

<CAPA => arte, pelo depto. PC>

Guia Técnico Ambiental de Curtumes

2ª. Edição

(Revisada e atualizada, a partir da 1ª Edição publicada em 2005)

São Paulo
CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
2015



**GOVERNO DO ESTADO
DE SÃO PAULO**

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO

Governador
Geraldo Alckmin

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE

Secretária
Patrícia Faga Iglecias Lemos

CETESB • COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

Diretor-Presidente
Otavio Okano

Diretor Vice-Presidente
Nelson Roberto Bugalho

Diretor de Gestão Corporativa
Edson Tomaz de Lima Filho

Diretor de Controle e Licenciamento Ambiental
Aruntho Savastano Neto

Diretora de Avaliação de Impacto Ambiental
Ana Cristina Pasini da Costa

Diretor de Engenharia e Qualidade Ambiental
Carlos Roberto dos Santos

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

MISSÃO

Promover e acompanhar a execução das políticas públicas ambientais e de desenvolvimento sustentável, assegurando a melhoria contínua da qualidade do meio ambiente de forma a atender às expectativas da sociedade no Estado de São Paulo.



Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil

Diretoria Executiva

Presidente Executivo: José Fernando Bello

Conselho Diretor

Presidente: Roberto Motta

1º Vice-Presidente: Gilmar Harth

2º Vice-Presidente: Emílio Carlos Bittar

Vice-Presidente de Gestão Corporativa: Paulo Enzweiler

Vice-Presidente de Marketing e Promoção Comercial: Edson Vanzella

Vice-Presidente de Comércio Exterior: Augusto Sampaio Coelho

Vice-Presidente de Mercado Interno: Umberto Cilião Sacchelli

Vice-Presidente de Matéria-Prima e Produtos: Iedo Fuga

Vice-Presidente de Gestão Estratégica: Evandro Durli

Vice-Presidente de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável: Carlos Obregon

Vice-Presidente de Tecnologia: Eduardo Seleme

Conselho Fiscal

Emerson Fuga

Kenichi Hayashi

Renata Sartori

Márcio Cervi

César Figueiredo de Mello Barros

Volnei Durli

Entidades Regionais

AICSUL – Associação das Indústrias de Curtumes do Rio Grande do Sul / Novo Hamburgo - RS

SICPPAR – Sindicato da Indústria de Curtimento de Couros e Peles do Estado do Paraná / Maringá – PR

SINCURT/MT – Sindicato da Indústria de Curtimento de Couros e Peles e Afins do Estado de Mato Grosso / Cuiabá – MT

SINDICURTUME - Sindicato das Indústrias de Curtumes e Correlatos do Estado de Goiás / Goiânia - GO



JBS / Couros

Presidente: Roberto Motta

Diretor Industrial: Carlos Obregon

Diretor Comercial: Cezar Gernhardt

Diretor Automotivo: Guilherme Motta

Diretor Moveleiro: Jacir Silva

Diretor de Recursos Humanos: Neilton Viana

Diretor de Qualidade: Paulo Reimann

Diretor Técnico: Stefano Baggio

Sindicouro

Sindicato da Indústria do Curtimento de Couros e Peles no Estado de São Paulo



Sindicato da Indústria do Curtimento de Couros e Peles no Estado de São Paulo

Presidente: Wayner Machado da Silva

CÂMARAS AMBIENTAIS DO ESTADO DE SÃO PAULO

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

Presidência

Otávio Okano

Departamento de Desenvolvimento Institucional Estratégico

Antonio Vicente Novaes Júnior

Divisão de Coordenação Setorial

Gilson Gonçalves Guimarães

Câmara Ambiental da Indústria de Couros, Peles, Assemelhados e Calçados

Carlos Gilberto Santos Obregon – Presidente (CICB / JBS)

Davi Faleiros – Secretário Executivo (CETESB)

Grupo de Trabalho “Produção Mais Limpa (P + L) no Setor Coureiro – Calçadista de São Paulo”

Hellen Cecília de Julli Ravacci (CETESB)

Hilton Iwao Ubukata (CETESB)

José Wagner Faria Pacheco (CETESB)

Mara Magalhães Gaeta Lermos (CETESB)

Maria Aparecida Baldochi (CETESB)

Paulo Plácido Campos Junior (CETESB)

Elaboração

Walter Alves Ferrari (*in memoriam*)

José Wagner Faria Pacheco (CETESB)

Formatação / Editoração

Margarida Maria Kioko Terada (CETESB)

Vera Maria Aranha Severo (CETESB)

Maria Cristina de Souza Leite (CETESB)

Contribuições

Nome	Instituição
Alexandre Martin Martines	Pesquisador / Engenheiro Agrônomo
Alice Riehl	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI RS
André Heli Coimbra Botto e Souza	CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Carolina Ponce de León Aniya	Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM
Fábio Fernando de Araújo	UNOESTE – Universidade do Oeste Paulista
Gilberto Werneck Capistrano Filho	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA
Horst Mitteregger Junior	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI RS
Isabel Cristina Claas	Consultoria Claas Maia Ltda
Ligia Cristina Gonçalves de Siqueira	CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Lisiane Emília Grams Metz	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI RS
Marina Vergílio Moreira	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI RS
Roberto Augusto Moraes Maia	Consultoria Claas Maia Ltda
Simone Harue Kimura Takeda	CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Thiago Stella de Freitas	ILSA Agrotecnologie

Contribuições específicas para alteração do termo “resíduo” para as aparas e raspas não curtidas e carnaças:

Adilson Pereira (Tecnólogo Ambiental)
Agada Engenharia Ltda
Associação dos Manufatores de Couro e Afins do Distrito Industrial de Franca – AMCOA
Bioygeo Ambiental Ltda (Lemke e Castro Ltda)
Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil – CICB
Colgate - Palmolive Industrial Ltda
Coming Indústria e Comércio de Couros Ltda
Confederação das Associações Comerciais e Empresariais do Brasil
CT – Consultoria e Treinamento Ltda
Curtume Santo Antonio Ltda
Curtume Touro Ltda
Durlicouros Indústria e Comércio de Couros Exportação e Importação Ltda
Ecoquímica Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda
Faculdade de Tecnologia de Jaú – FATEC (SP)
Federação das Associações Comerciais e Industriais de Santa Catarina
Fuga Couros S/A
Gelita do Brasil Ltda
Gelnex Indústria e Comércio Ltda
JBS S/A (Colágeno e Divisão Couros)
Rousselot Gelatinas do Brasil Ltda
Sindicato das Indústrias de Calçados de Jaú (Câmara Ambiental)
Sindicato das Indústrias de Curtimento de Couros, Peles e Afins do Estado do Mato Grosso
Tanquímica Indústria e Comércio Ltda
Universidade Estadual de Goiás – UEG
Vitapelli Ltda

Agradecimento

A CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo e os integrantes da Câmara Ambiental da Indústria de Couros, Peles, Assemelhados e Calçados agradecem as valiosas contribuições das pessoas e entidades relacionadas acima, que certamente tornaram melhor o conteúdo deste documento.

Guia Técnico Ambiental de Curtumes

(Revisada e atualizada, a partir da 1ª Edição publicada em 2005)

2ª. Edição

São Paulo
CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
2015

< FICHA CATALOGRÁFICA - a acrescentar, junto com a página de rosto >

Dados Internacionais de Catalogação

(CETESB – Biblioteca, SP, Brasil)

F429g
2.ed.

Ferrari, Walter Alves, 1947-2012.

Guia técnico ambiental de curtumes / Walter Alves Ferrari (in memoriam), José Wagner Faria Pacheco ; grupo de trabalho Hellen Cecília de Julli Ravacci ... [et al.] ; contribuições Alexandre Martin Martines ... [et al.]. – 2. ed. rev. atual. a partir da 1ª ed. publ. em 2005. – São Paulo : CETESB, 2015.

132 p. : il. color. ; 21 X 21 cm - - (Série P+L, ISSN 1982-6648)

Publicado também em CD.

Disponível também em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/Produ??o-e-Consumo-Sustent?vel/11-Documentos>>

ISBN 978-85-61405-39-7

1. Couro - indústria 2. Curtume – indústria 3. Poluição - controle 4. Poluição - prevenção 5. Processo industrial - couro 6. Processo industrial - peles 7. Produção limpa - medidas 8. Produção sustentável - ações 9. Resíduos industriais - minimização I. Pacheco, José Wagner Faria. II. Título. III. Série.

