

CURTUMES

SÉRIE P+L



(página em branco)



GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
Geraldo Alckmin
Governador

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE
José Goldemberg
Secretário

CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Rubens Lara
Diretor Presidente

São Paulo
2005



Rubens Lara
Diretor Presidente

Alaôr Lineu Ferreira
Diretor de Gestão Corporativa

Otávio Okano
Diretor de Controle de Poluição Ambiental

Lineu José Bassoi
Diretor de Engenharia, Tecnologia e Qualidade Ambiental

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

(CETESB – Biblioteca, SP, Brasil)

P119c Pacheco, José Wagner Faria

Curtumes / José Wagner Faria Pacheco. - - São Paulo : CETESB, 2005.
76 p. (1 CD) : il. ; 30 cm. - - (Série P + L)

Disponível em : <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>.
ISBN

1. Couro - indústria 2. Poluição – controle 3. Poluição - prevenção
4. Processo industrial – couro 5. Processo industrial – peles 6. Produção
limpa 7. Resíduos industriais – minimização I. Título. II. Série.

CDD (21.ed. Esp.) 675.028 6

CDU (ed. 99 port.) 628.51 : 675

TERMO DE ISENÇÃO DE RESPONSABILIDADE

O presente documento, editado pela CETESB, tem o intuito de apresentar a empreendedores e demais interessados as principais informações ambientais sobre o setor produtivo em questão, incluindo exemplos de alternativas de reconhecido valor na busca de uma Produção mais Limpa.

O sucesso da implementação das medidas aqui propostas no entanto depende de diversos fatores, de forma que *a CETESB não se responsabiliza pelos resultados ou por quaisquer consequências decorrentes do uso das medidas aqui propostas*, devendo cada empresa avaliar seu caso individualmente com o devido cuidado, antes da implementação das alterações.

Ademais, a descrição dos processos e dos dados apresentados ao longo deste documento são exemplificativos da média do setor, tomados com base em um reduzido número de empresas. Portanto não correspondem necessariamente à realidade de todas as empresas do setor produtivo, e variações podem e devem ocorrer em função de diferenciações de produtos ou rotas de produção, nível tecnológico, idade da planta, entre outros fatores. Desta forma, *a CETESB ressalta que os exemplos citados não consistem em determinações legais de nenhuma natureza.*

Por fim, a CETESB reconhece que todas as empresas devem se empenhar na busca de uma Produção mais Limpa. Porém esta intenção, ou mesmo a adoção de medidas concretas neste sentido, *não isenta de forma alguma as empresas do cumprimento da legislação ambiental vigente*, tampouco as isenta de quaisquer outros instrumentos normativos dotados de força de lei.

APRESENTAÇÃO

É com grande satisfação que, em nome da CETESB, apresento este *Guia Técnico Ambiental*, documento informativo que pretende apoiar as empresas na melhoria ambiental por meio da adoção de medidas de Produção mais Limpa (P+L) em seus processos.

Historicamente a CETESB tem o foco de sua atuação voltado às ações de monitoramento do meio (ar, água e solo), licenciamento das fontes potencialmente poluidoras e ao controle ambiental da contaminação, fazendo cumprir a legislação ambiental mediante as chamadas medidas de “fim-de-tubo”. Nestes mais de 35 anos de atividade, a atuação da CETESB promoveu notáveis avanços na garantia de um entorno mais limpo e saudável à população, tornando a empresa uma referência ambiental no país e no exterior.

Nos últimos anos no entanto uma outra forma de atuação tem se delineado, principalmente como resposta a mudanças na própria sociedade. A percepção e o reconhecimento da importância da questão ambiental por parte das indústrias tem levado à incorporação de práticas da Produção mais Limpa como uma forma de enfim congregar vantagens econômicas com benefícios ambientais. As empresas têm percebido que a Produção mais Limpa significa, no fundo, a inclusão da variável ambiental nas ações de melhoria das operações, e atuando desta forma sobre seus processos produtivos, muitas delas já reduziram seus resíduos na fonte, obtendo ainda minimização de seus custos de produção. Esta vantagem das medidas de Produção mais Limpa destaca-se ainda mais se contrastada com o alto custo operacional do tratamento e da gestão dos resíduos gerados pelas empresas, o que mostra claramente que esta é uma ferramenta de interessante utilização prática.

De modo a evoluir em seu modo de atuar junto às potenciais fontes de poluição, a CETESB tem desenvolvido desde 1996 trabalhos de Prevenção à Poluição e Produção mais Limpa junto a diversos setores produtivos. Estes trabalhos representam uma nova forma de interagir com a indústria, não apenas acompanhando a mudança de paradigma em curso por parte de algumas empresas, como também visando despertar esta consciência nas demais.

O presente *Guia Técnico Ambiental* tem como objetivo informar as empresas deste setor produtivo, ainda que de modo sucinto, a importância e as alternativas preventivas no trato de suas questões ambientais. De modo algum as possibilidades aqui levantadas pretendem esgotar o assunto - antes de ser um “ponto final”, estas constituem um “ponto de partida” para que cada empresa inicie sua busca por um desempenho ambiental cada vez mais sustentável.

Por fim, deixo os votos de sucesso nesta empreitada a cada uma das empresas que já despertaram para esta nova realidade, esperando que este *Guia* sirva de norte para a evolução da gestão ambiental no Estado de São Paulo, evidenciando que mediante a Produção mais Limpa é possível um desenvolvimento industrial que congregue o necessário ganho econômico com a imprescindível adequação ambiental.

Rubens Lara
Diretor- Presidente da CETESB

Diretoria de Engenharia, Tecnologia e Qualidade Ambiental
Engº Lineu José Bassoi

Depto. de Desenvolvimento, Tecnologia e Riscos Ambientais
Engª. Angela de Campos Machado

Divisão de Tecnologias Limpas e Qualidade Laboratorial
Farm. Bioq. Meron Petro Zajac

Setor de Tecnologias de Produção mais Limpa
Engº Flávio de Miranda Ribeiro

Elaboração

Engº José Wagner Faria Pacheco

Colaboração

Agência Ambiental de Franca – CETESB / CEF
Agência Ambiental de São José do Rio Preto – CETESB / CBR
Alberto Skliutas – SINDICOURO - FIESP / SP
César Figueiredo de Mello Barros – AMCOA / SP
Eliza Coral – IEL / SC
Fátima Feliciano da Silva – CETESB / EINP
Isabel Cristina Claas, Marina Vergílio Moreira, Estela M. Gallon e Paulo A. de Souza –
CTC SENAI / RS
Jaqueline Krieger e Fernanda Schallenberger – ABQTIC / RS
João Luiz Nunes de Melo – NPLMG – FIEMG / MG
Lucila Ramos Ferrari – CETESB / CDI
Luiz Augusto Siqueira Bittencourt – CICB / DF
Maria da Glória Figueiredo – CETESB / PT
Maria de Los Angeles R. Garcia – CETESB / PT
Marie Yamamoto do Vale Quaresma – CETESB / CDI
Murilo Uliana – CETESB / EINP
Roberto Augusto M. Maia – consultor ambiental, ex-CTC SENAI / RS
Setor de Resíduos Sólidos Industriais – CETESB / ESRI
Tânia Mara Tavares Gasi – CETESB / E

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. PERFIL DO SETOR.....	13
3. DESCRIÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL.....	15
3.1 Conservação e Armazenamento das Peles.....	16
3.2 Ribeira.....	18
3.3 Curtimento.....	21
3.4 Acabamento.....	21
a. Acabamento Molhado (ou Pós-Curtimento).....	21
b. Pré-Acabamento.....	22
c. Acabamento Final.....	23
4. ASPECTOS E IMPACTOS AMBIENTAIS.....	24
4.1 Insumos Utilizados.....	24
a. Água.....	24
b. Energia.....	25
c. Produtos Químicos.....	26
4.2 Rejeitos Gerados.....	30
a. Efluentes Líquidos	30
b. Emissões Atmosféricas / Odores.....	34
c. Resíduos Sólidos	34
5. MEDIDAS DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA (P+L).....	37
5.1 Gerenciamento de Matérias-Primas.....	38
a. Peles	38
b. Produtos Químicos.....	38
5.2 Uso Racional de Água.....	42
5.3 Uso Racional de Energia.....	46
5.4 Minimização de Resíduos Sólidos.....	47
5.5 Redução de Emissões Atmosféricas.....	52
5.6 Medidas Específicas no Processo Produtivo.....	53
a. Conservação e Armazenamento das Peles.....	53
a.1 Recuperação do Sal Empregado na Conservação de Peles.....	53
b. Ribeira.....	53
b.1 Pré-Descarne.....	53

b.2 Depilação / Caleiro.....	54
b.2.2 Processos de Depilação / Caleiro com Recuperação de Pêlos.....	56
b.2.3 Processo de Depilação / Caleiro com Uso de Aminas.....	57
b.3 Descalcinação / Desencalagem e Purga.....	58
c. Curtimento.....	59
c.1 Reciclagem de Banhos Residuais de Curtimento.....	59
c.2 Reciclagem do Cromo.....	60
c.3 Processos de Curtimento com Alto Nível de Esgotamento.....	62
d. Quadro Geral - Outras Técnicas e Tecnologias Alternativas	63
e. Técnicas e Tecnologias Mais Recentes / Em Avaliação.....	67
5.7 Técnicas e Tecnologias Avançadas / Em Pesquisa.....	67
5.8 Produção Mais Limpa (P+L) nos Curtumes Brasileiros – Uma Experiência Prática.	73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

1. INTRODUÇÃO

Este guia foi desenvolvido para levar até você informações que o auxiliarão a integrar o conceito de *Produção Mais Limpa* (P+L) à gestão de sua empresa. Ao longo deste documento você poderá perceber que, embora seja um conceito novo, a P+L trata, principalmente, de um tema bem conhecido das indústrias: a melhoria na eficiência dos processos.

Contudo, ainda são muitas as dúvidas na hora de adotar a gestão de P+L no cotidiano das empresas. De que forma ela pode ser efetivamente aplicada nos processos e na produção? Como integrá-la ao dia-a-dia dos colaboradores? Que vantagens e benefícios traz para a empresa? Como uma empresa de pequeno porte pode trabalhar à luz de um conceito que, à primeira vista, parece tão sofisticado ou dependente de tecnologias caras?

Para responder a essas e outras questões, este guia traz algumas orientações teóricas e técnicas, com o objetivo de auxiliar você a dar o primeiro passo na integração de sua empresa a este conceito, que tem levado diversas organizações a uma produção mais eficiente, econômica e com menor impacto ambiental.

Em linhas gerais, o conceito de P+L pode ser resumido como uma série de estratégias, práticas e condutas econômicas, ambientais e técnicas, que evitam ou reduzem a emissão de poluentes no meio ambiente por meio de ações preventivas, ou seja, evitando a geração de poluentes ou criando alternativas para que estes sejam reutilizados ou reciclados.

Na prática, essas estratégias podem ser aplicadas a processos, produtos e até mesmo serviços, e incluem alguns procedimentos fundamentais que inserem a P+L nos processos de produção. Dentre eles, é possível citar a redução ou eliminação do uso de matérias-primas tóxicas, aumento da eficiência no uso de matérias-primas, água ou energia, redução na geração de resíduos e efluentes, e reuso de recursos, entre outros.

As vantagens são significativas para todos os envolvidos, do indivíduo à sociedade, do país ao planeta. Mas é a empresa que obtém os maiores benefícios para o seu próprio negócio. Para ela, a P+L reverte em redução de custos de produção; aumento de eficiência e competitividade; diminuição dos riscos de acidentes ambientais; melhoria das condições de saúde e de segurança do trabalhador; melhoria da imagem da empresa junto a consumidores, fornecedores, poder público, mercado e comunidades; ampliação de suas perspectivas de atuação no mercado interno e externo; maior acesso a linhas de financiamento; melhoria do relacionamento com os órgãos ambientais e a sociedade, entre outros.

Por tudo isso, vale a pena adotar essa prática, principalmente se a sua empresa for pequena ou média, e esteja dando os primeiros passos no mercado, pois, com a P+L, você e seus colaboradores já começam a trabalhar certo desde o início. Ao contrário do que possa parecer num primeiro momento, grande parte das medidas são muito simples. Algumas já são amplamente disseminadas, mas, neste guia, elas

aparecem organizadas segundo um contexto global, tratando da questão ambiental por meio de suas várias interfaces: a individual relativa ao colaborador; a coletiva referente à organização; e a global, que está ligada às necessidades do país e do planeta. É provável que, ao ler este documento, em diversos momentos, você pare e pense: “mas isto eu já faço!” Tanto melhor, pois isso apenas irá demonstrar que você já adotou algumas iniciativas para que a sua empresa se torne mais sustentável. Em geral, a P+L começa com a aplicação do “bom senso” aos processos, que evolui com o tempo até a incorporação de seus conceitos à gestão do próprio negócio.

É importante ressaltar que a P+L é um processo de gestão que abrange diversos níveis da empresa, da alta diretoria aos diversos colaboradores. Trata-se não só de mudanças organizacionais, técnicas e operacionais, mas também de uma mudança cultural que necessita de comunicação para ser disseminada e incorporada ao dia-a-dia de cada colaborador.

É uma tarefa desafiadora, e que, por isso mesmo, consiste em uma excelente oportunidade. Com a P+L, é possível construir uma visão de futuro para a sua empresa, aperfeiçoar as etapas de planejamento, expandir e ampliar o negócio, e o mais importante: obter simultaneamente benefícios ambientais e econômicos na gestão dos processos.

De modo a auxiliar as empresas nesta empreitada, este guia foi estruturado em quatro capítulos. Inicia-se com a descrição do perfil do setor, no qual são apresentadas suas subdivisões e respectivos dados socioeconômicos de produção, exportação e faturamento, entre outros. Em seguida, apresenta-se a descrição dos processos produtivos, com as etapas genéricas e as entradas de matérias-primas e saídas de produtos, efluentes e resíduos. No terceiro capítulo, você conhecerá os potenciais impactos ambientais gerados pela emissão de rejeitos dessa atividade produtiva, o que pode ocorrer quando não existe o cuidado com o meio ambiente.

O objetivo deste material é demonstrar a responsabilidade de cada empresa, seja ela pequena, média ou grande, com a degradação ambiental. Embora em diferentes escalas, todos contribuimos de certa forma com os impactos no meio ambiente. Entender, aceitar e mudar isso são atitudes imprescindíveis para a gestão responsável das empresas.

O último capítulo, que consiste no “coração” deste guia, mostrará alguns exemplos de procedimentos de P+L aplicáveis à produção: uso racional da água com técnicas de economia e reúso; técnicas e equipamentos para a economia de energia elétrica; utilização de matérias-primas menos tóxicas, reciclagem de materiais, tratamento de água e de efluentes industriais, entre outros.

Esperamos que este guia torne-se uma das bases para a construção de um projeto de sustentabilidade na gestão da sua empresa. Nesse sentido, convidamos você a ler este material atentamente, discuti-lo com sua equipe e colocá-lo em prática.

2. PERFIL DO SETOR

Detentor de um dos maiores rebanhos bovinos do mundo, o Brasil também ocupa lugar de destaque na produção mundial de couros: 5º produtor de couros bovinos, atrás dos EUA, Rússia, Índia e Argentina, com cerca de 33 milhões de couros, representando 10 a 11% da produção mundial (2.001) [29].

O Brasil passou a ser importante exportador de couros na década de 1990. Em 2.004, a produção total do país foi de cerca de 36,5 milhões de couros, sendo que aproximadamente 26,3 milhões de couros foram exportados, representando 72,1% da produção. Os principais destinos foram Itália, Hong Kong, China e Estados Unidos, nesta ordem [36].

A indústria brasileira de couro possui cerca de 450 curtumes, sendo que cerca de 80% são considerados de pequeno porte (entre 20 e 99 empregados – classificação da FIERGS¹ e SEBRAE-RS²) [29]. Além dos curtumes como unidades autônomas de negócio, tem-se observado uma verticalização dos frigoríficos, atuando também como curtidores.

A produção e a indústria de couros localizam-se principalmente no sul e no sudeste do país, como mostram a Tabela 1 e a Figura 1, havendo tendência atual de deslocamento para novo pólo no centro-oeste, em função de realocação de rebanhos e frigoríficos, bem como da existência de incentivos e de outras condições favoráveis nesta região.

Tabela 1 - Produção de couro no Brasil por região em 2000

REGIÃO	NÚMERO DE COUROS	PARTICIPAÇÃO (%)
Sul	12.385.750	38
Sudeste	11.027.250	33
Centro-Oeste	4.920.500	15
Nordeste	3.562.000	11
Norte	604.500	2
Total	32.500.000	100

Fonte: CNPC / IBGE / AICSUL [29]

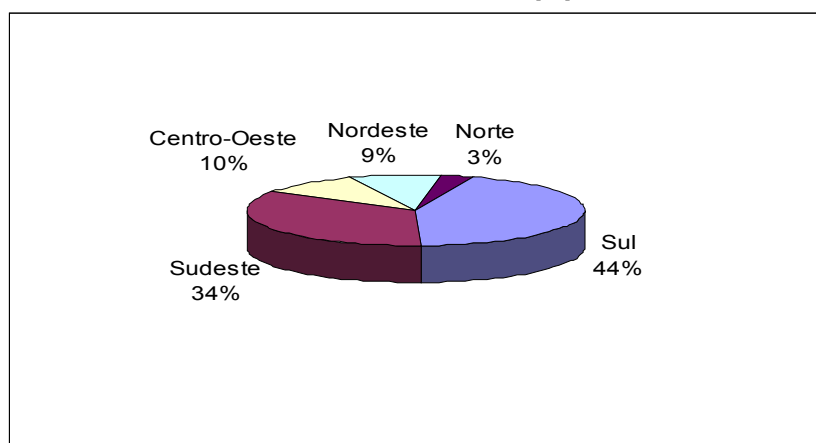


Figura 1 - Distribuição de estabelecimentos curtidores por região
Fonte: RAIS-MTE, 2.001 [29]

O Estado de São Paulo é o segundo maior produtor de couros do país, atrás apenas do Rio Grande do Sul, com cerca de 7.600.000 couros produzidos, aproximadamente 23,0% da produção nacional (em

¹Federação das Indústrias do Estado do Rio Grande do Sul

²Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas – Rio Grande do Sul

torno de 33 milhões de couros, em 2.001) [2] [29]. No entanto, tem-se observado tendência de diminuição desta indústria em São Paulo, nos últimos anos. De acordo com o Sindicouro³, este movimento deve-se principalmente a dificuldades e retrações da economia em geral, aumento da concorrência e fechamento de alguns mercados, o que levou a uma forte pressão por redução de custos no setor, somados à evasão de indústrias para outros estados, principalmente para o centro-oeste, atraídas pelos rebanhos e frigoríficos, por incentivos fiscais, mão-de-obra mais barata e exigências menores de controle ambiental.

³Sindicato das Indústrias de Couro do Estado de São Paulo – FIESP (Federação das Indústrias do Estado de São Paulo)

3. DESCRIÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL

De forma geral, *couro* é uma pele animal que passou por processos de limpeza, de estabilização (dada pelo curtimento) e de acabamento, para a confecção de calçados, peças de vestuário, revestimentos de mobília e de estofamentos de automóveis, bem como de outros artigos.

O processo de transformação de peles em couros é normalmente dividido em três etapas principais, conhecidas por *ribeira*, *curtimento* e *acabamento*. O acabamento, por sua vez, é usualmente dividido em “acabamento molhado”, “pré-acabamento” e “acabamento final”.

As Figuras 2 e 3 mostram, em duas partes, um fluxograma genérico do processamento completo para fabricação de couros, desde as peles frescas ou salgadas até os couros totalmente acabados, destacando-se os principais pontos de geração de resíduos.

