

ССТ-УФРБ

ESTÁGIO SUPERVISIONADO

TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS
DO CURTUME SÃO JOSÉ

Carlos Fernandes de Medeiros Filho

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
AVENIDA APRIGIO VELOSO, 882 - Cx. POSTAL 518
CAMPINA GRANDE - PB
BRASIL



Biblioteca Setorial do CDSA. Outubro de 2021.

Sumé - PB

Ilmo. Sr. Coordenador do Curso de Engenharia Civil do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.

CARLOS FERNANDES DE MEDEIROS FILHO, aluno regularmente matriculado no Curso de Engenharia Civil, deste Centro, sob o número 7211022-7, com Estágio Supervisionado junto a uma equipe vinculada ao Programa de Engenharia Clínica, vem muito respeitosamente requerer a V. Sa., que se digne apreciar o seu relatório, anexado em duas vias, bem como o parecer do professor chefe da equipe, Eng^a BERNARDETE CAVALCANTI VAN HAANDEL, sobre o referido estágio; ao mesmo tempo, solicita que o relatório seja enviado a quem de direito, para a atribuição do devido conceito e seja feita a contagem dos créditos correspondentes.

Nestes Termos
Pede Deferimento

Carlos Fernandes de Medeiros Filho
Carlos Fernandes de Medeiros Filho

Campina Grande, 04 de abril de 1977

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIENCIAS E TECNOLOGIA

RELATÓRIO DAS ATIVIDADES DO ALUNO DE GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA CIVIL CARLOS FERNANDES DE MEDEI
ROS FILHO JUNTO A UMA EQUIPE VINCULADA AO PRO
GRAMA DE ENGENHARIA CLÍNICA ESTABELECIDO NESTE
CENTRO.

O ESTÁGIO FOI REALIZADO DURANTE O PERÍODO DE
1º DE AGOSTO DE 1976 A 31 DE JANEIRO DE 1977.

OS OBJETIVOS DO ESTUDANTE SÃO OS SEGUINTE:

- 1) OBTENÇÃO DE 8(OITO) CRÉDITOS PARA QUE SE COMPLETE
SEU CURRÍCULO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
- 2) OBTENÇÃO DE CERTIFICADO DE PARTICIPAÇÃO NOS TRA
BALHOS REALIZADOS PELA EQUIPE, EXPEDIDO PELA EN
GENHARIA CLÍNICA

LOCAIS DE FUNCIONAMENTO DOS TRABALHOS:

- 1) CURTUME SÃO JOSÉ
- 2) LABORATÓRIO DE QUÍMICA SANITÁRIA DO CCT
- 3) LABORATÓRIO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS DA
ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DE TRATAMENTOS BIO
LÓGICOS DE ESGOTOS SANITÁRIOS (EXTRABES)

março/1977

Í N D I C E

. RESUMO.....	03
. PLANO DE PESQUISA.....	04
. FLUXOGRAMA DE FABRICAÇÃO DO COURO E DE ESCOAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS.....	08
. CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS.....	09
. TENTATIVA DE APLICAÇÃO DE DIGESTÃO ANAERÓBICA NAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA CALEAÇÃO E DEPILAGEM.....	10
. DIFICULDADES ENCONTRADAS NO DECORRER DO TRABALHO.....	14
. APÊNDICE I - Estudo bibliográfico sobre as diversas operações de manufaturamento do couro.....	17
. APÊNDICE II - Descrição dos métodos padrões utilizados no exame das várias águas residuárias do Curtume "São José".....	23
. APÊNDICE III - Revisão dos processos usuais para o tratamento de despejos de curtumes.....	39
. BIBLIOGRAFIA.....	44

R E S U M O

O presente relatório descreve as atividades do aluno CARLOS FERNANDES DE MEDEIROS FILHO, matrícula nº 7211022-7, do curso de Engenharia Civil do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, junto a uma equipe vinculada ao Programa de Engenharia Clínica, estabelecido neste Centro.

A referida equipe, situada na Área de Engenharia Sanitária, estabeleceu um plano de trabalho com a finalidade de desenvolver a pesquisa "TRATAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE UM CURTUME EM CAMPINA GRANDE", estando assim constituída:

- . BERNARDETE CAVALCANTI VAN HAANDEL - Chefe da Equipe e Professora Orientadora
- . ADRIANUS CORNELIUS VAN HAANDEL - Professor Orientador
- . RUI DE OLIVEIRA - Aluno de Pós Graduação e Postulante ao Mestrado
- . CARLOS FERNANDES DE MEDEIROS FILHO - Aluno de Graduação

Como cliente, de acordo com as orientações do Manual da Engenharia Clínica, foi constituída a firma MOTTA, IRMÃOS & CIA., proprietária do Curtume São José, localizado à Avenida Elpídio de Almeida, às margens do Açude Velho e representada pelo senhor LUIZ MOTTA FILHO.

Conforme foi mencionado no segundo parágrafo deste resumo, ficou estabelecido um plano de trabalho, plano este que encerra além dos objetivos da pesquisa, várias outras informações, principalmente no que diz respeito aos processos de fabricação do couro. Este plano de trabalho encontra-se inserido logo após.

P L A N O D E P E S Q U I S A

I - INTRODUÇÃO

O Plano Geral de Pesquisas, estabelecido para a sub-área de Saneamento (Área de Recursos Hídricos) do Curso de Pós Graduação do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, está subdividido em três linhas de Pesquisa distintas:

- a) Linha de Pesquisa I - Constam desta linha de Pesquisa os trabalhos sobre o tratamento dos esgotos domésticos;
- b) Linha de Pesquisa II - Fazem parte desta linha de Pesquisa os trabalhos sobre Despejos Industriais;
- c) Linha de Pesquisa III - Esta linha de Pesquisa engloba os trabalhos sobre a qualidade e o tratamento de Águas de Abatecimento.

O trabalho "TRATAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE UM CURTUME EM CAMPINA GRANDE", enquadra-se, portanto, na Linha de Pesquisa II

II - JUSTIFICATIVA DA LINHA DE PESQUISA II - DESPEJOS INDUSTRIAIS.

Esta Linha de Pesquisa, visa, além da caracterização dos despejos industriais e indicação dos métodos adequados para seu tratamento, o combate à poluição causada por lançamentos inadequados de descargas industriais em corpos receptores.

Em um mundo que está sendo alertado, cada vez mais, contra os perigos advindos da poluição de corpos de água por despejos industriais, prejudicando o equilíbrio ecológico, torna-se oportuno para a sub-área de Saneamento deste Centro, traçar planos e estabelecer metas para o estudo e controle dessa poluição.

A Linha de Pesquisa em aprêço envolverá uma série de "case studies" de indústrias da Região a fim de se chegar a uma conclusão satisfatória, técnica e financeiramente viável, sobre o melhor tratamento dos despejos dessas indústrias.

III - JUSTIFICATIVA DA PESQUISA: "TRATAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE UM CURTUME EM CAMPINA GRANDE - PB"

Dentre as indústrias de produtos manufaturados do Parque Industrial de Campina Grande, destaca-se a presença de dois Curtumes que podem ser considerados de médio porte para a Região.

O Curtume São José, de propriedade da Firma Motta, Irmãos & Cia. e localizado às margens do Açude Velho, tem uma capacidade de produção efetiva de 250 (duzentos e cinquenta) couros, de peles de gado vacum, por dia. Essa produção é quase que totalmente exportada para o exterior e isto se constitui numa importante fonte de receita para o município de Campina Grande.

Sob o ponto de vista do Saneamento Ambiental, entretanto, o Curtume São José, bem como qualquer indústria do ramo que não disponha de instalações para o tratamento de seus despejos, compromete seriamente o equilíbrio ecológico. As descargas de Águas Residuárias provenientes de Curtumes, possuem características muito nocivas aos corpos de água receptores. Entre estas características, destacam-se as seguintes :

- 1) Aparência desagradável;
- 2) Mau odor;
- 3) Presença de substâncias tóxicas que causam a destruição da atividade biológica nas Estações de Tratamento de Esgotos e nos cursos de água.

De um modo geral, os despejos industriais reúnem características semelhantes. Portanto, poder-se-ia formular a seguinte questão: "Por que um Curtume?" Na realidade poderíamos haver escolhido outra indústria, também altamente poluidora. Entretanto, não são somente os aspectos técnicos que têm importância no critério de seleção da indústria objeto de uma pesquisa. Há, por outro lado, uma questão de extrema importância que é a disponibilidade do industrial que, normalmente mantém-se arredio e assume uma posição de menosprezo aos danos que as descargas de suas fábricas possam causar à Comunidade.