CDD (21.ed. esp.) 675.0286
CDU (2.ed. port.) 675 : 502.171/.175

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

(continua)

Figuras		
Nº	Título	Pág.
1	Exportações de couros e peles por estado	18
2	Fluxograma esquemático da fabricação de couros – operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado	21
3	Fluxograma esquemático da fabricação de couros – operações de acabamento	22
4	Fluxos básicos principais de um curtume	31
5	Fluxograma básico para o tratamento de efluentes líquidos de curtumes integrados	43
6	Exemplos de esquemas para filtragem de pelos e reciclagem dos banhos de caleiro	71
7	Situação da ocorrência de aspectos de gestão de água no conjunto de curtumes pesquisados	87
8	Situação da ocorrência de medidas P+L relacionadas à gestão de água no conjunto de curtumes pesquisados	87
9	CO ₂ em solução aquosa – frações molares das formas iônicas em função do pH	94
10	Evolução do pH em processo de desencalagem com CO ₂	95
Fotos		
Nº	Título	Pág.
1	Recepção da matéria-prima – peles salgadas	24
2	Separação, pesagem e montagem dos lotes de peles para início do seu processamento (pré-remolho ou remolho)	25
3	Grupo de fulões – operação de carga de peles para processamento	26
4	Bateria de fulões e operários manuseando lote de couros recém-saído de etapa de processamento, para a sequência das operações	26
5	Máquina descarnadeira – remoção da carnaça aderida à superfície interior ou inferior das peles	27
6	Operação de recorte e ajuste das extremidades das peles, após descarte e/ou divisão	27
7	Máquina da seção de rebaixadeiras – rebaixamento dos couros recém-curtidos ao cromo (<i>wet-blue</i>), para ajuste de sua espessura	29
8	Serragem / pó / farelo de rebaixadeira prensado, para armazenamento e/ou destinação posterior	29
9	Máquina da seção de acabamento – aplicação de produtos químicos à superfície dos couros	30

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

(conclusão)

Tabelas		
Nº	Título	Pág.
1	Estimativa do mercado mundial de couros bovinos (excl. búfalos) 2000/2012	16
2	Exportações brasileiras por tipo de couro – série histórica	17
3	Distribuição por estado da exportação de couros e peles – 2013/2014	18
4	Número de estabelecimentos de curtimento e outras preparações de couros por estado brasileiro – 2005/2010	19
5	Número de empregos de curtimento e outras preparações de couros por estado brasileiro – 2005/2010	20
6	Tipos de curtumes em função do seu produto principal	23
7	Exemplo de balanço de massa geral de um curtume	32
8	Consumo de água em curtumes	33
9	Principais produtos químicos utilizados no processo de curtumes	35
10	Geração de efluentes líquidos – distribuição pelas principais etapas geradoras do processo	39
11	Dados típicos de parâmetros medidos em efluentes brutos de curtumes com processos convencionais completos – distribuição por etapas básicas ou macro etapas do processo	40
12	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	40
13	Eficiências de alguns tipos de tratamento de efluentes e de suas combinações na remoção de algumas cargas poluentes de curtumes	44
14	Eficiências de alguns tipos de tratamento de efluentes, de algumas de suas operações, na remoção de algumas cargas poluentes de curtumes (outra referência)	45
15	Principais materiais sólidos gerados – distribuição pelas principais etapas geradoras do processo	47
16	Quadro sintético dos principais aspectos e impactos ambientais do processo produtivo de curtumes	51
17	Comparação de alguns parâmetros de efluentes brutos de curtumes, após peneiramento, equalizados, com e sem reciclagem de banhos de caleiro e de curtimento (ao cromo)	52
18	Possibilidades de manejo e substituição de produtos químicos na indústria de curtumes	56
19	Possibilidades de aproveitamento e destino dos materiais sólidos de curtumes	62
20	Efluentes brutos da ribeira – dados comparativos entre caleiro tradicional (destruição completa de pelos) e caleiros com recuperação de pelos	67
21	Caracterização do banho de depilação e caleiro sem e com destruição total dos pelos	68
22	Composição de banhos de caleiro inicial e residual	69
23	Aspectos de gestão de água e medidas de P+L correlatas – curtumes com ribeira em São Paulo	86
24	Aproveitamentos e destinos possíveis para alguns materiais	99
25	Medidas de P+L / PS para curtumes	108

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABQ TIC	Associação Brasileira de Químicos e Técnicos da Indústria do Couro
AICSUL	Associação das Indústrias de Curtume do Rio Grande do Sul
BLC	<i>British Leather Confederation. Leather Technology Centre</i>
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CICB	Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil
CNTL	Centro Nacional de Tecnologias Limpas
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de efluentes
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IEMI	Instituto de Estudos e Marketing Industrial
INESCOP	<i>Instituto Tecnológico del Calzado y Conexas</i>
IPPC	<i>Integrated Pollution Prevention and Control</i>
IUE	<i>International Union of Environment Commission</i>
IULTCS	<i>International Union of Leather Technologists and Chemists Societies</i>
LWG	<i>Leather Working Group</i>
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
NPLMG	Núcleo de Produção mais Limpa de Minas Gerais
P+L	Produção mais Limpa
PCS	Produção e Consumo Sustentáveis
PS	Produção Sustentável
RAIS	Relação Anual de Informações Sociais
SECEX	Secretaria de Comércio Exterior
STAR	Sistema de tratamento de águas residuárias
UC	<i>University of California</i>
UNEP/IE/PAC	<i>United Nations Environment Programme / Industry and Environment / Programme Activity Centre</i>
UNIDO	<i>United Nations Industrial Development Organization</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>

SUMÁRIO

PREFÁCIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	PERFIL DO SETOR	16
3	DESCRIÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL	20
3.1	CONSERVAÇÃO E ARMAZENAMENTO DAS PELES	23
3.2	RIBEIRA	25
3.3	CURTIMENTO	28
3.4	ACABAMENTO	28
3.4.1	ACABAMENTO MOLHADO (OU PÓS-CURTIMENTO)	28
3.4.2	PRÉ-ACABAMENTO	30
3.4.3	ACABAMENTO FINAL	30
4	ASPECTOS E IMPACTOS AMBIENTAIS	30
4.1	INSUMOS UTILIZADOS	33
4.1.1	ÁGUA	33
4.1.2	ENERGIA	33
4.1.3	PRODUTOS QUÍMICOS	34
4.2	MATERIAIS GERADOS	38
4.2.1	EFLUENTES LÍQUIDOS	38
4.2.2	EMISSÕES ATMOSFÉRICAS / ODORES	46
4.2.3	MATERIAIS SÓLIDOS	47
5	MEDIDAS DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA / SUSTENTÁVEL (P+L / PS)	52
5.1	MEDIDAS PROVADAS E PRATICADAS PELO SETOR	53
5.1.1	RACIONALIZAÇÃO DO USO DE PRODUTOS QUÍMICOS	54
5.1.2	GESTÃO DE MATERIAIS SÓLIDOS	58
5.1.3	REDUÇÃO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS	63
5.1.4	OPERAÇÃO COM PELES “FRESCAS”, “EM SANGUE”	63
5.1.5	FORMAÇÃO DE LOTES DE PRODUÇÃO COM PELES SELECIONADAS E AGRUPADAS POR PESO	64
5.1.6	BATIMENTO DE SAL DE PELES SALGADAS	64
5.1.7	REUSO DE SAL RECUPERADO DE PELES SALGADAS	65
5.1.8	PRÉ-DESCARNE DE PELES SALGADAS OU EM SANGUE	66
5.1.9	DEPILAÇÃO SEM DESTRUIÇÃO DOS PELOS (RECUPERAÇÃO DE PELOS ANTES DO CALEIRO)	66
5.1.10	DEPILAÇÃO DE APARAS DE PELE EM SEPARADO	68
5.1.11	REDUÇÃO DO USO DE SULFETO DE SÓDIO	68
5.1.12	RECICLAGEM DE BANHOS DE DEPILAÇÃO E CALEIRO	69
5.1.13	RECICLAGEM DO BANHO DE PÍQUEL	72
5.1.14	CURTIMENTO COM ALTO ESGOTAMENTO DE CROMO	72
5.1.15	RECICLO DE CROMO RESIDUAL DE BANHOS DE CURTIMENTO E DE EFLUENTES CROMADOS	74
5.1.16	RECICLO DIRETO DE BANHOS DE CURTIMENTO RECUPERADOS	78
5.1.17	GERENCIAMENTO DOS RECORTES DAS PELES ANTES DO CURTIMENTO, PARA DIRECIONAR AS APARAS O MÁXIMO POSSÍVEL PARA FABRICAÇÃO DE GELATINA / OUTROS	79
5.1.18	ORIENTAÇÃO DA ESPESSURA DO COURO PARA CADA ARTIGO, NA OPERAÇÃO DE DIVISÃO, OTIMIZANDO A OBTENÇÃO DE RASPA E MINIMIZANDO A GERAÇÃO DE RESÍDUOS CROMADOS (APARAS CURTIDAS E SERRAGEM DE REBAIXADEIRA)	79
5.1.19	TINGIMENTO DE COURO COM ESGOTAMENTO OTIMIZADO DE CORANTES	79
5.1.20	USO RACIONAL DE ÁGUA	79
5.1.21	REUSO DE EFLUENTE TRATADO NO PROCESSO PRODUTIVO E NA ETE	88

