade, ou seja, a pele é pré-tratada na fase da ribeira, em materiais resistentes, ou seja, pode ser dividida em três tipos principais de curtimento: mineral, vegetal e sintético.

Ainda, conforme Leles (2010), no processo mineral é utilizado o sulfato básico de cromo e seu estado é trivalente, devido à alta qualidade e um tempo de preparo muito pequeno. O cromo é utilizado mundialmente, mas o impacto ambiental é muito grande.

Segundo Souza (2011), no curtimento vegetal é usada a base de taninos com extratos vegetais. De acordo com a afirmação de Leles (2010), o curtimento vegetal (taninos compostos de extratos vegetais) tem sua finalidade na produção de solas e também em alguns

tipos especiais de couro e na combinação de outros tipos de curtimento. Mas, do ponto de vista financeiro, este processo é muito caro, sendo usado somente para a reposição de solução e para compensar a parte absorvida pela pele do lote anterior. Portanto, com o aumento do uso do material sintético na fabricação de solas, o curtimento vegetal está diminuindo expressivamente.

No relato de Leles (2010), o curtimento sintético é usado como auxiliares de curtimento. Sua finalidade é deixar o curtimento mais uniforme possível, aumentando a penetração de substâncias como taninos e outros. Isto melhora o desenvolvimento do tingimento posterior; mas, em relação aos processos anteriores é mais caro. No curtimento sintético são usados resina e compostos orgânicos (taninos sintéticos), pois o processo sintético tem a finalidade de auxiliar no curtimento. Na fase do processo píquel, no banho são utilizados taninos sintéticos que têm a função de auxiliar a difusão através do alargamento dos espaços capilar e do ajuste do pH da pele. Deste modo, os agentes entram na estrutura da pele (SOUZA, 2011).

### 3.4 ACABAMENTO

Após o curtimento, o couro passa para o processo de acabamento que é dividido em três etapas: acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final.

#### 3.4.1 Acabamento molhado

No acabamento molhado ou pós-curtimento, a função é o descanso, enxugamento, rebaixamento e recorte com operações físico-mecânicas. O couro é colocado em máquinas específicas, ou seja, pode se dizer que nesta etapa de continuação do processo de curtimento os objetivos são caracterizar a cor básica, resistência à tração, impermeabilidade, maciez, flexibilidade, toque e elasticidade. Na figura 14 é ilustrado o processo de rebaixamento dos couros recém-curtidos ao cromo; em seguida, na figura 15, os resíduos do processo de rebaixamento.



Figura 14 - Máquina da seção de rebaixadeiras-rebaixamento dos couros recém-curtidos ao cromo (“West-blue”) para ajuste de sua espessura.  
Fonte: SÃO PAULO (2005, p. 22).

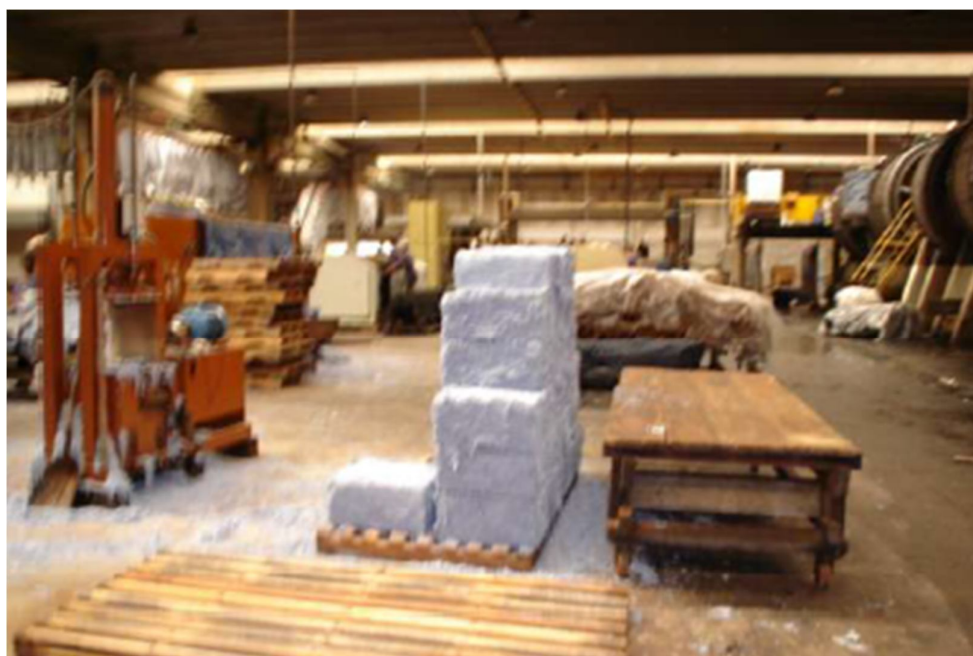


Figura 15 - Serragem/pó/farelo de rebaixadeira prensado, para armazenamento e/ou destinação posterior.  
Fonte: SÃO PAULO (2005, p. 22).

### 3.4.2 Pré-acabamento



Na etapa do pré-acabamento, o couro recebe em sua superfície os polímeros termoplásticos e suas operações são feitas em cavaletes, estiramento, sendo que estiramento é a secagem indo até a impregnação. Estas etapas são físico-mecânicas. Em seguida temos uma foto ilustrando este processo.



