

Tratamento Químico-Oxidativo de Despejos de Curtumes

MAX LOTHAR HESS

Engenheiro consultor — São Paulo

1. **INTRODUÇÃO.** Até há poucos anos atrás não havia processo de tratamento de líquidos residuários de curtumes que fôsse satisfatório tanto sob o ponto de vista sanitário quanto sob o econômico. Os tratamentos preliminares ou primários, praticados na maioria das vezes (quando o são), dão resultados limitados, e em casos específicos mesmo insuficientes. O tratamento biológico destes efluentes, quando diluídos com esgotos domésticos, é cercado de uma série de dificuldades e acompanhado de insucessos que o tornam praticamente indesejável.

Têm-se empregado processos químicos de tratamento, sendo os mais bem sucedidos o de carbonatação (incorporação de CO_2 à massa líquida) e o de coagulação química por meio de sais de ferro. O injustificável emprêgo de sulfato de alumínio como coagulante tem contribuído para o descrédito dos processos químicos aplicados a resíduos de curtumes, em primeiro lugar por liberar gás sulfídrico, depois pela grande quantidade de reagente necessária, e finalmente pelo imenso volume de lodo formado.

A carbonatação, feita habitualmente com gases queimados de caldeiras, também produz desprendimentos de gás sulfídrico, sendo necessário executá-la em tanques cobertos e reconduzir a atmosfera resultante pela fornalha para queimar esse gás malcheiroso.

No momento atual, e até que apareçam novas conquistas neste setor, o tratamento químico que menos inconvenientes apresenta é o já citado emprêgo de sais de ferro, algumas vezes de cloreto férrico, porém especialmente de sulfato ferroso. Já existem algumas instalações modernas deste tipo funcionando na França e na Alemanha, constantes de grades, retentores de gordu-

ra, tanques de homogeneização, tanques de reação, câmaras de oxidação e decantadores finais. Os resultados do tratamento são extraordinariamente bons. O custo das instalações, entretanto, é muito elevado e está fora do alcance dos estabelecimentos pequenos e médios, razão pela qual não é muito difundido o processo.

O objetivo do presente trabalho é o de relatar os trabalhos do autor no sentido de conseguir aplicar essa técnica aos curtumes de pequeno porte e de poses modestas, bem como os resultados obtidos com a operação de uma instalação-piloto construída em São Paulo, no "Curtume Deodoro S.A."

2. COMPOSIÇÃO DOS EFLUENTES.

Os principais inconvenientes dos efluentes combinados de curtumes são: 1. elevado pH; 2. presença de sulfureto de sódio; 3. elevado teor de matéria orgânica instável. Os despejos contêm grande quantidade de sólidos grosseiros (carnaças, separáveis por gradeamento), de gorduras (separáveis em parte retentores), de cal (separável em parte por decantação, junto com outros sólidos sedimentáveis), além de um teor elevado de sólidos não sedimentáveis — coloidais e dissolvidos. Entre estes se encontram a cal em solução, o sulfureto de sódio, sais de cromo, sulfato e cloreto de sódio, tanino, e, principalmente, matéria orgânica oriunda da matéria prima, praticamente toda constituída de compostos nitrogenados (proteínas). Entre estes se contam especialmente proteínas contidas nos restos de sangue e plasma presente nas águas de remólho (hemoglobina, globulina, fibrinogênio, albumina) das carnaças (miosina), da derme (elastina, colagênio, gelatina) e da epiderme e pêlos (ceratina). Esta fração constitui a parte responsável pe-

la quase totalidade da carga de BOD dos efluentes. Outras substâncias orgânicas são encontradas, também, mas em quantidade inexpressiva, como ácido fórmico, ácido láctico, pancreatina, tripsina (utilizados entre os processos de caleação e curtição), bem como aminácidos e uréia, provenientes da degradação das proteínas.

Algumas das proteínas, especialmente a ceratina, por serem insolúveis, podem ser separadas em parte por decantação, dependendo do tamanho das partículas. Mas a sua quantidade é muito pequena. A maior parte fica em suspensão coloidal ou em solução verdadeira, e só pode ser separada por processos químicos, físico-químicos ou bioquímicos.