5.1.22	USO RACIONAL DE ENERGIA	89
5.1.23	REDUÇÃO DE TENSOATIVOS	90
5.2	MEDIDAS CONHECIDAS PARA ADAPTAÇÃO PELO SETOR	90
5.2.1	DIGESTÃO DE APARAS E DE SERRAGEM DE REBAIXADEIRA DE <i>WET-BLUE</i> E USO DO LICOR OBTIDO	91
5.2.2	DESCALCINAÇÃO / DESENCALAGEM COM REDUÇÃO DE NITROGÊNIO	92
5.2.3	DESCALCINAÇÃO / DESENCALAGEM COM CO ₂	92
5.2.4	PIQUELAGEM COM BAIXO TEOR DE SAL E DE ÁCIDO	97
5.2.5	ELIMINAÇÃO DO BANHO DE PÍQUEL	97
5.2.6	PRÉ-CURTIMENTO E REBAIXAMENTO ANTES DO CURTIMENTO	97
5.2.7	CURTIMENTO SEM CROMO	98
5.2.8	USO DE INSUMOS MENOS IMPACTANTES	99
5.2.9	ALGUNS APROVEITAMENTOS E DESTINOS PARA ALGUNS MATERIAIS	99
5.3	MEDIDAS E TECNOLOGIAS EM DESENVOLVIMENTO	99
5.3.1	PROJETO COURO - CURTUMES INTEGRADOS AO MEIO AMBIENTE - IEL (INSTITUTO EUVALDO LODI, SC)	100
5.3.2	PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE RESÍDUOS DE CURTUMES	101
5.3.3	PROJETO EUREKA EU 1176	102
5.3.4	USO DE ENZIMAS ESPECÍFICAS PARA TRATAR AS PROTEÍNAS CURTIDAS	102
5.3.5	AGENTES DE CURTIMENTO SUBSTITUTOS DOS SAIS DE CROMO	103
5.3.6	CONSERVAÇÃO DE PELES PELO PROCESSO “FLO-ICE” (EUROPA)	103
5.3.7	CONSERVAÇÃO DE PELES POR MEIO DE IRRADIAÇÃO (CANADÁ)	103
5.3.8	APLICAÇÃO DE FLUÍDOS SUPERCRÍTICOS NA INDÚSTRIA DO COURO (EUROPA)	104
5.3.9	PROCESSO DE CURTIMENTO “THRU-BLU” (NOVA ZELÂNDIA E EUROPA)	104
5.3.10	CURTIMENTO ORGÂNICO	104
5.3.11	ACABAMENTO USANDO “SPRAYS” ELETROSTÁTICOS	105
5.3.12	SUBSTITUIÇÃO DE MONÔMEROS	105
5.3.13	APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS EM VÁRIAS ETAPAS DO PROCESSO	105
5.3.14	USO DE ENZIMAS EM VÁRIAS ETAPAS DO PROCESSO	105
5.4	MEDIDAS DE P+L / PS – TABELA GERAL	107
5.5	CASOS PRÁTICOS – ALGUNS EXEMPLOS E EXPERIÊNCIAS	111
5.6	P+L E O TRATAMENTO DE EFLUENTES – O SULFETO E SUA OXIDAÇÃO	111
5.6.1	OXIDAÇÃO DE SULFETOS – DESCRIÇÃO E ALGUNS ASPECTOS OPERACIONAIS	112
6	REFERÊNCIAS	114

PREFÁCIO

Ao longo das últimas décadas, em virtude da crescente preocupação com a escassez dos recursos naturais e com os impactos ambientais decorrentes de suas atividades, a humanidade vem questionando as referências utilizadas para o seu desenvolvimento, notadamente seus padrões de produção e consumo. Neste sentido, a gestão ambiental deve associar ações preventivas e corretivas, para garantir a manutenção da qualidade ambiental.

Assim surgiram os conceitos de desenvolvimento sustentável e de sustentabilidade, referências importantes para que a humanidade preserve a qualidade ambiental e de vida, para as gerações atuais e futuras.

Para que se pratique uma produção sustentável, as referências apontam, basicamente, no sentido de que se faça uma revisão das práticas, aumentando a eficiência do uso de recursos naturais e adotando uma abordagem holística do ciclo de vida das cadeias produtivas. Isto significa atuar nas etapas de concepção, projeto, planejamento, produção, distribuição, consumo e destinação pós-consumo dos produtos, visando o reaproveitamento máximo e a mitigação de impactos. A necessidade de revisão de práticas é cada vez mais premente, não somente devido aos aspectos ambientais, como também aos aspectos socioeconômicos.

Esta série de documentos, elaborada com a colaboração da indústria paulista, é uma contribuição para o atendimento a esta demanda que se coloca ao setor produtivo. Este documento, construído no âmbito da Câmara Ambiental da Indústria de Couros, Peles, Assemelhados e Calçados, trata da 2ª edição, revisada e atualizada, daquele publicado em 2005. Nesta edição, uma melhoria importante diz respeito à classificação das ações preventivas em categorias que permitem identificar uma ordem progressiva para consideração e implantação. Por exemplo, aquelas ações já consolidadas e provadas em vários curtumes, já poderiam ser implantadas de forma abrangente pelo setor.

As ações aqui recomendadas pretendem valorizar e incentivar a gestão ambiental preventiva no setor de Curtumes. Estas ações não se esgotam em si e requerem especialização continuada, com base na experiência acumulada da indústria e seus colaboradores, bem como na evolução tecnológica, tornando dinâmico o processo.

Assim sendo, deseja-se que os curtumes, ao adotarem este documento como uma de suas referências para caminharem rumo a uma produção sustentável, implantem, melhorem e aumentem este rol de ações.

Otávio Okano

Presidente da CETESB

A sustentável indústria do couro

A indústria processadora de couro configura-se como segmento empresarial com importante função no desenvolvimento econômico do país. Anualmente, o ramo de produção de couros e peles movimenta cerca de US\$ 4 bilhões. E números tão grandiosos não são um acaso. O Brasil é dono do maior rebanho comercial bovino do mundo e figura entre os cinco grandes produtores globais de couro. São aproximadamente 310 curtumes e fábricas que geram mais de 40 mil empregos diretos. Na região sudeste do país, que tem São Paulo como o segundo maior fabricante nacional, o ramo é representado por 105 empresas. São mais de 12 mil trabalhadores dedicados ao setor, que movimenta em torno de US\$ 1,5 bilhão por ano – considerando os mercados externo e interno.

O Brasil é considerado a quinta nação com maior crescimento sustentável do globo segundo índice da ONU e o segmento de produção de couros certamente contribui de forma relevante para esse status. Com um parque industrial moderno, agrega valor a um subproduto da indústria da carne de forma responsável, transformando-o em um material diferenciado e desejado em todo o mundo. Vale destacar que mais de 90% das unidades fabris do Brasil possuem programas de redução de resíduos sólidos, além de rígidos sistemas de monitoramento da água utilizada em seus processos. Essa mesma realidade é percebida também em São Paulo, onde os pilares da sustentabilidade e as iniciativas de preservação ambiental fazem parte da rotina produtiva não apenas pela forte ação dos órgãos fiscalizadores, mas principalmente pela consciência do empresariado, que reconhece nas ações sustentáveis um diferencial de mercado e uma prática para garantir a perenidade do mercado.

Essa consciência direciona a indústria ao desenvolvimento de práticas de produção cada vez mais limpas, tais como as mencionadas no presente Guia, em linha com novas tecnologias que permitem a melhor destinação e agregação de valor aos subprodutos e resíduos da indústria. É importante, no entanto, que a legislação brasileira acompanhe essa evolução que desempenha algumas das melhores práticas no mundo, se atualizando constantemente para refletir esse desenvolvimento, que traz ganhos não somente ambientais, como também econômicos para o setor.

Material nobre, o couro é empregado em variadas indústrias, como a automotiva, moveleira, de calçados, vestuário, de decoração, entre outras. Sua fabricação é essencial também com uma visão de cadeia produtiva, para a continuidade de outros segmentos. E esta é justamente a ideia do setor: crescer, obtendo o melhor do que o couro pode oferecer em harmonia com o meio ambiente e a comunidade para fornecer produtos de qualidade a outros segmentos e, assim, contribuir cada vez mais para a economia e o desenvolvimento do país. Todos só têm a ganhar com o progresso da indústria de curtumes do Brasil.

Carlos Gilberto Santos Obregon

Presidente da Câmara Ambiental da Indústria de Couros, Peles, Assemelhados e Calçados

Vice- Presidente de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável da CICB

Diretor Industrial da JBS

WALTER ALVES FERRARI – UM POUCO DE UMA GRANDE TRAJETÓRIA

Walter Alves Ferrari graduou-se em Tecnologia Química, na Universidade de Franca, Franca/SP, especializou-se em Tecnologia em Curtumes e Tratamento de Efluentes, na *L'Ecole Française de Tannerie*, Lyon, França, bem como em Gestão Ambiental de Agroindústria, na Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG. Obteve o título de Mestre em Ciências, na linha de Tratamento e Reúso de Efluentes Líquidos Industriais, na Universidade de Franca, Franca/SP. Nesta universidade, lecionou a disciplina Tecnologia de Matérias Primas. Trabalhou nas indústrias coureira e química, onde ocupou posições de destaque, e no Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, Franca/SP, como Gerente Técnico do Núcleo de Couros e Calçados de Franca.

Químico pioneiro, Walter Ferrari atuou particularmente na área curtumeira e de pesquisas na cidade de Franca/SP. Baseado em seus estudos, em sua vasta experiência profissional e em seu nato “olhar cuidadoso” à natureza, Walter Ferrari engajou-se em trabalhos na área ambiental. Vislumbrava solucionar a insustentável situação em que o ramo industrial se encontrava em relação ao meio ambiente. Sua preocupação o levou ao pioneirismo, iniciando seus trabalhos pelas águas industriais, depois comumente chamados de tratamentos de efluentes industriais. Assim, fundou uma empresa de consultoria e assessoria na área ambiental, em Franca/SP, na década de 1990.

Walter Ferrari foi um visionário, que defendeu há cerca de duas décadas, práticas que hoje são reconhecidas como atitudes cruciais para o equilíbrio entre a produção industrial, o consumo e a preservação de recursos naturais.