Figura 16 - Máquina da seção de acabamento-aplicação de produtos químicos à superfície dos couros.  
Fonte: SÃO PAULO (2005, p. 23).

### 3.4.3 Acabamento final

Nesta etapa, a finalização do processo, o couro já tem as características e aspectos definitivos. Posteriormente prensagem, medição e expedição ou estoque dos couros acabados.

## 3.5 MÉTODOS DE TRATAMENTO PARA A RETIRADA DE CROMO

Segundo Riani (2008), os tratamentos dos efluentes contendo cromo podem ser realizados por: redução, precipitação, troca iônica, adsorção, osmose reversa e alguns outros processos contendo membranas. Ainda ressalta que o método de adsorção em carvão ativo é uma alternativa tecnológica inovadora.

#### 4 IMPACTOS AMBIENTAIS

Define-se como impacto ambiental qualquer alteração física, química ou biológica que produza modificação no ciclo biológico normal, interferindo na composição da fauna e da flora. A água é um dos recursos naturais mais intensamente utilizados e o impacto aquático é um dos mais sérios, pois provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano. O lançamento indevido de efluentes industriais de diferentes fontes ocasiona modificações nas características do solo e da água, podendo poluir ou contaminar o meio ambiente (BRAGA, 2005).

Os rejeitos industriais, antes de serem liberados ao meio ambiente, necessitam de um prévio tratamento para que os mesmos não venham poluir o meio ambiente aquático.

O volume total de efluentes líquidos produzidos pelos curtumes é similar ao total de água captada. As vazões efetivas de geração e de lançamento para fora dos curtumes dependem dos procedimentos operacionais da estação de tratamento de efluentes (ETE) de cada processo (LORENZO, 2010).

A produção de 3.000 peles salgadas por dia consome aproximadamente 1.900 m<sup>3</sup> água/dia. Isto significa o consumo de uma população de 10.500 habitantes com média de 180 litros de água, ou seja, dependendo da sua produção e do local onde opera, o impacto nos mananciais pode ser muito significativo (LORENZO, 2010).

A figura 17 mostra a consequência final de um processo produtivo do couro com as entradas e as provenientes saídas de seus resíduos, tendo como base uma tonelada de pele salgada bruta.



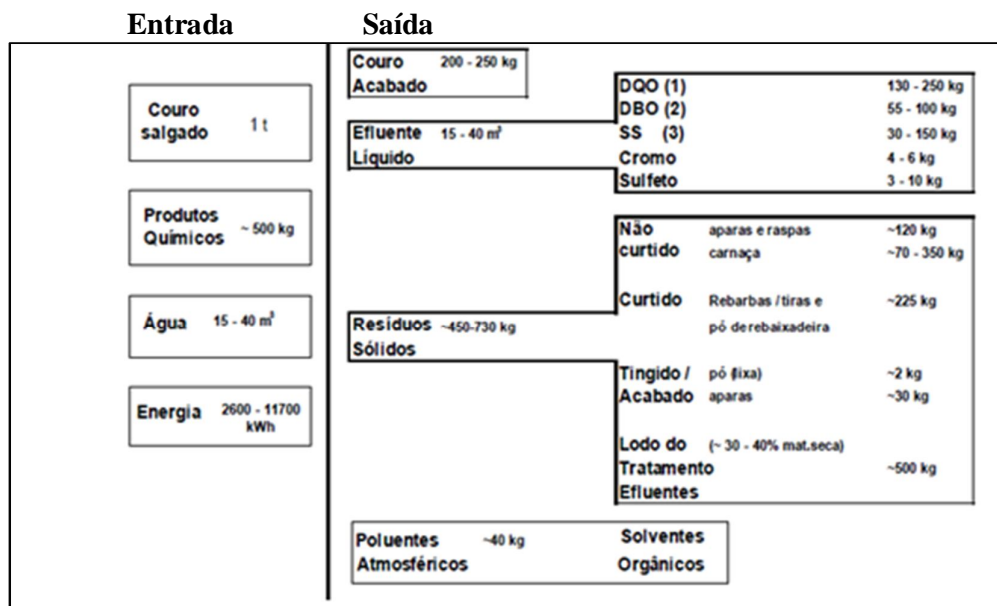


Figura 17 - Fluxo Básico com as principais entradas e saídas do processo produtivo convencional para couro bovino salgado.

Fonte: SÃO PAULO (2005, p. 24).

A figura denota um potencial preocupante sobre o impacto ambiental. Para a transformação de 200 a 250 kg de couros acabados, é necessária 1 tonelada de pele salgada. Com isto, o rendimento do processo de 22,5% gera aproximadamente 600 kg de resíduos sólidos.

Outro fator relevante é o alto consumo de água no curtume, o que gera um grande volume de água residual contaminada. A tabela 18 abaixo mostra o consumo de água para cada etapa do processo de um curtume e, a tabela 19, o volume de efluentes gerados.

Este consumo de água pode variar conforme o processo utilizado, portanto é muito importante uma conscientização da necessidade de racionalizar e otimizar a redução de água, minimizando os impactos ambientais.