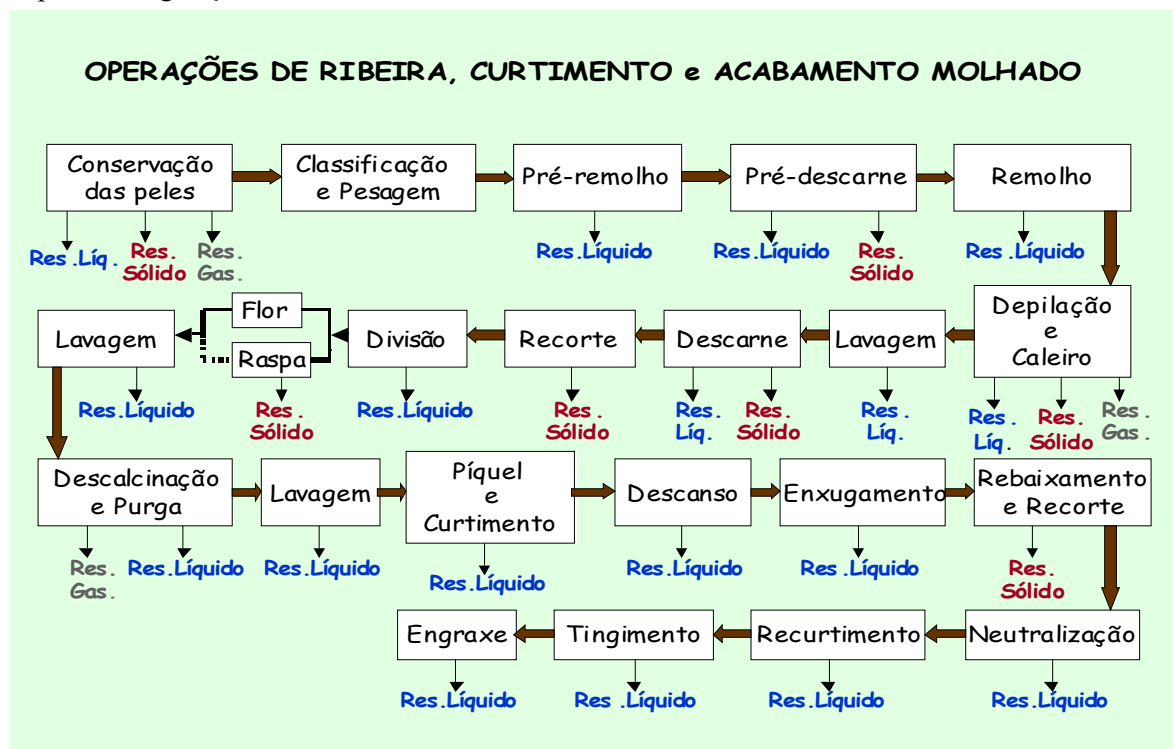


Figura 2 - Fluxograma esquemático da fabricação de couros - operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado [15]

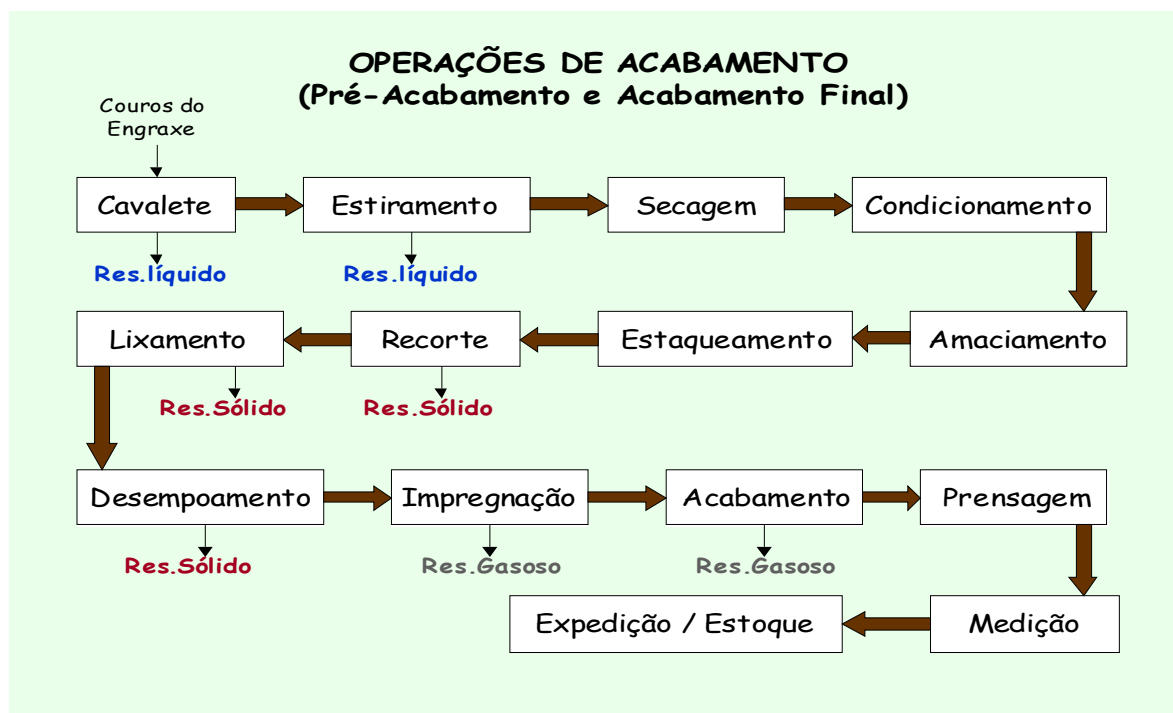


Figura 3 - Fluxograma esquemático da fabricação de couros - operações de acabamento [15]

Os curtumes são normalmente classificados em função da realização parcial ou total destas etapas de processo. Desta forma, tem-se os seguintes *tipos de curtumes*:

- *curtume integrado*: capaz de realizar todas as operações descritas nas figuras anteriores (Figuras 2 e 3), desde o couro cru (pele fresca ou salgada) até o couro totalmente acabado.
- *curtume de “wet-blue”*: processa desde o couro cru até o curtimento ao cromo ou descanso / enxugamento após o curtimento (ver Figura 2); “wet-blue”, devido ao aspecto úmido e azulado do couro após o curtimento ao cromo.
- *curtume de semi-acabado*: utiliza o couro “wet-blue” como matéria-prima e o transforma em couro semi-acabado, também chamado de “crust”. Nas Figuras 2 e 3, sua operação compreenderia as etapas desde o enxugamento ou rebaixamento até o engraxe ou cavaletes ou estiramento.
- *curtume de acabamento*: transforma o couro “crust” em couro acabado. Na Figura 3, corresponde às operações desde cavaletes ou estiramento ou secagem até o final (estoque / expedição de couros acabados). Há quem também inclua nesta categoria os curtumes que processam o “wet-blue” até o seu acabamento final.

Na seqüência, tem-se uma descrição geral das principais etapas do processo como um todo.

3.1 Conservação e Armazenamento das Peles

A qualidade dos couros depende de uma série de fatores, que se iniciam com cuidados já durante a criação dos rebanhos, como o controle de parasitas e formas adequadas de identificação, condução,

confinamento e transporte dos animais. A partir do seu abate, deve-se evitar que suas peles degradem-se por ação de microorganismos, para que seu processamento seja eficiente e se obtenha couros de boa qualidade. Isto se obtém por meio de manuseio, conservação e armazenamento adequados das peles.

Quando o tempo entre o abate e o processamento das peles para curtimento é curto - menor do que 6 a 12 horas, dependendo da temperatura - estas podem aguardar sem nenhum pré-tratamento. Neste caso, as peles são denominadas “verdes” e seu peso é de 35-40 kg por unidade. Quando as peles necessitam ser estocadas e/ou transportadas por um tempo maior, principalmente em temperaturas mais altas, elas devem passar por um pré-tratamento chamado “cura”, para serem conservadas. Em geral, esta conservação é realizada empilhando-se as peles, intercalando-se camadas de sal entre elas. Pode-se ter uma imersão das peles em salmoura, antes do seu empilhamento em camadas. Este processo pode ser feito no frigorífico e/ou por intermediários (salgadores de peles) e/ou pelos próprios curtumes. Nestas condições, as peles podem ser armazenadas por meses até seu processamento. A Foto 1 mostra o recebimento de peles salgadas em um curtume.



Foto 1 - Recepção da matéria-prima – peles salgadas ⁴

Nos curtumes, o local destinado ao estoque das peles salgadas é geralmente conhecido como “barraca”. A conservação das peles também pode ser realizada por resfriamento ou secagem, práticas utilizadas em pequena escala.

As peles salgadas apresentam boa resistência aos microorganismos, porém o sal provoca a desidratação das peles, eliminando água e parte das proteínas solúveis, resultando em um peso de 20-30 kg por pele.

Além do sal, alguns fornecedores de couros usam inseticidas para afastar insetos e/ou biocidas como auxiliares de conservação durante estoque e transporte.

⁴cortesia do “Curtume Della Torre Ltda.”, Franca, SP

3.2 Ribeira

Esta macro-etapa tem por finalidades a limpeza e a eliminação das diferentes partes e substâncias das peles que não irão constituir os produtos finais - os couros -, bem como preparar sua matriz de fibras colagênicas (estrutura protéica a ser mantida), para reagir adequadamente com os produtos químicos das etapas seguintes, o curtimento e o acabamento. Em geral, a ribeira compreende as etapas desde o pré-remolho até a lavagem após a descalcinação e purga ou até o píquel, realizado antes do curtimento (ver na Figura 2).



Foto 2 - Separação, pesagem e montagem dos lotes de peles para início do seu processamento (pré-remolho ou remolho)⁴

Antes de entrarem na ribeira, as peles normalmente são classificadas em função de seu peso e por vezes, dos tipos de couros a serem produzidos, originando lotes de peles para processamento. A Foto 2 mostra a preparação das peles para o início do processo.

Normalmente, as etapas de processo que envolvem tratamentos químicos das peles (chamados “banhos”), para sua limpeza ou para condicionamento de suas fibras, bem como algumas etapas intermediárias de lavagem com água, são realizadas em equipamentos chamados *fulões*, - cilindros horizontais fechados, normalmente de madeira, dotados de dispositivos para rotação em torno de seu eixo horizontal, com porta na superfície lateral para carga e descarga das peles, bem como para adição dos produtos químicos. Na ribeira, as etapas em fulões são pré-remolho, remolho, depilação/caleiro, lavagens, descalcinação/purga, lavagem e píquel. As Fotos 3 e 4 mostram fulões típicos.

⁴cortesia do “Curtume Della Torre Ltda.”, Franca, SP



Foto 3 – Grupo de fulões - operação de carga de peles para processamento⁴



Foto 4 – Bateria de fulões e operários manuseando lote de couros recém-saído de etapa de processamento, para a seqüência das operações⁴

As outras etapas da ribeira são físico-mecânicas, realizadas manualmente e em máquinas específicas, onde, basicamente, procura-se remover fisicamente impurezas aderidas à superfície interna das peles, como gorduras, carnes e apêndices (etapas pré-descarne e descarne) e fazer alguns ajustes nas extremidades das peles (recortes). A Foto 5 mostra uma máquina para descarnar as peles e a Foto 6, a etapa de recortes.

⁴cortesia do “Curtume Della Torre Ltda.”, Franca, SP



Foto 5 - Máquina descarnadeira – remoção da carnaça aderida à superfície interior ou inferior das peles⁴



Foto 6 - Operação de recorte e ajuste das extremidades das peles, após descarte e/ou divisão⁴

Na etapa divisão, separa-se as peles em duas camadas: a superior, lado externo das peles, parte mais nobre, chamada “flor” e a inferior, lado interno, a “raspa”. Esta última pode seguir processamento, como a flor, produzindo-se couros para aplicações secundárias ou pode simplesmente ser um sub-produto, normalmente vendido para terceiros. Estas etapas também estão representadas na Figura 2.

⁴cortesia do “Curtume Della Torre Ltda.”, Franca, SP

3.3 Curtimento

O curtimento é um processo que consiste na transformação das peles, pré-tratadas na ribeira, em materiais estáveis e imputrescíveis, ou seja, a transformação das peles em couros. Pode ser classificado em três tipos principais: mineral, vegetal e sintético. Normalmente, também é realizado em fulões.

No *curtimento mineral*, o processo ao cromo ainda é o principal processo de curtimento, utilizado mundialmente, pelo tempo relativamente curto de processo e pela qualidade que confere aos couros em suas principais aplicações. A fonte de cromo normalmente utilizada é o sulfato básico de cromo, onde este se encontra no estado trivalente. No entanto, esforços crescentes para sua substituição são verificados, devido ao seu impacto ambiental potencialmente negativo. Este curtimento pode ser realizado no mesmo banho do píquél ou formulado em banho novo, à parte.

O *curtimento vegetal* (aos taninos, contidos em extratos vegetais) é geralmente utilizado para produção de solas e de alguns tipos especiais de couro, bem como em combinação com os outros tipos de curtimento. Devido ao seu alto custo, os taninos são utilizados o máximo possível - na maioria das vezes, faz-se apenas a reposição de solução para o lote de peles seguinte, para compensar a parte absorvida pelas peles do lote anterior. Com o aumento do uso de materiais sintéticos na fabricação de solas, o curtimento vegetal de couro para este fim diminuiu significativamente.

No *curtimento sintético*, são empregados curtentes, em geral orgânicos (resinas, taninos sintéticos, por exemplo), que proporcionam um curtimento mais uniforme e aumentam a penetração de outros curtentes, como os taninos e de outros produtos. Isto propicia, por exemplo, um melhor tingimento posterior. Geralmente, são mais caros, relativamente aos outros curtentes e são mais usados como auxiliares de curtimento.

3.4 Acabamento

O acabamento pode ser subdividido em três etapas: acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final.

a. Acabamento Molhado (ou Pós-Curtimento)

Na Figura 2, corresponde às etapas desde descanso / enxugamento até o engraxe dos couros. Estas etapas visam complementar o curtimento principal anterior, bem como conferir a base de algumas propriedades físicas e mecânicas desejáveis aos couros, como cor básica, resistência à tração, impermeabilidade, maciez, flexibilidade, toque e elasticidade.

Descanso, enxugamento, rebaixamento e recorte são operações físico-mecânicas, enquanto as demais são banhos realizados em fulões. A Foto 7 mostra a operação de rebaixamento dos couros, em máquina específica e a Foto 8, o resíduo normalmente gerado nesta operação.



Foto 7 - Máquina da seção de rebaixadeiras – rebaixamento dos couros recém-curtidos ao cromo (“wet-blue”), para ajuste de sua espessura ⁴



Foto 8 - Serragem / pó / farelo de rebaixadeira prensado, para armazenamento e/ou destinação posterior⁴

b. Pré-Acabamento

Na Figura 3, vai desde as operações cavaletes, estiramento e secagem até a impregnação, todas operações físico-mecânicas, sendo que nesta última, aplica-se produtos à superfície dos couros, como polímeros termoplásticos, manualmente ou por meio de máquinas específicas. Estas operações têm a finalidade de dar algumas das propriedades físicas finais aos couros. A Foto 9 mostra uma máquina desta etapa.

⁴Cortesia do “Curtume Della Torre Ltda.”, Franca, SP



Foto 9 - Máquina da seção de acabamento – aplicação de produtos químicos à superfície dos couros⁴

c. Acabamento Final

O acabamento final é o conjunto de etapas que confere ao couro apresentação e aspecto definitivo. Na Figura 3, compreende as três operações finais antes da expedição ou estoque dos couros acabados: acabamento, prensagem e medição.

⁴Cortesia do “Curtume Della Torre Ltda.”, Franca, SP

4. ASPECTOS E IMPACTOS AMBIENTAIS

A Figura 4 apresenta um balanço de massas básico, em quantidades médias, com as principais entradas e saídas do processo produtivo convencional para couro bovino salgado, com curtimento ao cromo, até o produto final (base: uma tonelada de peles salgadas brutas).

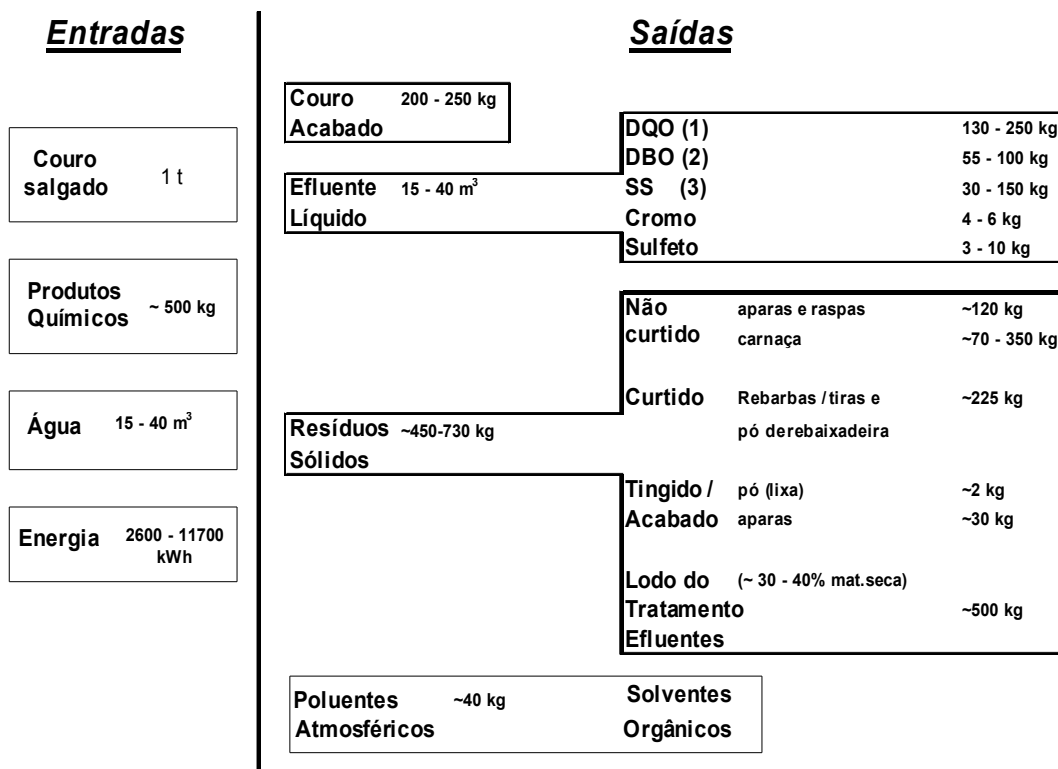


Figura 4 - Fluxos básicos principais de um curtume
Fonte: IPPC, Fevereiro 2003 [22]

- (1) DQO – demanda química de oxigênio e
 (2) DBO – demanda bioquímica de oxigênio: medem a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação ou degradação química e bioquímica, respectivamente, de materiais oxidáveis presentes nos efluentes e portanto, o potencial de desoxigenação de corpos d'água onde forem lançados.
 (3) Sólidos suspensos ou em suspensão

A Figura 4 mostra que o processamento convencional de 1 t ou 1.000 kg de peles salgadas gera somente 200 a 250 kg de couros acabados, o que dá um rendimento médio do processo de 22,5 %, nestas bases. Por outro lado, além de outras emissões, o processo gera cerca de 600 kg de resíduos sólidos (podendo chegar até cerca de 1.000 kg), o que denota um potencial de impacto ambiental significativo da geração de resíduos sólidos na produção de couros.

A seguir os principais aspectos ambientais desta atividade são comentados.

4.1 Insumos Utilizados

a. Água

No processo geral de curtumes, o volume de água utilizado pode variar, conforme a Tabela 2, em função de diferenças de matérias-primas, de processos, de práticas operacionais e de gerenciamento. Os

valores apresentados podem ser considerados representativos para o setor nacional de curtumes, sendo que indústrias que apresentam valores menores, abaixo da média e próximos ao limite inferior, normalmente realizam trabalho com o fim de racionalizar, otimizar e reduzir o consumo de água.

Tabela 2 - Consumo de água em curtumes

Etapas do Processo	Consumo de Água (m³/t pele salgada)
Ribeira (até purga)	7-25
Curtimento	1-3
Pós-curtimento ou Acabamento Molhado	4-8
Acabamento	0-1
TOTAL	12-37

Fonte: "IUE" – Comissão de Meio Ambiente e de Resíduos da União Internacional das Sociedades dos Químicos e Técnicos/Tecnólogos do Couro ("IULTCS"), 2.002 [24]

De acordo com o Centro Tecnológico do Couro, SENAI - Rio Grande do Sul, o consumo total médio atual do setor brasileiro está estimado em 25-30 m³ água / t pele salgada – cerca de 630 litros água / pele salgada, em média. Assim, um curtume integrado de processo convencional que processe 3.000 peles salgadas por dia (de porte médio), consumiria, em média, aproximadamente 1.900 m³ água/dia, equivalente ao consumo diário de uma população de cerca de 10.500 habitantes, considerando-se um consumo médio de 180 litros de água / habitante.dia. Desta forma, verifica-se que água é um insumo importante na operação dos curtumes (na formulação dos banhos de tratamento e nas lavagens das peles) e dependendo da sua produção e do local onde opera, o impacto de consumo nos mananciais da região pode ser significativo.

b. Energia

A energia consumida pelos curtumes, assim como outros insumos, depende de aspectos como tipo, capacidade e quantidade de produção, tipo e estado dos equipamentos, tipo de tratamento de efluentes, existência de práticas para a eficiência energética, entre outros. Assim, a faixa de variação de consumo é muito ampla, como indicada na Figura 4 – 2.600 a 11.700 kWh por tonelada de peles salgadas.

Energia térmica é necessária para processos como secagem dos couros e obtenção de água quente ou aquecimento dos banhos de processo; energia elétrica, para equipamentos em geral e iluminação. Normalmente, os consumos mais significativos ocorrem na secagem dos couros, no aquecimento de água / banhos e nos equipamentos da estação de tratamento de efluentes, notadamente onde há processos aeróbios, com agitação vigorosa e nos fulões.

c. Produtos Químicos

Na Tabela 3, estão listados os principais produtos químicos utilizados em cada etapa do processo dos curtumes.

Tabela 3 - Principais produtos químicos utilizados no processo de curtumes

Etapa do Processo		Produtos Utilizados
<i>Conservação / Armazenamento Das Peles</i>		Sal comum (cloreto de sódio, 40-45% sobre o peso bruto das peles); eventualmente, inseticidas ou biocidas: piretrum (natural, extraído de folhas de crisântemo), permetrin (derivado sintético de piretrum), para-diclorobenzeno, sílico-fluoreto de sódio, bórax. Outros possíveis, já banidos por alguns países desenvolvidos (alta toxicidade para seres humanos e ambiente e/ou alta permanência no ambiente): DDT, hexaclorobenzeno (BHC), dieldrin, à base de arsênico e de mercúrio.
<i>Ribeira</i>	Pré-Remolho	Água (~150-200% em relação ao peso total bruto de pele salgada inicial (*), duração 10 min – 1 hora, dependendo do estado de conservação das peles. Banho normalmente descartado (efluente).
	Remolho	Água (~100-1000%, dependendo do tipo de pele e do equipamento), álcalis (p.ex., soda cáustica, bicarbonato de sódio), hipoclorito de sódio, tensoativos (detergentes, que podem ser fenólicos – nonilfenoletoxilado - álcoois graxos sulfatados, organo-fosfatados – 0,1-0,2%), enzimas ou produtos enzimáticos. Banho normalmente descartado (efluente).
	Depilação / Caleiro	(~1-4%), sulfidrato de sódio, soda cáustica, aminas (p.ex., sulfato de dimetilamina), ácido mercaptoacético, glicolato de sódio, sulfeto de bário e mais recentemente, enzimas e/ou seus preparados. Banho descartado ou reciclado para a mesma etapa (em alguns curtumes).
	Descalcinação / Desencalagem	Água (~20-30%), ácidos (~0,5-2,0% - sulfúrico, clorídrico, láctico, fórmico, acético, glioxílico, cítrico, oxálico, bórico e suas misturas), sais ácidos, cloreto e/ou sulfato de amônio, bissulfito de sódio, peróxido de hidrogênio. Uso de CO ₂ é alternativa recente aos sais de amônio. Banho normalmente utilizado para a etapa seguinte.
	Purga	loreto de amônio e enzimas proteolíticas, normalmente pancreáticas (~1-5%) ou produto que as contenha, adicionados sobre o banho da etapa anterior (desencalagem). Banho normalmente descartado (efluente).
	Píquel	Água (~60-100%), sal comum (cloreto de sódio, ~5-10%) ou sulfato de sódio, ácidos (~0,6-1,5% - sulfúrico, clorídrico, acético ou fórmico, sulfônico aromático ou suas misturas). Alguns fungicidas podem ser usados: tiobenzotiazol, para-clorometacresol, paranitrofenol, tri ou pentaclorofenol, beta-naftol e fungicidas à base de mercúrio. No entanto, todos estes são bastante ou relativamente tóxicos ao homem e ao ambiente – há preocupação em evitar o seu uso, em alguns países. Banho descartado ou utilizado para a etapa de curtimento.
	Desengraxe (peles não bovinas)	Solventes – água raz, querosene, monoclorobenzeno e percloroetileno, para peles de ovelha. Carbonato de sódio, para peles suínas.