Reconhecido pelos mais diversos e eficientes trabalhos em diferentes atividades industriais (curtumes, laticínios, frigoríficos, têxteis, açúcar e álcool, indústrias de borracha, metalúrgicas e graxarias), seu nome difundiu-se de norte a sul do Brasil, da maneira que ele julgava ser a melhor propaganda: o “boca-a-boca” – afinal, satisfeito com o trabalho realizado, o cliente o indicava a outro e assim sucessivamente. Desta forma, firmou-se cada vez mais como conhecedor e consultor ambiental.

Após seu falecimento em 2012, seus filhos assumiram o compromisso de iniciar uma nova fase na vida de sua empresa, mantendo vivo o sonho de seu fundador, a fim de perpetuar o trabalho que ele fundamentou e, com muito êxito, foi reconhecido. Para muitos, era o “doutor ambiental”, “o senhor da cabeça branca”, “o semeador”, o “mestre Walter”.

Como integrante e colaborador da Câmara Ambiental da Indústria de Couros, Peles, Assemelhados e Calçados do Estado de São Paulo, Walter Ferrari foi o “mentor” desta edição do Guia Ambiental de Curtumes. Com generosidade, entusiasmo e sua ampla experiência, ele foi o responsável pelo principal diferencial deste documento: o destaque das medidas de P+L (ou produção sustentável) já provadas e aprovadas por vários curtumes – portanto, aplicáveis a outras empresas do setor -, com algumas considerações operacionais para sua implantação e aplicação. Isto enriqueceu significativamente esta edição do Guia.

Assim sendo, tanto seus familiares como esta Câmara Ambiental, expressam grande gratidão ao saudoso companheiro e amigo Walter Ferrari e por meio da publicação deste Guia, também lhe prestam singela e merecida homenagem.

Almira Miguel Ferrari (esposa)

Cristiane Miguel Ferrari, Rodrigo Miguel Ferrari, Ana Paula Miguel Ferrari e Juliana Miguel Ferrari (filhos)

Câmara Ambiental da Indústria de Couros, Peles, Assemelhados e Calçados do Estado de São Paulo

1 INTRODUÇÃO

Este guia, que trata da 2ª edição, revisada e atualizada, daquele publicado em 2005, foi desenvolvido para auxiliar a integrar o conceito de Produção Mais Limpa (P+L) (mais recentemente, “incluído” em Produção Sustentável – PS ou em Produção e Consumo Sustentáveis – PCS) à gestão dos curtumes. Trata-se de introduzir e praticar o foco preventivo na gestão da empresa, particularmente na sua gestão ambiental.

O conceito de P+L pode ser resumido como uma série de estratégias e práticas que procuram otimizar o uso dos recursos e evitar ou reduzir a emissão de poluentes no meio ambiente por meio de ações preventivas, ou seja, evitando a geração de poluentes e/ou criando alternativas para que estes sejam reutilizados ou reciclados.

Essas estratégias e práticas podem ser aplicadas a processos, produtos e até mesmo serviços. Podem-se citar, como exemplos: 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, efluentes ou emissões gasosas; reuso ou reciclagem de recursos, entre outros.

Quando P+L é aplicada de forma planejada, organizada e efetiva, obtém-se uma produção mais eficiente, econômica e com menor impacto ambiental.

Assim, 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.

As medidas de P+L podem ser aplicadas de forma isolada e com objetivos mais imediatos, mas é desejável que elas sejam resultado de uma estratégia de gestão empresarial, que vai desde o seu planejamento estratégico até suas rotinas operacionais. É importante que a P+L seja um processo de gestão presente nos diversos níveis da empresa, na alta diretoria e entre os diversos colaboradores. Além de eventuais mudanças organizacionais, técnicas e operacionais, uma mudança cultural deve ocorrer. Isto necessita, por exemplo, de comunicação eficaz para disseminação e incorporação ao dia-a-dia de cada colaborador.

A P+L pode ajudar a construir uma visão de futuro para a empresa, aperfeiçoar as etapas de planejamento, expandir e ampliar o negócio, e o mais importante: gerar simultaneamente benefícios sociais, ambientais e econômicos na gestão dos processos.

De modo a auxiliar os curtumes nesta empreitada, este guia possui, como tópicos principais: a descrição do perfil do setor, com alguns dados de produção, exportação etc.; a descrição dos processos produtivos, com suas etapas genéricas e mais comuns, bem como os principais fluxos de entradas e saídas destes processos; os principais aspectos ambientais e seus impactos potenciais; e o “coração” deste guia – medidas de P+L aplicáveis à produção de couros.

Algumas destas medidas já são relativamente disseminadas pelos curtumes e outras, não. Nesta edição do guia (2ª. edição), elas aparecem organizadas em categorias que permitem identificar desde aquelas que “todos os curtumes já deveriam praticar”, consolidadas e provadas, até algumas que ainda não chegaram neste estágio ou estão em desenvolvimento.

Embora de formas distintas e em diferentes escalas, todos nós contribuímos com os impactos no meio ambiente. Entender, aceitar e mudar para minimizar isso são atitudes imprescindíveis para a gestão responsável das empresas.

Espera-se que este guia torne-se uma das bases para a construção de um projeto de sustentabilidade na gestão dos curtumes.

2 PERFIL DO SETOR

Como mostra a Tabela 1, com um dos maiores rebanhos bovinos do mundo, o Brasil é um grande produtor mundial de couros: cerca de 39 milhões de couros bovinos, aproximadamente 11,2% da produção mundial, estimados para 2012.

Tabela 1

ESTIMATIVA DO MERCADO MUNDIAL DE COUROS BOVINOS (EXCL. BÚFALOS) 2000 / 2012 (Em Milhões de Couros)

TIPO DE MOVIMENTO AO ANO	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011*	2012**
REBANHO BOVINO MUNDIAL	1.477,36	1.480,86	1.494,11	1.510,41	1.527,03	1.545,00	1.564,49	1.573,40	1.593,41	1.605,16	1.619,35	1.625,27	1.623,92
DESFRITE MUNDIAL DO REBANHO	21,5%	21,2%	21,4%	21,6%	21,6%	21,6%	21,9%	23,4%	21,9%	22,0%	21,9%	21,7%	21,9%
PRODUÇÃO MUNDIAL DE COUROS	318,0	313,8	319,6	325,9	330,1	334,3	342,6	368,6	349,6	353,2	354,6	352,3	355,2
REBANHO BOVINO DO BRASIL	170,98	177,51	186,46	196,7	205,65	208,33	207,04	200,88	203,45	206,44	210,73	214,08	217,55
DESFRITE BRASILEIRO DO REBANHO	18,2%	18,9%	18,5%	18,0%	17,7%	18,9%	19,9%	21,1%	19,9%	19,1%	18,7%	18,3%	18,3%
PRODUÇÃO BRASILEIRA DE COUROS	31,1	33,5	34,5	35,5	36,5	39,4	41,2	42,3	40,4	39,5	39,4	39,1	39,8
PARTICIPAÇÃO BR / MUNDIAL	9,8%	10,7%	10,8%	10,9%	11,1%	11,8%	12,0%	11,5%	11,6%	11,2%	11,1%	11,1%	11,2%

* Preliminar FAO / ** Previsão FAO

Fonte: Compendium FAO 2013 / Elaborado pelo CICB

Tomando-se o *valor da produção* da indústria de curtumes do Brasil em 2012, R\$ 6,1 bilhões, isso equivale a 0,29% do valor total do valor da produção da indústria brasileira de transformação neste ano, excluídas as atividades de extração mineral e a construção civil, que complementam o setor secundário da economia (IEMI, 2013).

Considerando-se o balanço do mercado brasileiro de couros bovinos, pela Tabela 2 pode-se ver o esforço que tem ocorrido nos últimos anos para agregação de valor à exportação de couros – aumento das exportações dos produtos mais elaborados (semiacabados e acabados) frente às peles salgadas e aos *wet-blue* (estes, produtos intermediários, pós-curtimento).

Tabela 2
EXPORTAÇÕES BRASILEIRAS POR TIPO DE COURO - SÉRIE HISTÓRICA

VALOR FOB US\$									
ANO	SALGADO (US\$)	SALG (%)	*WET BLUE (US\$)	WB (%)	CRUST (US\$)	CRUST (%)	ACABADO (US\$)	ACAB (%)	TOTAL (US\$)
2000	1.414.124	0,2%	424.759.397	57,0%	179.793.315	24,1%	138.754.194	18,6%	744.721.030
2001	5.342.160	0,6%	398.098.807	46,1%	245.493.070	28,4%	214.258.757	24,8%	863.192.794
2002	4.813.844	0,5%	395.553.526	42,5%	167.629.258	18,0%	362.242.425	38,9%	930.239.053
2003	2.498.900	0,2%	390.684.671	37,7%	173.934.143	16,8%	468.981.244	45,3%	1.036.098.958
2004	2.348.626	0,2%	455.367.541	36,7%	183.458.034	14,8%	600.016.219	48,3%	1.241.190.420
2005	5.250.718	0,4%	427.083.015	32,3%	239.413.838	18,1%	649.036.350	49,1%	1.320.783.921
2006	2.693.441	0,1%	639.639.158	35,3%	247.416.389	13,7%	920.272.468	50,8%	1.810.021.456
2007	992.118	0,0%	702.263.094	32,4%	381.325.684	17,6%	1.081.357.827	49,9%	2.165.938.723
2008	2.436.433	0,1%	412.017.570	22,2%	347.146.571	18,7%	1.093.323.279	58,9%	1.854.923.853
2009	1.557.860	0,1%	289.149.566	25,3%	173.464.737	15,2%	679.964.177	59,4%	1.144.136.340
2010	5.813.158	0,3%	479.305.172	27,7%	258.998.549	15,0%	985.788.590	57,0%	1.729.905.469
2011	960.548	0,0%	546.908.150	27,0%	324.320.939	16,0%	1.154.381.181	57,0%	2.026.570.818
2012	4.264.097	0,2%	666.473.685	32,3%	159.521.373	7,7%	1.232.495.664	59,7%	2.062.754.819
2013	13.822.469	0,6%	969.147.945	38,9%	136.975.586	5,5%	1.372.677.765	55,1%	2.492.623.765
2014	8.418.152	0,3%	1.148.458.013	39,1%	155.473.602	5,3%	1.623.824.292	55,3%	2.936.174.059