3. FUNDAMENTOS DO PROCESSO DE TRATAMENTO. Ocupar-nos-emos aqui tão somente do tratamento químico com sais de ferro.

A principal vantagem desses compostos sobre todos os outros reagentes comumente empregados é a fixação dos sulfuretos — que estão em solução, sob a forma de sulfidrato de sódio — em um composto insolúvel, o sulfureto de ferro, e, paralelamente, sustar a hidrólise dos mesmos, obtendo-se imediatamente um abaixamento de pH. Com a formação do sulfureto de ferro — reconhecido pela coloração negra que empresta aos efluentes — evita-se também o desprendimento de gás sulfídrico em pH mais baixo. No caso de emprêgo de sulfato férrico ou ferroso, tem-se também a precipitação da cal sob a forma de sulfato de cálcio, pouco solúvel.

O abaixamento de pH resultante, ao ser atingido o ponto isoelétrico dos colóides, provoca a sua coagulação e sedimentação. Os ions de ferro trivalente formam hidróxido férrico, agregando-se este em flocos densos, de elevado poder de adsorção, arrastando para o fundo a quase totalidade dos sólidos suspensos. Os ions de ferro bivalente requerem uma oxidação para passarem a trivalente. Esta oxidação se faz habitualmente por aeração da massa líquida.

O fenômeno da precipitação das proteínas desses efluentes, quando em suspensão coloidal, foi estudada pelo Dr. Eng.^o Otto Walter, em escala de laboratório, em uma pesquisa feita a pedido dos curtumes de Campinas, SP, em 1957. Verificou esse especialista que, baixando-se o pH gradativamente (em quase tôdas as experiências foi empregado simplesmente ácido sulfúrico), havia coagulação das miscelas em dois pontos isoelétricos: o primeiro, ao se encontrar o pH entre 8,0 e 8,5; o segundo entre pH 6,3 e 6,5. Assim mesmo, após a primeira precipitação, o líquido sobrenadante ainda acusava um teor de nitrogênio de pouco menos de 1,0% e após a segunda, de 0,5 a 0,6%, medidos na matéria seca, o que demonstra que ainda havia compostos nitrogenados em solução, provavelmente aminácidos ou uréia.

Quanto ao BOD, os ensaios do Dr. Otto Walter evidenciaram resultados altamente animadores. As experiências foram feitas por neutralização das amostras com ácido sulfúrico apenas. Os resultados se acham resumidos no quadro seguinte:

DESCRIÇÃO	BOD
Resíduos combinados, amostra bruta	940 mg/1
” ” ” passagem em tela de 64 malhas por centímetro quadrado	” 710 ”
Sobrenadante de amostra decantada em pH entre 8,0 e 8,5	160 ”
” ” ” ” ” 6,3 e 6,5	110 ”

Por aí se pode verificar o quanto se poderá esperar de um tratamento químico controlado; foi conseguida uma redução de BOD de quase 90%.

Vale a pena relatar um fato pitoresco que sucedeu durante as experiências. A

neutralização com ácido sulfúrico, naturalmente, era acompanhada de desprendimento de apreciável quantidade de gás sulfídrico. Diante dos protestos dos vizinhos, indignados com aqueles odores ofensivos, o Dr. Walter foi obri-

gado a transplantar o seu laboratório particular, de Campinas, para uma casa isolada, no município de Valinhos. Que isto sirva de advertência.

4. ADAPTAÇÃO DAS UNIDADES DE TRATAMENTO. O tratamento dos despejos de curtumes mais indicado, no momento atual, como já foi visto, é o da precipitação com sulfato ferroso, e o maior inconveniente é o custo das instalações. Já há anos este autor vinha procurando um meio de pôr as unidades de tratamento ao alcance das indústrias modestas. Finalmente foi encontrada uma solução: uma instalação que, em uma única unidade, procedesse à homogeneização, adição de reagente, agitação, oxidação e decantação final (patente depositada no DNPI sob n.º 131543). A construção é simples, semelhante à dos valos de oxidação. Fig. 1). Um dosador, também simples (caixa de nível constante), serve para a adição de sulfato ferroso (Fig. 2)