(*) daqui para frente, sempre nesta base, salvo indicação em contrário

Tabela 3 – Continuação

Etapa do Processo		Produtos Utilizados
Curtimento	Tipos	
	Mineral	<p>Curtentes principais:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cromo: sulfato básico complexo de Cr^{+3} – o mais utilizado (conc. banho ~1,5-5,0%, em Cr_2O_3). - Outros metais: sais de alumínio, titânio, magnésio e zircônio – potenciais substitutos do cromo ou usados junto com ele (ainda pouco usados). <p><i>Produtos auxiliares:</i> sal (cloreto de sódio), agentes basicantes (óxido de magnésio, carbonato ou bicarbonato de sódio - ~1,0%), fungicidas (~0,1%), agentes mascarantes (ácido fórmico, formiato ou diftalato de sódio - ~0,1-0,5% -, ácido oxálico, sulfito de sódio), engraxantes (0,5% óleo resistente a eletrólitos), resinas.</p>
	Vegetal	<p><i>Curtentes principais:</i> taninos – compostos polifenólicos, extraídos de vegetais (acácia, quebracho, castanheiro, barbatimão, etc).</p> <p><i>Produtos auxiliares:</i> agentes pré-curtentes, branqueadores, sequestrantes, engraxantes, ácido fórmico, resinas, etc.</p>
Sintético	<p><i>Curtentes principais:</i> “sintans”/”sintanas”/”sintanos” – uso exclusivo (mais raro) ou combinado com cromo ou taninos (mais comum), em curtimento ou recurtimento (após cromo ou taninos) – produtos sulfonados de fenol, cresol e naftaleno ou resinas de poliuretanos ou acrílicas; alguns aldeídos modificados também podem ser utilizados.</p> <p><i>Produtos auxiliares:</i> agentes pré-curtentes, branqueadores, sequestrantes, engraxantes.</p>	

Obs.: outros produtos, como óleo de bacalhau, glutaraldeído e formaldeído também podem ser encontrados como curtentes ou auxiliares de curtimento. Este último, porém, vem sendo evitado por sua toxicidade.

Banhos de curtimento, ao final da etapa: os vegetais (taninos) são normalmente reciclados para o lote seguinte; os minerais (ao cromo) podem ser descartados para os efluentes ou reciclados / tratados para reuso direto ou para recuperação de cromo (em alguns curtumes); os sintéticos são descartados ou eventualmente, podem ser reciclados.

Tabela 3 – Continuação

Etapa do Processo		Produtos Utilizados
<i>Acabamento Geral</i>	Neutralização/ Desacidulação	Água (~80-100%, base peso bruto do couro após rebaixamento), sais de ácidos fracos, como carboxílicos e derivados do ácido carbônico (p.ex., formiato de sódio, só ou combinado com bicarbonato de sódio), sais de taninos sintéticos, de amônio ou de sódio, agentes complexantes (p.ex., EDTA e NTA (acetatos), polifosfatos). Normalmente, usa-se alguns destes químicos em torno de 1,0% (na mesma base da água). O banho residual é normalmente descartado (efluente).
	Recurtimento	Água (~100-150%, base peso bruto do couro após etapa anterior), curtentes como sais de cromo, de alumínio, de zircônio, taninos de mimosa, de quebracho, de castanheiro adoçado, de tara, “sintans” (taninos sintéticos), glutaraldeído, aldeídos modificados, resinas (acrílicas, aminoplásticas, estireno-maleicas), etc. O banho residual é normalmente descartado (efluente).
	Tingimento	Água – a quantidade é função do grau desejado de penetração dos corantes: menor volume (~30%, base peso bruto do couro no início da etapa), maior penetração e vice-versa (~50-100%); corantes aniônicos e catiônicos (1-6%, na mesma base – aminas aromáticas, tipo anilina ou outros corantes específicos – azocorantes, complexos metálicos), ácidos, enxofre. O banho residual é normalmente descartado (efluente).
	Engraxe	Água (~50-100%), óleos sulfonados de peixes, outros óleos animais, óleos vegetais, óleos minerais (p.ex., parafinas cloradas) e óleos sintéticos (p.ex., óleos siliconados), misturas destes vários óleos (3-10%), lecitina de soja. O banho residual é normalmente descartado (efluente).
	Impregnação	Polímeros termoplásticos (resinas) especificamente formulados para espalhamento sobre a superfície dos couros.
	Acabamento	Tintas, misturas a base de ligantes e pigmentos, aplicadas em camadas, sobre os couros. Vários produtos químicos orgânicos compõem estas misturas, como bases ou como diluentes / solventes: acetona, outras cetonas, n-butanol, acetatos de etila, butila e isobutila, ácido fórmico, monoclorobenzeno, ciclohexano, etilenoglicol, butilenoglicol, etilbenzeno, percloroetileno, tricloroetilenotolueno, tolueno, xileno etc. Vapores destes produtos são emanados para a atmosfera.

Fontes: ABQ TIC, 2003 [1]; Claas & Maia, 1994 [15]; IPPC, Fevereiro 2003 [22]; UNEP IE/PAC, 1994 [35]

4.2 Rejeitos Gerados

a. Efluentes Líquidos

O volume total de efluentes líquidos gerados pelos curtumes normalmente é similar ao total de água captada. Porém, em termos de vazões efetivas de geração e de lançamento para fora dos curtumes (regime de geração e de lançamento), estas dependem dos procedimentos operacionais da estação de tratamento de efluentes (ETE) - também denominada sistema de tratamento de águas residuárias (STAR) - de cada curtume.

Tabela 4 - Geração de efluentes líquidos – distribuição pelas principais etapas geradoras do processo (m³ efluentes / t couro processado)

Macro-etapa do Processo	Etapa do Processo	Efluentes Gerados	
		m ³ / t	% do Total
Ribeira	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
	Lavagens Pós-descarne	7,8	24,4
	Descalcinação e Purga	1,3	4,1
Subtotal Ribeira		21,6	67,6
Pré-curtimento e Curtimento	Eventuais Lavagens	4,3	13,5
	Píquel	1,3	4,1
	Curtimento	1,3	4,1
Subtotal Pré-curtimento e Curtimento		6,9	21,7
Acabamento	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
Subtotal Acabamento		3,43	10,7
TOTAL GERAL CURTUME:		31,93	100

Fonte: baseado em Claas & Maia, 1994 [15]

Como se pode ver na Tabela 4, 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.

As águas das *operações de ribeira* são fortemente alcalinas e esbranquiçadas (cal em excesso) e contêm sebo, pêlos, tecido muscular, gordura e sangue, em suspensão. Em solução, sais (principais ânions - sulfeto, sulfato, cloreto; principais cátions - sódio, cálcio, amônio), proteínas e aminoácidos diversos; em menor quantidade, tensoativos (detergentes), aminas e eventualmente alguns conservantes ou biocidas e inseticidas (produtos orgânicos).

O beneficiamento da carnaça, gerada nos descarnes, para obtenção de sebo, graxa ou gordura, gera um volume de efluentes relativamente pequeno. No entanto, tais efluentes apresentam concentrações elevadas de sólidos em suspensão, proteínas dissolvidas e pH na faixa ácida.

Os efluentes líquidos provenientes das *operações de piquel e curtimento* contêm, principalmente, sal (cloreto de sódio), ácidos minerais (sulfúrico, clorídrico), orgânicos (lático e fórmico), cromo e/ou taninos (orgânicos polifenólicos), proteínas e eventualmente, alguns fungicidas (orgânicos aromáticos), em pequenas quantidades. São águas turvas, de cor verde escura (curtimento ao cromo) ou castanhas (curtimento por taninos), que apresentam pH ácido, podendo ter altas concentrações de DQO e DBO, conforme o curtente utilizado.

As principais águas residuais das *operações de acabamento molhado ou pós-curtimento e de acabamento*, normalmente apresentam certo teor de cromo (do enxugamento e por vezes, do recurtimento), sais diversos (da neutralização), cores diversas, devido aos corantes utilizados (do tingimento), muitos à base de anilina, azo-corantes e temperatura mais elevada. Outras operações destes três grupos de etapas não apresentam efluentes líquidos ou estes são pouco significativos.

As Tabelas 5 e 6 apresentam alguns valores médios ou faixas de valores para parâmetros medidos nos efluentes brutos de curtumes – cargas poluentes e concentrações típicas.

Tabela 5 - Dados típicos de parâmetros medidos em efluentes brutos de curtumes com processos convencionais completos – distribuição por etapas básicas ou macro-etapas do processo (matéria-prima: peles bovinas salgadas; dados em kg / t pele)

Etapa Básica do Processo	Uso de Água (m ³ / t) (1)	DQO	DBO	Sólidos Suspensos	Cromo (Cr ⁺³)	Sulfeto	N Total (2)	Cloreto	Sulfato	Óleos e Graxas	Sólidos Dissolvidos Totais (3)
Ribeira	7-25	120-160	40-60	70-120		2-9	9-14	120-150	5-20	5-8	200-300
Curtimento	1-3	10-20	3-7	5-10	2-5		0-1	20-60	30-50	1-2	60-120
Pós-curtimento / Acabamento Molhado	4-8	15-40	5-15	01-10	01-02		01-02	05-10	01-10	03-08	40-100
Acabamento	0-1	0-10	0-4	0-5							
Total	12-37	145-230	48-86	85-155	3-7	2-9	10-17	145-220	45-110	9-18	300-520

Fonte: grupo IUE 6, IULTCS, 2002 [24]

(1) volume de efluentes gerados ~ uso de água

(2) N Total – teor de nitrogênio total (orgânico e amoniacal).

(3) resíduo não filtrável solúvel

Tabela 6 - Caracterização de efluentes líquidos brutos, homogêneos, após peneiramento, de uma indústria que executa curtimento ao cromo, não recicla banhos residuais e tem etapa de oxidação de sulfeto

Parâmetros	Concentrações
pH	8,6
Sólidos Sedimentáveis	90,0 ml/l
DQO	7250 mg/l
DBO ₅	2350 mg/l
Cromo Total (Cr ⁺³)	94,0 mg/l
Sulfeto	26,0 mg/l

Fonte: Claas & Maia, 1994 [15]

Como se vê pelas Tabelas 5 e 6, as cargas poluentes emitidas são significativas. Considerando também os dados volumétricos da Tabela 4, vê-se que *a fase de ribeira, até a etapa anterior ao curtimento, é a responsável pela maior parte das cargas poluentes e tóxicas dos efluentes de curtumes*. Por exemplo, o sulfeto, presente nos efluentes da ribeira, é mais tóxico para o ser humano do que o cromo do curtimento, considerando que este está na sua forma trivalente. *A sub-etapa principal contribuinte para este alto potencial poluidor da ribeira é a depilação/caleiro.*

Tomando-se o dado médio da Tabela 5 para DBO (cerca de 67 kg/t pele), considerando-se um peso médio de 23 kg/pele salgada e uma carga orgânica média de esgoto doméstico de 54 g DBO/habitante.dia, *o potencial poluidor de carga orgânica biodegradável de um curtume integrado, que processe 3.000 peles/dia, seria equivalente ao de uma população de cerca de 85.600 habitantes.*

Assim, vê-se que o impacto ambiental potencial dos efluentes líquidos é significativo. Além da carga poluidora em si, caso certos cuidados operacionais não sejam tomados, os efluentes líquidos dos curtumes que realizam a ribeira podem apresentar problemas de odor devido à formação de gás sulfídrico, proveniente do sulfeto, o que pode causar incômodos à população no entorno.

Portanto, os curtumes normalmente possuem estações de tratamento desses efluentes (controle via tratamento “fim-de-tubo”), visando minimizar seus impactos ambientais e atender à legislação vigente. O tratamento dos efluentes líquidos, usualmente empregado, consiste das seguintes etapas:

- segregação dos efluentes da ribeira daqueles do curtimento (principalmente curtimento ao cromo) e do acabamento. Entre outros aspectos, isto possibilita operações de reciclagem dos banhos de depilação e de curtimento, o que alguns curtumes já realizam. Os efluentes do curtimento ao cromo passam por tratamento específico para separação do cromo, normalmente por precipitação alcalina, como hidróxido de cromo trivalente. O sobrenadante da precipitação é encaminhado para a homogeneização ou equalização dos efluentes gerais. No entanto, há curtumes que não fazem esta segregação, procedendo à remoção do cromo no tratamento primário.
- tratamento preliminar – remoção dos sólidos em suspensão maiores, mais grosseiros, por gradeamento e/ou peneiramento nas linhas de efluentes. Alguns curtumes também instalam caixas de gordura, principalmente para efluentes da ribeira.

- oxidação prévia do sulfeto residual em meio alcalino, proveniente de banhos e lavagens da ribeira, *antes* de homogeneizá-los com outros efluentes ácidos, de forma a prevenir a formação de gás sulfídrico (H₂S) - tóxico, precursor de corrosão e um dos principais responsáveis por problemas de odor nos curtumes.
- homogeneização ou equalização dos efluentes.
- tratamento primário dos efluentes equalizados, físico-químico, para remoção de parte da matéria orgânica e de alguns metais residuais, principalmente cromo - coagulação, floculação e decantação primária.
- tratamento secundário biológico, normalmente lagoas aeradas, facultativas ou lodos ativados, para remoção da carga orgânica residual do tratamento primário.

Se bem projetado e operado, este sistema básico de tratamento normalmente é capaz de enquadrar os efluentes dos curtumes nos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação vigente. Como ilustração, a Tabela 7 mostra valores típicos de eficiências para tratamentos de efluentes de curtumes com processamento convencional, desde a pele bruta até o couro acabado.

Tabela 7 – Eficiências de alguns tipos de tratamento de efluentes e de suas combinações na remoção de algumas cargas poluentes de curtumes

Parâmetro	DQO		DBO		SS		Cr (2)	S ²⁻ (3)	N Total	
	%	mg/l	%	mg/l	%	ml/l	mg/l	mg/l	%	mg/l
PRÉ-TRATAMENTO OU TRATAMENTO PRELIMINAR										
Remoção de gordura (flotação por ar dissolvido)	20-40									
Oxidação de sulfeto (caleiro e lavagens)	10							10		
Precipitação do cromo							1-10			
TRATAMENTO PRIMÁRIO OU FÍSICO-QUÍMICO										
Homogeneização + sedimentação	25-35		25-35		50-70		20-30		25-35	
Homogeneização + tratamento químico + sedimentação	50-65		50-65		80-90		2 - 5	2 - 10	40-50	
Homogeneização + tratamento químico + flotação	55-75		55-75		80-95		2 - 5	2 - 5	40-50	
TRATAMENTO BIOLÓGICO										
Primário ou físico-químico + aeração prolongada	85-95	200 - 400	90-97	20-60	90-98	20-50	< 1	< 1	50	150
Primário ou físico-químico + aeração prolongada + nitrificação e desnitrificação	85-95	200 - 400	90-97	20-60	90-98	20-50	< 1	< 1	80-90	30-60

Fonte: IPPC, Fevereiro 2003 [22]

(1) % = porcentagem de remoção ou redução do parâmetro pelo referido tratamento;
mg/l = concentração do parâmetro no efluente após o referido tratamento

(2) Cr = cromo total

(3) S²⁻ = sulfeto

b. Emissões Atmosféricas / Odores

Normalmente as emissões dos curtumes são compostos voláteis gerados nas várias operações dos curtumes, que causam odores, por vezes perceptíveis fora dos limites destas indústrias e até problemas de saúde ocupacional, dependendo das instalações e dos procedimentos operacionais destes curtumes.

Na “barraca” (armazenamento de matéria-prima – peles), principalmente amônia é emitida, proveniente da decomposição parcial da proteína das peles.

Na parte molhada (ribeira até pré-acabamento), odores desagradáveis podem ser gerados por substâncias como gás sulfídrico, amônia, subprodutos aminados e outros.

No acabamento, pode-se ter emissões de compostos voláteis provenientes de solventes orgânicos, partículas de água em suspensão (aerossóis) e material particulado sólido (operações de rebaixamento, lixamento e desemoamento).

Em algumas regiões do estado de São Paulo, o *odor (mau cheiro)*, proveniente da formação de gás sulfídrico, derivado do sulfeto, de mercaptanas e de outros compostos orgânicos gerados por reações de decomposição de matéria orgânica, também é um problema ambiental importante a ser controlado e resolvido pelo setor. Estas substâncias podem ser formadas tanto no processo produtivo como no STAR ou ETE dos curtumes.

c. Resíduos Sólidos

Como indicado na Figura 4, dentro do processo produtivo do couro, pode-se destacar os seguintes resíduos sólidos como sendo os de maior geração: aparas não caleadas e caleadas, carnaça, material curtido (farelo de rebaixadeira e aparas / tiras curtidas) e lodos dos sistemas de tratamento dos efluentes líquidos. A Tabela 8 mostra os principais resíduos sólidos gerados por etapa produtiva.

Tabela 8 – Principais resíduos sólidos gerados – distribuição pelas principais etapas geradoras do processo (kg resíduos / t pele salgada)

Macro-etapa do Processo	Etapa do Processo	Resíduos Gerados	
		Resíduo	kg / t
Ribeira	Pré-descarne e/ou Descarne	Carnaça	70 – 350
	Recortes e Divisão	Aparas não caleadas e caleadas	120
Acabamento	Rebaixamento	Farelo ou pó ou serragem de rebaixadeira e aparas curtidas	225

Fontes: Claas & Maia, 1994 [15]; IPPC, Fevereiro 2003 [22]

Além destes resíduos, gerados no processo produtivo, há os *lodos gerados no STAR ou na ETE*, em quantidade expressiva: *100 a 200 kg de matéria seca por tonelada de pele salgada*

processada [15] [22]. Considerando-se concentração típica de 2% de matéria seca para lodos das saídas dos decantadores primário e secundário da ETE (homogeneizados) [15], isto significa, em média, cerca de 7.500 kg lodo / t pele salgada ou 500 kg lodo / t pele salgada, se desaguado até 30% de matéria seca.

No Estado de São Paulo, particularmente, os maiores problemas ambientais apresentados pelos curtumes são os resíduos sólidos, a saber:

- *os resíduos curtidos – pó de rebaixadeira e as aparas ou recortes (cerca de 39.500 t em 2.001, estimativa baseada na produção do estado naquele ano – 7.600.000 couros [1] [29], assumindo-se 23 kg / couro e 225 kg resíduos curtidos / t couro processado [15] [22]). Com teores de cromo (trivalente) de 2,0 – 3,0% (base seca) [15] e por serem relativamente resistentes à degradação natural no meio ambiente, estes resíduos estão entre os mais problemáticos para os curtumes.*
- *os lodos gerados nas estações de tratamento de efluentes (cerca de 87.500 t lodo com 30% de sólidos secos ou 26.250 t de sólidos secos, em 2.001, estimativa nas mesmas bases usadas para os resíduos curtidos, porém utilizando-se o dado médio de 500 kg lodo gerado / t couro processado, com cerca de 30% de sólidos secos [15] [22]). Dependendo de como os efluentes gerados no processo são recolhidos e encaminhados para tratamento, do tipo desse tratamento e da operação da ETE (por exemplo, não havendo segregação dos efluentes do curtimento ao cromo, para sua precipitação), seu lodo geral final pode conter teores significativos de cromo (trivalente) – até cerca de 10.000 ppm ou 1,0 % (base seca) [15] - e de outros poluentes.*

Estes resíduos, se tratados e dispostos de forma inadequada, podem ter impacto ambiental significativo, contaminando o solo, as águas superficiais e também as águas subterrâneas.

Outro impacto ambiental possível de alguns resíduos sólidos, é o odor causado por substâncias provenientes de sua degradação microbiana, que pode ser intenso o suficiente para incomodar a população vizinha aos curtumes.

A Tabela 9 resume os principais aspectos e impactos ambientais da indústria de curtumes e indica a legislação ambiental básica a ser cumprida.