Fonte: SECEX / Elaborado pelo CICB

*WB: Incluída Raspa

Dados recentes apontam a exportação brasileira de couros bovinos de 29.032.950 de peças para 2012, 35.324.210 para 2013 e 34.267.362 para 2014. Dentro destes valores, a evolução da exportação de couros acabados (de maior valor agregado) foi de 12.744.121 peças para 2012 (43,9%), 14.159.434 para 2013 (40,1%) e 15.044.008 para 2014 (43,9%) (CICB, [2015]).

A Tabela 3 e a Figura 1 mostram as exportações de couros e peles dos Estados brasileiros, onde se podem ver as contribuições relevantes dos Estados do Rio Grande do Sul (RS), de São Paulo (SP), de Goiás (GO) e do Paraná (PR).

Tabela 3

DISTRIBUIÇÃO POR ESTADO DA EXPORTAÇÃO DE COUROS E PELES – 2013 / 2014

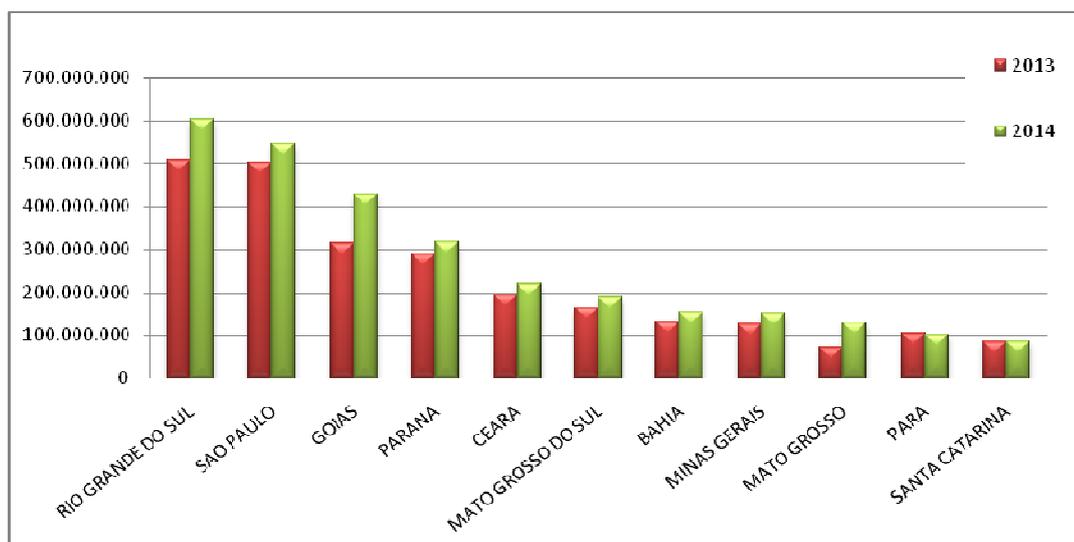
ESTADOS	VALOR FOB US\$		Part. 2014	Δ 2014/2013
	2013	2014		
1 RIO GRANDE DO SUL	506.756.843	603.407.221	20,5%	19,1%
2 SAO PAULO	500.809.365	546.739.427	18,5%	9,2%
3 GOIAS	314.243.242	427.573.815	14,5%	36,1%
4 PARANÁ	288.921.153	316.512.534	10,7%	9,5%
5 CEARA	194.111.759	217.637.572	7,4%	12,1%
6 MATO GROSSO DO SUL	163.679.808	188.717.417	6,4%	15,3%
7 BAHIA	131.193.375	153.609.260	5,2%	17,1%
8 MINAS GERAIS	125.258.029	149.714.427	5,1%	19,5%
9 MATO GROSSO	71.385.836	128.744.811	4,4%	80,4%
10 PARA	104.550.165	100.380.483	3,4%	-4,0%
11 SANTA CATARINA	83.915.304	85.184.604	2,9%	1,5%
12 TOCANTINS	13.809.118	14.904.643	0,5%	7,9%
13 PERNAMBUCO	2.637.070	4.161.056	0,1%	57,8%
14 MARANHAO	2.795.931	3.587.867	0,1%	28,3%
15 ESPIRITO SANTO	121.909	2.245.256	0,1%	1741,7%
16 RONDONIA	117.008	1.360.942	0,0%	1063,1%
17 PIAUI	2.211.250	1.329.529	0,0%	-39,9%
18 RIO DE JANEIRO	2.847.817	995.116	0,0%	-65,1%
19 SERGIPE	534.589	663.224	0,0%	24,1%
20 MERCADORIA NACIONALIZADA	8.610	317.971	0,0%	3593,0%
21 ACRE	0	152.712	0,0%	-
22 CONSUMO DE BORDO	0	216	0,0%	-
23 RORAIMA	611.046	0	0,0%	-100,0%
24 AMAPA	0	0	0,0%	-
25 RIO GRANDE DO NORTE	0	0	0,0%	-
26 ALAGOAS	6.976	0	0,0%	-100,0%
27 DISTRITO FEDERAL	32.770	0	0,0%	-100,0%
Total	2.510.558.973	2.947.940.103	100,0%	17,4%

Fonte: SECEX / Elaborado pelo CICB

*Reexportação de mercadoria importada

Figura 1

EXPORTAÇÕES DE COUROS E PELES POR ESTADO - Valor FOB US\$



Fonte: SECEX / Elaborado pelo CICB

A indústria e o processamento de couros localizam-se principalmente no sudeste, no sul e mais recentemente, no centro-oeste do país, como mostram as Tabelas 4 e 5.

Tabela 4

NÚMERO DE ESTABELECIMENTOS DE CURTIMENTO E OUTRAS PREPARAÇÕES DE COUROS POR ESTADO BRASILEIRO - 2005/2010													
ESTADOS	2005	PART05(%)	2006	PART06(%)	2007	PART07(%)	2008	PART08(%)	2009	PART09(%)	2010	PART10(%)	CRESC.05/10(%)
RIO GRANDE DO SUL	223	27,91	217	26,63	229	27,46	220	27,19	221	28,59	224	29,91	0,45
SÃO PAULO	187	23,40	191	23,44	190	22,78	190	23,49	175	22,64	159	21,23	-14,97
MINAS GERAIS	80	10,01	83	10,18	83	9,95	83	10,26	77	9,96	76	10,15	-5,00
PARANÁ	66	8,26	68	8,34	72	8,63	77	9,52	70	9,06	65	8,68	-1,52
MATO GROSSO	23	2,88	25	3,07	27	3,24	25	3,09	28	3,62	30	4,01	30,43
GOIÁS	27	3,38	31	3,80	33	3,96	28	3,46	26	3,36	26	3,47	-3,70
BAHIA	19	2,38	24	2,94	26	3,12	18	2,22	25	3,23	23	3,07	21,05
CEARÁ	18	2,25	24	2,94	23	2,76	23	2,84	22	2,85	21	2,80	16,67
PERNAMBUCO	14	1,75	17	2,09	20	2,40	21	2,60	21	2,72	19	2,54	35,71
MATO GROSSO DO SUL	22	2,75	18	2,21	19	2,28	15	1,85	11	1,42	16	2,14	-27,27
PARÁ	16	2,00	14	1,72	14	1,68	10	1,24	12	1,55	15	2,00	-6,25
SANTA CATARINA	30	3,75	26	3,19	22	2,64	21	2,60	16	2,07	15	2,00	-50,00
MARANHÃO	11	1,38	9	1,10	11	1,32	9	1,11	7	0,91	11	1,47	0,00
ESPIRITO SANTO	8	1,00	11	1,35	9	1,08	11	1,36	11	1,42	10	1,34	25,00
RONDÔNIA	11	1,38	11	1,35	12	1,44	13	1,61	11	1,42	9	1,20	-18,18
RIO DE JANEIRO	11	1,38	14	1,72	10	1,20	10	1,24	10	1,29	7	0,93	-36,36
TOCANTINS	11	1,38	6	0,74	9	1,08	7	0,87	4	0,52	6	0,80	-45,45
PARAIBA	4	0,50	6	0,74	6	0,72	6	0,74	6	0,78	5	0,67	25,00
ALAGOAS	2	0,25	4	0,49	3	0,36	3	0,37	3	0,39	3	0,40	50,00
PIAUI	7	0,88	5	0,61	6	0,72	9	1,11	7	0,91	3	0,40	-57,14
RIO GRANDE DO NORTE	3	0,38	3	0,37	2	0,24	3	0,37	4	0,52	2	0,27	-33,33
SERGIPE	4	0,50	6	0,74	4	0,48	3	0,37	2	0,26	2	0,27	-50,00
ACRE	1	0,13	1	0,12	1	0,12	1	0,12	1	0,13	1	0,13	0,00
AMAZONAS	0	0,00	0	0,00	1	0,12	1	0,12	2	0,26	1	0,13	-
AMAPÁ	0	0,00	0	0,00	1	0,12	1	0,12	0	0,00	0	0,00	-
RORAIMA	1	0,13	1	0,12	1	0,12	1	0,12	1	0,13	0	0,00	-100,00
Total	799	100,00	815	100,00	834	100,00	809	100,00	773	100,00	749	100,00	-6,26