Das indústrias consultadas, obteve-se boa receptividade por parte dos proprietários do Curtume São José, que, além de estarem cientes da necessidade de uma disposição adequada para os despejos de sua fábrica, colocaram sua indústria e sua colaboração pessoal ao dispor da Equipe.

Crê-se, portanto, que, este último fator, aliado aos aspectos técnicos seja suficiente para decidir em favor da pesquisa com as águas residuárias do Curtume São José.

IV - OBJETIVOS DA PESQUISA

Esta pesquisa tem como objetivos principais:

- 1) Caracterizar os vários tipos de águas residuárias, provenientes das diversas etapas de manufaturamento do couro
- 2) Estudar as diversas possibilidades de tratamento dessas águas residuárias;
- 3) Desenvolver o estudo da solução escolhida através de modelos reduzidos.

V - METODOLOGIA APLICADA

Para a concretização do primeiro objetivo da pesquisa far-se-á uso de métodos de análise. Para o estudo das possibilidades de tratamento das Águas Residuárias dar-se-á prioridade àquela possibilidade que reúna maiores condições de viabilidade econômica e que tecnicamente seja eficiente.

De antemão, sabe-se que o processo de tratamento a ser utilizado envolverá métodos físicos, químicos e biológicos.

V.1 - Fluxograma da Indústria

A seguir está apresentado um fluxograma do processo de fabricação de couros: "Curtimento ao Cromo pelo processo de Um Banho" aplicado pelo Curtume São José.

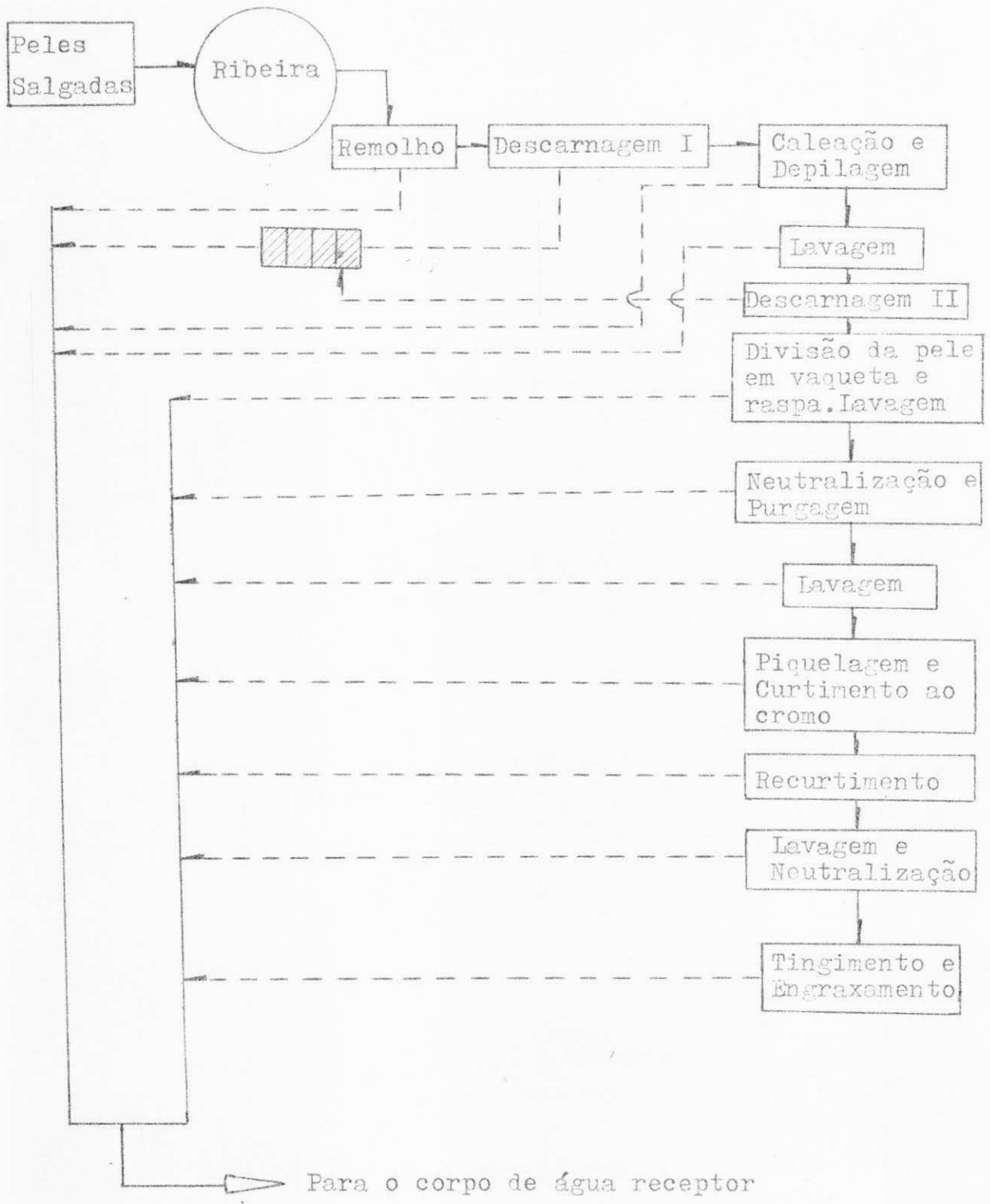
Este fluxograma sintetiza o processo de manufaturamento do couro e individualiza as diversas águas residuárias resultantes das várias etapas do processo de fabricação.

Os tipos de águas residuárias mais características de uma indústria de curtume são as seguintes:

- Carneça
- Águas de Remolho
- Águas de Caleação e Depilagem
- Águas da Primeira Neutralização e Purgagem
- Águas de Piquelagem
- Águas de Curtimento
- Águas de Recurtimento
- Águas da Segunda Neutralização

- Águas do Tingimento
- Águas do Engraxamento.

PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE COUROS
 CURTIMENTO AO CROMO PELO PROCESSO DE UM BANHO
 CURTUME SÃO JOSÉ DE MOTTA IRMÃOS & CIA
 CAMPINA GRANDE-PARAIBA
 FLUXOGRAMA DE FABRICAÇÃO E DE ESCOAMENTO DE
 ÁGUAS RESIDUÁRIAS.



SIMBOLOGIA APLICADA:

- Águas Residuárias: -----
- Tanques de digestão de carniça: -----

CARACTERIZAÇÃO

ÁGUAS RESIDUÁRIAS	pH	Temperatura (°C)	Alcalinidade (ppm de CaCO ₃)	Acidez total (ppm de CaCO ₃)	Sulfetos (ppm)	Cromo (ppm)		DBO ₅ ²⁰ PPM de O ₂	DQO PPM de O ₂	Sólidos			
						Cr ⁶⁺	Total			Sedi-mentáveis (mg/l)	Volá- teis	N/Vo- láteis	Vol.+ N/Vol.
Remolho	7,0	23	-					6300	16700	18	14900	152700	167600
Caleação e Depilagem	12,0	25	9200		*			6200	19300	140	12200	19300	31500
Neutralização e Purgagem	9,0	30	4600		*			3000	7500	10,1	11700	6300	18000
Curtimento	3,0	27		11000			Não	-	3500	6,0	3000	7000	7000
Recurtimento	5,0	28		405			Não		1500	56	1300	7000	3300
Tingimento e Engraxamento	4,0	30		320				380	1100	7,0	1200	4000	5200

* Não determinado por falta de equipamento

TENTATIVA DE APLICAÇÃO DE DIGESTÃO ANAERÓBICA ÀS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA CALEAÇÃO E DEPILAGEM.

1. MATERIAL NECESSÁRIO- 06(seis) provetas de 1 000 ml.

2. PROCEDIMENTO

2.1- Simulação do Digestor

a) As águas residuárias do processo da caleação e depilação, de acordo com o quadro de caracterização, são águas fortemente alcalinas. O pH dessas águas, ficou constatado, é igual a 12. Nestas condições seria praticamente impossível pensar-se num tratamento biológico com tais águas, decorrendo daí a necessidade de efetuar-se uma neutralização das mesmas, provavelmente para um pH na faixa de 6,0 a 8,0.

b) Sugestão I-Preparar uma solução tampão (pH=6,0) à base de bicarbonato de sódio (1 g/l). Esta solução deve conter 1g por litro de glicose e 1 g/l de peptona. Dessa forma, adquire-se ambiente apropriado para o desenvolvimento de microorganismos indispensáveis para o início do processo de fermentação anaeróbia.

c) Sugestão II-Obter lodo digerido de uma Estação de Tratamento de esgotos, bem operada de modo que se garanta a presença dos microorganismos mencionados na "Sugestão I".