Tabela 18 – Consumo de água nos processos do curtume.

Etapas do Processo	Consumo de Água (m <sup>3</sup> / t pele salgada)
Ribeira (ate purga)	7-25
Curtimento	1-3
Pós-curtimento ou Acabamento Molhado	4-8
Acabamento	0-1
<b>Total</b>	<b>12-37</b>

Tabela 18 – As etapas do processo do curtume e seus provenientes consumo de água.

Fonte: SÃO PAULO (2005, p.25).

Nota: Adaptada pelo autor.

Tabela 19 – Geração de efluentes líquidos do curtume e sua distribuição pelas principais etapas geradoras do processo (m<sup>3</sup> efluentes / t couro processo).

Macro-etapa do Processo	Etapa do Processo	Efluentes Gerados	
		m <sup>3</sup> / t	% do Total
<b>Ribeira</b>	Pré-remolho	2,4	7,5
	Lavagem	1,3	4,1
	Remolho	2,4	7,5
	Depilação/Caleiro	2,4	7,5
	Lavagem	4,0	12,5
	Lavagem Pós-descarne	7,8	24,4
	Descalcinação e Purga	1,3	4,1
<b>Subtotal Ribeira</b>		21,6	67,6
<b>Pré-curtimento e curtimento</b>	Eventuais Lavagens	4,3	13,5
	Píquel	1,3	4,1
	Curtimento	1,3	4,1
<b>Subtotal Pré-curtimento e curtimento</b>		6,9	21,7
<b>Acabamento</b>	Enxugamento	0,13	0,4
	Neutralização	0,76	2,4
	Recurtimento	0,69	2,2
	Lavagens	0,55	1,7
	Tingimento	0,5	1,6
	Engraxe	0,8	2,5
<b>Subtotal Acabamento</b>		3,43	10,7
<b>TOTAL GERAL CURTUME</b>		31,93	100

Tabela 19 -Cerca de 65 a 70% do volume dos despejos líquidos são provenientes das operações de ribeira até a etapa de purga, cabendo os outros 30 a 35 % ao restante do processo

Fonte: SÃO PAULO (2005, p.29)

Nota: Adaptada pelo autor.

## 5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS)

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica utilizada para determinar qualitativamente e quantitativamente elementos metálicos, desde níveis elevados até o nível de traço em laboratórios industriais e ambientais (MUELLER, 2002). O fundamento básico da técnica parte do princípio de que os átomos emitem e/ou absorvem radiação eletromagnética específica de cada elemento sob certas condições físicas, embasada por Kirchoff que estabeleceu a relação entre emissão e absorção e enunciou a seguinte lei: “Em condições especiais todos os corpos podem absorver radiações que eles são capazes de emitir”.

### 5.1 EQUIPAMENTO

Um aparelho para absorção atômica possui quatro componentes básicos:

- **Fonte de Radiação:** Responsável pela emissão do espectro do elemento de interesse, sendo que as mais utilizadas são as lâmpadas de catodo oco (HCL). Estas lâmpadas possuem o metal que será analisado (analito) na constituição do catodo, o que garante linhas de emissão estreitas e a radiação no comprimento de onda que o analito irá absorver.
- **Sistema de Absorção:** O principal componente desse sistema é o vapor atômico que vai absorver parte da energia emitida pela fonte. Para a produção do vapor atômico são utilizadas diferentes técnicas, como atomização com chama, atomização eletrotérmica, por geração de hidretos, forno de grafites, entre outros.
- **Sistema de seleção:** O sistema de seleção é responsável pela seleção do espectro de interesse, separando-o das outras linhas emitidas pela fonte de radiação.
- **Sistema de detecção/registro:** Consiste em um sistema para foto detecção e medida, que em sumo detecta, mede a intensidade de luz, transforma este sinal luminoso em um sinal elétrico e o amplifica. Atualmente tais sistemas vêm acoplados a um microcomputador que executa todas as funções, permitindo registrar os dados das mais variadas formas, e ainda calcular médias e desvios-padrão, curvas de calibração e os coeficientes de correlação (VOGEL, 1992). A figura 20 a seguir mostra um esquema de um equipamento de Absorção Atômica com os seus componentes básicos.

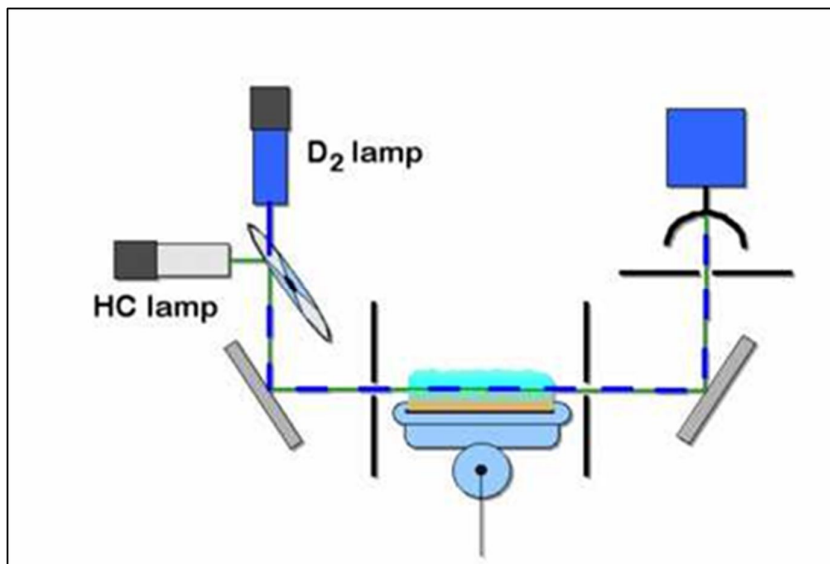


Figura 20 - Equipamento absorção atômica  
Fonte: Elaborado pelo Autor.