Fonte: RAIS - MINISTÉRIO DO TRABALHO

Fonte: RAIS; BRASIL apud ABQTIC (2012)

Tabela 5

NÚMERO DE EMPREGOS DE CURTIMENTO E OUTRAS PREPARAÇÕES DE COUROS POR ESTADO BRASILEIRO - 2005/2010													
ESTADOS	2005	PART05(%)	2006	PART06(%)	2007	PART07(%)	2008	PART08(%)	2009	PART09(%)	2010	PART10(%)	CRESC.05/10(%)
RIO GRANDE DO SUL	15.161	35,47	15.821	34,35	15.681	34,09	12.709	33,08	13.135	35,32	13.699	34,80	-9,64
SÃO PAULO	9.735	22,78	10.641	23,10	10.163	22,09	9.408	24,48	7.244	19,48	6.901	17,53	-29,11
PARANÁ	2.082	4,87	2.462	5,35	2.628	5,71	2.268	5,90	2.386	6,42	2.779	7,06	33,48
MINAS GERAIS	3.065	7,17	2.943	6,39	3.131	6,81	2.418	6,29	2.190	5,89	2.648	6,73	-13,61
GOIÁS	1.477	3,46	2.480	5,34	2.600	5,65	1.814	4,72	1.627	4,37	2.281	5,79	54,43
CEARÁ	2.213	5,18	1.730	3,76	2.123	4,62	1.891	4,92	1.832	4,93	2.032	5,16	-8,18
MATO GROSSO	1.388	3,25	1.519	3,30	1.775	3,86	1.208	3,14	1.323	3,56	1.426	3,63	2,88
MATO GROSSO DO SUL	1.094	2,56	1.433	3,11	1.140	2,48	860	2,24	1.377	3,70	1.421	3,61	29,89
BAHIA	1.500	3,51	1.487	3,23	1.400	3,04	1.327	3,45	1.427	3,84	1.328	3,37	-11,47
SANTA CATARINA	1.375	3,22	1.515	3,29	1.327	2,88	1.014	2,64	1.094	2,94	1.266	3,22	-7,93
PARÁ	834	1,95	955	2,07	985	2,14	791	2,06	939	2,52	933	2,37	11,87
MARANHÃO	346	0,81	374	0,81	516	1,12	513	1,34	574	1,54	622	1,58	79,77
RONDÔNIA	603	1,41	678	1,47	601	1,31	430	1,12	477	1,28	548	1,39	-9,12
PERNAMBUCO	553	1,29	562	1,22	632	1,37	571	1,49	444	1,19	452	1,15	-18,26
TOCANTINS	340	0,80	426	0,92	450	0,98	197	0,51	290	0,78	298	0,76	-12,35
PIAÚI	359	0,84	384	0,83	323	0,70	350	0,91	315	0,85	248	0,63	-30,92
PARAÍBA	10	0,02	256	0,56	156	0,34	185	0,48	145	0,39	137	0,35	1.270,00
ESPÍRITO SANTO	44	0,10	70	0,15	53	0,12	212	0,55	104	0,28	126	0,32	186,36
ACRE	81	0,19	86	0,19	111	0,24	92	0,24	97	0,26	104	0,26	28,40
SERGIPE	115	0,27	110	0,24	89	0,19	62	0,16	61	0,16	71	0,18	-38,26
RIO GRANDE DO NORTE	544	0,13	29	0,06	30	0,07	35	0,09	41	0,11	24	0,06	-55,56
RIO DE JANEIRO	271	0,63	71	0,15	46	0,10	35	0,09	33	0,09	17	0,04	-93,73
ALAGOAS	6	0,01	8	0,02	4	0,01	6	0,02	6	0,02	4	0,01	-33,33
AMAZONAS	0	0,00	0	0,00	2	0,00	6	0,02	2	0,01	2	0,01	-
AMAPÁ	0	0,00	0	0,00	10	0,02	5	0,01	0	0,00	0	0,00	-
RORAIMA	33	0,08	35	0,08	25	0,05	17	0,04	26	0,07	0	0,00	-100,00
Total	42.739	100,00	46.055	100,00	46.001	100,00	38.424	100,00	37.189	100,00	39.369	100,00	-7,89

Fonte: RAIS - MINISTÉRIO DO TRABALHO

Fonte: RAIS; BRASIL apud ABQTIC (2012)

Em 2012, os empregos diretos e indiretos gerados pelo setor produtor de couros somaram 42,1 mil postos de trabalho, ou o equivalente a 0,38% do total de trabalhadores alocados na produção industrial neste ano (IEMI, 2013).

Nestas tabelas, novamente pode-se ver o destaque que assumem RS e SP – cerca de 51% dos estabelecimentos e dos empregos do setor (2010). Verifica-se, também, a tendência de diminuição da atividade, particularmente em SP, como já se tinha indicado na primeira edição deste documento, com deslocamento principalmente para o centro-oeste e nordeste, atrás dos rebanhos e dos frigoríficos, bem como em função da existência de incentivos e de outras condições favoráveis nesta região.

Além dos curtumes como unidades autônomas de negócio, tem-se observado uma verticalização dos frigoríficos, atuando também como curtidores.

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 geral 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 as principais saídas de materiais.

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

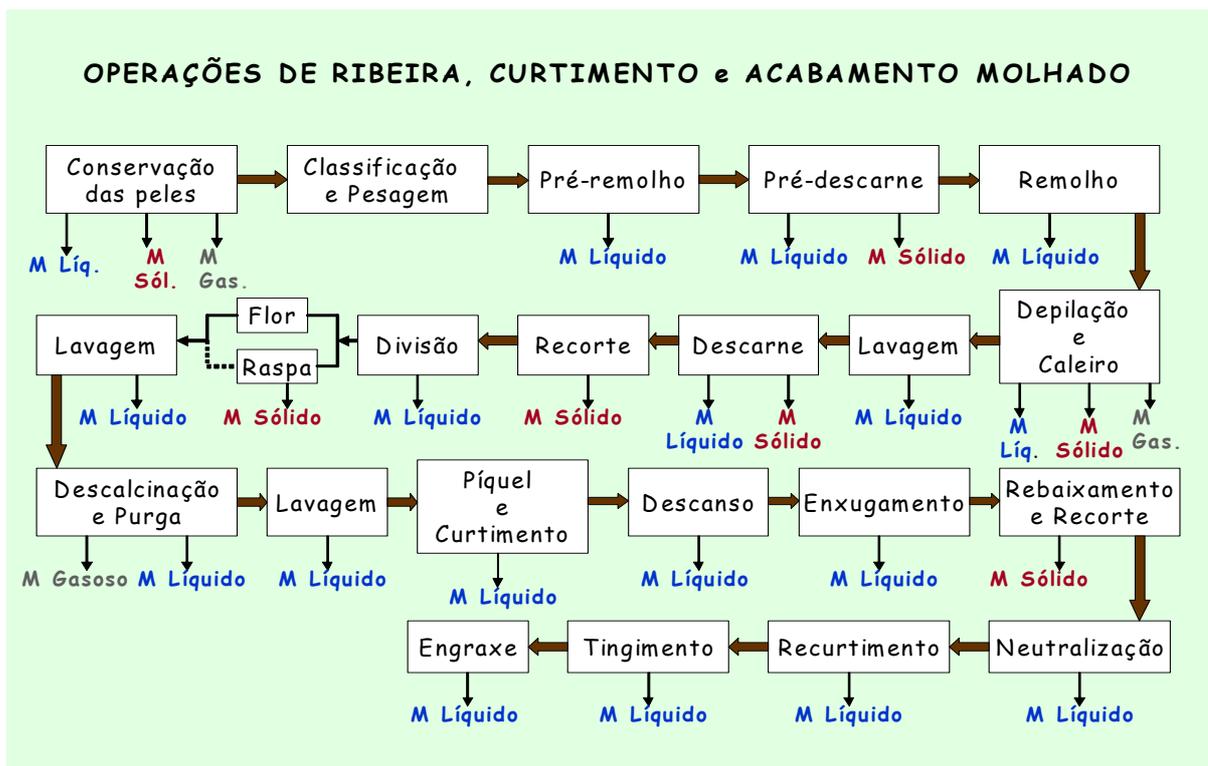
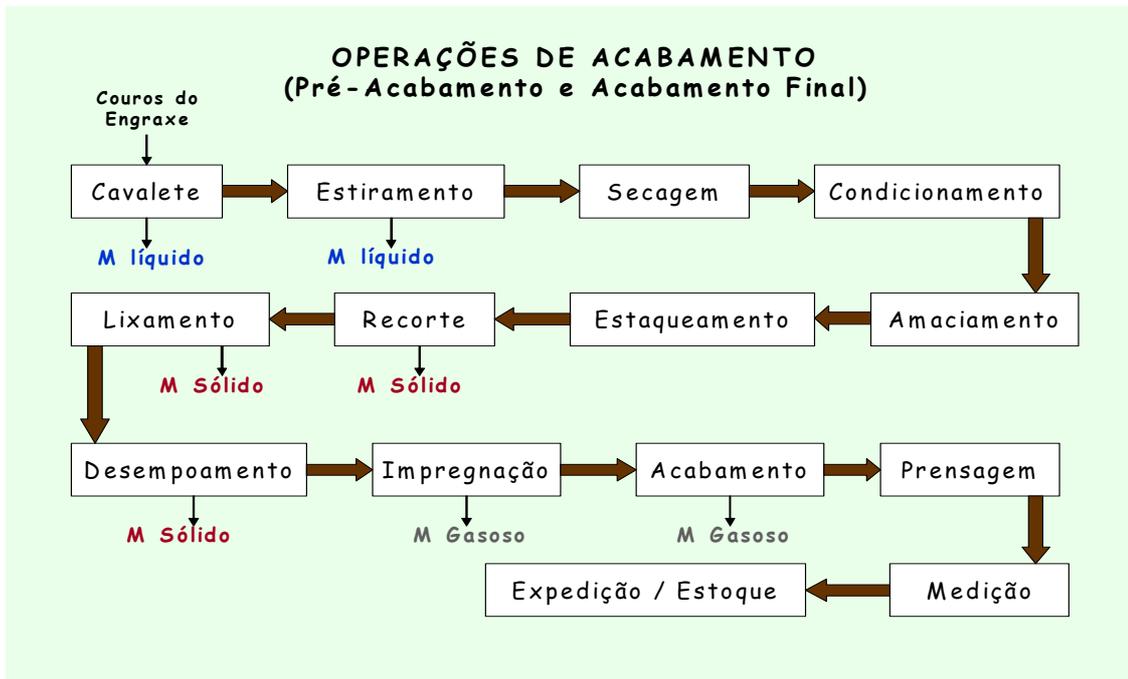