A digestão anaeróbia de um determinado esgoto caracteriza-se por duas fases distintas. A primeira fase constitui-se de fermentação ácida da matéria orgânica com a produção de ácidos orgânicos de baixo peso molecular entre os quais distinguem-se os ácidos acético, butírico, propiônico, etc. Dessa maneira, no início do processo há uma queda gradual do valor do pH, que deve ser controlada para evitar o desaparecimento das bactérias de metano; muito importantes na segunda fase do processo de digestão: A digestão metânica.

Nas seis provetas de 1 000 ml dever-se-á manter um volume constante de 500 ml de esgoto da caleação neutralizado e semeado com microorganismos. Esperar que se dê a fermentação ácida e então começar a adição de esgoto da caleação e depilagem bruto, em quantidades variadas. Para cada quantidade a ser adicionada dever-se-á antes ter retirado quantidade igual do esgoto remanescente na proveta.

Na tabela seguinte apresenta-se a disposição das quantidades de esgoto a ser substituído em cada proveta, constituindo dessa maneira uma variação nos períodos de detenção do esgoto no reator.

2.2- Distribuição de esgoto da Caleação e Depilagem nas 06 provetas.

Nº	Vol.Esgoto no digestor	Volume Substituido por dia
I	500 ml	100 ml
II	500 ml	50 ml
III	500 ml	35 ml
IV	500 ml	25 ml
V	500 ml	15 ml
VI	500 ml	10 ml

OBS: A temperatura será a do ambiente.

O controle da variação da carga orgânica será feito através da D.Q.O.

DATA	08/01/77		09/01/77		10/01/77		11/01/77		12/01/77		13/01/77		14/01/77	
	DQO	PH	DQO	PH	DQO	PH	DQO	PH	DQO	PH	DQO	PH	DQO	PH
1	12800	10,00			12200	10,10		10,22		10,30	13200	10,30		10,31
2	15000	11,80			15600	12,00								

DATA	15/01/77		16/01/77		17/01/77		18/01/77		19/01/77		20/01/77		21/01/77	
	DQO	PH	DQO	PH	DQO	PH	DQO	PH	DQO	PH	DQO	PH	DQO	PH
1	13400	10,32		10,50	13800	10,60		11,10	13400	11,35		11,60	14000	12,02

DIFICULDADES ENCONTRADAS NO DECORRER DOS TRABALHOS

De acordo com o plano de pesquisa estabelecido, a equipe trabalharia durante os meses de agosto, setembro e outubro, na caracterização das diversas águas residuárias provenientes das operações de manufaturamento do couro. Essa caracterização seria, então, constituída de várias séries de análises, ou melhor: análises repetidas, com a finalidade de se ter uma melhor distribuição estatística dos resultados.

Os trabalhos decorreram normalmente até o dia 22 de setembro, quando os exaustores, do laboratório de química sanitária do C.C.T., utilizados para a expulsão de gases e vapores tóxicos, apresentaram defeito, forçando assim a uma parada dos referidos trabalhos. A situação voltou a normalizar-se no dia 8 de outubro mas a 16 do mesmo o problema voltou a repetir-se.

Durante estes períodos de paralização, a equipe ocupou-se em estudos teóricos e na discussão de estudos e planos para as etapas futuras da pesquisa, e, a 10 de novembro foram reiniciados os trabalhos de laboratório.

Desde o início de dezembro até meados de janeiro, foram desenvolvidos modelos em escala de laboratório na tentativa da aplicação de fermentação anaeróbica para as águas residuárias da Caleação e depilagem.

Os trabalhos de laboratório foram outra vez interrompidos em fins janeiro e durante todo o mês de fevereiro devido ao fato de o laboratório do C.C.T., além de ter sido designado para outras funções (será adaptado para pesquisas de análises minerais), não mais apresentar condições de trabalho satisfatórias.

Com tal quadro se apresentando, restaria transferir os trabalhos para o laboratório de análise de Esgotos da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários, o qual ainda não apresentava condições por estar em fase de implantação.

Surgiram dificuldades de equipamentos, necessários para a efetivação dos exames, principalmente no que concerne ao teste de determinação de sulfetos, parâmetro este, muito importante para a concretização da caracterização dos esgotos. Tal equipamento, encomendado ao Canadá através do programa de cooperação da CIDA, foi recebido em janeiro de 1977, coincidindo portanto com o período de implantação do novo laboratório.

PRÓXIMAS ETAPAS DA PESQUISA

Durante este mês de maio pretende-se levar a cabo, tentativas de tratamento dos despejos da fase da Ribeira.

O primeiro passo a ser dado é a homogeneização dos despejos da Ribeira com subsequente sedimentação simples e tratamento químico constituído por:

- a) Remoção de sulfetos por oxidação química, utilizando peróxidos;
- b) Abaixamento do pH;
- c) Coagulação e Floculação por sais de ferro e sulfato de alumínio, prevendo-se também a utilização de polieletrólitos.

Em seguida será feita uma apreciação da qualidade dos lodos resultantes. Esta apreciação será feita pela determinação de parâmetros, tais como índice de filtrabilidade, que possibilitam a escolha do tratamento adequado para os lodos.

Apêndice I

Constam deste apêndice, estudos bibliográficos sobre as diversas operações de manufaturamento do couro.

ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

I - INTRODUÇÃO

O presente estudo descreve, além de um resumo sobre a composição e constituição das peles em geral, uma análise das diversas etapas do manufaturamento do couro, constando de uma descrição de conceitos necessários ao estudo dessas etapas, da sequência de operações, bem como uma apreciação suscinta daquilo que consta destas etapas sob os diversos aspectos.

II - CONSTITUIÇÃO DAS PELES

A pele animal é constituída de água, de albuminas, de substâncias minerais e de gorduras, todas elas de importância no manufaturamento do couro. No entanto, as albuminas, substâncias anfóteras, solúveis na água, nas soluções fortemente alcalinas e coaguláveis no calor, são as realmente importantes, pois são elas as que ficam transformadas pelo curtimento.

III - COMPOSIÇÃO HISTOLÓGICA DAS PELES

A pele animal tem três camadas principais que facilmente podem ser observadas no corte transversal da mesma.

- 1 - A epiderme - É a parte externa, com cerca de 1% da pele;
- 2 - O cório - É a própria substância dérmica com 85% da espessura total da pele. É também denominada de Derma;
- 3 - O subcutâneo - É o lado do carnal com os restantes 14% do total.

IV - TRANSFORMAÇÃO DA PELE EM COURO

Curtir uma pele significa transforma-la em algo, imputrescível, resistente, apropriado para os mais diversos usos, denominado couro. Para que esta transformação se processe, é necessário submeter-se a pele a fases distintas, constituídas de diversas operações.

As distintas fases mencionadas acima, são as seguintes: Ribeiro, Curtimento e Acabamento.

A fase da Ribeiro constitui-se numa espécie de preparação da pele para o curtimento e dela fazem parte as seguintes etapas:

1. REMOLHO

Também chamado de reverdecimento, o remolho é a preparação das peles para as etapas subsequentes. É uma etapa em procura -se dotar a pele de suas condições iniciais eliminando ao mesmo tempo as impurezas existentes.

Os objetivos do Remolho são:

- a) Limpar a pele de sujeiras, sangue e carnes;
- b) Eliminar os produtos usados na conservação da pele;
- c) Dissolver os albuminóides solúveis na água;
- d) Reverdecer a pele, isto é, levá-la ao estado anterior à conservação, inchando as fibras da pele.

Além de um processo físico, é também o remolho um processo químico, pois aqui, desenvolve-se uma série de ações químicas da água sobre as albuminas.

Para o processo do remolho, são empregados tanques com água para permanência durante tempo suficiente para que a pele adquira características originais. A temperatura dessa água deve permanecer entre 16°C e 18°C. A água deve ser bastante pura.

Em algumas oportunidades lançam-se álcalis na água do remolho, pois este procedimento, segundo a experiência, apressa o processo e evita a putrefação. Um destes reforços mais conhecido é o sulfureto de sódio.