Tabela 9 - Quadro sintético dos principais aspectos e impactos ambientais do processo produtivo de curtumes

Etapa Básica do Processo	Poluição	Aspecto Ambiental – Emissão	Impacto Ambiental Potencial	Enquadramento Legal Principal (Estado de São Paulo)
<i>Conservação e Armazenamento das Peles – “barraca”</i>	1. Ar 2. Hídrica 3. Solo / Resíduos Sólidos	1. NH ₃ e COVs (1) 2. eventuais líquidos eliminados pelas peles 3. alguns pedaços / apêndices de peles e sal com matéria orgânica	1. odor – incômodo ao bem estar público. 2. prejuízo à qualidade dos corpos d’água. 3. eventual contaminação do solo e de águas subterrâneas	
<i>Ribeira</i>	1. Ar 2. Hídrica 3. Solo / Resíduos Sólidos	1. H ₂ S (1), NH ₃ e COVs 2. banhos residuais de tratamento das peles e águas de lavagens intermediárias – carga orgânica e produtos químicos (sulfeto, sais diversos e outros). 3. carnaça, pêlos, aparas / recortes e raspas de peles, sem e com produtos químicos	1. odor – incômodo ao bem estar público. 2. prejuízo à qualidade dos corpos d’água. 3. eventual contaminação do solo e de águas subterrâneas.	- <i>Poluição do ar:</i> - Art. 2º e 3º, Inciso V do Decreto 8468 / 76 com redação dada pelo Decreto 15425 / 80 - Art. 33º do Decreto 8468 / 76 com redação dada pelo Decreto 15425 / 80 - <i>Poluição hídrica:</i> - Art. 18 ou 19-A do Decreto 8468 / 76 com redação dada pelo Decreto 15425 / 80
<i>Curtimento</i>	1. Hídrica	1. banho residual de curtimento das peles – carga orgânica e produtos químicos (cromo, taninos, sais diversos e outros).	1. prejuízo à qualidade dos corpos d’água.	- Art. 21 da Resolução CONAMA Nº 20 / 86 Outras exigências relativas ao serviço municipal de água e esgoto - Exigências relativas à qualidade dos corpos d’água receptores
<i>Acabamento</i>	1. Ar 2. Hídrica 3. Solo / Resíduos Sólidos	1. COVs – dos solventes dos produtos aplicados 2. banhos residuais de tratamento dos couros – carga orgânica e produtos químicos (cromo, taninos, corantes, óleos e outros). 3. pó / farelo / serragem de rebaixadeira, recortes de couros curtidos, semi-acabados e acabados, pó de lixa, resíduos de produtos de acabamento (tintas, resinas e outros)	1. odor – incômodo ao bem estar público. 2. prejuízo à qualidade dos corpos d’água. 3. eventual contaminação do solo e de águas subterrâneas.	- <i>Poluição do solo / Resíduos sólidos industriais:</i> - Art. 51 a 55 do Decreto 8468 / 76 com redação dada pelo Decreto 15425 / 80

(1) NH₃ = gás amônia / COVs = compostos orgânicos voláteis / H₂S = gás sulfídrico

5. MEDIDAS DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA (P+L)

Algumas práticas e tecnologias alternativas menos poluidoras, tais como *reciclagem de banhos residuais, recuperação ou substituição de insumos químicos, processos de alto esgotamento dos produtos utilizados, banhos “curtos”*, já vêm sendo adotadas pelas indústrias de peles e couros. Outras técnicas mais recentes, visando menor impacto ambiental, também vêm sendo estudadas ou desenvolvidas em centros tecnológicos da indústria de couros, em universidades, em institutos de pesquisa e em alguns curtumes, tanto no Brasil como no exterior.

Para exemplificar, a Tabela 10 apresenta alguns resultados obtidos com a implantação da reciclagem de banhos de caleiro e de curtimento, onde se vê claramente *a redução na geração de cargas poluidoras*.

Tabela 10 - Comparação de alguns parâmetros de efluentes brutos de curtumes, após peneiramento, com e sem reciclagem de banhos de caleiro e de curtimento (ao cromo)

Parâmetros	Concentrações – Efluentes de Operações SEM Reciclagem dos Banhos (com oxidação de sulfeto)	Concentrações – Efluentes de Operações COM Reciclagem dos Banhos de Caleiro e de Curtimento
pH	8,6	7,5
Sólidos Sedimentáveis	90,0 ml/l	21,0 ml/l
DQO	7250 mg/l	4000 mg/l
DBO ₅	2350 mg/l	1800 mg/l
Cromo Total (Cr ³⁺)	94,0 mg/l	15,0 mg/l
Sulfeto (S ²⁻)	26,0 mg/l	10,0 mg/l

Fonte: Claas & Maia, 1994 [15]

As medidas e técnicas apresentadas a seguir constituem um apanhado geral do que já é realizado por alguns curtumes, bem como do que está sendo investigado, com potencial de aplicação, sem pretender esgotar o assunto.

A implementação dessas sugestões ou medidas com sucesso, em cada curtume, depende de vários fatores. Antes de tudo, do seu *entendimento* e do *comprometimento* por parte da direção e do pessoal operacional da empresa. Por exemplo, um programa inicial de treinamento para a conscientização de todos os colaboradores da empresa quanto à importância e aos benefícios do *uso racional de insumos* (matérias-primas, água, produtos químicos e energia), da *redução de desperdícios* e da *minimização de resíduos*, para a empresa e para eles, reforçam este entendimento e comprometimento e pode contribuir significativamente para o sucesso de um programa de P+L. Depois, aspectos como tipo de curtume ou de processo, estágio de organização e de gerenciamento, disponibilidade de pessoal, estágio de conhecimento técnico, entre outros, também influenciam nos resultados obtidos. Assim, a seleção e a implantação dessas medidas e sugestões devem ser avaliadas caso a caso, visando aumentar as possibilidades de sucesso. Em função destes aspectos, conforme o caso, auxílio técnico especializado para apoio e acompanhamento de ações de P+L na empresa também pode ser importante para a obtenção de bons resultados.

5.1 Gerenciamento de Matérias-Primas

a. Peles

As peles devem ser tratadas de forma a prevenir ou evitar sua degradação, mas também minimizando o uso de produtos químicos para sua preservação, no intervalo entre sua geração nos matadouros / frigoríficos e o início do seu processamento nos curtumes. Isto é importante tanto do ponto de vista ambiental como de economia do processo. Algumas medidas que podem ser aplicadas, dependendo da logística frigorífico-curtume:

- Processar peles frescas, o quanto elas estiverem disponíveis (exceções: quando tempo de transporte / estoque é longo – acima de 6-12 h pós-esfola do animal, para pele não refrigerada e acima de 5 a 8 dias, para peles mantidas a 2°C – e/ou quando tipo de produto final não recomenda).

OBS.: é desejável que um descarte seja feito no próprio frigorífico – isto é mais viável quando o frigorífico tem graxaria e fabricação de farinha, para aproveitamento da carnaça – procurar viabilizar isto, sempre que possível.

- Reduzir (otimizar) a quantidade de sal usada para conservação, o quanto possível.
- Combinar sal e outros conservantes menos agressivos ao ambiente (ex.: di-metil-tiocarbamato de sódio ou potássio, produtos à base de ácido acético, clorito de sódio)
- Não usar sal – usar somente os conservantes alternativos *de menor impacto ambiental*
- Bater o sal das peles antes do processo (antes de qualquer banho) – reusar ou reciclar o sal batido
- Usar conservação compacta de peles (resfriamento com camadas intercaladas gelo-peles)
- Usar conservação com CO₂ líquido

b. Produtos Químicos

Em geral, recomenda-se:

- procurar *substituir os produtos químicos mais agressivos ou tóxicos* ao ambiente por aqueles de menor impacto ambiental
- garantir o uso das *quantidades adequadas e realmente necessárias* de produtos químicos e insumos, *evitando excessos, desperdícios e perdas*. Por exemplo, o uso de *recipientes dosadores adequados para cada produto ou insumo, calibrados ou marcados com as quantidades necessárias a serem adicionadas*, pode contribuir nesse ponto.
- procurar, freqüentemente, alternativas de procedimentos e de processo para *diminuir o uso de produtos químicos e insumos*.
- manter inventário/controlado atualizado de entradas e saídas dos produtos, bem como de seu destino no curtume e no processo – assim, identifica-se possíveis fontes de sua emissão para o ambiente, o que permite preveni-la ou minimizá-la.

- adotar o sistema “o primeiro que entra no estoque é o primeiro que sai para uso” – “FIFO”, do inglês “First In, First Out” - para evitar vencimento de produtos e insumos em estoque e a necessidade de descartá-los.
- manter o pessoal de compras ou suprimentos e os usuários (produção) em estreita comunicação e parceria, procurando *comprar e manter o mínimo necessário em estoque*, o suficiente para garantir a produção, de acordo com sua demanda ou programação.
- manter uma manipulação e um armazenamento adequados dos produtos químicos, de forma a prevenir quaisquer acidentes.
- *conhecer* os produtos químicos usados no curtume e difundir este conhecimento por meio de treinamentos, nos diversos níveis, focando segurança e impacto ambiental relativos a estes produtos.

Recomenda-se realizar a eliminação ou substituição (total ou parcial) de produtos tóxicos e/ou perigosos *de forma planejada* – escolhendo os produtos a serem substituídos numa seqüência ordenada, da maior para a menor toxicidade ou periculosidade, realizando as etapas de substituição, do início ao fim, para cada um dos produtos selecionados (*um de cada vez*).

A seguir, tem-se um quadro que destaca algumas possibilidades de substituição de produtos utilizados nos curtumes.

Tabela 11 - Possibilidades de manejo e substituição de produtos químicos na indústria de curtumes

Produtos Químicos	Ações / Substitutos Possíveis Recomendados
Biocidas (ex.: conservação das peles – barraca – e diversos banhos do processo, alguns de alta toxicidade, inclusive já banidos em alguns países)	Produtos com o menor impacto ambiental e toxicológico possível, usado na menor quantidade possível (somente o necessário para o efeito desejado). Ex.: dimetil-tiocarbamato de sódio ou potássio, TCMTB (tiocianometil-tiobenzotiazol), produtos de isotiazolona, clorito de sódio, cloreto de benzalcônio, fluoreto de sódio e ácido bórico são algumas opções.
Compostos orgânicos halogenados (ex.: em produtos de remolho, remoção de graxa/gordura, engraxe, tingimento e em agentes especiais pós-curtimento)	Já existem produtos alternativos de menor impacto para praticamente todas estas operações – buscar junto aos fornecedores.
Solventes orgânicos (não-halogenados) (ex.: acabamento)	Produtos para acabamento de base aquosa (ex.: poliuretanos) ou com baixo teor de solventes orgânicos / baixo teor de aromáticos (1)
Surfactantes / tensoativos alquil-fenol etoxilados (ex.: nonil-fenol etoxilados, nas etapas de ribeira)	Alcool-etoxilados, onde possível – não fenólicos ou não aromáticos; evitar também os fosfatados
Agentes complexantes, como EDTA (etileno-diamina-tetra-acetato) e NTA (nitrilo-tri-acetato)	EDDS (etileno-diamina-di-succinato) e MGDA (metil-glicina-di-acetato), onde possível
Sulfeto de sódio	Substituição total ou parcial por agentes de depilação enzimáticos e/ou por outros depilantes sem sulfeto, de menor impacto ambiental – ex.: hidrogeno-sulfeto de sódio (NaHS), produtos à base de tioglicolato (SHCH ₂ COO ⁻), de tioetilenoglicol (SHCH ₂ CH ₂ OH), de sais do ácido formamidinosulfínico (CH(NH ₂) ₂ ⁺ SO(OH)). Obs.: atenção ao uso de aminas – NÃO usar aminas que possam formar as nitrosaminas, como as dimetilaminas ou aminas aromáticas cancerígenas (ref. Apêndice do anexo I da diretiva 76/769/CEE – União Européia).
Agentes de desengalagem/descalcinação à base de sais de amônio	Substituição total ou parcial por CO ₂ e/ou por ácidos orgânicos fracos (ex.: láctico, fórmico, acético)
Agentes de curtimento 1) sais de cromo 2) vegetais e sintéticos (ex.: resinas)	1) – oferta inicial de sal de cromo “novo” pode ser parcialmente substituída por cromo recuperado no próprio curtume (estima-se até 35% do cromo total inicial como recuperado) - substituição total ou parcial por sais de alumínio, titânio, magnésio, zircônio e/ou por outros curtentes orgânicos, de menor impacto ambiental – sempre que produto final / processo permitirem produtos com baixos teores de formaldeído, de fenóis e de monômeros de ácido acrílico

Tabela 11 - Continuação

Produtos Químicos	Ações / Substitutos Possíveis Recomendados
Corantes (tingimento)	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Não</i> utilizar os azocorantes ou corantes azóicos e quaisquer outros que possam gerar nitrosaminas ou as aminas aromáticas (ref. Apêndice do anexo I da diretiva 76/769/CEE – União Européia) <ul style="list-style-type: none"> - Corantes isentos de pó ou corantes líquidos - Corantes de alta exaustão / alto aproveitamento, com baixo teor de sais - Substituir NH₃ (amônia ou amoníaco) por outros auxiliares, tais como agentes penetrantes específicos de tingimento (alguns polímeros anfóteros) - Substituir corantes halogenados por corantes reativos tipo vinil-sulfona
Agentes de engraxe	<ul style="list-style-type: none"> - Produtos livres de agentes formadores de AOX (halogênio orgânico que pode ser adsorvido) – exceto para couros “à prova d’água” - Produtos que podem ser aplicados em misturas livres de solventes orgânicos ou não sendo possível, em misturas com baixo teor destes solventes - Produtos de alta exaustão / alto aproveitamento para redução de DQO o quanto possível, nesta etapa
Agentes de acabamento para coberturas/revestimentos, ligantes (resinas) e agentes de ligações cruzadas / entrelaçamento das estruturas do couro	<ul style="list-style-type: none"> - Ligantes à base de emulsões poliméricas com baixo conteúdo de monômeros - Sistemas de acabamento e pigmentos livres de cádmio e chumbo
Outros: 1) Agentes repelentes de água 2) Retardantes de chama contendo bromo e/ou antimônio	1) Produtos livres de geradores de AOX (exceto para couros “à prova d’água”); produtos que podem ser aplicados em misturas livres de solventes orgânicos ou, não sendo possível, em misturas com baixo teor destes solventes; produtos livres de metais 2) Retardantes de chama à base de fosfatos

(1) aromáticos – produtos que contém o anel benzênico (do benzeno) em sua estrutura molecular - Fonte: IPPC, fevereiro 2003 [22]

Deve-se buscar estes ou outros produtos alternativos junto aos fornecedores de produtos químicos para curtumes. Alguns desses fornecedores já procuram desenvolver e oferecer produtos de menor impacto ambiental. Portanto, tem-se a opção de trabalhar em parceria com eles na substituição de produtos no processo produtivo, o que pode ser vantajoso para os curtumes, dependendo das condições acordadas na parceria – desenvolvimento de novo insumo e/ou apoio técnico para a implementação de seu uso no processo, condições mais favoráveis de fornecimento etc.

5.2 Uso Racional de Água

Vários curtumes brasileiros já trabalham visando diminuir o consumo de água. Medidas como reúso direto ou reciclagem de banhos, de águas de lavagens e de efluentes tratados, melhorias de controles operacionais, uso de banhos mais “curtos” (de menor volume), melhorias na manutenção dos equipamentos e linhas de processo (eliminação de vazamentos e de perdas) são ações de P+L que podem levar a reduções significativas do consumo de água, com conseqüentes reduções de custos. Por exemplo, em meados de 2.003, um curtume no estado de São Paulo, por meio de um projeto de reciclagem de água para o processo e para limpeza de pisos (entre outras medidas), chegou a um consumo declarado de cerca de 320 litros de água / pele (aproximadamente 13,3 m³ / t pele salgada, assumindo-se 24,0 kg / pele). É um índice muito bom, comparando-se com uma média geral de cerca de 600 litros / pele salgada. Esse curtume declarou, ainda, ter metas de consumo de água ainda menores [31].

Um plano voltado à redução do consumo de água deve constar das seguintes etapas:

- medição *rotineira* da quantidade de água consumida (total e nos pontos de maior consumo) – formação de histórico e acompanhamento *contínuo* dos consumos de água, com os dados coletados *registrados de forma adequada (por exemplo, planilhas com consumo total e por setores da empresa, em base mensal - com gráfico, para melhor visualização de tendências ao longo do ano)*. É importante definir e usar indicadores de consumo de água específicos, relacionados com a produção – ex.: litros água totais / couro inicial ou produzido.

OBS.: *ATENÇÃO* aos medidores utilizados – devem ser de boa qualidade e estar devidamente *CALIBRADOS*; *é importante que além da indicação da vazão instantânea (ex.: m³/h), os medidores possuam totalizador de volume (m³ ou litros totais, passados pelo medidor)*.

- após a medição implementada (2 a 3 meses de medições e seus registros), elaboração de *plano de redução e racionalização do consumo de água*, incluindo:
 - medidas de melhoria e otimização do processo relacionadas com *minimização* do uso de água e de geração de efluentes líquidos (ex.: uso de banhos “curtos”);

- avaliações criteriosas e cuidadosas sobre as possibilidades de *reuso ou reciclagem* de águas e de soluções usadas que saem das várias etapas do processo
- tratamento adequado, otimizado, racionalizado dos efluentes líquidos
- avaliação criteriosa e cuidadosa sobre as possibilidades de *reuso ou reciclagem dos efluentes líquidos tratados*
- boas práticas de organização, manutenção e limpeza da área produtiva (ex.: eliminação de vazamentos de água limpa, de banhos, de águas de lavagens das peles, bem como de desperdícios de água de uso geral – limpeza de equipamentos, da fábrica etc.)
- treinamento efetivo do pessoal operacional nos novos procedimentos gerados pelo plano, bem como ampla divulgação de seus resultados para as pessoas do curtume

Este plano deverá, preferencialmente, ser preparado de forma participativa, com a contribuição de todos os envolvidos (principalmente pessoal de produção e de processo). Depois, deve ser submetido à direção do curtume e sua execução só deve ser iniciada após sua aprovação por essa direção.

Um exemplo de plano ou método, que poderia ser seguido para levar ao uso racional de água nos curtumes, é sugerido na seqüência.

- 1º passo: implementação de *medição* e de *registro* do consumo de água - saber quanto se consome e controlar efetivamente este consumo. Verificar *volume total* de água captado (real, medido com hidrômetro ou medidor de vazão *com totalizador de volume*, de qualidade e calibrado, adequadamente instalado em cada ponto de captação de água do curtume) e compará-lo com os requerimentos totais de água do processo e outros usos gerais de fábrica, de acordo com as instruções de uso de água em cada etapa / operação.

Para isso, é necessário passar a registrar CONTINUAMENTE os valores de água captados e aqueles efetivamente utilizados, *de preferência em cada etapa* (por exemplo, montar uma tabela ou planilha com os dados de captação de água do curtume e de consumo *por etapa* – gerar dados *absolutos* (m³/dia e/ou m³/mês) e dados *relativos ou específicos*, função da produção (m³/t couro inicial, litros/couro inicial, litros ou m³/batelada de couro). Estes últimos poderão ser os *indicadores de desempenho ambiental relativos ao consumo de água*, sobre os quais serão propostas metas de redução. *Sua medição e registro (documentação), de forma contínua e organizada, permite acompanhar o consumo de água na produção, avaliando o resultado de medidas implementadas para redução deste consumo, bem como direcionando estas ações.*

- 2º passo: cerca de 2 a 3 meses após o início da medição e registro, comparar os valores medidos e registrados com aqueles das instruções de trabalho para cada etapa, localizar eventuais pontos de uso em excesso ou desperdício e fazer os ajustes necessários (*eliminar excessos / vazamentos / desperdícios*). Quando isso for feito, após algum tempo, os números reais de captação ou uso de

água devem ser “os mesmos” ou bem semelhantes àqueles efetivamente requeridos por instruções / receitas de processo => *consumo real de água sob controle e refletido nos registros* => *MANTER!*

- 3º passo: havendo etapas de *lavagens contínuas* do couro (entrada de água e saída de solução dos equipamentos *continuamente*, durante as lavagens), *substituí-las por lavagens em bateladas* (descontínuas, por cargas, com saída de água ou de solução *fechada*), com um volume de água padronizado. A princípio, o controle do tempo de lavagem de cada batelada pode ser feito, *por exemplo*, pela medida da condutividade e do pH da solução de lavagem – quando estabilizarem os valores, entre duas medidas consecutivas, pode-se parar o processo ou dar algum tempo adicional preestabelecido, conforme resultados finais dos couros ou experiência de processo. *Programar e fazer a mudança por etapa de lavagem, uma de cada vez*, iniciando com testes (verificando as conseqüências no processo e no produto final), passando por eventuais ajustes necessários, até a padronização do novo procedimento (nova instrução de trabalho).
- 4º passo: *reciclar* ou *reusar* banhos de processo e águas de lavagens intermediárias onde e o quanto for possível (ex.: solução residual de remolho como pré-remolho do lote seguinte, banho residual de curtimento como píquel / curtimento do próximo lote) – como acima, trabalhar *por etapa ou por reciclo, um de cada vez*, do início ao fim, até sua padronização operacional, para cada reciclo / reuso considerado.
- 5º passo: *lavagens e volume dos banhos* - questionar as instruções / receitas de processo:
 - cada etapa atual de lavagem do couro ainda é realmente necessária? O que ocorre se não for feita? => avaliar e se possível, programar e testar *eliminação* de etapas de lavagens, *uma de cada vez*, iniciando por aquela cuja eliminação traria o menor impacto previsto ao processo e ao produto.
 - os volumes de água estabelecidos nas instruções, *para os banhos e para as lavagens*, são realmente necessários? Poderiam ser *reduzidos*? => esta redução de volume nos banhos (caleiro, desencalagem, píquel, curtimento, recurtimento, engraxe, tingimento etc.) gera os chamados *banhos curtos* (de menor volume) – além de reduzirem o consumo de água, os banhos curtos trazem, como benefícios, *a redução do volume dos efluentes, uma possível redução na quantidade de produtos químicos utilizados*, uma vez que a concentração do banho tende a subir, aumentando a penetração destes produtos nas peles, para uma mesma quantidade utilizada e *o aumento da temperatura dos banhos*, o que normalmente favorece ainda mais a penetração e a reatividade dos produtos com as peles. Os limites para a redução de volume dos banhos são a potência instalada para movimentar os fulões e os danos potenciais à flor das peles, pelo maior atrito entre elas e delas com os fulões. Deve-se avaliar, programar e testar *reduções* do volume de água de soluções dos banhos e de

lavagens, *trabalhando uma etapa de cada vez (banho ou lavagem), do início ao fim*, com as devidas avaliações.