Figura 3 - Fluxograma esquemático da fabricação de couros - operações de acabamento



M = material

Fonte: adaptado de CLAAS; MAIA (1994)

Os curtumes são normalmente classificados em função da realização parcial ou total destas etapas de processo. Desta forma, têm-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 semiacabado: utiliza o couro *wet-blue* como matéria-prima e o transforma em couro semiacabado, 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.

Além disto, os curtumes são classificados ou tipificados também em função de seu produto principal. Esta tipificação está descrita na Tabela 6, com as denominações e termos específicos do setor, fornecendo uma classificação mais abrangente dos curtumes.

Tabela 6 – Tipos de curtumes em função do seu produto principal

Denominação	Matéria-prima	Extensão de processamento das peles / dos couros
Curtume produtor de <i>wet-blue</i> (devido ao seu aspecto – couro úmido e azulado)	Pele em sangue (“fresca” ou “verde”) ou salgada – ou “couro cru”	Couro cru processado até curtimento ao cromo (para definição posterior de espessura, cor, artigo etc.).
Curtume produtor de semiacabado	Pele em sangue (“fresca” ou “verde”) ou salgada – ou “couro cru”	Couro cru processado até estágio semiacabado. Este couro já tem espessura e artigos definidos.
Curtume completo ou integrado	Pele em sangue (“fresca” ou “verde”) ou salgada – ou “couro cru”	Couro cru processado até estágio acabado – pronto para fabricação de artefatos de couro.
Acabadora de <i>wet-blue</i> até acabado	Couro no estágio <i>wet-blue</i>	Couro <i>wet-blue</i> até acabado – pronto para fabricação de artefatos de couro.
Acabadora de semiacabado até acabado	Couro no estágio semiacabado	Couro semiacabado até acabado – pronto para fabricação de artefatos de couro.
Curtume produtor de vegetal leve	Pele em sangue (“fresca” ou “verde”) ou salgada – ou “couro cru”	Couro cru até curtido com extratos vegetais – pronto para fabricação de artefatos de couro.
Curtume produtor de vegetal solado	Pele em sangue (“fresca” ou “verde”) ou salgada – ou “couro cru”	Couro cru até curtido com extratos vegetais – pronto para fabricação de solados de couro.
Curtume produtor de vegetal seleiro	Pele em sangue (“fresca” ou “verde”) ou salgada – ou “couro cru”	Couro cru até curtido com extratos vegetais – pronto para fabricação de artigos de selaria.
Curtume misto	Pele em sangue (“fresca” ou “verde”) ou salgada – ou “couro cru”	Couro cru até curtido ao cromo ou com extratos vegetais – pronto para fabricação de artefatos diversos.

Fonte: adaptado de FERRARI (2004)

Notas: a expressão “couro acabado” identifica o couro pronto para fabricação dos artefatos a que se destina, portanto, a título de exemplo, um artigo “abufalado” é um couro acabado, apesar de não ter recebido pintura; a denominação “couro semiacabado” refere-se a artigos que já receberam acabamento molhado e secagem, porém ainda necessitam complemento de processamento – geralmente pintura – para se adequarem ao uso a que se destinam (FERRARI, 2004).

Na sequência, tem-se uma descrição geral das principais etapas do processo geral (baseada principalmente em CLAAS; MAIA, 1994).

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 microrganismos, 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.

Após o abate e a esfolia (retirada das peles), é recomendável que a preparação e os procedimentos para a conservação das peles devam ser iniciados o quanto antes e concluídos, no

máximo, em até 3 ou 4 horas (MÜLLER; CORREA, 1992). Fatores como a demora das ações para a conservação, a presença de 60 a 70% de água na pele e condições inadequadas no local da matança (como condições desfavoráveis ou precárias de higiene das instalações, equipamentos e dos procedimentos operacionais), permitem uma degradação bacteriana acelerada das peles em menos tempo. Ainda mais se as temperaturas ambientes forem elevadas.

Quando o tempo entre o abate e o processamento das peles para curtimento é curto – menor do que 3 horas – e se as temperaturas forem relativamente baixas, estas podem aguardar até sem nenhum pré-tratamento. Neste caso, as peles são denominadas “verdes” e seu peso é de 30-45 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



Fonte: cortesia do “Curtume Della Torre Ltda.”, Franca, SP (2004)

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 microrganismos, 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.

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 proteica 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 Figura 2).

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.

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



Fonte: cortesia do “Curtume Della Torre Ltda.”, Franca, SP (2004)

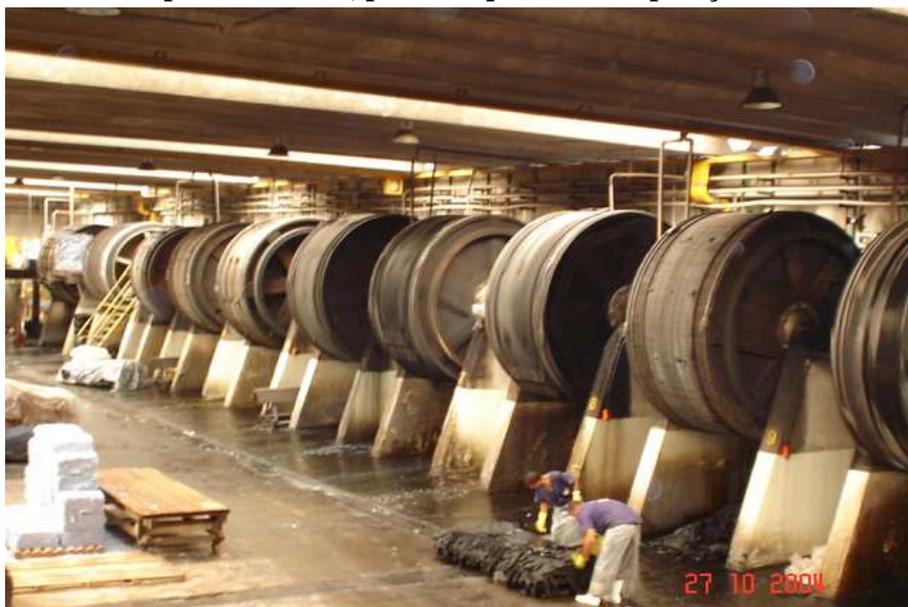
Normalmente, as etapas de processo que envolvem tratamentos químicos das peles (chamados “banhos”), para sua limpeza ou para condicionamento de suas fibras, bem como algumas etapas intermediárias de lavagem com água, são realizadas em equipamentos chamados “fulões” – cilindros horizontais fechados, normalmente 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.

Foto 3 – Grupo de fulões – operação de carga de peles para processamento



Fonte: cortesia do “Curtume Della Torre Ltda.”, Franca, SP (2004)

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



Fonte: cortesia do “Curtume Della Torre Ltda.”, Franca, SP (2004)

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.

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



Fonte: cortesia do “Curtume Della Torre Ltda.”, Franca, SP (2004)

Foto 6 - Operação de recorte e ajuste das extremidades das peles, após descarne e/ou divisão



Fonte: cortesia do “Curtume Della Torre Ltda.”, Franca, SP (2004)

Na etapa divisão, separam-se as peles em duas camadas: a superior, lado externo das peles, 2parte mais nobre, chamada “flor” e a inferior, lado interno, a “raspa”. Esta última pode seguir processamento no curtume, como a flor, produzindo-se couros para aplicações secundárias ou pode simplesmente ser separada e vendida para terceiros. Estas etapas também estão representadas na Figura 2.