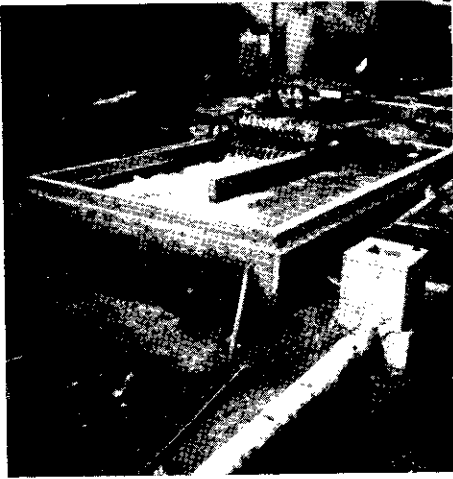


FIG. 1

Tanque de reação e oxidação em funcionamento

A aeração é feita por meio de um rotor de palhetas, de eixo horizontal, semelhante ao modelo holandês "TNO" (Fig. 3a). Um determinado volume de efluente é mantido em circulação permanente no tanque, impulsionado pelo rotor. O volume é determinado de acordo com o programa diário de fabricação, de tal maneira que uma descarga de resíduos ácidos ainda encontre no tanque quantidades remanescentes de uma descarga alcalina, e vice-versa. Em curtumes em que a programação seja indefinida (ou em que não haja pro-

gramação), pode ser conveniente que a capacidade de armazenagem do tanque seja de 24 horas ou mesmo mais.

Com o movimento de circulação e agitação, evita-se que haja sedimentação dentro do tanque, a fim de que não se verifique a necessidade de limpeza do mesmo. Somente na câmara de sedimentação (ou no decantador final) é que se terá depósito de lodo.

Com o fito de verificar o comportamento desse tipo de instalação, foi construída uma unidade experimental, de porte médio, em um curtume de São Paulo.



FIG. 2

Dispositivo de dosagem de sulfato ferroso.

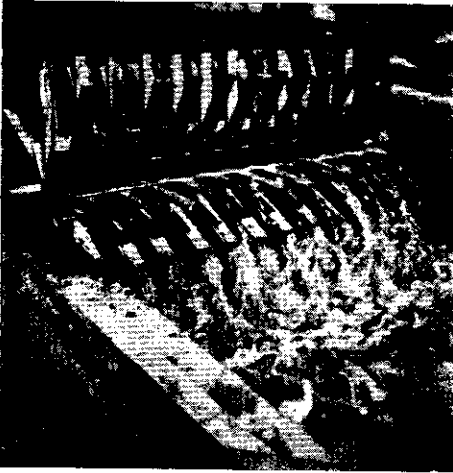
5. A ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DO "CORTUME DEODORO S.A."

Este curtume se localiza na zona urbana da capital, na Vila Deodoro, onde se estabeleceu em 1904, então numa chácara, longe das habitações. Hoje, entretanto, a cidade cresceu e o estabelecimento se encontra implantado em uma área densamente habitada. Para dar vazão aos seus resíduos, a indústria construiu um emissário de esgotos ligado à rede do DAE, no bairro do Cambuci. O emissário foi doado ao Estado, e o DAE (naquela ocasião a RAE), passou a ligar a ele os ramais dos prédios que iam sendo construídos no vale. Apesar da manutenção da tubulação, a carga do curtume, não tardaram a aparecer os primeiros contratemplos: coletores obstruídos, esgotos refluindo pelos imóveis a dentro, reclamações, petições, requerimentos... Finalmente as autoridades sanitárias intimaram o curtume a tratar os seus despejos.

Em 1934 o estabelecimento construiu a sua primeira instalação de tratamento, consistindo de labirintos (câmara de chicanas), cuja função não se sabe ho-

je, se era a de homogeneizar os efluentes ou se a de decantá-los, provavelmente esta última; daí deve-se concluir que a divisão em chicanas era imprópria. Em 1938 era projetada pela própria RAE uma instalação melhor, consistindo, além de uma ampliação dos labirintos, de uma caixa de areia, uma grade de barras e um tanque Imhoff.

Nos últimos anos vinham as autoridades apertando o cerco em torno da indústria, para que se mudasse do local, ou que providenciasse um processo de tratamento mais eficiente. Realmente, um tanque Imhoff não é um aparelho próprio para o tratamento de resíduos daquela espécie, e o efluente do tanque era bem concentrado ainda, co-



Rotor para aeração do despejo:
a — com o cofre retirado.

b — coberto.