OBS.: *algumas lavagens, se estiverem em excesso (volume de água, tempo etc.), podem ter o efeito inverso do que se quer – podem remover produtos químicos das etapas anteriores, que ainda não agiram ou não se fixaram nas peles, como seria desejável.*

- há duas ou mais etapas de tratamento das peles que poderiam ser realizadas em uma única etapa (*dois ou mais banhos em um só*)? => avaliar, programar e testar *reduções do número de banhos de tratamento* – após análise especializada do processo, iniciar por etapas que potencialmente trariam menores conseqüências para a qualidade final dos couros.
- 6º passo: avaliar e procurar *reutilizar água do efluente final tratado* em etapas ou processos menos críticos (exemplo: utilizar efluente tratado no caleiro / depilação – o quanto possível); no entanto, cuidado (por exemplo) com possível oxidação de cromo III (residual no efluente tratado – *que deveria ser muito pouco*) a cromo VI (mais tóxico), após o reciclo. Caso o teor de cromo remanescente no efluente final tratado justifique esta preocupação, o reciclo poderia ser feito para etapa(s) após a(s) qual(is) não irão ocorrer oxidações, cuidando para que eventuais oxidantes presentes ou remanescentes sejam removidos ou neutralizados previamente. De qualquer forma, testes de reuso de efluente tratado podem ser realizados, com a verificação da ocorrência ou não de oxidação de cromo. Em caso positivo, alternativas devem ser estudadas para evitá-la ou revertê-la. *Enfim, ir “fechando o circuito” de água, o quanto possível.*
- 7º passo: modificar e/ou substituir equipamentos existentes para permitir trabalhar com banhos mais “curtos” (de menor volume). Exemplo: no mercado, há um fulão de 3 compartimentos, com 1 tambor externo e 1 tambor interno, que permite economia de cerca de 50% de água e de 20% de produtos químicos.
- 8º passo: *automatização e informatização das operações a serem realizadas nos fulões* – além de trazer economia de água, obtêm-se: economia de energia, diminuição de mão-de-obra nestas operações, o que permite utilizá-la para controlar melhor outras operações (inclusive algumas implementações relativas à P+L), maior regularidade nos tratamentos das peles (portanto, qualidade mais constante dos couros produzidos), diminuição de desperdícios.

OBSERVAÇÕES IMPORTANTES:

- este trabalho deve ser feito pelo pessoal de produção (e de processo, se existir), coordenado ou liderado por uma pessoa, de preferência, com boa experiência e visão geral do processo produtivo completo, com auxílio da manutenção e do pessoal de limpeza => envolve treinamento efetivo, reforço e provável revisão de procedimentos.
- critério de escolha de etapas, para início e continuidade do trabalho, visando redução do volume de água utilizado: por exemplo, da etapa de maior para a de menor consumo de água.

- dos passos citados acima, os 1º, 2º, 3º e 5º *não requerem investimentos significativos* e portanto, pode-se dar prioridade a eles, *sendo que o 1º e o 2º são essenciais – é necessário conhecer e controlar o consumo atual para se estabelecer metas razoáveis de redução (onde, quanto etc.)*. Os passos 4º, 6º, 7º e 8º devem requerer um investimento maior, mas mesmo assim, *normalmente dão um retorno aceitável ou viável, em função de economias diretas e indiretas que eles geram*.
- *não desistir*, quando “problemas” aparecerem - eventuais problemas que apareçam durante os testes das mudanças de processo, devem ser discutidos com a participação de todos os envolvidos, incluindo especialistas no processo e na produção do próprio curtume, bem como de fora (consultores - se necessário e se possível), visando solucionar tais problemas, de forma a *viabilizar a mudança em teste, o quanto possível*.
- ao fim de cada trabalho de mudança realizado, uma vez que o resultado for positivo (redução efetiva do consumo de água sem prejuízo significativo de produtividade e de qualidade dos produtos), nova instrução de trabalho deverá ser preparada com a alteração testada e aprovada e todo o pessoal envolvido deve ser efetivamente treinado – *para que a economia obtida seja consolidada*.
- o resultado (*ganhos obtidos, que normalmente são maiores do que a economia de água*) deve ser amplamente divulgado e todas as pessoas envolvidas no trabalho, devidamente reconhecidas. Isto também contribui para a consolidação dos ganhos obtidos, bem como motiva a busca de novas alternativas, num processo de melhoria contínua.

5.3 Uso Racional de Energia

O foco é reduzir perdas e desperdícios de energia e garantir a adequação dos equipamentos (tipo e dimensões) de acordo com as operações que realizam. Algumas medidas:

- tubulações de vapor firmemente instaladas; estas tubulações, bem como as de água acima de 30°C, devem ser bem isoladas termicamente.
- condensado de vapor deve ser recolhido e recuperado em tubulação termicamente isolada.
- minimizar o consumo de água quente.
- eventuais tanques de água quente devem ser cobertos ou fechados.
- antes da secagem propriamente dita (em equipamento de secagem), diminuir o conteúdo de água dos couros por meio de secagem natural e/ou mecânica (enxugamentos) o quanto for possível.
- aplicar, nas caldeiras, medidas de economia típicas para estes equipamentos – queimadores otimizados (controles automáticos), válvulas automáticas de fluxos, recuperadores de calor de descargas das caldeiras, sistemas de retorno de condensados, entre outros.
- compressores: verificar adequação (dimensionamento), regulagem e recuperar seu calor residual para aquecer água, por exemplo.

- garantir a aplicação do princípio “sem produção, sem consumos”: sem fluxos de utilidades (água, vapor, etc.), sem luzes acesas, sem equipamentos ligados onde não houver operações ou produção.
- utilizar iluminação natural sempre que possível (telhas transparentes, projeto e localização de janelas, bem como dos prédios / galpões, favoráveis à entrada de luz natural).
- dimensionamento de motores adequado às cargas e uso de motores de alta eficiência.

5.4 Minimização de Resíduos Sólidos

A seqüência geral de ações recomendável na abordagem de minimização de resíduos sólidos, conhecida por “3Rs”, é:

- 1º – Redução na fonte: eliminar ou diminuir a geração de resíduos no processo produtivo.
- 2º – Reúso / Reciclagem interna: uso direto / após algum processamento, do resíduo no próprio processo produtivo
- 3º – Reciclagem externa: processamento dos resíduos por terceiros.

Com este foco, a indústria de curtumes já pratica ações para alguns de seus resíduos sólidos, conforme descrito a seguir, trabalhando principalmente com a reciclagem. A seguir, são relatadas algumas ações aplicáveis aos principais resíduos sólidos gerados nos curtumes.

- Carnaças (dos descarnes, na ribeira): sempre que possível, é importante fazer um descarne das peles no próprio frigorífico, após o abate dos animais – isto é mais viável quando o frigorífico tem graxaria e fabricação de farinha, para aproveitamento local da carnaça. Deste modo, diminui-se a quantidade desse resíduo nos curtumes. Por sua vez, os descarnes cuidadosos e mais eficientes das peles nos curtumes, independentemente de descarne prévio nos frigoríficos, promovem *ganhos ambientais e econômicos* nas etapas seguintes do processo: redução do consumo de água, de produtos químicos, de volume de efluentes líquidos, da carga orgânica e inorgânica desses efluentes, de resíduos sólidos no processo produtivo e de lodos gerados na ETE. É comum os curtumes processarem as carnaças. A gordura separada neste processamento pode ser utilizada pelo próprio curtume na etapa de engraxe dos couros ou para outros fins, como a fabricação de sabões. As carnaças também têm *potencial* para uso na fabricação de cola de origem animal ou ainda de ração animal, pelo seus teores de gordura e de proteína.
- Aparas e raspas não caleadas e caleadas (dos recortes e da divisão, na ribeira): com a diminuição da geração desses resíduos, por meio de recortes e divisões mais planejados e controlados, os curtumes poderiam aumentar o rendimento de seu processo, em termos de área por couro produzido. Por outro lado, tratar peles com área menor, *pode* (não necessariamente) implicar numa série de economias (produtos químicos, água, redução de efluentes e de carga orgânica), o que é desejável, tanto para o meio ambiente, como para os curtumes. Além disso, estes resíduos são vendidos pelos curtumes, sendo reciclados por terceiros, gerando uma certa receita. Desta forma, cabe a cada curtume uma análise técnica e econômica da viabilidade de se

reduzir ou não esses resíduos, considerando ganho de área, qualidade do couro final resultante *versus* preço de venda, situação geral do mercado de couros do curtume e do mercado desses resíduos. Normalmente, estas aparas e raspas são utilizadas como matéria-prima para fabricação de gelatinas de uso alimentício ou farmacêutico ou para fabricar colas. Também são usadas para fabricação de invólucros comestíveis para embutidos. Em menor quantidade, mas em uso principalmente no exterior, é o aproveitamento desses resíduos, com teor significativo de colágeno, para fins médicos e cirúrgicos (pomadas e substâncias cicatrizantes, material para enxertos, pele artificial e outros). Um mercado que cresceu bastante recentemente, tornando-se significativo para este tipo de material, é o da alimentação canina (confeção de “dog toys”, por exemplo).

- Resíduos curtidos (do rebaixamento e dos recortes, no acabamento): algumas alternativas para minimização desses resíduos são apresentadas a seguir.
 - classificar as peles *por espessura*, no início do processo e/ou *ANTES* do curtimento, em função do produto / aplicação final: peles mais finas para couros que precisam ser mais finos e vice-versa (independente de curtimento ao cromo ou não). Fazer esta classificação sempre, como rotina do processo.
 - recortar as peles, o quanto possível, *ANTES* do curtimento.
 - fazer os melhores ajustes operacionais possíveis (máquinas e procedimentos) na operação de divisão das peles, para minimizar o rebaixamento pós-curtimento.
 - procurar viabilizar, mesmo que para parte da produção, um *pré-curtimento* no piquéel ou logo após essa etapa, *ANTES do curtimento principal, utilizando pouco ou nenhum cromo (utilizar outros curtentes)*, de forma a possibilitar rebaixamento e recortes *ANTES* do curtimento - geraria resíduos de reuso, reciclagem ou disposição mais fáceis, com maiores possibilidades do que os resíduos convencionais com cromo. Mesmo que se curta ao cromo depois e se precise de rebaixo posterior, a quantidade gerada de farelo e aparas com cromo seria bem menor.
 - procurar utilizar e/ou desenvolver *técnicas de curtimento e de recurtimento isentas de cromo* ou com o mínimo teor de cromo possível, *com outros produtos de menor impacto ambiental*, facilitando o aproveitamento posterior de eventuais resíduos curtidos.

A seguir, são apresentadas alternativas de aproveitamento destes resíduos, algumas já desenvolvidas e outras em estudo.

- técnicas em uso: o pó de rebaixadeira, bem como os retalhos curtidos moídos, podem ser prensados com eventuais ligantes, para fabricação do “recouro”, do qual alguns pequenos artigos podem ser confeccionados. Da mesma forma, pode-se fabricar solas e palmilhas. No entanto, estas alternativas absorvem apenas uma pequena parte do total gerado destes resíduos.

- técnicas em estudo / desenvolvimento / viabilização: há *estudos* indicando aplicações potenciais na construção civil: placas deste pó prensado poderiam ser utilizadas como isolantes termo-acústicos, em paredes ou divisórias; há outros *estudos* indicando a possibilidade do uso do pó, em certa proporção, na composição de telhas (substituindo amianto, por exemplo), de tijolos e de pavimentos para ruas e estradas. Também há *estudos e trabalhos* sobre um processamento termo-enzimático deste material, em meio alcalino, seguido da separação físico-química do cromo, resultando num hidrolizado protéico com baixo teor de cromo, que poderia ser utilizado pelos próprios curtumes, beneficiado ou não, na etapa de recurtimento, para “enchimento” do couro. Outras aplicações potenciais para este hidrolizado são nutrição animal, fertilizantes, formulações de adesivos, cosméticos, gelatinas técnicas, síntese de filmes protéicos, estabilizantes de emulsões e inibidores de corrosão. O cromo separado neste processo, poderia ser reciclado para os próprios curtumes (curtimento e recurtimento) [9]. Nesta mesma linha, há um processamento alternativo, similar e a princípio mais simples, constituindo-se de uma hidrólise “bio-termo-química” dos resíduos de “wet-blue”, gerando-se uma solução protéica com cromo, que também poderia ser utilizada pelos curtumes. Há informação de que uma empresa, no Rio Grande do Sul, já realiza este processamento, gerando este produto. Ela está licenciada pelo órgão ambiental daquele estado e tem capacidade para processar cerca de 1.000 t / mês de resíduos curtidos.

(fonte: <http://www.ambientebrasil.com.br/noticias/index.php3?action=ler&id=14493>)

- Lodos gerados no STAR ou na ETE: pode-se listar algumas medidas no processo que contribuiriam para sua redução, como segue.
 - sempre que possível, promover um descarte e recortes iniciais das peles nos próprios frigoríficos / matadouros, diminuindo a entrada de material gerador de lodos no curtume.
 - realizar pré-descarte e descarte *eficientes* das peles – *mais cuidadosos e que retirem o máximo possível de material* que não seja de interesse do curtume. Isto gera uma diminuição de carga orgânica e de sólidos sedimentáveis nos efluentes, conseqüentemente, dos lodos.
 - realizar depilação com uma *boa e efetiva* recuperação de pêlos. Exemplo: recircular o banho de caleiro por um filtro para reter pêlos soltos (parte inicial da etapa, com adição *parcial* dos produtos químicos). Os pêlos separados, como fonte de nitrogênio, têm potencial para uso agrícola direto, para compor fertilizantes ou irem para compostagem. Assim, ter-se-ia menor carga orgânica e menor quantidade de sólidos sedimentáveis nos efluentes do curtume.
 - reciclar banhos de caleiro e de piquel/curtimento, *de forma efetiva e bem controlada*.
 - recuperar cromo dos líquidos residuais segregados, principalmente daqueles com concentração de cromo maior do que 1,0 g/l, reciclando o cromo precipitado para o curtimento e/ou recurtimento.

Como medidas auxiliares, pode-se citar algumas ações no STAR ou ETE, como:

- garantir e otimizar a remoção física de sólidos em suspensão, por meio de gradeamento, peneiramento e decantação ou sedimentação natural *efetivos* dos efluentes. Deve-se trabalhar na melhoria dos equipamentos utilizados, bem como dos procedimentos operacionais. Por exemplo, pode-se instalar peneiras rotativas auto-limpantes de alta eficiência, uma “cascata” de peneiras (seqüência de peneiras com aberturas progressivamente menores), assim como sedimentadores ou caixas de decantação natural. Assim, procura-se aumentar a remoção física ou mecânica de sólidos em suspensão, *sem o auxílio de produtos químicos*, que iriam constituir-se em lodos primários e/ou secundários. Isto também contribui para reduzir custos na seqüência do tratamento dos efluentes.
- otimizar e controlar a dosagem de coagulantes / floculantes no tratamento primário. Evitar dosar estes produtos químicos em excesso. A dosagem excessiva, além de aumentar os custos com estes produtos, gera uma quantidade maior de lodo primário, que é um lodo mais “químico”, podendo ter uma destinação mais problemática e mais cara. Além disso, pode desbalancear o tratamento secundário biológico, uma vez que a remoção excessiva de carga orgânica biodegradável no tratamento primário gera problemas para o desempenho dos microorganismos no secundário. Assim, é importante equilibrar os tratamentos primário e secundário, procurando minimizar a formação de lodo primário, mas garantindo um bom desempenho do tratamento secundário e a eficiência da ETE, como um todo.
- para ETE em projeto (inteira ou em ampliação), considerar a utilização de “valos de oxidação” no tratamento secundário, *caso haja espaço disponível*, uma vez que este processo gera quantidades de lodo menores do que aquelas de sistemas convencionais de lodos ativados de aeração intensa.

A Tabela 12 apresenta um resumo das principais possibilidades de aproveitamento e destinação de resíduos de curtumes, envolvendo reciclagens externas (beneficiamento e uso por terceiros) e internas. As que estão em prática e são de conhecimento mais geral, foram indicadas (*em uso*). Com relação às demais, elas *podem estar* em prática em menor escala (poucos curtumes) e/ou ainda estão em desenvolvimento ou em processo de viabilização técnica, econômica ou legal (por exemplo, em análise por órgãos ambientais ou em licenciamento).

Tabela 12 - Possibilidades de aproveitamento e destino dos resíduos sólidos de curtumes

Aproveitamento / Destino Possíveis	Resíduos Sólidos Usados
Produção de couro de segunda linha (<i>em uso</i>)	Camada retirada na divisão, após caleiro/depilação (raspas)
Produção de placas ou quadros de fibras de couro aglomeradas ou prensadas (paredes divisórias, isolante térmico e acústico)	Resíduos curtidos em geral – pós de rebaixadeira e de lixadeira, aparas, etc
Solas e palmilhas para calçados (<i>em uso</i>)	Pó ou farelo de rebaixadeira
Pequenos artigos de couro / “Recouro” (<i>em uso</i>)	Aparas / pedaços de couro curtido, pós de rebaixadeira e de lixadeira prensado
Fabricação de papelão / Carga para indústria de cimento	Pó de lixadeira
Material de enchimento / Mantas filtrantes / Pincéis	Pêlos
Gelatina e/ou cola (<i>em uso</i>)	Aparas frescas, salgadas, caleadas, após caleiro, camadas retiradas da divisão (raspas) e carnaças
Revestimento de embutidos / salsichas	Camadas retiradas da divisão, após caleiro (raspas)
Recuperação de gordura (<i>em uso</i>)	Aparas frescas e carnaças
Proteína hidrolizada (para uso por terceiros ou para reciclo interno – “enchimento” do couro, no recurtimento -, dependendo do resíduo e do processo de obtenção)	Pêlos, aparas frescas e caleadas, carnaças, camadas retiradas da divisão (raspas) e material curtido (aparas curtidas e pós de rebaixadeira)
Colágeno	Aparas e camadas retiradas da divisão (raspas), após caleiro
“Dog-toys” / alimentos para animais de estimação (<i>em uso</i>)	Aparas e camadas retiradas da divisão (raspas), após caleiro
Cromo para curtimento / recurtimento	Lodos / precipitados / tortas de filtração com alto teor de cromo, pó de rebaixadeira, aparas curtidas
Compostagem ou Digestão anaeróbia	Carnaças (pré-descarne e descarne), raspas (verdes, caleadas), gorduras, graxas e óleos, material de gradeamento e peneiramento dos efluentes
Tratamento térmico (aproveitamento energético de resíduos)	Gorduras, graxas, misturas de solventes orgânicos não-halogenados e óleos
Novas formulações de tintas para acabamento do couro	Sobras de tintas e solventes
Reuso e reciclagem de materiais de embalagem (segregação e retorno adequado aos fornecedores e/ou reciclagem por terceiros) (<i>em uso</i>)	Containers, pallets, embalagens / recipientes plásticos e de papelão

Fontes: Claas & Maia, 1994 [15]; IPPC, Fevereiro 2003 [22]

Manuseio e estoque preventivos de resíduos sólidos: seja onde estiverem estes resíduos – nos próprios curtumes ou em terceiros, que os processam, utilizam ou estocam - em geral, seu manuseio e sua estocagem devem ser feitos de forma a *prevenir*:

- lixiviação ou infiltração de seus líquidos no solo
- lançamento desses líquidos dos resíduos para fora da empresa, sem tratamento adequado
- problemas de odores e de emissões atmosféricas nocivas
- atração de insetos e roedores

Desta forma, como referência, recomenda-se seguir o disposto nas normas NBR 11.174 (Armazenamento de Resíduos Classes II – Não Inertes e III – Inertes, Julho 1990, ABNT) e NBR 12.235 (Armazenamento de Resíduos Sólidos Perigosos, 01/04/1992, ABNT), que orientam o manuseio e armazenamento adequados dos resíduos sólidos.

5.5 Redução de Emissões Atmosféricas

Basicamente, recomenda-se:

- evitar a decomposição da matéria-prima com bom controle das operações de conservação das peles na “barraca” – conservantes suficientes, práticas adequadas de acomodação das peles e manutenção do ambiente seco. Evitar tempo longo de espera para o início do processamento de peles frescas, que se degradam de forma acelerada.
- eliminar ou minimizar o uso de sulfeto no caleiro / depilação. Sulfeto é precursor do gás sulfídrico, que resulta em toxicidade e mau cheiro. Portanto, procurar usar os substitutos adequados existentes no mercado, como orientado na Tabela 11.
- em águas ou efluentes *com sulfeto*, cuidar para que não haja queda de pH abaixo de 9,0, para que não haja formação de gás sulfídrico.
- manter controle rigoroso da operação de oxidação de sulfeto, para garantir que esta seja a mais completa possível em águas que o contenham.
- no acabamento, procurar utilizar, o quanto possível, produtos à base de água ao invés de produtos à base de solventes orgânicos (voláteis).
- evitar o acúmulo de resíduos sólidos *sem o seu condicionamento adequado*, nas diversas áreas do curtume, por longos períodos de tempo. A sua decomposição geralmente dá origem a gases como gás sulfídrico, amônia, mercaptanas e compostos orgânicos voláteis diversos, com mau cheiro característico. Se for necessário estocar esses resíduos por algum tempo, procurar preservá-los de degradação (por exemplo, usando alcalinização com cal), mantê-los cobertos e protegidos de água e umidade.
- garantir, continuamente, a *operação e o dimensionamento adequados do STAR ou ETE, de acordo com as cargas poluentes a serem removidas*. Assegurar, por exemplo, que não se tenha formação de zonas anaeróbias (ausência de ar ou de oxigênio) em tanques e/ou lagoas onde isto não é desejável ou não deve ocorrer – na equalização / homogeneização dos efluentes, nos sistemas de lodos ativados etc., por meio de agitação e/ou aeração mínimas necessárias.
- caldeiras: sempre que possível e viável, utilizar combustíveis mais limpos e renováveis, como biomassa. Gás também pode ser uma opção mais limpa. Obviamente, seja qual for o combustível e o tipo de caldeira, sua operação deve ser otimizada e cuidadosa, para minimizar suas emissões.

5.6 Medidas Específicas no Processo Produtivo

Neste item, destacam-se as técnicas alternativas ao processo convencional mais conhecidas e de redução significativa da geração de poluentes. Algumas delas já estão em uso por vários curtumes.

a. Conservação e Armazenamento das Peles

a.1 Recuperação do Sal Empregado na Conservação de Peles

A recuperação do sal é realizada à seco, mediante o batimento manual das peles, antes de entrarem em processamento. Trata-se de uma operação bastante simples e requer somente mão-de-obra de dois operários.

Outra alternativa é o uso de fulões gradeados, específicos para batimento do sal. Esta alternativa apresenta maior eficiência que o batimento manual e requer menos mão-de-obra, apesar de consumir um pouco mais de energia elétrica.