## **6 OBJETIVOS**

### **6.1 OBJETIVOS GERAIS**

Este trabalho teve como objetivo determinar a concentração de Cromo no Rio Jaú, cidade de Jaú/ São Paulo e em alguns afluentes do rio Jacaré- Pepira de Bocaina/São Paulo, devido à grande vazão de águas residuais geradas nos curtumes desta região.

### **6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar o teor de cromo em águas residuais das indústrias de couro após a pré-concentração das amostras, por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS).

## 7. MATERIAIS E MÉTODOS.

### 7.1 OTIMIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica da CG, modelo AA 904, equipado com um computador integrado, com corretor de fundo por efeito Zeeman e tubo de grafite GTA 120.



Figura 21 – Equipamento de Absorção Atômica.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como fonte de radiação foi utilizada uma lâmpada de catodo-oco da Intralab, mostrada na figura 22 a seguir. As amostras foram diretamente aspiradas das soluções em chama ar-acetileno. Para a determinação do cromo, o método é altamente específico e com as raias de absorção atômica muito estreita e as transmissões únicas para o cromo. O comprimento de onda empregado para 357,9 nm, abertura de fenda de 0,2 nm e corrente 6,0 mA.

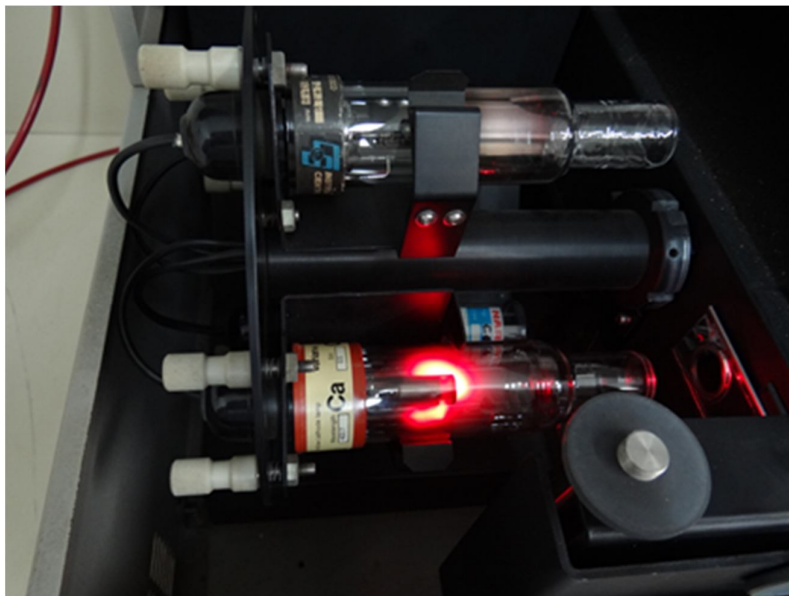


Figura 22 – Lâmpada de catodo-oco.  
Fonte: Elaborada pelo autor.

Todas as soluções foram preparadas, utilizando-se água deionizada, obtida por um sistema de purificação com uma resina de troca iônica da Marte.

Para se quantificar as amostras no método de espectrometria de absorção atômica, é necessário que o equipamento seja zerado com uma solução denominada branco. Utilizou como branco, para a determinação do cromo, uma solução de ácido nítrico, PA da dinâmica, 1%(v/v) com água deionizada.

A partir de uma solução-estoque de cromo obtida pela dissolução de quantidade apropriada de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  da Dinâmica em água deionizada, preparou-se uma solução-estoque com 600 mg/L de cromo. A partir desta solução foram preparadas 05 soluções diluídas nas concentrações de 6,0; 3,0; 1,5; 0,75 e 0,37 mg/L de cromo, utilizadas para obtenção da curva analítica do método e avaliação da linearidade. A figura 23 mostra as soluções-estoque preparadas e, a figura 24, as diluições sucessivas realizadas a partir da solução-estoque.



Figura 23 – Solução padrão.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

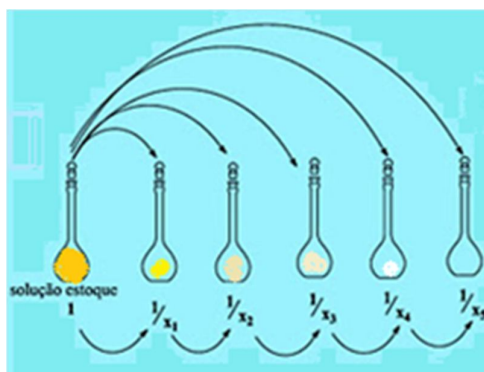


Figura 24 - Preparação das soluções-padrão por diluições sucessivas  
Fonte: HARRIS (2005, p.91).