2. CALEAÇÃO E DEPILAGEM

Esta etapa segue a do Remolho, sendo realizada na seção do curtume denominada "Caleiro".

O caleiro tem fundamental importância na formação da tripa que é a denominação usual da pele antes do curtimento, e para a microestrutura da mesma, implicando portanto, diretamente nas características e propriedades do couro.

No caleiro encontra-se uma solução convenientemente dosada de água, cal e alcalinos tais como sulfureto de sódio, hidróxido de cal, arsênico, etc, disposta em tambores ou tanques. Nestes recipientes, pela combinação de substâncias orgânicas originárias das peles com a cal forma-se amoníaco que abranda o efeito da caleação. No entanto, esta quantidade de amoníaco presente, tem de ser controlada até um nível máximo para não prejudicar a caleação.

Objetivos da Caleação:

- a) Soltar o pelo e desprender a epiderme;

- b) Saponificar as graxas naturais;
- c) Entumecer as fibras para facilitar o efeito das curtientes.

A caleação com cal pura é a mais difundida, pois além de mais econômica e de proporcionar o desprendimento entre a epiderme e a derma, provoca o afrouxamento dos pelos.

Sobre a depilação, entende-se que é uma operação necessária para que se obtenha um couro de aspecto atraente após o acabamento. As substâncias depilantes atacam o revestimento epitelial de folículos pilosos, decompõem a capa do tecido conjuntivo e, assim, quebram a ligação da raiz do pelo do cório.

A substância depilante mais empregada é o sulfureto de sódio por ser o mais econômico.

A depilação pode ser feita em separado da caleação propriamente dita.

3. DESCALCINAÇÃO

A tripa contém, ao sair da caleação, elevado teor de cal e também de sulfureto de sódio que não pode ser eliminado no total com emprego somente de lavagem com água.

Para a descalcinação, podem ser usados diversos compostos de caráter ácido como por exemplo, o ácido muriático que é bastante econômico, mas tem a desvantagem de poder provocar inchamento na tripa. Outros descalcinações bem recomendados são o ácido láctico e o bisulfito de sódio.

4. PURGAGEM

A purga é a preparação da pele inchada para o curtimento. É o mais delicado e de difícil controle do manufaturamento do couro. É uma operação indispensável para os couros que requerem maciez e flexibilidade.

Os agentes da purga são as enzimas. As matérias fermentadas atuam sobre a tripa e as nocivas são eliminadas pela fermentação. Pela ligeira decomposição da matéria dérmica que aqui se realiza o couro torna-se mais solto e plástico com a flor apresentando-se mais lisa e sedosa que antes.

Até agora não existe nenhum método de controle exato e científico para determinar o ponto em que a purga deve ser interrompida. Sabe-se, porém, que são de extrema importância: o pH, a tem-

peratura, os ativadores, a ação do calceiro e a duração da purga.

5. PIQUELAGEM

A piquelagem é um tratamento da tripa com ácido (sulfúrico, fórmico, etc), cloreto de sódio e diversos outros sais para mascaramento ou para bloquear os agrupamentos NH_2 contra a ação perniciososa do picle. Seus objetivos são:

- a) Eliminar o restante da cal;
- b) desidratar a tripa;
- c) eliminar o perigo de carreamento da flor;
- d) provocar, inicialmente, o curtimento lento.

Observa-se que antes do curtimento vegetal (com taninos) não se emprega a piquelagem.

Esta operação também pode ser empregada como um meio de preservação das peles durante armazenagem antes do curtimento.

A fase que segue à Ribeira é o curtimento propriamente dito, o qual se constitui das seguintes etapas:

1. CURTIMENTO

O curtimento consiste na recepção pela pele de tanantes a fim de que suas fibras tornem-se imputrescíveis, originando, pois, o que se chama de couro.

Há uma gama imensa de processos para a efetivação do curtimento e aplicam-se de acordo com a finalidade do couro. São também numerosos os materiais curtientes existentes, mas os dois mais difundidos são: o tanino (vegetal ou sintético) e o cromo.

Costuma-se classificar os métodos de curtimento como:

- a) vegetal;
- b) mineral.

No curtimento vegetal as tripas são imersas em solução de tanino, com concentrações crescentes em uma série de vários tanques numa base de três semanas em soluções mais fracas e mais três semanas em soluções mais fortes. Após esta permanência as peles já curtidas são lavadas para a retirada do excesso de tanino.

O curtimento ao cromo é largamente utilizado em todo o mundo. É um processo onde o material curtiente mais usado são os sais de óxido de cromo que são absorvidos pela pele em 3% a 7% do peso desta.

- 21 -

O processo consiste, quimicamente, do seguinte: A reação de um ácido graxo com um óxido metálico forma sais de ácidos graxos de metais pesados os quais ligam-se às substâncias gelatinosas da pele.

O curtimento ao cromo tornou-se o mais utilizado devido às vantagens de produzir um couro de maior resistência ao calor e desgaste e ocupar menor espaço de fabricação além de maior rapidez no tempo de curtimento.

Este tipo de curtimento classifica-se em :

- a) Curtimento ao cromo pelo processo de dois banhos
- b) Curtimento ao cromo pelo processo de um banho.

A diferença fundamental entre os dois processos reside no estado inicial do cromo que no processo de dois banhos, é reduzido de cromo hexavalente para cromo trivalente enquanto que no de um banho já se usam óxidos de cromo trivalente.

2. RECURTIMENTO

O curtimento ao tanino produz um couro mais encorpado e mais fácil de ser compactado e trabalhado. Por isso, algumas vezes se recorre ao recurtimento, no qual o couro curtido ao cromo recebe um novo curtimento, mas ao tanino. Esse procedimento também é chamado de curtimento combinado.

3. NEUTRALIZAÇÃO

Antes de proceder-se ao acabamento úmido o couro deve ser isentado de todos os sais solúveis de cromo e de álcalis não fixados bem como dos ácidos livres. A esta operação dá-se o nome de neutralização. Ela é indispensável, pois a presença das substâncias acima mencionadas prejudicariam o sucesso do tingimento e dá en-graxamento.

As substâncias utilizadas nesta etapa são: ou bórax, ou bicarbonato de sódio, ou bicarbonato de amônio dependendo da espessura do couro.

Antes da neutralização o couro é lavado com água a 30°C durante tempo suficiente e também após a neutralização a fim de eliminar o agente neutralizador e os sais alcalinos formados no decorrer da operação.

Depois que as peles são curtidas dá-se início à fase de acabamento do couro, compreendendo, pois, operações por via úmida e seca destinadas a criarem no couro o aspecto e as propriedades finais inerentes às finalidades do mesmo.

Dentre as operações por via úmida destacam-se:

- a) alvejamento;
- b) engraxamento;
- c) tingimento.

Alvejamento é a operação pela qual se obtém com o emprego de alcalinos ou ácidos, couros de aspecto claro ou mesmo brancos.

O engraxamento consiste de dotar o couro de maciez, resistência e flexibilidade através da impregnação de óleos e graxas. Essas substâncias evitam primordialmente o fendilhamento da superfície dos couros, fazendo com que o mesmo adquira maior dificuldade em rasgar-se. Os óleos mais usados são: os sulfonados, os de baleia e de rícino.

O engraxamento pode ser efetuado no próprio banho do tingimento.

O tingimento é feito pela imersão em corantes naturais ou artificiais, antes ou após o engraxamento.

Denominam-se corantes às substâncias que são capazes de fixarem-se nas fibras animais ou vegetais dando-lhes uma coloração mais ou menos estável.

O acabamento por via seca compreende:

- a) Prensagem;
- b) Secagem;
- c) Cilindragem;
- d) Envernizamento, etc.

Apêndice II

Este apêndice reúne a descrição dos métodos padrões utilizados no exame das várias águas residuárias do Curtu me São José.

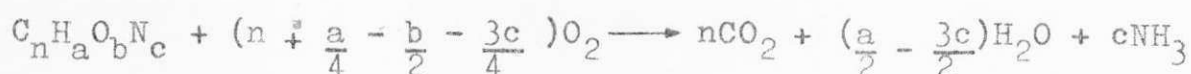
DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

(D. Q. O.)

1. INTRODUÇÃO

O teste da D.Q.O. baseia-se no fato de que todos os compostos orgânicos podem geralmente ser oxidados pela ação de agentes oxidantes fortes sob condições ácidas.