O sal, que se desprende das peles em pequenas placas ou aglomerados, é recuperado e pode ser empregado na salga de novas peles, em salmouras e/ou no empilhamento das peles, substituindo parte do sal novo, após simples moagem ou quebra das placas e aglomerados. Se o sal batido estiver relativamente limpo, também pode ser usado na etapa de piqué, em substituição ao sal novo. Quando a matéria orgânica agregada ao sal batido (sangue, por exemplo) estiver presente em grande quantidade, pode-se limpar previamente este sal, através de uma lavagem com água que remove boa parte da matéria orgânica, com uma pequena perda de sal, uma vez que o sal está em grãos ou cristais grandes. A finalidade dessa lavagem é evitar eventual contaminação bacteriana durante o período de estoque das peles. Alternativamente, terceiros podem reciclar este sal para outras finalidades (fundição de alumínio, salgadores de carnes e de peles etc.). A retirada do sal das peles pelo batimento, facilita os processos subseqüentes e reduz a concentração de cloreto de sódio nos efluentes.

A quantidade de sal usado na conservação é de cerca de 40 a 50% em relação ao peso bruto das peles, sendo possível recuperar de 1,5 a 2,0 kg/pele, nesta operação de batimento [15].

VANTAGENS: diminuição do sal presente nos efluentes a serem tratados (melhor tratabilidade biológica para os efluentes), diminuição da carga final de sais lançada com os efluentes tratados, economia de sal (redução de custos) e economia de recursos naturais.

b. Ribeira

b.1 Pré-Descarne

Realizado após o pré-remolho ou após o remolho, retira gordura, restos de carne ou fibras indesejáveis e sangue, da parte inferior das peles (carnal). *Esta medida é importante, em termos de prevenção à poluição no processo dos curtumes, pois ela possibilita uma redução considerável no teor*

de gordura e de carga orgânica geral nos banhos residuais dos curtumes. A gordura no efluente provoca inconvenientes, como obstrução dos equipamentos dos sistemas de tratamento e flotação do lodo nos decantadores. Operações de remoção de gordura, nas estações de tratamento, fazem uso de equipamentos bastante onerosos (flotadores) ou de difícil operação (caixas de gordura). Quanto mais carga orgânica nos banhos residuais, maiores os custos para sua remoção ou redução na ETE, bem como maior a geração de lodo nos tratamentos. Desta forma, sempre que possível, é importante que já se faça um pré-descarne nos próprios frigoríficos, fornecedores das peles e quanto aos pré-descarnes feitos nos próprios curtumes, estes devem ser bastante cuidadosos, para que se retire a maior quantidade possível de carnaça (isto também é recomendável para o descarne após o caleiro / depilação).

VANTAGENS: economia de produtos químicos nas etapas subsequentes, ganho de área e qualidade do produto final, maior produção de sebo / gordura e de melhor qualidade, pois vem da carnaça não caleada, redução da carga orgânica e dos sólidos sedimentáveis nos efluentes (redução de custos no tratamento de efluentes e do volume total de lodo gerado no tratamento).

b.2 Depilação / Caleiro

b.2.1 Reciclagem dos Banhos de Depilação / Caleiro

Consiste na recuperação do banho residual de um lote de peles e seu uso no processo de depilação do lote seguinte, repondo-se a quantidade de água e de insumos químicos necessários para completar a formulação. A Tabela 13 caracteriza um banho de caleiro inicial e um residual.

Tabela 13 - Caracterização do banho de caleiro

Componentes	Banho Inicial	Banho Residual
Na₂S	3,0%	1,5%
Ca(OH)₂	2,0%	1,2%
Nitrogênio Total		0,5%
NaCl		0,8%
Matéria Graxa		0,35%
Resíduo Seco	5,0%	7,0%
pH	12,8	12,7
DQO		60400 mg/L
DBO ₅		24500 mg/L
Sólidos em Suspensão		42900 mg/L

Fonte: Claas & Maia, 1994 [15]

Analisando os resultados apresentados na tabela anterior, observa-se ser possível obter *uma redução de até 50% na dosagem do sulfeto inicial, de 40% na de hidróxido de cálcio, além de uma redução da carga orgânica, expressa em DBO e DQO, que deixa de ser enviada para a estação de tratamento de efluentes.* É possível uma recuperação de até 80% do volume do banho principal em

relação ao inicialmente utilizado. A perda de 20% do volume do banho é justificada pela incorporação de água à estrutura da pele durante o processo. Essa perda irá ocasionar a necessidade de reposição do volume inicial de banho e em consequência, a diluição do mesmo. Essa diluição é extremamente benéfica, pois evita a saturação mais rápida do banho com substâncias e impurezas que se desprendem das peles durante o tratamento. Assim, o “mesmo” banho pode ser usado por um número maior de ciclos de produção. Sabe-se de casos de uso de banho reciclado por um período de até dois anos, sem esgotamento total do mesmo, em curtumes do Rio Grande do Sul [15].

O processo de depilação e caleiro com banho reciclado não implica em qualquer tipo de prejuízo na qualidade do produto final. Atualmente, o uso dessa operação no processo industrial já é bastante difundido.

A Figura 5 mostra duas alternativas para a reciclagem do banho de caleiro / depilação.

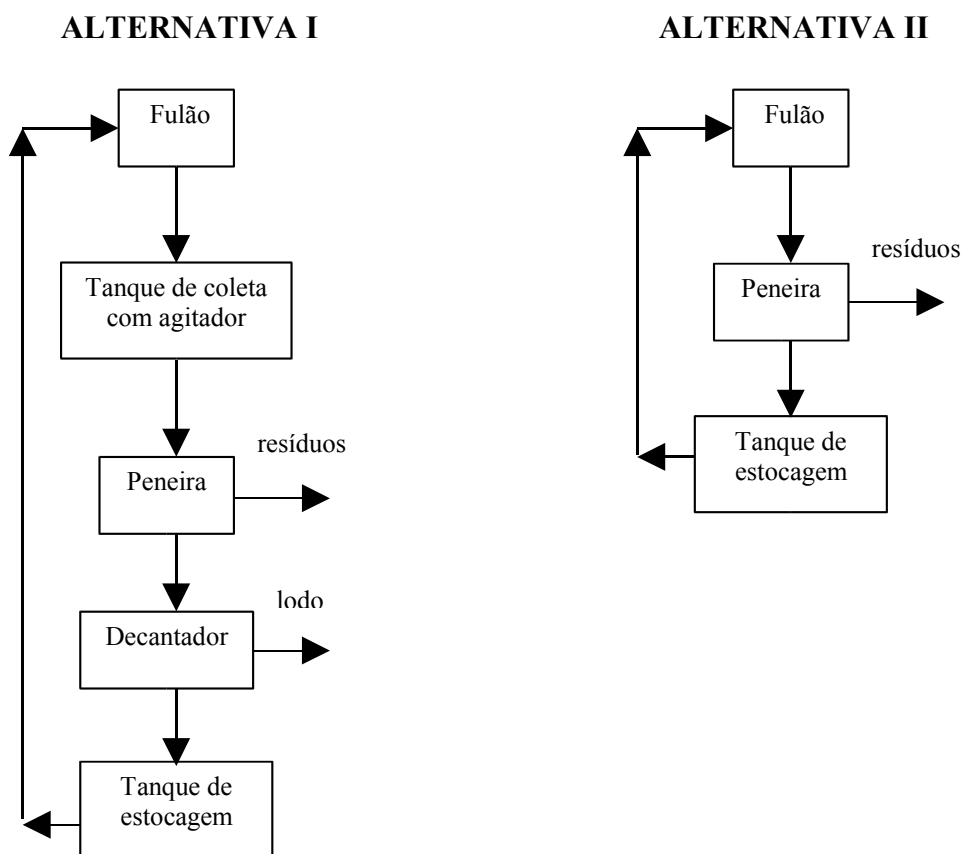


Figura 5 - Esquema de duas alternativas para reciclagem do banho de caleiro
Fonte: Claas & Maia, 1994 [15]

Alternativa I – o banho é drenado dos fulões e encaminhado, por canaletas, para o tanque com agitação (sólidos mantidos em suspensão), que alimenta o decantador em fluxo contínuo (por bomba), após retirada de sólidos grosseiros na peneira. O líquido sobrenadante escoar para o tanque de estocagem, onde após acúmulo de certo volume (carga de um ou mais caleiros), é analisado para a reposição da quantidade de químicos necessária à formulação original do banho de caleiro.

Reformulado, o banho é bombeado de volta para os fulões. O lodo do decantador (bastante alcalino) pode seguir para disposição final (leitões de secagem e aterros industriais, por exemplo).

Alternativa II – simplificada, menor investimento, operacionalmente mais fácil e mais barata do que Alternativa I. Basicamente, exclui a decantação, o que, por outro lado, dá a desvantagem de aumento do teor de sólidos no banho, a cada ciclo, com tendência simultânea de acúmulo dos mesmos no tanque de estocagem. É viável, tecnicamente, mas usualmente menos eficiente que a Alternativa I, onde há remoção adicional de resíduos, otimizando-se a qualidade do banho. De qualquer forma, é vantajosa em relação à operação do caleiro sem reciclo.

VANTAGENS: economia de produtos químicos (até 50% sulfeto de sódio, até 40% cal, etc.), economia de água, redução do volume dos efluentes, redução de sulfeto e portanto, de emissões de gás sulfídrico (H₂S), com conseqüente diminuição de corrosão de instalações, de odores ruins e de toxicidade, redução da DBO e da DQO (30-40%), de nitrogênio (cerca de 35%, nos efluentes totais, após homogeneização), da geração de lodos na ETE e conseqüente redução de custos de tratamento e de disposição [15] [35].

b.2.2 Processos de Depilação / Caleiro com Recuperação de Pêlos

A depilação convencional não permite a recuperação dos pêlos, pois eles são fragmentados e quase totalmente dissolvidos durante o processo, devido à elevada concentração do sulfeto e à acentuada alcalinidade do banho.

A recuperação dos pêlos baseia-se na não destruição dos mesmos durante o processo de depilação, para sua posterior separação do banho. Apresenta, como uma vantagem, sua possível utilização como matéria-prima na fabricação de pincéis, como fonte de nitrogênio para fertilizantes ou em compostagem, por exemplo *e representa uma considerável redução da carga poluente dos efluentes dos curtumes.*

Exemplos de processos com recuperação de pêlos:

- “SIROLIME”: impregnação das peles com hidrogeno-sulfeto de sódio (NaHS) e posterior oxidação do excesso de sulfeto;
- imunização dos pêlos e posterior depilação: imunização com álcalis e destruição das raízes dos pêlos com compostos de enxofre e/ou outros depilantes isentos de enxofre;
- “Darmstadt”: as peles são penduradas e pulverizadas com uma solução concentrada de sulfeto de sódio. Após 15 minutos, os pêlos são desprendidos por equipamento apropriado;
- HS (“Hair Saving”): evita a imunização da raiz dos pêlos e inicia a retirada dos mesmos pelo bulbo piloso.

Os pêlos são formados quase que exclusivamente por proteínas, geram uma carga poluente elevada, sendo que estas proteínas, em virtude de suas estruturas bioquímicas, são apenas de média biodegradabilidade, em tempo igualmente médio.

Considerando a Demanda Química de Oxigênio - DQO, o processo com recuperação dos pêlos reduz em torno de 50% os valores obtidos com os processos convencionais. Também traz vantagens quando o banho residual for reciclado. Esses pêlos podem ser retirados por peneiramento, oferecendo um banho mais limpo para reutilização.

Nos processos de depilação e caleiro com recuperação dos pêlos, quando realizados em fulão, os banhos passam por filtrações intermediárias durante este processo, antes da dissolução completa dos pêlos. Esse procedimento requer o bombeamento do banho do fulão para uma peneira ou um filtro, sendo recalado novamente ao processo.

O peneiramento também pode ser realizado no final do processo de caleiro, quando o banho não necessita retornar ao fulão. Neste caso, os pêlos podem ser separados do banho residual logo após o esgotamento do fulão, por intermédio do uso de grades de malhas finas, colocadas nas canaletas de dreno.

Quando o banho residual de depilação com recuperação de pêlos for reciclado ou oxidado, estes sistemas podem comportar um peneiramento, onde também é possível a recuperação dos pêlos.

Outra alternativa, quando nenhuma das citadas for possível, é o esgotamento do banho residual para a ETE, passando pela peneira comum a todos os banhos. Esta alternativa apresenta como desvantagem os pêlos estarem misturados aos resíduos dos outros banhos, não permitindo aproveitamento.

VANTAGENS: redução de até 50% da DQO, de sulfetos, de compostos sulfídricos, de nitrogênio total e de sólidos sedimentáveis nos efluentes – portanto, redução de lodos, com conseqüente redução de custos de tratamento e de disposição final; geração de banho residual mais limpo para reciclo; possibilidade de se ter algum ganho econômico com os pêlos (venda direta e/ou após algum beneficiamento).

b.2.3 Processo de Depilação / Caleiro com Uso de Aminas

Esse processo consiste na substituição parcial do sulfeto de sódio por produtos à base de aminas. Com isso, reduz-se o teor de sulfeto nos banhos residuais e por conseqüência, nos efluentes.

Tabela 14 - Reduções de sulfeto e DQO residuais pelo uso de produtos à base de aminas

Processos	Sulfeto no Banho Residual (%)	DQO do Banho Residual (mg/l)
Convencional (cerca de 3% sulfeto)	2-3	50.000 a 60.000
1,0% aminas 1,4% sulfeto	1,0 (média)	25.000 (média)
1,5% aminas 1,0% sulfeto	0,5 (média)	20.000 (média)

Fonte: Claas & Maia, 1994 [15]

Observa-se, pela Tabela 14, redução média de 60% na concentração de sulfeto de sódio e de 65% nas médias de DQO, com o uso de aminas, em relação ao processo convencional. Isto é bastante positivo para o tratamento de efluentes, pois há redução de carga orgânica e inorgânica a serem tratadas.

O uso de aminas no caleiro também permite a reciclagem do banho residual, sem prejuízo à qualidade do processo e dos couros produzidos.

Ressalte-se, no entanto, que *não* devem ser utilizadas aminas que gerem nitrosaminas (potencialmente cancerígenas), como compostos de dimetilamina. Também *não* se devem utilizar aminas aromáticas cancerígenas ou produtos que as contenham, como as que estão listadas na diretiva da União Européia 76/769/CEE. A lista aponta 22 aminas aromáticas que devem ser evitadas (no caso, derivadas de corantes azóicos). A princípio, hidroxilaminas podem ser utilizadas.

VANTAGENS: redução de cerca de 50-60% na concentração de sulfeto e de até 65% na DQO do banho residual, reduzindo custos de tratamento dos efluentes; redução do uso de sulfeto de sódio, o que reduz potencialmente a formação de gás sulfídrico e melhora as condições de trabalho.

b.3 Descalcinação / Desencalagem e Purga

b.3.1 Desencalagem de Peles Empregando CO₂

A desencalagem empregando CO₂ (gás carbônico) consiste na substituição dos ácidos e sais convencionalmente usados no processo pelo uso do CO₂. Estes ácidos ou sais, ao reagirem com os álcalis ligados à estrutura da pele, devem resultar em produtos de grande solubilidade, possibilitando assim sua remoção por lavagem. Os desencalantes mais empregados são sais amoniacais, tais como, sulfato de amônio, cloreto de amônio ou uma combinação de ambos.

O uso de sais amoniacais pode trazer inconvenientes. A formação de amônia no banho residual pode causar riscos potenciais para os operadores, pois sua volatilização pode atingir altas concentrações, tornando-a tóxica, se inalada. Outro inconveniente da presença de sais de amônia são as possíveis reações com o material nitrogenado, nos sistemas de tratamento biológico do tipo lodos ativados. A existência de um residual maior de nitrogênio nos efluentes finais também pode contribuir para a crescente eutrofização de lagos ou represas, receptores de efluentes.

A operação de desencalagem utilizando CO₂ se dá pela recirculação do banho do fulão por meio de uma bomba auto-escorvante. A sucção e a descarga dessa bomba estão instaladas nos eixos de apoio do referido fulão.

Na linha de sucção do banho é colocada uma placa divisória para evitar entupimentos. O banho, após ser succionado do fulão pela bomba de recirculação, passa por um ejetor onde o CO₂ é injetado para sua solubilização neste banho. O banho rico em ácido carbônico retorna ao fulão pela tubulação de recalque.

A dosagem correta do volume de CO₂ a ser adicionado no processo é conseguida por meio de um controlador de pH, composto por um sensor para medição do pH e um circuito eletrônico que processa o sinal enviado pelo sensor. Esse sinal é transmitido às válvulas solenóides que, por sua vez, dosam a quantidade de CO₂ necessária, dependendo do valor de pH final a ser atingido.

Este método funciona melhor para peles de espessura menor (2 mm ou mais finas), mas poderia ser utilizado parcialmente para peles mais grossas, com dosagens reduzidas de sais amoniacais e de outros químicos descalcantes - uso combinado de sais e CO₂.

VANTAGENS: redução da emissão atmosférica de amônia (NH₃), de nitrogênio amoniacal (consequentemente, menor risco de eutrofização dos corpos de água receptores dos efluentes tratados), de DQO, de cloretos e sulfatos nos efluentes líquidos, com consequente redução de custos de tratamento.

c. Curtimento

c.1 Reciclagem de Banhos Residuais de Curtimento

A reciclagem dos banhos residuais de curtimento consiste na recuperação dos mesmos para seu ajuste e reutilização no curtimento e/ou recurtimento de outros lotes de peles.

O cromo trivalente residual pode ser removido dos efluentes durante o tratamento físico-químico convencional, nas operações de ajuste de pH, coagulação e sedimentação. O inconveniente desta operação é a elevada concentração de cromo no lodo precipitado, o que encarece sua disposição final.

Na ausência de tratamento físico-químico para remoção do cromo, este segue para o tratamento biológico, causando desequilíbrio ao processo devido à toxicidade do cromo aos microrganismos que atuam no sistema de tratamento secundário.

O processo mais adequado para minimizar o lançamento do cromo no meio ambiente é a sua substituição, mesmo que parcial, por outros agentes curtentes de menor impacto ambiental. No entanto, se esta substituição *ainda* não for viável para o curtume, a reciclagem dos banhos residuais de curtimento é uma alternativa importante e interessante. Para tanto, são abordados dois métodos:

- *Método 1*

Quando os processos de piquel e curtimento são realizados no mesmo banho, a seqüência das operações é a seguinte:

- separação do banho composto (piquel-curtimento);
- peneiramento da solução do banho;
- análise da solução do banho;
- reposição dos insumos químicos consumidos pelas peles;
- aplicação do banho residual no piquel-curtimento do lote seguinte.

Uma vantagem da reciclagem dos banhos residuais de piquel-curtimento é a redução considerável da salinidade no efluente.

- *Método 2*

Quando os processos de piquel e curtimento são realizados em banhos separados, a seqüência das operações é a seguinte:

- separação do banho de curtimento;
- peneiramento deste banho;
- análise deste banho;
- reposição dos insumos químicos consumidos pelas peles;
- aplicação do banho residual no curtimento do lote seguinte.

VANTAGENS: economia de sais de cromo e de outros produtos químicos, redução de cromo e de sais nos efluentes, economia de água, redução do volume dos efluentes, redução da quantidade de resíduos mais problemáticos (com alto teor de cromo), como os lodos da ETE, com conseqüente redução de custos de tratamento e disposição de efluentes líquidos e resíduos sólidos.

c.2 Reciclagem do Cromo

A reciclagem do cromo de banhos residuais de curtumes, consiste na precipitação do cromo residual sob a forma de hidróxido de cromo III, com posterior sedimentação do precipitado formado. Depois disso, redissolve-se o precipitado com ácido sulfúrico, sob adição controlada, de forma a obter-se novamente o sulfato de cromo (ou sulfato de cromo monobásico). O licor recém preparado é reutilizado como agente curtente ou recurtente, sendo necessário dosar curtente adicional, bem como dosar novamente o sal (NaCl).

Para precipitação do cromo, podem ser usados os seguintes agentes alcalinos: hidróxidos de cálcio (Ca(OH)_2), de sódio (NaOH) e de amônio (NH_4OH), bem como óxido de magnésio (MgO) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3).

Podem ser empregados dois processos para a separação do precipitado do hidróxido de cromo: por sedimentação, através de decantadores, atingindo-se um teor de matéria seca entre 4,0 e 5,0% ou por filtração, através de um filtro prensa, podendo-se atingir um teor de matéria seca de até 35%. A Figura 6 mostra um esquema para a recuperação de cromo de banhos residuais.