## 7.2 COLETAS DAS AMOSTRAS E PRÉ-CONCENTRAÇÃO.

As amostras de água residuais coletadas foram acidificadas com solução de ácido nítrico na concentração final de 1% e armazenadas em garrafa de polietileno de 2000 mL.

Um volume de 2000 mL de cada amostra de água foi coletado em cada ponto selecionado: três pontos no Rio Jaú, na cidade de Jaú, e outras 03 amostras no Rio Jacaré-Pepira na cidade de Bocaina. As cidades de Jaú e Bocaina estão localizadas na região central do Estado de São Paulo e estes municípios foram selecionados partindo-se do critério da existência de curtumes nestas cidades. A figura 24 mostra as três coletas realizadas no Rio Jaú e, o quadro vermelho, uma fábrica de curtume da cidade.





Figura 25 - Mapa geográfico e urbano da cidade de Jaú/São Paulo.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 25 localiza as três coletas na cidade de Bocaina e, no quadro vermelho, as fábricas de curtumes da cidade.

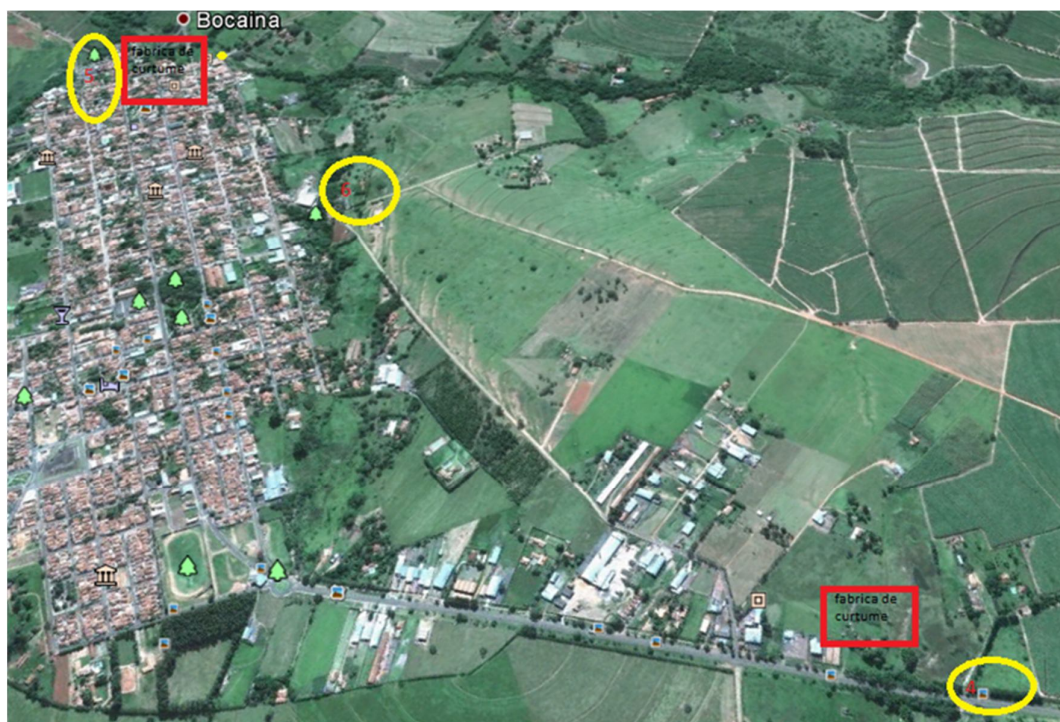


Figura 26 - Mapa geográfico e urbano da cidade de Bocaina São Paulo.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

O banho-maria, mostrado na figura a seguir, foi utilizado para pré-concentrar as amostras de água coletadas com redução do volume final em 90%. A temperatura do banho manteve-se constante entre 70- 80° C, para minimizar a perda do metal por evaporação.



Figura 27 - Banho-maria.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

## 8 Resultados e Discussão

### 8.1 PARÂMETRO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO- LINEARIDADE

Os parâmetros da curva analítica para determinação do cromo foi avaliado na faixa de concentração entre 0,375 mg/L e 6,000 mg/L. Não foi possível trabalhar com concentração menor pois obteve-se resposta de absorbância. Pelo método proposto, a resposta entre a absorbância e a concentração de cromo, obedecendo à Lei de Beer, na curva analítica só foi detectada a partir de 0,375 mg/L, sendo que este valor de concentração é considerado elevado, pois a legislação vigente no Brasil permite como limite aceitável em água potável 0,05mg/L de cromo total. Desta forma foi necessária a realização da pré-concentração das amostras coletadas, partindo de um volume amostrado de 2000 mL que foram reduzidos, lentamente, em banho-maria por aquecimento até um volume final de 100,0 mL. A equação da reta obtida na curva de calibração mostra um coeficiente angular ou fator de resposta igual a 0,023 que foi reproduzido após a etapa da pré-concentração em vinte vezes.