Este teste permite a caracterização de uma amostra em termos da quantidade total de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica para dióxido de carbono e água, de acordo com a equação



A D.Q.O. é bastante usada como uma das principais medidas da intensidade da capacidade de poluição dos esgotos domésticos e industriais.

Em conjunto com a D.B.O. (Demanda Bioquímica de Oxigênio), a D.Q.O. é auxiliar na indicação de condições tóxicas e da presença de substâncias orgânicas resistentes biologicamente. Sobre a primeira, ela apresenta as seguintes vantagens:

a) Resultados mais exatos que os oferecidos pela D.B.O, pois tratando-se de um teste bioquímico, esta somente oferece como resultado a demanda de oxigênio requerida para a oxidação da matéria orgânica biologicamente oxidável.

b) Apresenta resultados dentro de um tempo relativamente pequeno, cerca de tres horas, enquanto que a D.B.O. requer um mínimo de cinco dias.

c) A oxidação de impurezas é mais completa.

Pode-se acrescentar, ainda, algumas considerações sobre os agentes oxidantes usados. O permanganato de potássio foi largamente utilizado, porém sem apresentar resultados convincentes. Sulfato cérico, iodeto de potássio e dicromato de potássio são outros agentes oxidantes que têm sido estudados. O dicromato de potássio tem sido o mais usado, na prática, devido ao fato de ele ser capaz de oxidar uma larga variedade de substâncias orgânicas, quase completamente.

2. MÉTODO UTILIZADO

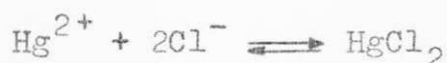
O método empregado durante o trabalho é o do dicromato de potássio.

3. PROCEDIMENTO

a) Coloca-se 0,4 g de HgSO_4 (sulfato mercúrico) nos balões de vidro de 250 ml, onde serão feitas as refluxações. O sulfato de mercúrio é adicionado com a finalidade de eliminar a influência de certos íons inorgânicos que podem ser oxidados sob as condições do teste e, assim podendo causar resultados errôneos. Por exemplo, cloretos são normalmente encontrados em grandes concentrações em muitas águas residuárias e são exemplos dos íons citados. A reação de interferência de cloretos é a seguinte:



A reação de cloretos com o sulfato mercúrico, assim acontece:



b) Dos balões mencionados anteriormente, um é utilizado para a prova em branco e os restantes para a amostra. No balão da prova em branco, coloca-se 20 ml de água destilada e nos outros, dependendo da concentração da amostra, 20 ml de amostra diluída ou mesmo 20 ml de amostra pura.

c) Adiciona-se, então, 10 ml da solução de dicromato de potássio 0,25N e cuidadosamente 30 ml de ácido sulfúrico contendo sulfato de prata diluído numa proporção de 10g/l o qual tem a função de catalizador na reação entre o dicromato e os compostos orgânicos.

d) Colocam-se algumas pérolas de vidro para evitar o fenômeno denominado "bumping", que é a explosão do conteúdo do balão pelo efeito do superaquecimento e ausência de ebulição durante o próximo passo.

e) Levam-se os balões a uma chapa térmica para a fervura durante duas horas. Durante este tempo os balões estão conectados a cada um a uma coluna de refrigeração cuja finalidade é condensar e devolver ao balão todo o líquido evaporado do mesmo.

f) Após a fervura retiram-se os balões da chapa já suficientemente resfriados.

g) Adiciona-se a cada balão duas a três gotas de solução de

ferroina, que é o indicador.

h) Titula-se o excesso de dicromato com solução de sulfato ferroso amoniacal, cuja normalidade é determinada por titulação com 10 ml da solução de dicromato de potássio 0,25N, em vista da instabilidade com o tempo da solução ferrosa.

O ponto final da reação de redução do cromo é assinalado pela restauração da cor avermelhada do indicador ferroina.

4. EQUAÇÃO PARA O CÁLCULO DA D. Q. O.

A expressão para o cálculo da D.Q.O. é a seguinte:

$$D.Q.O. (mg O_2/l) = \frac{(a - b)c \cdot 8000}{ml \text{ de amostra}}, \text{ onde}$$

a - ml da solução ferrosa para a prova em branco

b - ml da solução ferrosa para a amostra

c - normalidade da solução ferrosa

OBS. Um equivalente grama de O_2 é igual a 8 000 mg sendo, pois, a razão do aparecimento do fator 8 000 na expressão acima.

DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (D. B. O.)

1. INTRODUÇÃO

A Demanda Bioquímica de Oxigênio é definida como sendo a quantidade de oxigênio requerida pelo "seed" (microorganismos) para estabilizar a matéria orgânica biologicamente oxidável, durante um determinado período.

Esse teste tem sido bastante usado para determinar o grau de poluição de despejos domésticos e industriais, em termos do oxigênio que eles requeririam se fossem lançados nos cursos de água naturais nas quais existem condições aeróbicas. Este parâmetro expressa a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação bioquímica (parcial ou total) da matéria orgânica contida num litro de água residuária.

A equação geral que representa a relação quantitativa entre a quantidade de oxigênio necessária para converter um composto orgânico em gás carbônico, água e amônia, e essa matéria orgânica é a mesma apresentada no estudo da D.Q.O.

Os fatores que mais influenciam neste processo são:

- a) Natureza das substâncias a serem degradadas;
- b) A presença de nutrientes para microorganismos;
- c) A influência dos bactericidas;
- d) O tempo de incubação;
- e) O pH.

Estes últimos são fatores de vital importância no que tange ao metabolismo das bactérias que, na falta de um desenvolvimento normal, não possibilitará os resultados esperados.

2. MÉTODO UTILIZADO

As experiências neste trabalho seguem a clássica determinação da $D.B.O_5^{20}$, ou seja, com cinco dias de incubação da amostra diluída e submetida a uma temperatura constante de 20°C.

3. PROCEDIMENTO

a) Agitar fortemente o esgoto bruto e retirar a quantidade necessária para a diluição desejada.

b) Adicionar água de diluição preparada segundo o "Standard Methods", pags. 416 a 417

c) Uniformizar a mistura esgoto/água de diluição e preparar um "frasco de D.B.O." de 300 ml com a mistura e outro com uma prova em branco.

d) Colocar na incubadora a 20°C;

e) Após cinco dias efetuam-se as medições da concentração de oxigênio presente em ambos os frascos. Esta medição de oxigênio pode ser feita através de medidores eletrônicos ou mais comumente pelo "Método de Winkler", descrito no próximo item.

f) A diferença entre a concentração de oxigênio dissolvido na prova em branco e na diluição, dá o consumo registrado. Esse consumo multiplicado pelo inverso da diluição fornece o valor da D.B.O.₅²⁰.

4. MÉTODO DE WINKLER PARA MEDIÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Procedimento:

- a) Remover a tampa do frasco
- b) Adicionar Sulfato de Manganês (solução)
- c) Adicionar solução de alcali-iodeto-azida

Se não existir oxigênio dissolvido na amostra, forma-se um precipitado branco de hidróxido de manganês, mas se existir oxigênio o precipitado é marron e é formado de acordo com a seguinte equação:



Esta oxidação do Mn²⁺ é comumente denominada de "fixação do oxigênio" e ocorre lentamente. É necessário portanto, agitar vigorosamente o vidro, invertendo-o sucessivamente durante 1 minuto a proximadamente. Então deixar que o precipitado formado descanse durante 20 minutos.

d) Adicionar a cada frasco, ácido sulfúrico concentrado para que o precipitado formado dissolva-se e sob estas novas e baixas condições de pH, o dióxido de manganês oxide o I⁻ para I₂ livre.

A equação representativa desta oxidação está mostrada abaixo.



OBS: Neste ponto, quando se adicionar o ácido, a azida de sódio (NaN_3) eliminará os nitritos de acordo com a equação:



Se não existir, NaN_3 , então os nitritos reagirão assim:



$\text{N}_2\text{O}_2 + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$, como vê-se, isso de sencadeará uma série de reações cíclicas.

e) Dissolvido o precipitado, ter-se-á em cada frasco uma solução amarelada da qual recolher-se-á 203 ml num herlenmeyer.

f) Levar o herlenmeyer a uma bureta contendo a solução de tiosulfato de sódio 0,025N, e adicionar uma pequena porção desta última até que a solução contendo I_2 , torne-se amarelo-pálido.

g) Então colocar 1 a 2 ml da solução do indicador de amido. Em presença de iodo livre o indicador de amido torna-se azul.

h) Efetuar a titulação com tiosulfato de sódio agitando a até que a coloração azul desapareça completamente. Ou seja:



A quantidade em ml da solução de tiosulfato de sódio gasta corresponde à concentração de oxigênio em mg/l.