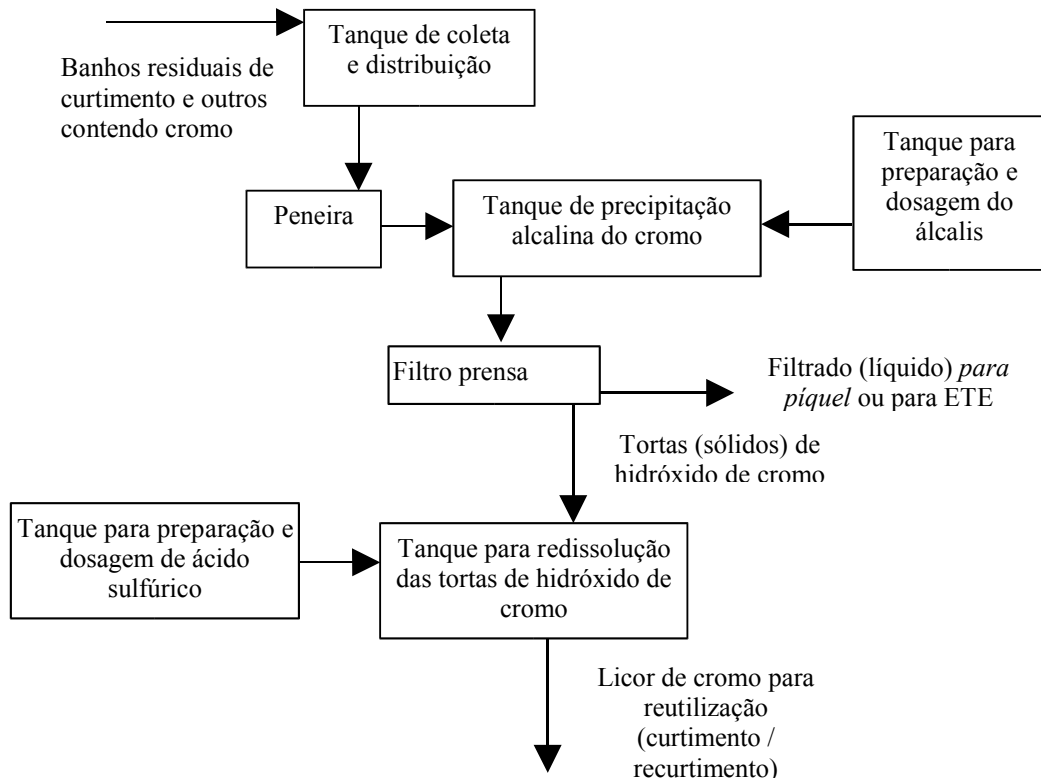


Figura 6 - Esquema de recuperação do cromo de banhos residuais de curtumes, com uso de filtro prensa para separação do precipitado de cromo
Fontes: Claas & Maia, 1994 [15]; UNEP IE/PAC, 1991 [35]

O líquido oriundo da filtração ou decantação *pode ser utilizado no processo de piquel, o que é interessante, pois economiza-se água e alguns produtos químicos típicos do piquel e do curtimento.* Alternativamente, pode ser enviado para estação de tratamento.

A vantagem de se usar o filtro prensa é que se obtém um precipitado com menor teor de sais solúveis e um licor de sulfato de cromo mais concentrado, quando da preparação com ácido sulfúrico.

O licor de sulfato de cromo formado é analisado e estocado, podendo ser usado no curtimento e/ou no recurtimento de novos lotes de peles.

VANTAGENS: economia de sais de cromo, redução de cromo nos efluentes, redução da quantidade de alguns resíduos mais problemáticos (com alto teor de cromo), como os lodos da ETE, com conseqüente redução de custos de tratamento e disposição de efluentes líquidos e de resíduos sólidos.

c.3 Processos de Curtimento com Alto Nível de Esgotamento

Os processos denominados de *alto nível de esgotamento* visam permitir maior fixação do cromo no couro, reduzindo assim sua concentração no banho residual – *esgotando* o cromo nesse banho.

Esse processo apresenta vantagem significativa, considerando-se que a redução de cromo ocorre não somente no banho residual propriamente dito, mas também no licor que escorre quando o couro fica sobre o cavalete e quando é enxugado (na operação que precede o rebaixamento). A vantagem está no fato de que esse licor, proveniente das peles, é de difícil recuperação e seu lançamento na estação de tratamento, com baixos teores de cromo, auxilia sua remoção no tratamento físico-químico. Contudo, é importante considerar que, apesar da baixa concentração de cromo residual nestes banhos (cerca de 0,4 g/l), mesmo que sejam diluídos pelos demais banhos oriundos do processo, a utilização de produtos auxiliares para alto esgotamento do cromo não é suficiente para atingir seu padrão legal de lançamento, que em São Paulo, é de 5,0 miligramas / litro (Decreto Estadual No. 8.468 / 76, Artigos 18 e 19-A). É necessário prever a remoção do cromo no tratamento físico-químico ou a separação do banho residual principal e posterior reciclo ou precipitação do metal.

Os processos convencionais de curtimento ao cromo utilizam de 2,0 a 2,5% de Cr_2O_3 sobre o peso bruto das peles. Contudo, a fixação do curtente ao couro é apenas parcial em relação ao total ofertado. O cromo não fixado ao couro passa a fazer parte do banho residual. A proposta do processo de alto esgotamento consiste, basicamente, na utilização de compostos que modifiquem a estrutura protéica ou que alterem a reatividade do curtente.

A primeira proposta - de modificação da estrutura protéica - baseia-se no fato de que o cromo reage apenas nas carboxilas laterais livres dos ácidos aspártico e glutâmico (ácidos monoaminocarboxílicos), presentes no colágeno. Observando-se o arranjo dos grupos carboxílicos livres na cadeia de colágeno, vê-se que a disposição não é homogênea. Ocorrem longos espaços, na cadeia peptídica, isentos de carboxilas livres. A fixação do cromo torna-se maior à medida em que se possibilite introduzir grupos carboxílicos nas cadeias laterais, ao longo dos espaços vazios.

A segunda proposta de alto esgotamento do cromo baseia-se no emprego de compostos que alteram a reatividade do curtente. Esses compostos são aqueles que formam complexos reativos com o sal de cromo. O complexo de cromo, assim formado, é denominado *mascarado*, sendo mais reativo com a pele do que o sal básico de cromo simples. O *mascaramento* dos sais de cromo, assim como é conhecido, consiste na substituição parcial dos grupos aquosos desse sal por grupos ácidos orgânicos, tais como formiato, acetato, citrato, ftalato, etc. Os substitutos inorgânicos são os sulfitos, polifosfato e o sulfato.

OBS.: deve-se ressaltar, também, que o alto esgotamento desejável do cromo no curtimento (*assim como de quaisquer produtos químicos nos banhos de tratamento das peles, em todo o processo*) também é função das *variáveis do processo*, como concentração de cromo, temperatura,

pH, tempo de banho, rotação e regime de agitação do banho, bem como volume deste banhos. Assim sendo, é importante investigar, determinar e manter, com controle rigoroso, as melhores relações entre estas variáveis para obter *o máximo esgotamento ou a concentração mínima possível de cromo no banho residual*, ao final do tratamento, sem prejuízo dos couros desejados.

Por exemplo, no curtimento ao cromo, um conjunto de condições recomendado para se obter um alto esgotamento, seria [18]:

- temperatura final do banho maior do que 40°C
- tempo de agitação no fulão maior do que 10 horas (se possível)
- pH maior do que 4,0; se possível, 4,2.
- relação banho/peles menor do que 80% (em peso).

VANTAGENS: economia de sais de cromo, redução de cromo nos efluentes, redução da quantidade de alguns resíduos mais problemáticos (com alto teor de cromo), como os lodos da ETE, com conseqüente redução de custos de tratamento e disposição de efluentes líquidos e resíduos sólidos.

O uso de uma ou mais das alternativas (c.1, c.2 e c.3) descritas, depende das condições e particularidades do processo produtivo de cada curtume. No entanto, *como mínimo*, pode-se dizer que *a melhoria e a otimização do controle do processo*, como colocado na alternativa c.3, visando *a máxima exaustão possível do cromo no banho de curtimento*, é uma *recomendação geral*, para qualquer curtume que realize este tipo de curtimento.

d. Quadro Geral - Outras Técnicas e Tecnologias Alternativas

Além das técnicas alternativas de menor impacto ambiental mais comuns e usuais, já mencionadas nos itens anteriores, tem-se o quadro-resumo a seguir (Tabela 15), que também inclui outras possibilidades.

Tabela 15 - Medidas de P+L para processo convencional de curtumes

Etapa do Processo	Técnica / Tecnologia Alternativa	Resultados / Benefícios
<p><i>Conservação / Armazena – Peles</i></p>	<p>1) Conservação de peles</p> <ul style="list-style-type: none"> - Processar peles frescas, o quanto elas estiverem disponíveis (exceções: quando tempo de transporte / estoque é longo – acima de 6-12 h pós-esfola do animal, para pele não refrigerada e acima de 5 a 8 dias, para peles mantidas a 2°C – e/ou quando tipo de produto final não recomenda). <i>Obs.: é desejável que um descarne seja feito no próprio frigorífico – isto é mais viável quando o frigorífico tem graxaria e fabricação de farinha, para aproveitamento da carnaça – procurar viabilizar isto, sempre que possível.</i> - Reduzir (otimizar) a quantidade de sal usada para conservação, o quanto possível. - Combinar sal e outros conservantes menos agressivos ao ambiente (ex.: di-metil-tiocarbamato de sódio ou potássio, produtos à base de ácido acético, clorito de sódio) - Não usar sal – usar somente os conservantes alternativos de menor impacto ambiental - Bater o sal das peles <i>antes</i> do processo – reusar ou reciclar o sal batido - Usar conservação compacta de peles (resfriamento com camadas intercaladas gelo-peles) - Usar conservação com CO₂ líquido 	<p>1) redução do sal (cloreto de sódio) no ambiente e nos efluentes; economia de sal; maior efetividade dos tratamentos seguintes; economia de recursos naturais; reduções de DQO, DBO, óleos e graxas, produtos químicos etc. são obtidas pelos curtumes, se um descarne é feito no frigorífico</p>
<p><i>Ribeira</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1) Classificação das peles em função do produto final (espessura) 2) Prática do pré-remolho, com reutilização da água durante uma jornada de trabalho (p.ex., 15 m³ de água daria para pré-remolhar cerca de 2.500 couros, com reuso) 3) Remolho – evitar uso de tensoativos fosfatados e/ou com grupos fenólicos (usar os biodegradáveis) 4) Depilação/Caleiro – substituição parcial ou total de sulfetos por enzimas ou produtos enzimáticos e/ou por produtos depilantes de menor impacto ambiental e à saúde humana (ex.: à base de alguns compostos orgânicos com enxofre, de aminas <i>não cancerígenas</i>); 4.1) <i>segregar e reciclar os banhos residuais desta etapa; implementar processo para remoção / recuperação de pêlos não dissolvidos.</i> 5) Verificar possibilidade de reuso direto ou reciclagem de águas residuais de lavagens da descalcinação e da purga – desenvolver estudo ou projeto específico para isto, se necessário. 6) Utilizar banhos curtos (de menor volume) – implementar reduções graduais de volume nos banhos da ribeira. Limites: potências instaladas de agitação nos tanques / fulões e preservação das superfícies dos couros (principalmente da flor) 	<ol style="list-style-type: none"> 1) redução da quantidade de pó de rebaixadeira, de resíduos curtidos 2) redução de volume de efluentes, de DBO, de DQO e de sólidos sedimentáveis nos efluentes 3) redução do potencial poluidor do efluente líquido, facilitando tratamento e adequação dos efluentes finais tratados 4) redução de sulfetos nos efluentes e de emissões de gás sulfídrico (odores ruins); 4.1) redução de carga orgânica e de sulfeto nos efluentes, de consumo de água, de lodo do tratamento de efluentes 5) redução do consumo de água, do volume total e da carga poluente dos efluentes. 6) idem 5, redução potencial do consumo de produtos químicos

Tabela 15 – Continuação

Etapa do Processo	Técnica / Tecnologia Alternativa	Resultados / Benefícios
<i>Píquel</i>	<ol style="list-style-type: none"> 1) Usar reciclo parcial ou reuso do banho, sempre que a qualidade do produto final permitir 2) Usar volume de banho de 50-60% (base peso das peles descarnadas) – banhos mais curtos (menor volume) 3) Fazer, neste banho, um <i>pré-curtimento</i> usando <i>pouco cromo</i> (~1,0%) ou <i>sem cromo</i>, mais outros curtentes (como sulfato de alumínio, aldeídos e outros), proporcionando um nível de curtimento apenas suficiente para <i>possibilitar o rebaixamento principal do couro logo após esta etapa</i> e não depois do curtimento principal 4) Uso de ácidos “não intumescentes” em conjunto com os ácidos fórmico e sulfúrico 5) Uso de um oxidante no píquel 6) Fazer os recortes necessários dos couros <i>antes</i> do curtimento – o quanto for possível 	<ol style="list-style-type: none"> 1) redução de efluentes, de água, de sais nos efluentes e economia de produtos químicos 2) idem (1) 3) pó de rebaixadeira mais fácil de se tratar e/ou destinar (pouco ou sem cromo) e menor quantidade de pó com cromo alto, se ajuste de espessura for necessário após o curtimento principal; maior eficiência no curtimento principal, com redução do cromo eventualmente necessário. 4) redução de DQO, sulfatos e cloretos nos efluentes 5) idem (4) 6) redução de resíduos contendo cromo residual
<i>Curtimento</i>	<ol style="list-style-type: none"> 1) Aumentar a eficiência do processo de curtimento ao cromo (exaustão / alto esgotamento do cromo) através <i>da otimização e do controle cuidadosos das variáveis do processo</i> (pH, temperatura, volume de banho, tempo e velocidade do fulão). Exemplo: maior velocidade do fulão + banhos de menor volume aumentam a temperatura (até 55-58°C), o que aumenta a fixação do curtente na pele (com cuidado ou até o limite para não danificar a superfície das peles) 2) Recuperar o cromo por precipitação, principalmente em águas residuais que o contenham em concentração > 1 g/l – mais viável quando se coleta e se junta os banhos residuais, lavagens, soluções escorridas (cavaletes), vários líquidos residuais que contenham cromo. 3) Reciclar os banhos residuais de curtimento ao cromo, ajustando volume e concentração dos produtos químicos consumidos pelas peles 4) Usar métodos de curtimento que garantam alta exaustão / alto esgotamento do cromo, com agentes auxiliares, se necessário, principalmente quando a recuperação do cromo ainda não é possível 5) Sempre que possível, substituir parcialmente ou totalmente o cromo por outros agentes curtentes, sejam minerais (sais de alumínio, titânio, magnésio, zircônio) ou orgânicos (sintanos, resinas de poliuretanos ou de ácidos poliacrílicos, óleo de bacalhau, aldeídos modificados etc.) 6) Maximizar a exaustão ou esgotamento dos taninos vegetais usando, por exemplo, sistema de imersão dos couros em banhos de tanino em contra-corrente – banhos em seqüência, com concentrações de tanino crescentes, sendo que o couro inicia o curtimento pelo banho de concentração mais baixa e o banho é recirculado no sentido contrário, sendo a concentração de tanino ajustada no final do reciclo (tanque de ajuste); reciclo dos banhos de curtimento ao tanino. 	<ol style="list-style-type: none"> 1) redução do cromo residual nos efluentes 2) idem (1) 3) redução de volume dos efluentes, de DQO, de cromo nos efluentes 4) idem (1) 5) idem (1) 6) redução de DQO, de outros sais e de compostos fenólicos nos efluentes líquidos

Tabela 15 - Continuação

Etapa do Processo	Técnica / Tecnologia Alternativa	Resultados / Benefícios
Acabamento	<ol style="list-style-type: none"> 1) Melhorar exaustão / esgotamento de todos os agentes químicos utilizados nas etapas do acabamento, através da <i>otimização das variáveis de processo</i> em cada etapa – <i>manter controle rigoroso dessas variáveis</i> (temperatura, pH, tempo, rotação dos fulões etc.) 2) No rebaixamento após curtimento, além de rebaixar o mínimo necessário, destinar o pó de rebaixadeira para reaproveitamento interno e/ou por terceiros (reciclagens) <i>licenciados pelos órgãos ambientais competentes</i>, o quanto for possível. 3) Na neutralização, utilizar polímeros acrílicos para fixar melhor o cromo do recurtimento 4) Realizar recurtimento e engraxe em um único banho (mistura de recurtentes e engraxantes) 5) No recurtimento, como no curtimento, substituir parcialmente ou de preferência, totalmente, o cromo por outros agentes curtentes de menor impacto ambiental 6) No recurtimento, usar produtos químicos com menor teor de fenóis livres 7) Tingimento: por imersão contínua 8) No tingimento, não utilizar corantes benzidínicos e determinados azocorantes que geram aminas aromáticas cancerígenas (ref. Diretiva UE 76/769/CEE) 9) No engraxe, evitar usar óleos halogenados 10) Utilizar banhos curtos (de menor volume) – implementar reduções graduais de volume nos banhos do acabamento. Limites: potências instaladas de agitação nos tanques ou fulões e preservação da superfície dos couros (flor) (1) 11) Secagem: otimizar a remoção mecânica de água antes da secagem, onde for possível / secagem em túnel, utilizando infravermelho 12) Substituição de lacas ou resinas à base de solventes orgânicos por polímeros uretânicos de base aquosa 13) Aplicação de acabamento (revestimentos, pinturas) por cilindro ou rolo, por cortinas, por “sprays” tipo alto volume e baixa pressão (exceção para acabamentos de espessura muito fina, tipo anilina) em substituição aos “sprays” convencionais. 	<ol style="list-style-type: none"> 1) redução de DQO, de sais, de metais pesados, de vários compostos orgânicos (corantes, engraxantes, aditivos etc.) nos efluentes 2) redução de cromo lançado no ambiente, redução de áreas necessárias específicas para disposição do pó da rebaixadeira 3) redução de cromo residual nos efluentes 4) redução do volume total de efluentes 5) idem (3) 6) redução de DQO e de fenóis nos efluentes 7) redução da DQO nos efluentes 8) redução de substâncias agressivas e persistentes no ambiente, de tratamento mais difícil e tóxicas ao homem. 9) idem(8) 10) redução do consumo de água, do volume total dos efluentes e redução potencial do consumo de produtos químicos e da carga poluente dos efluentes 11) redução de emissões de compostos orgânicos e redução de consumo de energia (combustível) / redução de emissões de caldeiras 12) redução da emissão de orgânicos voláteis para a atmosfera 13) redução do volume de emissões atmosféricas e melhor aproveitamento dos produtos de acabamento (redução de custos)

Fontes principais: Claas & Maia, 1994 [15]; CNTL, 1999 [16]; Collet & Maia, 2002 [17]; IPPC, Fevereiro 2003 [22]; IULTCS, 2002 [24]; UNEP IE/PAC, 1991 [35]

(1) além de reduções de volume de banhos (*banhos curtos*), que podem ser testadas e implementadas nos equipamentos / fulões *existentes* no curtume (nas várias etapas do processo com fulões), há a possibilidade de se fazer adaptações nos fulões existentes e/ou programar a substituição dos mesmos por novos tipos de fulões, que permitem trabalhar com banhos de volume ainda menores, bem como lavar e drenar melhor as peles (observados os limites para não danificar as peles). Isto proporciona a redução do volume total e da carga poluente dos efluentes, podendo trazer economias significativas em produtos químicos utilizados e no tratamento dos efluentes.

Muitas das técnicas indicadas anteriormente já são aplicadas em alguns curtumes. É importante ressaltar que, em muitos casos, *além dos benefícios ambientais, a aplicação dessas medidas trazem benefícios econômicos para os curtumes. Reduções de custos com matérias-primas, no tratamento dos efluentes e na disposição dos resíduos, são muito comuns.* De qualquer forma, é importante analisar caso a caso, sendo que é sempre recomendável verificar a relação custo-benefício e o grau de dificuldade para implantação de cada medida de P+L. A situação ideal ou ordem natural é *começar pelas medidas economicamente viáveis que dêem um bom retorno ambiental e que sejam mais simples de serem implementadas.*

e. Técnicas e Tecnologias Mais Recentes / Em Avaliação

Algumas das tecnologias colocadas na Tabela 15, bem como outras a seguir, *estão geralmente em fase de testes e avaliações pelos curtumes, já em escala piloto e/ou de produção.* Pode-se destacar, entre elas:

- *eliminação do banho de píquel:* o curtimento seria feito em meio fracamente ácido. As vantagens são a diminuição do volume total e da carga poluente dos efluentes, do tempo total de processo, economia de produtos químicos (sal e outros), economia de energia. São necessários testes para verificar o impacto na qualidade dos couros obtidos e proceder a eventuais adaptações que sejam necessárias em outras etapas, que possibilitem a eliminação do píquel.
- *processos de pré-curtimento que permitam rebaixamento antes do curtimento principal:* diminuição da geração de serragem de rebaixadeira com cromo; menor teor de cromo na serragem gerada.
- *vários reaproveitamentos do pó / farelo / serragem de rebaixadeira das peles curtidas ao cromo:* minimização do impacto ambiental deste resíduo; valorização do resíduo.
- *reutilização ou reciclagem do efluente após o tratamento primário e do efluente final (após tratamento completo):* redução do consumo de água dos curtumes, bem como do impacto de seus efluentes líquidos (redução ou minimização do lançamento de efluentes).
- *processos de recurtimento compactos - combinações de etapas do acabamento molhado:* redução do consumo de água, de alguns produtos químicos e da geração de efluentes, bem como de seus impactos.
- *acabamentos isentos de solventes orgânicos – água como solvente:* redução da emissão de compostos orgânicos voláteis, bem como da geração de resíduos sólidos com solventes orgânicos.

5.7 Técnicas e Tecnologias Avançadas / Em Pesquisa

Em geral, estas técnicas estão em fase de *estudos de viabilidade, de laboratório ou iniciando testes numa escala piloto ou industrial.* Algumas delas, como indicado na seqüência, já foram

desenvolvidas, estão disponíveis, porém ainda não são usadas por inviabilidade econômica ou por outras razões. Destacam-se:

- *Projeto Couro - Curtumes Integrados ao Meio Ambiente* - IEL (Instituto Euvaldo Lodi, SC), em parcerias, externa Brasil-Alemanha e interna com o CTC (Centro Tecnológico do Couro – SENAI, RS) e com o CNTL (Centro Nacional de Tecnologias Limpas, RS).

Constituem os objetivos específicos do projeto:

- eliminação de sulfeto, nitrogênio e dureza de efluentes líquidos de curtumes por meio de tratamento anaeróbio, precipitação/floculação e nanofiltração;
- eliminação de corantes de efluentes líquidos de curtumes utilizando-se tratamento anaeróbio, aeróbio, ozonização e UV;
- reciclagem de água dos processos pós-curtimento por meio de técnicas de membranas (ultrafiltração e nanofiltração);
- tratamento de resíduos sólidos e lodo através de "Conversão a Baixas Temperaturas" (1);
- redução do emprego de produtos químicos no curtimento e da emissão de cromo, por meio de medidas integradas à produção, como o Processo "Cromeno", para aumento de aproveitamento e fixação do cromo;
- controle do teor de cromo com base na medição contínua dos valores de cromo;
- desenvolvimento de uma tecnologia de curtume combinada com emprego minimizado de produtos químicos de curtimento;
- análise de viabilidade econômica para implantação das tecnologias.