O branco utilizado contendo apenas água e ácido nítrico a 1% (v/v) apresentou uma melhor eficiência quando comparado com a concentração maior do mesmo ácido. A tabela 1, a seguir, mostra as absorbâncias detectadas para os padrões de cromo e os fatores de resposta. A figura 29 mostra a curva analítica obtida em solução aquosa com ácido nítrico a 1%.

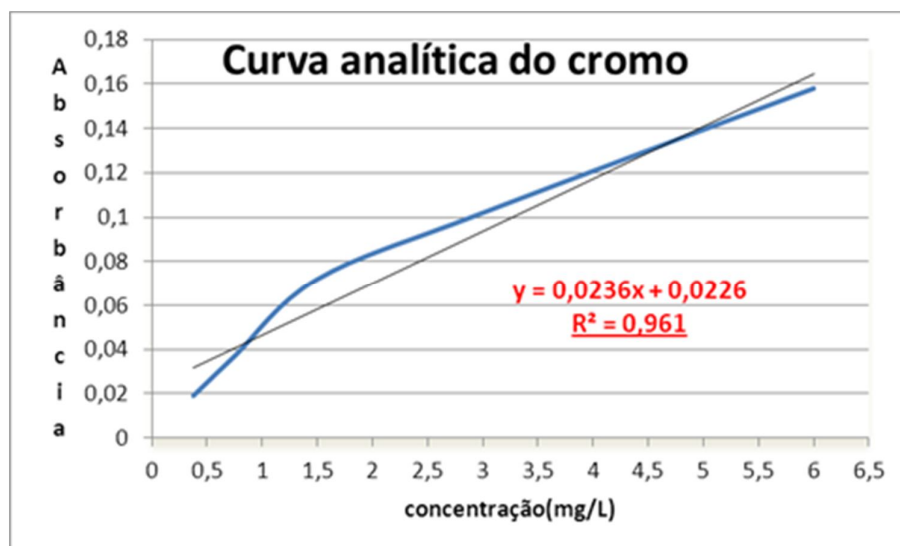


Figura 28 - Curva analítica do cromo em solução aquosa ácida.  
Fonte: Elaborada pelo autor.

Observou-se um valor de coeficiente de correlação  $R^2 > 0,950$ . Dessa forma, a reta ( $y = 0,0236x + 0,0226$ ) foi considerado um modelo matemático adequado para esse estudo, quando o sinal do equipamento (Absorbância) é diretamente proporcional à concentração do analito quantificado, ou seja, segue a lei de Beer-Lambert-Bouguer. Os fatores de resposta da tabela 1 comprovam a fragilidade do método nas concentrações mais baixas, pois apresentam um desvio muito grande quando comparados com o coeficiente angular da reta final obtida, que foi de 0,023. Nas concentrações acima de 1,50 mg/L de cromo, a resposta do equipamento foi mais sensivelmente e reprodutível.

Considerada a pré-concentração de vinte vezes, o limite de quantificação para este método foi de 0,019 mg/L, obtido a partir da expressão de diluição ou concentração ( $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$ ).

As 06 amostras, coletadas após a etapa de pré-concentração e filtração para eliminação dos resíduos sólidos, foram diretamente avaliadas no espectrofotômetro de absorção atômica com a chama de ar/acetileno em 357,9 nm, abertura de fenda de 0,2 nm e corrente 6,0 mA, condições otimizadas para a curva analítica empregando a lâmpada de catodo-oco de cromo.

Não foi possível, pela metodologia proposta, quantificar as concentrações de cromo em todas as amostras coletadas, mesmo após a pré-concentração de 20 vezes. Somente nas amostras 4 e 5 coletadas na cidade de Bocaina foi possível quantificar com precisão a quantidade de cromo na amostra original. Os resultados obtidos e mostrados na tabela 2 foram calculados pela absorbância da amostra após a pré-concentração e efetuados empregando a equação da reta  $y=0,0236x + 0,0226$  obtida a partir dos padrões de cromo.

Tabela 29 - Resultados obtidos para a concentração de cromo nas 06 amostras coletadas

Volume de Amostra 2000 mL	Volume	Absorbância	Concentração de Cr (mg/L)
1 #	100 mL	A = < 0	-
2 #	100 mL	A = < 0	-
3 #	100 mL	A = < 0	-
4 *	100 mL	A = 0,040	0,037
5 *	100 mL	A = 0,034	0,024
6 *	100 mL	A = < 0	-

# Amostras coletadas na cidade de Jaú, no Rio Jaú

\* Amostras coletadas na cidade de Bocaina, no rio Jacaré-Pepira.

A concentração de cromo foi primeiramente calculada utilizando a equação da reta, obtida da curva analítica como mostra a figura 29. A partir deste resultado foi utilizada a equação de diluição para calcular a concentração na amostra original. Não foi possível quantificar o cromo nas amostras coletadas na cidade de Jaú, e em uma amostra da cidade de Bocaina, como mostra a tabela acima. Portanto, pelo método utilizado, não foi possível detectar o cromo nestas amostras, pois a concentração pode estar abaixo do limite de detecção do (método).