Esta instalação (Fig. 4) funcionou até outubro do corrente ano, quando a firma resolveu encerrar as suas atividades em São Paulo, para se transferir a Itu.

mo se pode depreender da análise abaixo, referente a uma amostra composta colhida na descarga da fábrica, após passar pela estação de tratamento em 5.1.62:

Coloração	Cinza
Turbidez	1000 mg/l de SiO ₂
Odor	Pútrido
pH	9,5
Sólidos totais	8971 mg/l
" " fixos	7684 "
" " voláteis	1187 "
" em suspensão	930 "
" " fixos	414 "
" " voláteis	516 "
" dissolvidos	8041 "
" " fixos	7370 "
" " voláteis	671 "
" sedimentáveis (2h, Imhoff)	6,5 ml/l
Alcalinidade dos hidróxidos	0 mg/l de CaCO ₃
" " carbonatos	380 " " "
" " bicarbonatos	720 " " "
Cloretos	3650 "
Oxigênio consumido	335 "
BOD (5 dias/20°C)	1900 "

Atendendo às exigências das autoridades, resolveu o curtume construir uma instalação experimental, para melhorar o efluente. Foi então resolvido empregar o processo de coagulação com sulfato ferroso. A instalação tem uma capacidade de 12.000 litros, igual a 20% do total de efluentes produzidos por dia. Construída nos meses de junho e julho do corrente ano, foi posta a funcionar em agosto.



FIG. 4

Em primeiro plano, o tanque de aeração; ao fundo, o tanque Imhoff construído pela RAE em 1938.

O tanque de reação e oxidação foi intercalado entre os labirintos e o tanque Imhoff; a idéia era de se tratar efluentes já pré-decantados, sofrendo decantação final o efluente do tanque de reação.

O tanque de reação e oxidação consta de uma caixa paralelepípedica, de alvenaria, tendo um septo central, destinado a dar ao líquido um movimento circulatório quando impelido pelo rotor (Fig. 1). Este é acionado por um motor, através de uma transmissão muito simples (Fig. 5), que tem a finalidade de imprimir-lhe uma velocidade de rotação predeterminada. O dispositivo de saída permite regular a altura do nível de água, podendo-se com isto variar a imersão das palhetas do rotor, a fim de intensificar ou atenuar a aeração. A dosagem de sulfato é feita em solução, contida numa tina de madeira, através de uma caixa de nível constante, que foi obtida pela adaptação de uma caixa de descarga de cimento-amianto (Fig. 2). Por um registro na saída desta caixa



FIG. 5

Mecanismo de transmissão e redução de velocidade.

pode-se obter uma vazão uniforme de solução, independentemente do nível na tina.

Todo este equipamento rudimentar — porém eficiente — foi construído na oficina do curtume, inclusive o rotor, cujo desenho original foi completamente revisado, a fim de simplificá-lo e torná-lo menos dispendioso. Em particular, as palhetas metálicas do rotor "TNO" foram substituídas por outras de madeira, com as mesmas dimensões (Fig. 3a). Para evitar respingos e melhorar a eficiência da aeração, o rotor foi coberto com um cofre de madeira (Fig. 3b).



FIG. 6

Chuveiro para destruição da espuma.

Logo após o início do funcionamento, notou-se que freqüentemente se formava grande quantidade de espuma, devido à presença de sabões formados durante a caleação das peles. Esta espuma chegava a extravazar para fora do tanque. O mal foi prontamente combatido por meio de um chuveiro provocado pela condução de pequena quantidade de efluente através de uma calha, sendo este líquido introduzido na calha pelo próprio rotor (Fig. 6).

O custo da instalação, inclusive a parte de construção civil, foi de pouco mais de cem mil cruzeiros.

6. OPERAÇÃO DA ESTAÇÃO EXPERIMENTAL. Tôdas as experiências foram feitas em operação descontínua, quer enchendo o tanque, fazendo o tratamento e esvasiando-o, quer interrompendo o fluxo durante o ensaio. Tal prática se evidenciou necessária devido à grande variação na composição dos efluentes durante o decorrer do dia, de maneira que não seria possível tirar conclusões a não ser em muito longo prazo.

A instalação requer muito pouca atenção. Pode-se dizer que funciona por si. O funcionário encarregado das instalações de tratamento já existentes não teve muito mais trabalho com sua operação. As soluções eram preparadas pelo químico da fábrica no início de cada ensaio. As instruções gerais para a programação das experiências (dosagens, tempos de aeração, retiradas de amostras) foram orientadas pelos autor deste trabalho. As análises foram efetuadas pelo eng.^o Armando Fonzari Pera.