ALCALINIDADE

1. INTRODUÇÃO

A alcalinidade de uma amostra é devida à presença de substâncias capazes de reagir com ácidos, neutralizando-os, isto é, é a capacidade da amostra em receber prótons. Dentre essas substâncias destacam-se os carbonatos, bicarbonatos (principalmente) e hidróxidos.

Os compostos comumente encontrados são:

- a) Bicarbonatos de cálcio e magnésio;
- b) Bicarbonatos de sódio e potássio;
- c) Hidróxidos de cálcio ou magnésio;
- d) Carbonatos de cálcio ou magnésio.

O parâmetro que determina a presença de certo tipo de composto é o pH. Por exemplo:

- a) Para pH de 4,4 a 8,3 há apenas bicarbonatos;
- b) Para pH de 8,3 a 9,4 há carbonatos e bicarbonatos;
- c) Para pH acima de 9,4 há hidróxidos e carbonatos.

2. PROCEDIMENTO

Titular a amostra com uma solução de ácido sulfúrico da qual inicialmente, não se conhece a normalidade. Para a determinação da normalidade da solução de ácido sulfúrico, faz-se a titulação de uma solução 0,02N de carbonato de sódio de volume conhecido, com a solução de ácido sulfúrico, até que o carbonato seja transformado em bicarbonato de acordo com a equação:



Continuar a titular até que o bicarbonato formado seja transformado em CO_2 segundo a equação:



Resumindo: Fazer a titulação da solução de carbonato de sódio com a solução de ácido sulfúrico observando as sucessivas variações do pH cada vez que se adicionam quantidades de H_2SO_4 .

O cálculo é procedido da seguinte maneira:

Alcalinidade = $A \times 1000 / B$, onde A=ml da solução ácida e B=ml da amostra

pH

O valor do pH de uma solução é calculado pela seguinte expressão:

$$\text{pH} = - \log [\text{H}^+]$$

1. SELEÇÃO DO MÉTODO PARA A MEDIÇÃO DO pH

O pH pode ser medido ou colorimetricamente ou eletrometricamente. O método colorimétrico requer um menor investimento em equipamentos mas várias interferências de cor, turbidez, alta salinidade, matéria coloidal, cloro livre e vários agentes oxidantes e redutores. Os indicadores estão sujeitos a deteriorização, como estão as cores padrões com as quais eles são comparados. Por estas razões o método colorimétrico é apropriado apenas para estimativas. Assim sendo, o método eletrométrico é considerado padrão e consiste na medição do pH através de eletrodos.

O eletrodo ideal seria um eletrodo de gás hidrogênio, mas normalmente prefere-se uma combinação de eletrodo de vidro e eletrodo de calomelo.

O sistema eletrodo de vidro é baseado no fato de que uma mudança de uma unidade de pH produz uma troca elétrica de 59,1mV a 25°C.

2. PROCEDIMENTO

Para se efetuar a medição do pH de uma solução através deste procedimento, imerge-se o eletrodo no recipiente contendo a referida solução. Observe-se, no entanto, a necessidade de calibrar o aparelho antes de proceder a medição.

ACIDEZ

1. INTRODUÇÃO

A acidez de uma amostra é a capacidade dessa amostra de doar prótons. Isso inclui as porções não ionizadas de ácidos fracos tais como ácido fosfórico, ácido carbônico, ácidos graxos e compostos proteicos, bem como, sais hidrolizantes como os ferrosos e/ou sulfato de alumínio. Ácidos minerais contribuem para a acidez se a amostra tem um valor de pH baixo.

A presença de um baixo valor de pH com uma alta acidez em esgotos domésticos frescos geralmente indica descarga de despejo industrial ácido no coletor.

A acidez pode ser determinada pelo método colorimétrico ou pelo potenciométrico. Quando a amostra contém alto teor de coloração ou de turbidez, o método potenciométrico é recomendado, visto que o método colorimétrico é diretamente afetado pelos fatores mencionados.

2. MÉTODO COLORIMÉTRICO-PROCEDIMENTO

O método colorimétrico consiste na titulação da amostra com um indicador apropriado. A fenolftaleína é usada para "acidez total (pH \approx 8,3)" e metiorange para "acidez livre (pH \approx 4,5)".

Adicionar 4 gotas de solução de fenolftaleína e titular com solução de hidróxido de sódio 0,02 N até aparecer uma cor rósea permanente ou adicionar duas gotas de metilorange e titular com solução de hidróxido de sódio 0,02 N até que haja uma mudança de roseo para amarelo. O resultado é expresso como mg/l de CaCO_3 ou como m.eq./l de ácido.

Calcula-se da seguinte maneira:

$$\text{mg/l CaCO}_3 = A \times 1000 / B, \text{ ou}$$

$$\text{meq/l ácido} = A \times 20 / B, \text{ onde:}$$

A- ml de NaOH

B- ml de amostra

3. MÉTODO POTENCIOMÉTRICO

O método potenciométrico consiste no emprego de medidores eletrônicos de pH com eletrodo de vidro como potenciômetro de acordo com as instruções dos fabricantes.

SÓLIDOS

1. SÓLIDOS TOTAIS

A determinação dos sólidos totais presentes numa amostra é feita em diversas etapas sucessivas.

Inicialmente deve ser efetuada a preparação das cápsulas de porcelana utilizadas. Esta preparação consiste na ignição e tara das referidas cápsulas. Em seguida essas cápsulas são levadas a um banho - maria onde deverá ser evaporada toda a água contida em 100 ml de amostra.

Efetuada a evaporação completa levar as cápsulas a uma estufa a 103° C durante aproximadamente 1 hora para secagem com a finalidade de dar aos recipientes peso constante.

A determinação dos sólidos totais é feita por subtração de pesos entre os recipientes evaporados e secos e suas respectivas taras.

A precisão das determinações de sólidos em esgotos e despejos industriais não é mensurável porque não há um padrão universal para comparação. Além disso existem no decorrer do procedimento perdas de compostos voláteis, na evaporação e de dióxido de carbono e minerais voláteis durante a ignição. Para as amostras com teores altos de óleos e gorduras os resultados deste exame é de valor questionável devido a secagem ser dificultada pela presença de tais compostos. Há também a questão importante dos erros de amostragem.

Devido a esta série de fatores a determinação de sólidos pode ser de valor limitado para a estimativa do efeito de um efluente num corpo receptor mas pode ser usado para controle de operação de uma planta.

2. SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS E FIXOS

Os sólidos totais voláteis e fixos são determinados pela ignição do resíduo, obtido com a evaporação e secagem, a 600° C até peso constante. O tempo necessário para a expulsão dos sólidos voláteis a esta temperatura é de 10 a 15 minutos. Efetuada a pesagem das cápsulas e através de simples cálculos aritméticos, determina-se as concentrações dos sólidos totais voláteis e fixos.

3. SÓLIDOS DISSOLVIDOS

A determinação dos sólidos dissolvidos pode ser obtida por diferença entre os sólidos totais e os sólidos suspensos ou pela evaporação de uma amostra filtrada, da mesma forma, como na determinação dos sólidos totais.

4. SÓLIDOS EM SUSPENSÃO

Os sólidos em suspensão são determinados por diferença entre sólidos totais e sólidos dissolvidos ou por pesagem direta de um filtro seco a 103°C durante 1 hora, através do qual passou-se uma amostra homogeneizada.

5. SÓLIDOS SEDIMENTÁVEIS

a) Determinação por volume. Encher um cone de Imhoff com a amostra homogeneizada e deixar sedimentar por 45 minutos. Efetuar movimentos rotativos no cone para que as partículas aderidas às paredes do mesmo continuem a sedimentar por mais 15 minutos. Ler o volume do material sedimentado no cone em ml/l.

b) Determinação por peso. Essa técnica define material sedimentável como sendo aquele material, no esgoto, que não permanece em suspensão durante o período de sedimentação, mas ou sedimenta ou flota. A determinação quantitativa desses sólidos é feita de maneira similar a utilizada para a determinação dos sólidos totais, sendo que cuidados especiais devem ser tomados na ocasião da retirada da amostra.