As amostras de número 4 e 5 da cidade de Bocaina foram coletadas nas proximidades dos curtumes e encontrada uma concentração de cromo igual 0,040 mg/L e 0,034mg/L respectivamente. Deve-se considerar esta concentração como cromo total, que deve ser maior em Cr (III), mas que pode ser convertido para Cr (IV) dependendo do pH do meio.

Apesar de os valores encontrados serem menores do que o limite tolerado pela legislação vigente de 0,05 mg/L, os resultados são extremamente preocupantes, pois o ideal pela Organização Mundial da Saúde seria de 0,05 mg/L. Deve-se considerar que a concentração de cromo é acumulativa no meio ambiente e no ser humano, quando se faz uso desta água.

## 9. CONCLUSÃO

O cromo é um metal de transição em altas concentrações encontradas no meio ambiente, o metal tóxico afeta o crescimento morfológico e metabólico dos microrganismos. Há poucos casos de grandes acidentes relatados; porém, há muitos de contaminação por efluentes de curtumes.

O método proposto neste trabalho forneceu um bom fator de pré-concentração, aumentando a sensibilidade analítica nas leituras de cada amostra; mas, mesmo assim, somente em duas amostras coletadas da cidade de Bocaina foi possível quantificar com precisão a concentração de cromo, nas demais amostras não foi detectada a presença do metal. Isto não descarta a existência de cromo nestas águas residuais, mas seguramente a quantidade de cromo deve estar em nível de traços e, portanto, ser menor do que o limite de 0,05 mg/L, necessitando de um método mais sensível ou de um melhor estudo para uma pré-concentração ainda mais eficiente. O limite de detecção deste método mostrou-se melhor do que alguns métodos observados em outros trabalhos propostos na literatura e também, pelo baixo custo em reagentes e tempo de análise curto após a pré-concentração, esta metodologia pode ser aplicada a trabalhos de rotina servindo para identificar rapidamente os pontos de contaminação no meio ambiente.

Pode-se concluir que a contaminação do lençol freático por metais pesados como o cromo nas cidades de Jaú e de Bocaina sem dúvida está relacionada à existência das indústrias de curtume e, portanto, esta região necessita de uma constante fiscalização e um monitoramento de rotina para viabilizar um tratamento químico dos efluentes com cromo antes do descarte nos afluentes dos rios da região.

## REFERÊNCIAS

ABREU, M.A. **Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicas**. 2006. 155 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-16092010-111529/pt-br.php>>. Acesso em: 20 set 2012.

AICSUL. Cenário do setor couro RS/ BRASIL para 2011/12. Estância velha, 2011. Disponível em: <[www.assintecal.org.br/plataformas/download\\_arquivo\\_novidade/30](http://www.assintecal.org.br/plataformas/download_arquivo_novidade/30)>. Acesso em: 19 nov.2012.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BRAGA, B. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2ªed São Paulo: Pearson, 2005.

BRASIL, Portaria No. 518/2004, do Ministério da Saúde. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 26 de março de 2004. Disponível em: <[http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria\\_518\\_2004.pdf](http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf)>. Acesso em: 16 set 2012.

CULTRI, C.do N; ALVES, V.C. A importância da visão sistêmica para articular ações ambientais na cadeia produtiva coureiro-calçadista: uma discussão sobre resíduos do couro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS, 4., 2008, Franca. **Anais eletrônicos...** Franca: Uni-FACEF, 2008. Disponível em: <[http://legacy.unifacef.com.br/quartocbs/artigos/B/B\\_129.pdf](http://legacy.unifacef.com.br/quartocbs/artigos/B/B_129.pdf)>. Acesso em: 05 set 2012.

CUNHA, L.F.J.; SHIRAIWA, S. Aplicação do método eletromagnético indutivo na investigação da pluma de contaminação da água subterrânea por resíduos de cromo de curtume, **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.1, Mar., 2011. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0102-261X2011000100009&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0102-261X2011000100009&script=sci_arttext)>. Acesso em: 05 set de 2012.



EPA's recommendations for enhanced monitoring for Hexavalent Chromium (Chromium-6) in Drinking Water. **EPA**, 2012. Disponível em: <<http://water.epa.gov/drink/info/chromium/guidance.cfm>>. Acesso em: 17 nov. 2012.

FERREIRA, A. D. de Q. O impacto do Crômio nos sistemas biológicos, **Química Nova**, São Paulo, v.25, n.4, Jul.,2002. Disponível em:<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422002000400012](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000400012)>. Acesso em: 10 out de 2012.

GATELLI, E., ZEVE, C.M.D.C. E SIKILEVO, C.B., Impacto ambiental da cadeia produtiva do setor calçadista do vale do Rio dos Sinos. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, XXX., 2010, São Carlos. **Anais eletrônicos...**, São Paulo: 2010. Disponível em: <[http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2010\\_TN\\_STO\\_132\\_846\\_16430.pdf](http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2010_TN_STO_132_846_16430.pdf)>. Acesso em: 15 set 2012.

GIANNETTI, B.F. et al. Nosso Cromo de Cada Dia: Benefícios e Riscos. **Revista de Graduação da Engenharia Química**, São Paulo, Ano IV No. 8, Jul-Dez 2001 Disponível em: <<http://www.hottopos.com.br/regeq8/biaggio.htm>>. Acesso em: 14 set 2012.

HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

LARINI, L. **Toxicologia dos Praguicidas**. 3. ed. São Paulo: Manole, 1999.

LELES, D.M.A. **Uso de biofiltros para remoção de cromo (VI)**. 2010. 118f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010 Disponível em: <[http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select\\_action=&co\\_obra=191013](http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=191013)>. Acesso em: 10 set 2012.

LORENZO, M.P. **Curtume e impacto Ambiental**, 2010. Disponível em: <<http://marianaplorenzo.com/2010/10/09/curtume-e-impactos-ambientais>>. Acesso em: 17 out 2012.

MUELLER, A. **Avaliação e Determinação do Cromo em Águas Naturais na cidade de Bocaina – SP**. 2002. 78f. Trabalho de Conclusão de Curso (Química) - UNIVERSIDADE SAGRADO CORAÇÃO – USC, Bauru, 2002.

MUNDILIGAS COMÉRCIO DE FERRO LIGAS LTDA. Cromo metálico. **Mundiligas**, [2003]. Disponível em: <[http://www.google.com.br/imgres?q=cromo&hl=pt-BR&tbm=isch&tbnid=Ve\\_TYz56UMfpMM:&imgrefurl=http://www.mundiligas.com.br/pro-](http://www.google.com.br/imgres?q=cromo&hl=pt-BR&tbm=isch&tbnid=Ve_TYz56UMfpMM:&imgrefurl=http://www.mundiligas.com.br/pro-)



[dutos.html&docid=UrLnPCE6vSEoIM&imgurl=http://www.mundiligas.com.br/fotos/cromo\\_metalico.jpg&w=450&h=368&ei=32emUMPiGe-F0QGOy4HICQ&zoom=1&iact=hc&vpx=1232&vpy=182&dur=157&hovh=203&hovw=248&tx=151&ty=106&sig=101456530976696556190&page=1&tbnh=140&tbnw=180&start=0&ndsp=21&ved=1t:429,r:6,s:0,i:153&biw=1525&bih=692](http://www.mundiligas.com.br/fotos/cromo_metalico.jpg&w=450&h=368&ei=32emUMPiGe-F0QGOy4HICQ&zoom=1&iact=hc&vpx=1232&vpy=182&dur=157&hovh=203&hovw=248&tx=151&ty=106&sig=101456530976696556190&page=1&tbnh=140&tbnw=180&start=0&ndsp=21&ved=1t:429,r:6,s:0,i:153&biw=1525&bih=692)>. Acesso em: 08 set 2012.

OGA, S. **Fundamentos de Toxicologia**. São Paulo: Atheneu, 1996.

Oliveira, R.C. **Contaminação do solo por alguns resíduos de curtume**. 2008. 152f. Tese (Doctor Scientiae) – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2008. Disponível em: <[http://www.tede.ufv.br/tesesimplificado/tde\\_arquivos/25/TDE-2008-10-24T130210Z-1437/Publico/texto%20completo.pdf](http://www.tede.ufv.br/tesesimplificado/tde_arquivos/25/TDE-2008-10-24T130210Z-1437/Publico/texto%20completo.pdf)>. Acesso em: 10 set 2012.

PAIVA, R.M.M. **Aplicação de cálculos químicos no estudo de espécies de cromo relacionadas ao processo de curtimento de peles**. 2011. 68f. Tese (Mestre em tecnologia de matérias e processos indústrias) – Universidade Feevale, Nova Hamburgo, 2011. Disponível em <[ged.feevale.br/bibvirtual/dissetacao/dissertacaoRejanepaiva.pdf](http://ged.feevale.br/bibvirtual/dissetacao/dissertacaoRejanepaiva.pdf)> Acesso em: 15 set 2012.

QUIMÍCA. Caminho para veias douradas, 2010. Disponível em: <[veiasdouradasetc.blogspot.com.br/2010/11/quimica-2.html](http://veiasdouradasetc.blogspot.com.br/2010/11/quimica-2.html)> . Acesso em: 19 set 2012

RIANI, J. C. **Utilização de resinas de troca-iônicas em efluentes de galvanoplastia**. 2008. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-30092008-151250/pt-br.php>>. Acesso em: 14 out. 2012.

SÃO PAULO (Estado). Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Cromo. CETESB, c1996-2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/109-variaveis-de-qualidade-das-aguas>. Acesso em: 19 nov. 2012.

SÃO PAULO (Estado). Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Curtumes. São Paulo: Cetesb, 2005. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia/producao\\_limpa/documentos/curtumes.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia/producao_limpa/documentos/curtumes.pdf)>. Acesso em: 10 set 2012.

SILVA, C.S.; PEDROSO, M.F. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Salvador: [s.n], 2001.v.5 (Série Cadernos de Referência Ambiental).

SOUZA, D.T. **Tratamento biológico para remoção de nitrogênio de efluentes de curtumes**. 2011. 45f. Trabalho em Diplomação (Engenharia Química) – Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/36901/000793017.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 15 set 2012.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, **Toxicological review Of Hexavalent chromium**. Washington, 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0144tr.pdf>>. Acesso em: 5 nov 2012

VOGEL, A. **Análise Química Quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992.