(1) *Conversão a Baixas Temperaturas* - processamento dos resíduos sólidos e do lodo por meio da conversão a baixas temperaturas – "LTC", tecnologia desenvolvida pelo Dr. Bayer da Universidade de Tubingen, Alemanha, que permite *transformar os resíduos sólidos e lodo proveniente da estação de tratamento em 4 subprodutos: óleo diesel, carvão, água e gases*. Tem potencial para *reduzir em até 90% os resíduos de curtumes*.

Este projeto já foi encerrado. Principais resultados:

- *Conversão a Baixas Temperaturas (LTC)*: tecnicamente viável, reduz o volume dos resíduos sólidos de curtumes em 90%, gerando carvão, óleo combustível, gases incondensáveis e água; o carvão contém o cromo no estado trivalente, mas é inerte e pode ser disposto em aterros; a água deve ser enviada para tratamento; o óleo pode ser usado como combustível no próprio processo de conversão; portanto, resíduos classe I são drasticamente reduzidos em volume, gerando resíduos classe II ou III. No entanto, ainda é uma tecnologia muito cara (patente australiana).
- *Tratamento de efluentes por biofiltro, seguido de membranas (ultrafiltração e nanofiltração)* – testado para vários efluentes: primário, secundário, total (homogeneizado), etc. Biofiltro constituído, entre outras coisas, por leito de carvão proveniente da LTC (acima) e/ou por carvão

- vegetal. Tecnicamente, funciona muito bem, com redução de 98% DQO, 65-80% de nitrogênio, 99% de cor. Na construção de novos curtumes, este sistema chega a ser competitivo com os sistemas mais convencionais de tratamento (primário, secundário – lodos ativados - e terciário).
- *Reciclagem aberta dos banhos de curtimento e de recurtimento*: envio de todos os banhos residuais dessas etapas para dois tanques (um para banhos de curtimento e outro para os de recurtimento); formula-se os banhos para reciclo com 80% de banhos residuais, adicionando-se 20% água limpa; utiliza-se um curtente especial, desenvolvido por uma empresa parceira no projeto; com isso, reduz-se drasticamente a oferta de cromo novo para os processos e sua quantidade nos efluentes.
 - *Processo de gaseificação de resíduos de curtumes* (lodos da ETE, pó de rebaixadeira, material curtido, etc.) – “British Leather Confederation” (BLC), Europa. Os gases produzidos seriam utilizados como combustível para a preparação dos próprios resíduos, antes da gaseificação (secagem até 90% sólidos) e para geração de vapor e/ou energia para o curtume. Os resíduos são secos e “briquetados”, antes de entrarem no gaseificador. Os principais gases formados são hidrogênio, monóxido de carbono, metano, etano, propano, água e nitrogênio. As vantagens são a redução significativa do grande volume de resíduos sólidos a serem dispostos em aterros industriais, como lodos e resíduos cromados e conseqüentemente, dos respectivos custos, bem como a economia de combustível. Além disto, devido às condições redutoras do processo em certas zonas do gaseificador, o cromo é mantido no seu estado trivalente e pode ser recuperado das cinzas geradas no processo. O projeto iniciou-se em 2.000. Testes de viabilidade em escala piloto para vários resíduos de curtumes já foram feitos com bons resultados e agora, testes em escala industrial estão em andamento em um grande curtume no Reino Unido, com estimativa de retorno do investimento em torno de 3 anos ou menos [4].
 - *Projeto Eureka EU 1176 – fabricação de granulados ou agregados leves de cerâmica utilizando lodo da ETE e outros resíduos sólidos de curtumes, particularmente os resíduos cromados, após curtimento. Vitrificação de resíduos de curtumes* - “Contento Trade”, Itália, 1.994-2.000. Esses resíduos são normalmente dispostos em aterros industriais, o que já não está sendo considerado satisfatório na Europa, principalmente por terem alto teor de matéria orgânica e de água. Por outro lado, a tentativa de valorização agrícola destes resíduos é difícil, uma vez que normalmente apresentam teor de cromo muito alto. A disposição de resíduos industriais em aterros está ficando cada vez mais restrita na Europa. Portanto, alternativas para esta disposição são cada vez mais importantes. Os granulados de cerâmica produzidos são quimicamente inertes, porque os metais pesados não podem ser removidos por agentes externos, graças à formação de uma massa vítrea homogênea, expandida e mais leve, pela presença de pequenas micro-células vazias, com superfície fechada. Podem ser utilizados em argamassas e em agregados leves de cimento. Testes em laboratório mostraram a viabilidade técnica. Economicamente, as perspectivas são boas:

economia de energia, pois há quantidade considerável de matéria orgânica nesses resíduos e mercado potencial para o agregado produzido, em termos de preço, qualidade e demanda. No entanto, os testes-piloto iniciais não reproduziram os bons resultados de laboratório. É necessário melhorar o projeto do forno, transformando-o em forno de 2 fases, com 2 queimadores, para obter as condições necessárias de queima. Isso será financiado pela União Européia, dentro de um projeto mais amplo, devido à grande potencialidade deste tratamento no gerenciamento de resíduos sólidos, em geral [23].

- *Uso de enzimas específicas para tratar as proteínas curtidas* (farelos de rebaixo, lixadeira, recortes de pele curtida etc.). O objetivo é separar o cromo da proteína, de forma que ambos tenham possibilidades e valores atrativos para reutilização pelos próprios curtumes ou por terceiros [22].
- *Agentes de curtimento substitutos dos sais de cromo*, com desempenho similar [22].
- *Conservação de peles pelo processo “Flo-Ice” (Europa)* – sistema de resfriamento que usa uma solução salina para gerar e manter um líquido à temperatura entre -10°C e 0°C , no qual as peles são imersas. Alternativamente, a suspensão de cristais microscópicos de gelo pode ser formada em outra solução anti-congelante, como glicol. Após uso, a solução resultante pode ser coletada, filtrada e reutilizada. Esta tecnologia é muito usada para conservação de peixes. Desenvolvida para a indústria do couro desde 1.997, não se tem visto sua aplicação, provavelmente devido ao investimento necessário para a gerar o “flo-ice” [22].
- *Conservação de peles por meio de irradiação (Canadá)* – as peles, após imersão em líquido de pré-tratamento ou condicionamento, são embaladas em filme termoplástico e depois adentram à câmara de irradiação. O processo usa a forma ionizante de radiação gerada em um feixe de elétrons. Dispensa o sal e conserva as peles com características de peles frescas por até seis meses. Processo patenteado, disponível no mercado desde 1.992, mas o investimento é alto; há referência que indica seu uso na América do Norte, mas outra referência européia indica que a técnica ainda não é utilizada por ninguém [22].
- *Aplicação de fluídos supercríticos na indústria do couro (Europa)* – gás carbônico (CO_2) em condições supercríticas (temperatura de $31,1^{\circ}\text{C}$ e pressão de 73,8 bar) adquire grande capacidade solvente e é capaz de extrair gorduras e óleos de tecidos animais, bem como pode impregnar um substrato animal com produtos químicos. Portanto, pode ser uma técnica para desengravar peles e fazer o seu tingimento na indústria do couro, por exemplo. A tecnologia é bastante limpa, pois no desengraxe, elimina a necessidade de solventes e detergentes, não gera efluentes líquidos e gera gordura e óleos na sua forma limpa e natural, não modificada, portanto, de melhor qualidade. Além disso, o CO_2 supercrítico não produz resíduos tóxicos ou emissões voláteis. Vários laboratórios de centros de pesquisas para o couro da Europa estão trabalhando com isto. A curto prazo, o uso industrial ainda é inviável, pois um investimento muito alto é necessário [22].

- *Processo de Curtimento “Thru-blu” (Nova Zelândia e Europa)* – os banhos de cromo para curtimento, preparados com os produtos comerciais de cromo do mercado, contêm complexos de cromo aniônicos, não-iônicos e catiônicos, além de sulfato de sódio. A exaustão ou esgotamento do cromo nos processos de curtimento convencionais pode ser melhorado pela remoção dos complexos não-iônicos ou complexando o cromo com agentes poliméricos como poliamida, para produzir um agente curtente mais reativo. O processo “Thru-blu” é uma modificação do processo de curtimento ao cromo que facilita a absorção dos complexos de cromo não-iônicos e aniônicos, iniciando o curtimento num pH mais alto, após a desengalgação e a purga e *sem piquel*. Devido à acidez residual do sulfato básico de cromo, o pH cairá para 3,0 a 4,0, no qual os complexos catiônicos são absorvidos pelas peles, para se obter uma alta absorção total de cromo ao final deste processo. Uma vez que o pH cai gradualmente, a basificação e o mascaramento do cromo não são necessários. O curtimento ocorre com uma combinação de poliamida e um agente curtente de cromo. Como consequência, tem-se exaustão do cromo de até 99%, redução nos consumos de produtos químicos (*não são necessários* o piquel, agentes basificantes e agentes mascarantes) e consequente redução significativa de carga poluente, proveniente de sais e de outros produtos químicos, o que resulta em redução de custos no curtimento e no tratamento de efluentes. Este processo está sendo patenteado e testes estão em andamento na Nova Zelândia, em escalas de laboratório e piloto [22].
- *Curtimento orgânico* – emprega produtos químicos sintéticos para uso único ou em combinação com outros curtentes (vegetais, por exemplo), em substituição ao curtimento ao cromo, como resinas do polímero melamina-formaldeído. Vários laboratórios europeus de tecnologia do couro estão trabalhando neste tema [22].
- *Acabamento usando “sprays” eletrostáticos* – para aplicação dos produtos de acabamento em pó, sem diluição ou uso de solventes. Normalmente, isto seria difícil, pois seriam necessárias temperaturas altas em estufas ou câmaras para a fusão e espalhamento dos produtos sobre os couros, o que os prejudicaria. Além disto, couros não são bons condutores elétricos e de calor. No entanto, formulações de produtos de acabamento de aplicação à baixa temperatura estão se tornando disponíveis, o que viabiliza alguns estudos [22].
- *Substituição de monômeros* – ácido acrílico, fenol e formaldeído são monômeros que podem ser encontrados em agentes de recurtimento. As indústrias de produtos químicos, que fornecem para a indústria de couros, estão desenvolvendo formulações que não contêm esses monômeros, o que é ambientalmente favorável, desde que essas formulações contenham outras substâncias que sejam menos agressivas [22].
- *Aplicação de técnicas de separação por membranas em várias etapas do processo* – existem várias possibilidades, como:
 - recuperação e reciclagem de banhos residuais, particularmente do caleiro / depilação

- recuperação de óleos e reciclagem de surfactantes de desengraxes aquosos
- aplicação de tecnologia especial de membranas para tratamento de efluentes difíceis, em particular para reduzir cor, toxinas, compostos de alta DQO e sólidos finos em suspensão
- melhoria do tratamento biológico dos efluentes, por meio do uso de membranas para filtração de biomassa e oxigenação, incluindo inoculação de microorganismos especiais para a degradação de compostos orgânicos persistentes (ex.: bioreatores de membranas)

Quando as técnicas de membranas são utilizadas nas reciclagens dos banhos e águas do processo, vantagens podem ser obtidas, como a redução de até 80% no consumo de produtos químicos e de água, bem como na geração de efluentes. Quando estas técnicas são aplicadas ao tratamento de efluentes, pode-se obter melhoria no desempenho do tratamento, bem como a diminuição da geração de lodo. Investimento e consumo de energia ainda podem ser altos, em alguns casos, mas o balanço custos/benefícios deve ser sempre considerado. Estudos em plantas-pilotos estão em andamento, bem como algumas instalações industriais já estão em operação na Europa e em outros países [22].

- *Uso de enzimas em várias etapas do processo* – algumas enzimas já são de uso comum, como no remolho, na depilação e na purga. Outras estão em pesquisa, como:

- aplicação de celulases para degradar a celulose do esterco que vem com as peles
- aplicação de proteases específicas e queratinases que possam ser usadas para desenvolver uma depilação totalmente sem sulfetos.
- aplicação de lipases na lavagem após depilação e descarte, para dispersar e remover gorduras naturais
- aplicação de proteases e lipases ativas em meio ácido para uso no piquel ou no processamento de “wet-blue”, para fazer uma “segunda purga” e desengraxar as peles.

Em geral, as enzimas ainda são caras, mas vantagens podem ser destacadas com o seu uso, como substituição e/ou redução de uma série de produtos químicos e redução da carga poluente dos efluentes, pois as enzimas não são persistentes e podem ser facilmente inativadas e biodegradadas. Como exemplo, enzimas na depilação podem reduzir em até 50% o uso do sulfeto de sódio; lipases podem eliminar o uso de solventes orgânicos em desengraxes por solventes e de agentes de pré- curtimento e surfactantes (detergentes), nos desengraxes aquosos. Portanto, o balanço total custos/benefícios novamente deve nortear as análises, para cada alternativa enzimática [22].

5.8 Produção Mais Limpa (P+L) nos Curtumes Brasileiros – Uma Experiência Prática

Além do *Projeto Couro – Curtumes Integrados ao Meio Ambiente*, citado no item anterior (5.7), que envolve o desenvolvimento de algumas alternativas de P+L, pode-se destacar o *Projeto de Produção Mais Limpa no Setor de Couro em Minas Gerais – Convênio CNI / SEBRAE*, desenvolvido pelo NPLMG (Núcleo de Produção Mais Limpa de Minas Gerais), ligado à Gerência de Meio Ambiente da FIEMG (Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais). Participaram 12 empresas de pequeno porte do setor. Identificaram-se os principais aspectos ambientais destas empresas, adequados à sua realidade e os principais motivadores para a implementação de ações de P+L: consumo de energia, consumo de água, geração de serragem de rebaixadeira e de aparas curtidas.

Foram identificadas e priorizadas 31 oportunidades de melhorias direcionadas para estes aspectos, sendo que algumas delas foram selecionadas e implementadas por alguns dos 12 curtumes, que obtiveram benefícios ambientais e econômicos destas ações.

Como resultados, obtiveram-se reduções efetivas dos consumos de energia e de água, bem como da geração de resíduos curtidos (serragem e aparas). *Quase metade das ações de melhoria identificadas e adotadas foram de organização e de maiores cuidados operacionais, o que reforça a recomendação geral de se iniciar por este tipo de ação, que normalmente demanda menores mudanças e investimentos.*

Além da melhoria ambiental, os resultados econômicos foram muito bons. Considerando-se todas as ações implementadas, o desenvolvimento do programa e os investimentos necessários para a aplicação das melhorias, aplicou-se um total de R\$ 82.715,00, sendo que o retorno contabilizado resultou em R\$ 636.243,00 / ano, o que dá um retorno simples do investimento em 1 mês e 17 dias [26].

Esta experiência constitui-se num bom exemplo de benefícios que podem ser obtidos da aplicação efetiva de ações de P+L na indústria de curtumes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. [ABQ TIC] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO. **Guia brasileiro do couro 2003**. Estância Velha, RS, 2003.
2. [AICSUL] ASSOCIAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO RIO GRANDE DO SUL. **Boletim estatístico do couro 2001**. Novo Hamburgo, RS.
3. ALOY, M. et al. **IUE recommendations on cleaner technologies for leather production**. Barcelona, abril 2000.
4. [BLC] BRITISH LEATHER CONFEDERATION – LEATHER TECHNOLOGY CENTRE. **Turn organic waste into useable energy e Effective systems for recycling and treating tannery waste**. Disponível em: <http://www.blcleathertech.com>.
5. BULJAN, J; REICH,G.; LUDVIK, J. **Mass balance in leather processing**. UNIDO – United Nations Industrial Development Organization. Ago.2000. Disponível em: http://www.unido.org/userfiles/PuffK/L_mass_balance.pdf
6. [CEPIS] CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE. **Guía para el tratamiento, almacenamiento y disposición de residuos de curtiembres – Prevención de la contaminación en la pequeña y mediana industria**. 1991.
7. _____. **Informe técnico sobre minimización de residuos en una curtiembre**. 2ª edição. Lima, 1996.
8. _____. **Guía técnica para la minimización de residuos en curtiembres – resumen ejecutivo**. Lima, 1993.
9. _____. **Valorización de residuos solidos en la industria del cuero – Hidrólisis de las virutas de cromo – Aplicación del hidrolizado de colágeno**. Lima, 1999.
10. [CETESB] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Nota técnica sobre tecnologia de controle: curtumes – NT 14**. São Paulo, 1989.
11. _____. **Aspectos toxicológicos das substâncias químicas contaminantes ambientais na indústria de curtume – Complemento da NT 14 – Relatório técnico**. São Paulo, jul.1993.
12. _____. **Norma P 4.233 – Lodo de curtumes – critérios para o uso em áreas agrícolas e procedimentos para apresentação de projetos**. Set. 1999.
13. _____. **Relatório para estabelecimento de padrões de emissão para curtumes**. São Paulo, abril 1980.
14. _____. **Referências bibliográficas em produção mais limpa, prevenção à poluição e reciclagem – 7. Preparação de couros e fabricação de artefatos diversos de couro**. São Paulo, jul.2001. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Ambiente/prevencao_poluicao/documentos.asp – após entrar nessa página, ir ao item “Referências Bibliográficas em P+L” e clicar no tópico número 07. As referências estão codificadas para pesquisa e acesso via biblioteca da CETESB.
15. CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. **Manual básico de resíduos industriais de curtume**. Porto Alegre, SENAI/RS, 1994.
16. [CNTL] CENTRO NACIONAL DE TECNOLOGIAS LIMPAS. **Tecnologias de produção mais limpa em curtume – o exemplo do Brasil**. Material de palestra / curso, 1999.

17. COLLET, J. J.; MAIA, R. A. M. **O mercado brasileiro de couro, Tratamento de efluente de curtume – operação e controle, Tecnologias limpas na indústria do couro.** SENAI/RS – Centro Tecnológico do Couro. Curso realizado em Jales – SP, out.2002.
18. COMISION NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE – REGION METROPOLITANA. **Guia para el control y prevención de la contaminación industrial – curtiembre.** Santiago, Chile, jun.1999.
19. CORRÊA, A. R. **O complexo coureiro-calçadista brasileiro.** BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 14, p. 65 – 92, set.2001. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set1404.pdf>
20. DWECK, J.; SANTOS, P. S.; BUCHLER, P. M.; CARTLEDGE, F. K. **Reciclagem de rejeitos sólidos industriais.** Seminário nacional sobre reuso/reciclagem de resíduos sólidos industriais, 28 a 31 ago.2000.
21. [INETI] INSTITUTO NACIONAL DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA INDUSTRIAL – Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais (PNAPRI). **Guia técnico – sector dos curtumes.** Lisboa, Nov.2000. Disponível em: <http://www.netresiduos.com/cont/file/SectorCurtumes.pdf>
22. [IPPC] INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL – Joint Research Centre – European Commission. **Reference document on best available techniques for the tanning of hides and skins.** Sevilha, fev.2003. Disponível em: <http://www.jrc.es/pub/english.cgi/0/733169>
23. ITÁLIA. **Production of ceramic granulates through the use of mud and solid tanning residues as raw materials** - Contento Trade. Disponível em: <http://www.contentotrade.com/eng/eu1176.htm>.
24. [IULTCS] INTERNATIONAL UNION OF LEATHER TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES. **Minutes of the annual meeting of the IUE environment and waste commission** – CTC Lyon, França, abril 2002.
25. LUDVIK, J. **The scope for decreasing pollution load in leather processing.** UNIDO – United Nations Industrial Development Organization. Ago.2000. Disponível em: http://www.unido.org/userfiles/PuffK/L_scope.pdf
26. [NPLMG] NÚCLEO DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA DE MINAS GERAIS - Gerência de Meio Ambiente – Superintendência de Desenvolvimento Empresarial – Sistema FIEMG (Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais). **Apresentação dos resultados do projeto de produção mais limpa no setor do couro em Minas Gerais – Convênio CNI / SEBRAE.** nov 2001.
27. Recomendações da IUE para a produção do couro. **Revista do couro (ABQTIC)**, v. 20, no. 97, p. 67 – 69, jan-fev 1994.
28. Rôhm brasileira – consciência ecológica em novos produtos. **Revista do couro (ABQTIC)**, v. 18, no. 87, p. 40 - 44, ago-set 1992.
29. SANTOS, A. M. M. M.; CORRÊA, A. R.; ALEXIM, F. M. B.; PEIXOTO, G. B. T. **Panorama do setor de couro no Brasil.** BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p. 57 – 84, set.2002. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set1603.pdf>
30. SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos.** Série Cadernos de Referência Ambiental, v. 5. CRA – Centro de Recursos Ambientais. Salvador, 2001.
31. [SINDICOURO] SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE COURO DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Informativo sindicouro.** Disponível em: http://www.sindicouro.com.br/informativo.asp?Id_=302

32. SPRINGER, H. **Resíduos industriais de curtumes – Diminuição das cargas poluidoras no curtume**. SENAI/RS, 1981.
33. Tecnologias limpas na indústria de curtumes. **Revista do Couro** (ABQTIC), v. 18, no. 86, p. 25, jun-jul 1992.
34. Tudo Limpo. **Revista Courobusiness**, edição Nº 21, ano V, mar/abr 2002. Disponível em: <http://www.courobusiness.com.br/meio%20ambiente.htm>
35. [UNEP IE/PAC] UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME – INDUSTRY AND ENVIRONMENT / PROGRAMME ACTIVITY CENTRE. **Technical report series no. 4 – Tanneries and the environment – A technical guide to reducing the environmental impact of tannery operations**. Paris, 1991.
36. http://www.brazilianleather.com.br/images/conteudo/Brasil_producao_couro_cru_imp_exp_de_couros_80_a_2004.xls
http://www.brazilianleather.com.br/images/conteudo/jan_a_dez_2004_Exportacoes_de_Couro_bovino.xls
Páginas do “site” do programa “Brazilian Leather”, do CICB (Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil) e da APEX (Agência de Promoções de Exportações) – acessadas em 21/fev/2005.



SECRETARIA DO
MEIO AMBIENTE



GOVERNO DO ESTADO DE
SÃO PAULO
RESPEITO POR VOCE