CROMO TOTAL

1. DISCUSSÃO GERAL

1.1. Princípio

O cromo hexavalente reage com difenilcarbazida em meio ácido para produzir uma coloração vermelho-violeta de uma composição desconhecida própria para determinação de baixas concentrações de cromo. A reação é muito sensível sendo que o índice de absorbância por átomo-grama de cromo, pelo produto colorido, chega a cerca de 40 000 num comprimento de onda de 540 nanômetros. O produto colorido não é muito estável; um esmaecimento apreciável é notado após 1 hora.

Depois que a amostra é digerida com HNO_3 - H_2SO_4 ou HNO_3 - HClO_4 para decompor a matéria orgânica, a acidez é ajustada para 0,5N (pH = 0,3), e o cromo é oxidado para o estado hexavalente com permanganato de potássio. O excesso de permanganato é reduzido com azida sódica. A adição de um excesso de difenilcarbazida dá um produto vermelho-violeta; sua absorbância a 540 nanômetros é medida fotometricamente.

1.2. Interferências

A reação com difenilcarbazida é quase específica para o cromo. Molibdênio hexavalente e sais de mercúrio reagem para formar cor com o reagente, mas a intensidade é muito menor que aquela para o cromo ao pH especificado. Concentrações de molibdênio e mercúrio até 200 mg/l são toleradas. O vanádio interfere em maior extensão, mas pode estar presente numa concentração até 10 vezes a do cromo sem causar atrapalhos. O potencial de interferência do permanganato é eliminado pela prévia redução com azida. Dos elementos comuns remanescentes, somente ferro III na forma de um composto amarelo ou marrom amarelado pode interferir; na ausência de cloretos e com ácidos sulfúrico e fosfórico presentes a cor do íon férrico não é forte e nenhuma dificuldade se interpõe se a absorbância é medida fotometricamente a um comprimento de onda apropriado. Grandes quantidades de alguns metais causam baixos resultados devido ao consumo do reagente difenilcarbazida.

As quantidades interferentes de molibdênio, vanádio, ferro, cobre podem ser removidas pela extração de cupferratos desses metais em clorofórmio. Com a presença de cupferron residual e clorofórmio em solução aquosa complica-se a oxidação posterior de cromo com permanganato e assim sendo o procedimento mencionado para a extração dos cupferratos só é incluído quando necessário.

1.3. Concentração mínima detectável

A quantidade de cromo requerida para dar uma absorbância líquida de 0,01 (98% de transmitância) a 540 nm é 1 μg com um feixe de luz de 1 cm, isto é, 100 ml da amostra inicial correspondem a 10 $\mu\text{g}/\text{l}$.

1.4. Amostragem e Conservação

Cuidados especiais devem ser tomados com respeito ao recipiente onde a amostra é guardada a fim de minimizar a adsorção de cromo em suas paredes. A amostra será acidificada na hora da coleta com ácido nítrico e um excesso de 5ml por litro de amostra será adicionado.

2. PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para compensar as possíveis pequenas perdas de cromo durante a digestão ou outras operações de análise, o cromo padrão é tratado da mesma maneira que a amostra. Pipetar volumes medidos de solução padrão de cromo (5 $\mu\text{g}/\text{ml}$) variando de 2 a 20 ml (de 2 em 2 ml), para dar padrões de 10 a 100 μg de cromo em bequers de 250 ml ou herlenmeyers de 250 ml. Adicionar ácidos nítrico e sulfúrico ou nítrico e perclórico dependendo do método usado para a digestão da amostra e proceder com a digestão e subsequente tratamento dos padrões tal como se eles fossem amostras, também levando a efeito o tratamento dos padrões com cupferron se isto é requerido para as amostras.

Transferir uma porção própria de cada solução final para uma célula de absorção e medir a absorbância a 540 nm ou com o filtro de 540 a 560 nm. Como referencia usar água pura ou um reagente em branco preparado pela condução de 10 ml de água destilada através do procedimento empregado para os padrões. Se se usar água pura como referencia, a absorbância lida no padrão deve ser corrigida pela subtração da absorbância do reagente em branco preparado como descrito.

Construir a curva de calibração pela plotagem dos valores da absorbância corrigida contra os microgramas de cromo.

3. PROCEDIMENTO - Digestão com ácido nítrico e sulfúrico.

Se se começa com uma amostra não tratada, pipetar um volume de amostra contendo 10 a 100 μg de cromo num bequer de 250ml. Adicionar indicador metilorange seguido por ácido sulfúrico 1 + 1, até que a solução seja ácida; adicionar 10 ml em excesso.

Adicionar 1 ml de H_2O_2 e aquecer até ferver. Esfriar e adicionar 5 ml de ácido nítrico concentrado e alguns pedaços de vidro para a fervura. Evaporar cuidadosamente numa chapa térmica a fumaça branca de SO_3 e cobrir com um vidro de relógio quando o volume estiver bem reduzido. Se a solução não está clara, adicionar 5 ml de ácido nítrico e repetir a evaporação para o gás SO_3 . Fazer outras adições de ácido nítrico e evaporar o gás quando necessário. Esfriar o digerido para a temperatura mais próxima do ambiente e diluí-lo para 20 ml com água e aquecer até próximo a fervura para dissolver lentamente os sais solúveis. Se o líquido é turvo, filtrá-lo através de um papel de filtro fino ou filtro "sintered glass", lavando o resíduo com pequenas porções de água. Quando a separação de substâncias interferentes, com cupferron não for requerida (como no presente trabalho) coletar o filtrado num herlenmeyer de 125 ml e usando o indicador metilorange adicionar hidróxido de amônio concentrado até que a solução do recipiente seja básica. Então adicionar ácido sulfúrico 1 + 1, gota a gota, até que ela seja ácida, mais 1 ml em excesso. Adicionar 5 gotas de ácido fosfórico. Ajustar o volume da solução para cerca de 40 ml, adicionar pedaços de vidro para a fervura e aquecer até ferver. Adicionar duas gotas da solução de permanganato de potássio para dar uma cor vermelho forte. Se ocorrer um esmaecimento adicionar outras gotas de permanganato para manter o excesso de duas gotas. Ferver a solução por mais de dois minutos (Ver nota) Adicionar 1 ml da solução de azida sódica e continuar a ferver lentamente. Se a coloração vermelha não enfraquecer completamente após a fervura, adicionar outro 1 ml da solução de azida. Continuar a fervura por 1 minuto após a cor ter enfraquecido totalmente e, então, esfriar.

Nota: A formação de grande quantidade de precipitado de dióxido de manganês durante a oxidação com permanganato pode indicar uma decomposição incompleta da matéria orgânica. Por outro lado, leve endurecimento pode resultar de traços de cupferron não extraído pelo clorofórmio. Se a oxidação da matéria orgânica não foi completa, reduzir o dióxido de manganês com 1 ml da solução de nitrito de sódio. Adicionar ácido nítrico e sulfúrico, ou ácido nítrico e perclórico, e repetir o procedimento da digestão ácida já descrita.

Transferir a solução fria para um herlenmeyer de 100 ml, diluir para 100 ml e misturar. Juntar, então, 2 ml da solução de difenilcarbazida, misturar e deixar repousar 5 a 10 minutos para

ra o desenvolvimento pleno da cor. Então transferir uma porção a apropriada da solução para uma célula de absorção e medir sua absorbância a 540 nm. Como referência usar água pura ou uma prova em branco que tenha recebido o mesmo tratamento da amostra. Se se usar água pura como referência, a absorbância lida deve ser corrigida por subtração da absorbância de uma prova em branco preparada como descrito (Ver nota abaixo). Da absorbância medida ou corrigida determinar os miligramas de cromo presentes por comparação com a curva de calibração.

Nota: Se a solução é turva após a diluição a 100 ml, uma absorbância lida será tomada antes da adição do reagente difenil carbazida e uma correção será aplicada à absorbância da solução colorida final pela subtração da absorbância.

4. CALCULO

A fórmula empregada, quando o método usado é o descrito no item 3, é a seguinte:

$$\text{mg/l Cromo} = \mu\text{g de cromo /ml da amostra.}$$

Apêndice III

Este apêndice descreve sumariamente os, processos usuais para o tratamento de despejos provenientes de curtumes.

TRATAMENTO DOS DESPEJOS DE CURTUMES

Os resíduos sólidos e líquidos de curtumes causam sérios in convenientes, requerendo, portanto, tratamento em grau elevado.

Os custos do tratamento, entretanto, são elevados se se consi deram os curtumes pequenos e médios, principalmente devido ao pou co lucro que estas indústrias detém.