Fundamentalmente tôdas as experiências obedeciam ao mesmo esquema: medida de pH com papel indicador, adição de quantidades predeterminadas de sulfato ferroso, aeração até o final da oxidação dos ânions ferrosos a férricos (evidenciada pela coloração marron), contrôle de tempo de sedimentação, aspecto do sobrenadante, aspecto e quantidade de lodo, retirada de amostras ocasionais para análise.

7. RESULTADOS OBTIDOS. A primeira observação que se pôde fazer, é que, quando se trata de efluentes frescos, o tratamento é inodoro. No caso de efluente séptico (por exemplo às segundas-feiras, depois de dois dias de estagnação), havia liberação de cheiro desagradável durante a primeira hora, até se iniciar a oxidação, quando então desaparecia.

Ao se juntar o sulfato ferroso, o líquido toma imediatamente uma cor negra, devido à formação de sulfureto de ferro. Uma amostra do efluente, nesta ocasião, permanece negra mesmo após vários dias de repouso. Tal fato é atribuído à existência de uma suspensão estável de FeS coloidal. Com a aeração, o sulfureto passa a sulfato, que se hidrolisa, com formação de hidróxido férrico e ácido sulfúrico, combinando-se este com o excesso de cal, sob a for-

ma de sulfato de cálcio. Teoricamente não haveria necessidade de se juntar sulfato ferroso, pois o sulfureto de sódio deveria se oxidar a sulfato tão bem quanto o de ferro. Entretanto, apesar de ter sido notada tal possibilidade, na realidade a oxidação do FeS é incomparavelmente mais rápida. Não se conseguiu chegar a uma dosagem fixa para o sulfato ferroso. Se alguma vez o resultado era bom com adição de 150 mg/litro, outras vezes era necessário chegar a 500 mg/l e mesmo mais. De qualquer maneira, pelo menos no caso presente, os dados da literatura estrangeira não puderam ser confirmados uma única vez, pois estes citam dosagens de 50 a 80 mg/l, quando se faz a aeração. Pode ser que os efluentes do Curtume Deodoro sejam bem mais concentrados do que os apontados acima. Infelizmente esta condição não pôde ser investigada ainda, devido à paralisação da atividade da indústria.

O tempo de aeração necessário depende mais da quantidade de substâncias redutoras totais presentes (especialmente sulfureto), do que propriamente da quantidade de sulfato ferroso. Pode-se considerar os íons de ferro como catalisadores de oxidação, pela passagem alternada de trivalentes a bivalentes e vice-versa. Esta hipótese é confirmada pelo fato de se ter transformação da coloração marron do lodo oxidado (hidróxido férrico, com ferro trivalente), em coloração negra (sulfureto de ferro, com ferro bivalente), quando mantido alguns dias em contacto com o sobrenadante não completamente oxidado. Este fenômeno é um indício de que a quantidade de sulfato ferroso adicionada não depende tanto da quantidade de matéria redutora presente, e sim da velocidade de oxidação. Seria então uma questão de tempo de aeração: maior concentração de sulfato ferroso, maior quantidade de íons, oxidação mais rápida (e vice-versa).

Foi observado que a aeração prolongada, sem adição de sulfato ferroso, também produz oxidação do sulfureto, com conseqüente diminuição de pH. Na série de amostras analisadas cujos resultados são dados a seguir, antes da adição de sulfato ferroso, o efluente dos labirintos passava continuamente pelo

tanque, entrando e saindo, durante 48 horas, sob aeração constante, para fins de homogeneização, e para se ter um despejo de composição média. Pelo resultado pode-se chegar à conclusão de que houve uma nítida depuração, se compararmos os dados da amostra n.º

1, com os dados do efluente médio do tanque Imhoff, constante do item 5.

O tratamento foi feito pela adição de 500 mg/l de sulfato ferroso ao líquido do tanque. A amostra n.º 2 foi retirada após 3,5 horas de aeração; a amostra n.º 3, após 7 horas. Seguem os resultados:

	1	2	3
	Bruto, decantado 1 hora	3,5 horas aeração, decantado 1 hora	7,0 horas aeração, decantado 1 hora
Coloração	Cinza escuro	Amarelada	Amarelada
Turbidez	400 mg/l	90 mg/l	140 mg/l
Odor	Pútrido	Lig. séptico	Lig. séptico
pH	8,5	7,5	7,5
Sólidos totais	10 558 mg/l	12 501 mg/l	10 440 mg/l
" " fixos	8 077 "	8 117 "	8 086 "
" " voláteis	2 481 "	4 384 "	2 354 "
" em suspensão	1 392 "	49 "	67 "
" " fixos	559 "	0 "	4 "
" " voláteis	833 "	49 "	63 "
" dissolvidos	9 166 "	12 452 "	10 373 "
" " fixos	7 518 "	8 117 "	8 082 "
" " voláteis	1 648 "	4 335 "	2 291 "
Alcalinidade dos hidróxidos	0 "	0 "	0 "
" " carbonatos	10 "	0 "	0 "
" " bicarbonatos	280 "	330 "	330 "
Cloretos	3 800 "	3 700 "	3 720 "
Oxigênio consumido	370 "	251 "	260 "
BOD (5 dias/20.ºC)	610 "	210 "	270 "

A razão de se ter procedido à decantação nas três amostras é a de se verificar qual a eficiência do processo sobre os sólidos não sedimentáveis, pois os outros podem ser eliminados por decantação simples.

8. **CONCLUSÕES.** Dos resultados acima podem ser tiradas as seguintes conclusões:

- 1 — Com o tratamento há melhoria da coloração; a turbidez cai. O aspecto visual melhora muito.
- 2 — O cheiro pútrido é atenuado.
- 3 — O pH, no caso, caiu abaixo do primeiro ponto isoeletrico das proteínas, coagulando uma parte das mesmas.
- 4 — Os sólidos em suspensão praticamente desaparecem.

5 — A ausência de alcalinidade dos hidróxidos indica que não há mais cal livre.

6 — O elevado teor de cloretos (3 800 mg/l de Cl correspondem a 6 300 mg/l de cloreto de sódio) é responsável por mais de metade dos sólidos totais, ou cerca de 80% dos sólidos totais fixos, o que deve ser levado em conta, pois esta parcela não é atingida por tratamento algum.

7 — A redução de BOD foi de 65% após 3,5 horas de aeração, e de 56% após 7 horas. É possível que tal fato se dê pela solubilização de parte da matéria orgânica já precipitada, por decomposição em aminácidos solúveis, ou uréia, ou outros produtos de degradação.

- 8 — Não há diferença significativa entre os resultados com 3,5 e 7 horas de aeração.
- 9 — Baseado no tempo de aeração de 3,5 horas, a instalação experimental tem capacidade para tratamento de 36 m³ em pouco mais de 10 horas, ou seja, de mais de metade do total de efluentes do curtume.

Conclui-se daí que o processo, além da sua elevada eficiência, pode ser aplicado sem muito sacrifício aos pequenos e médios curtumes, pois as instalações são simples e pouco dispendiosas. A operação também não apresentará dificuldades. Tem-se assim em mãos uma ferramenta adequada para o controle da poluição das águas por efluentes de curtumes.

9. BIBLIOGRAFIA

SCHOLZ, Herbert. *Reinigung und Beseitigung von Gerberei-Abwässern* (Tratamento e

disposição de efluentes de curtumes). *Das Leder*, 4. (1953).

SCHOLZ, Herbert. *Contribution à la définition des eaux résiduaires des fabrications du cuir*. *Revue Technique des Industries du Cuir*, Vol. XLIX (fevereiro 1957).

WALTER, Otto. Relatório referente aos estudos realizados sobre a composição química dos efluentes dos curtumes de Campinas e sua influência poluidora sobre o córrego Piçarrão. (1957).

SUMMARY

Tannery wastes are being successfully treated in Germany and France by aeration using ferrous sulfate as a catalyst. At the "Deodoro" tannery, São Paulo, a pilot plant was built and operated in order to investigate the feasibility of the process in a single unit. The installation comprises an oxidation ditch, a sulfate feeder and an aeration rotor. Results were found to be very good, with complete oxidation of the sulfides, precipitation of some proteins and lowering of pH. BOD reductions between 56 and 65% were obtained on pre-settled effluents. The final effluent is almost transparent.