Surge então a necessidade de pesquisar processos de trata - mento de custo baixo e que sejam suportáveis pela indústria. Outra necessidade premente é a de pesquisar novos compostos para empre go na fabricação de couros de modo que se obtenha: Economia, boa qualidade e significativa redução na carga poluidora das indús - trias de couro.

Os processos de tratamento aplicáveis aos curtumes podem ser os seguintes:

1) Tratamento Preliminar - Consistindo em gradeamento, mistu - ra e homogeneização, retenção de sebo e lançamento com vazão regu larizada.

2) Tratamento Primário - Tratamento preliminar seguido de de cantação, disposição adequada do lodo (Secagem, Aterro ou Secagem e Aterro).

3) Tratamento Químico - Tratamento preliminar ou primário, se guido ou precedido de adição de reagentes de baixo custo, princi - palmente CO_2 , SO_2 , Sais de ferro, para ajustar o pH e eliminar cal sulfetos e material orgânico em dispersão coloidal. Pode ser acom panhado de aeração artificial para oxidar os sulfetos e os sais de ferro.

4) Tratamento Biológico - Tratamento primário seguido de es tabilização do material orgânico através da ação de microorganismos. Dentre as diversas alternativas de tratamento que utilizam a ação bacteriana podem ser utilizados os filtros intermitentes de areia e as lagoas de estabilização, no entanto, se se utiliza a mistura de despejos do curtume com esgotos domésticos, podem ser u tilizados os filtros biológicos e o processo de lodos ativados.

ANÁLISE DOS DIVERSOS MÉTODOS DE TRATAMENTO

1) TRATAMENTO PRELIMINAR

Este tipo de tratamento pode ser economicamente suportado por qualquer tipo de curtume.

O gradeamento serve para reter os materiais grosseiros como as pelancas e as carniças que se revestem de algum valor comercial. Esta operação é efetuada por meio de grades de barras e estas barras estão separadas entre si por uma distância pequena. A abertura mais utilizada neste caso é a de 10 mm.

São utilizadas também as peneiras com malhas de 2 a 3 mm dando origem a um material fino, que fica retido e pode ser misturado com cal e utilizado como fertilizante orgânico.

A prática da retenção de sebo em tanques é mais eficiente se for utilizada para as águas da casa da Ribeira antes de misturá-las com as do curtimento. Os tanques retentores não têm a finalidade de reter sólidos em suspensão e o período de detenção dos despejos no mesmo varia de 3 a 6 minutos.

A mistura de todas as águas residuárias do curtume se faz para que o pH alto das águas da ribeira seja rebaixado quando as águas acima referidas entram em contato com as do curtimento. Ainda assim o pH permanece em torno de 9,0.

Os tanques de mistura e homogeneização também tem a finalidade de uniformizar o lançamento, evitando desse modo sobrecargas de choque nos rios e corpos receptores de modo geral.

2) TRATAMENTO PRIMÁRIO

Além de grades, tanque retentor de sebo e tanque de homogeneização, o tratamento primário compreende um ou mais decantadores, com tempo de detenção de 1 a 2 horas, baseado na vazão máxima. O lodo pode ser removido do fundo do decantador, manualmente ou mecanicamente. Para a remoção manual, há a necessidade de empregar-se dois decantadores operando alternadamente.

O lodo resultante é fortemente alcalino devido ao excesso de cal e, embora tenha elevado teor de matéria orgânica, não se decompõe, podendo ser secado ao ar em leito de secagem. Esse lodo apresenta algum valor como fertilizante e é inodoro.

Quando não há espaço para a construção de leitos de secagem, o lodo pode ser desidratado através de filtros-prensa após tratamento com sais ferrosos para reduzir a gelatinosidade que reduz a permeabilidade.

3) TRATAMENTO QUÍMICO

O tratamento químico mais empregado é o de precipitação com sulfato ferroso. Este tratamento, baixa o pH e precipita os sulfetos sob a forma de sulfeto de ferro. A cal livre deposita-se sob a forma de sulfato de cálcio. As proteínas coloidais, em grande parte, precipitam devido ao abaixamento do pH.

O lodo é negro devido ao sulfeto ferroso e uma pequena parcela deste permanece em suspensão, dando ao efluente uma coloração cinza. Esta, coloração pode finalmente ser removida por aeração e o sulfeto ferroso passa a hidróxido férrico.

A precipitação com cloreto férrico é contra indicada, devido ao elevado custo, apesar da eficiência de remoção ser bastante acentuada.

A utilização de sais de alumínio, também é contra indicada por dois motivos:

a) Floculação precária

b) Grande quantidade de lodo formado e de aspecto gelatinoso, conferindo dificuldade para a secagem.

O uso de CO_2 , tem sido feito nos EUA e na Europa, numa operação denominada carbonatação do despejo e que visa principalmente a remoção da cal pelo abaixamento do pH.

Este CO_2 é aproveitado das caldeiras e a carbonatação apresenta o problema da liberação de gás sulfídrico, causando a dispersão de fortes odores e poluição atmosférica.

Para evitar-se estes inconvenientes tem-se que efetuar a carbonatação em recipientes fechados, e o gás sulfídrico formado é, em parte, absorvido por água de cal. A outra parte do gás é então queimada, formando SO_2 , utilizado na destruição de H_2S de acordo com a equação:



Substituindo o gás carbônico pode ser utilizado o bissulfato de sódio o qual é um subproduto resultante da fabricação de ácido clorídrico. O preço de bissulfato de sódio é proibitivo

4) TRATAMENTO BIOLÓGICO

O tratamento biológico raramente é utilizado na indústria de couros, devido a seu elevado custo, pois em geral só é possível -

vel quando é precedido de tratamento químico, ou quando o efluente do curtume pode ser diluído com suficiente quantidade de esgoto doméstico. Em qualquer caso é praticamente impossível realizar o tratamento biológico sem o prévio ajuste de pH.

Os processos de tratamento biológico que podem ser considerados viáveis são os filtros intermitentes de areia e as lagoas de estabilização, e precedidas de tratamento químico, para ajuste de pH e redução do teor de sulfetos.

BIBLIOGRAFIA

1. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th, American Public Health Association, 1976.
2. KONCZOL, Geza. A Tecnologia do Curtume. São Paulo, Gráfica Biblos Ltda, 1953. 230p.
3. BELAVSKY, Eugênio. O Curtume no Brasil. Porto Alegre, Oficinas Gráficas da Livraria Globo S.A., 1965, 425p.
4. SAWYER, C. N., and McCARTY, P. L. Chemistry for Sanitary Engineers. New York, Mac Graw - Hill Book Company, 2nd, 1967.
5. BRAILE, P. M. Despejos Industriais. Rio de Janeiro, Federação das Industrias do Estado da Guanabara, 1ª edição, fevereiro de 1971.
6. NEMEROW, N. L. Theories and Practices of Industrial Waste Treatment. Reading, Mass, Addison - Wesley Publishing Co., 1963.
7. O'FLAHERTY, Fred. Leather. In: - Industrial Wastewater Control (Chemical Technology). Chicago, Illinois, C. Fred Gurnham chapter, p. 395, 1965.
8. HESS, Max Lothar. Tratamento dos despejos de Curtumes. Buenos Aires, Simpósio sobre Tratamiento y Disposicion de Aguas Residuales, 15 - 18, junho, 1976.
9. HAVÓN, M., LOTILO, J. A., BORSANI, H. M. y ABDALA, J. F. Experiencia en Argentina sobre Reuso de Líquidos de Curtiembre. Buenos Aires, Simpósio sobre Tratamiento y Disposicion de Aguas Residuales, 15 - 18, junio, 1976.
10. MEER, A. J. J. van. Some Aspects of a Chemical Treatment of Wastewaters from Beamhouse. Waalwijk, TNO, march, 1972.
11. TECHNICAL PRACTICE COMMITTEE - SUBCOMITEE ON SLUDGE DIGESTION. Anaerobic Sludge Digestion. Journal Water Pollution Control Federation, p. 1925, december, 1966.
12. SPROUL, Otis J., ATKINS, Peter F., and WOODARD, Franklin E. Investigations on Physical and Chemical Treatment Methods for Cattleskin tannery Wastes. Journal Water Pollution Control Federation, p. 508, april, 1966.

13. DIETZ, Jess C., CLINEBEL, Paul W., and STRUB, A. L. Design Considerations for Anaerobic Contract Systems. Journal Water Pollution Control Federation, p. 517, april, 1966.