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 método de curtimento, utilizado mundialmente, pelo tempo relativamente curto de processamento 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 piquel 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.

3.4.1 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



Fonte: cortesia do “Curtume Della Torre Ltda.”, Franca, SP (2004)

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



Fonte: cortesia do “Curtume Della Torre Ltda.”, Franca, SP (2004)

3.4.2 Pré-Acabamento

Na Figura 3, vai desde as operações “cavaletes”, “estiramento” e “secagem” até a “impregnação”, todas operações físico-mecânicas, sendo que nesta última, aplicam-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.

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



Fonte: cortesia do “Curtume Della Torre Ltda.”, Franca, SP (2004)

3.4.3 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.

4 ASPECTOS E IMPACTOS AMBIENTAIS

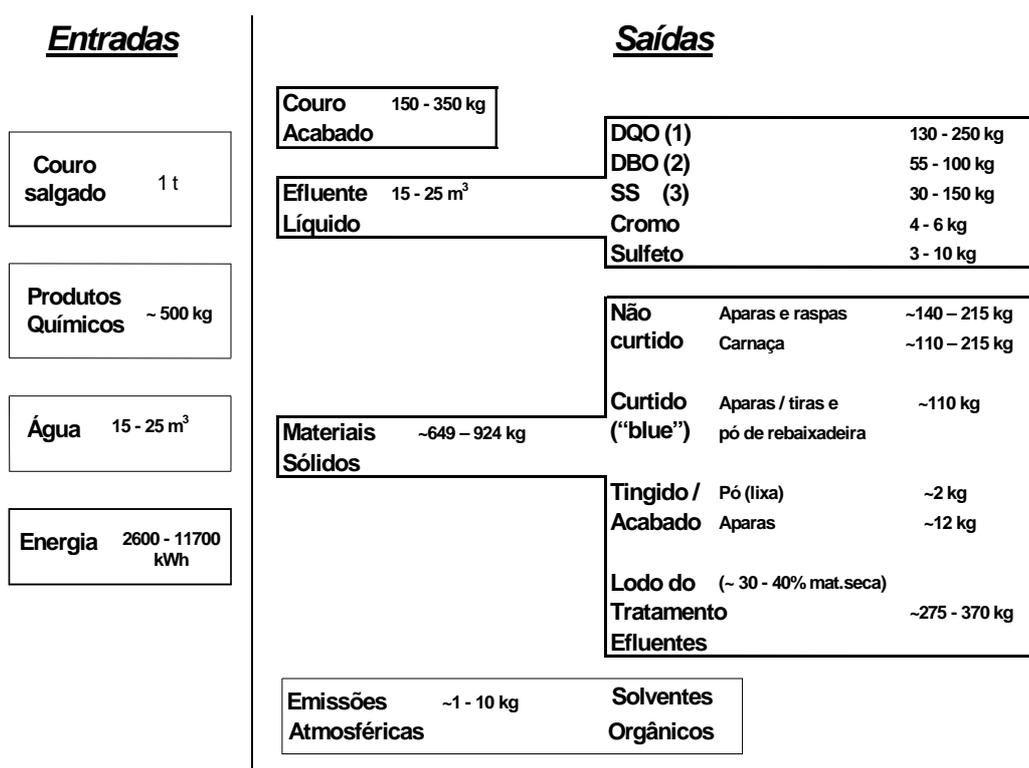
Seguem os principais aspectos e impactos ambientais da fabricação de couros.

Embora, atualmente, mais de 80% da matéria-prima processada no Estado de São Paulo seja constituída de peles bovinas "verdes" ("in natura"), a quase totalidade dos dados apresentados para os aspectos ambientais, obtidos nas referências, é de processamento de peles "salgadas". Considere-se, porém, que o processamento das peles "salgadas" acrescenta apenas uma ou algumas etapas iniciais ao processamento das peles "verdes". Sua finalidade é recuperar a maior parte da hidratação natural e realizar uma primeira limpeza das peles: um "pré-remolho" e eventualmente, um "pré-descarne" e alguma(s) lavagem(s). A partir daí (etapa "remolho"), todo o processo é o mesmo para os dois tipos de

pele. Desta forma, pode-se dizer que em geral, o processamento das peles "salgadas" representa condição mais abrangente, "contem" o processamento de peles "verdes", e em função das etapas adicionais (principalmente o "pré-remolho" e eventuais lavagens), ocasiona essencialmente maior consumo de água, de energia, de insumos, bem como maior geração de efluentes, principalmente com mais sal (cloreto de sódio), comparado ao processamento das "verdes". Assim, em relação aos valores apresentados (para peles "salgadas"), no caso de peles "verdes", os dados totais de consumos seriam menores, com destaque para água, bem como de volumes de efluentes gerados e particularmente, de seu teor de cloreto (sal) – este seria de 20 a 60 kg/t pele verde no efluente bruto, de acordo com informação do setor produtivo.

A Figura 4 apresenta um esquema básico dos fluxos principais de um curtume, com faixas de valores e quantidades médias das 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; base de cálculo: uma pele bovina salgada = 28,0 Kg => 4,0 m²; 1,0 t de peles = 35,7 peles).

Figura 4 - Fluxos básicos principais de um curtume (dados em massas brutas)



Fonte: adaptado de IPPC (2003, 2013); FERRARI (2009)

Notas: (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) SS – sólidos suspensos ou em suspensão.

A Figura 4 mostra que o processamento convencional de 1 t ou 1.000 kg de peles salgadas gera 150 a 350 kg de couros acabados, o que dá um rendimento médio do processo de 25%, nestas bases. Assim, verifica-se a quantidade significativa de material que sai do processo, que não é produto e se não for adequadamente gerenciada, pode apresentar impacto ambiental significativo. Este material, em massa bruta, surpreende por chegar quase à massa bruta de pele processada. No entanto, deve-se ter em conta a umidade ou a quantidade de água associada à pele e aos diversos materiais gerados no seu processamento, que varia bastante. Na Tabela 7, tem-se um exemplo de balanço de massa geral do processo produtivo de curtumes, baseado em alguns dados médios.

Tabela 7 – Exemplo de balanço de massa geral de um curtume (base Figura 4, valores médios)

	massa bruta (kg)	% água (1)	massa seca (kg)	massa de água (kg)
ENTRADAS				
PELES SALGADAS	1000	35	650	350
PRODUTOS QUÍMICOS	500	10	450	50
ÁGUA	20000	100	-	20000
<i>TOTAL</i>	<i>21500</i>	<i>-</i>	<i>1100</i>	<i>20400</i>
SAÍDAS				
COUROS	250	16	210	40
APARAS + RASPAS (não curtidas)	178	65	62	116
CARNAÇA	163	80	33	130
RESÍDUOS DE COURO “BLUE”	110	50	55	55
RESÍDUOS DE COURO ACABADO	14	15	12	2
SOLVENTES ORGÂNICOS	5	-	5	-
LODOS - ETE (2)	323	68	103	220
OUTROS (3)	20457	-	620	19837
<i>TOTAL</i>	<i>21500</i>	<i>-</i>	<i>1100</i>	<i>20400</i>

Notas: (1) em decorrência de variação de fatores diversos, como tipo de processo químico e operações realizadas, tempo decorrido entre a geração do material e a determinação da sua umidade, as condições climáticas locais (regiões mais úmidas ou mais secas), a umidade destes materiais também varia. Estes números são valores médios de trabalhos realizados no Centro Tecnológico do Couro (SENAI-RS) e das fontes BULJAN; REICH; LUDVIK, 2000; CUSTÓDIO NETO, 2009; HOINACKI; KIEFER; MOREIRA, 1994; (2) ETE = estação de tratamento de efluentes líquidos; (3) efluentes líquidos + materiais retidos em grades / peneiras / filtros e flotados, sobrenadantes, na ETE e em instalações de reciclos + perdas de processo (água evaporada, entre outros)

Pela Tabela 7, verifica-se que parte significativa da massa seca que entra com as peles transforma-se em outros materiais, que não são os produtos do curtume, os couros – em torno de 440 kg. No entanto, parte dessa massa constitui materiais que, em geral, já tem aproveitamento praticamente integral e mercado consolidados, como as aparas e raspas não curtidas e a carnaça (95 kg de massa seca). Assim, somando-se as massas secas destes materiais com aquela dos couros, tem-se

em torno de 305 kg. Desta forma, pode-se calcular um “rendimento operacional em produtos e materiais aproveitáveis” de $(305 \text{ kg} / 650 \text{ kg}) \times 100 = 46,9\%$ (base seca).

A seguir os principais aspectos ambientais desta atividade são comentados.

4.1 Insumos Utilizados

Na sequência, descrevem-se os principais insumos que são utilizados pela indústria de curtumes.

4.1.1 Água

No processo geral de curtumes, o volume de água utilizado pode variar, conforme a Tabela 8, em função de diferenças de matérias-primas, de processos, de equipamentos utilizados, de práticas operacionais e de gerenciamento. 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 8 – Consumo de água em curtumes

Étapas 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: IULTCS (2008a)

De acordo com Ferrari (2009), pode-se considerar um consumo médio de 500 litros água / pele salgada para os curtumes nacionais. Assim, um curtume integrado de processo convencional que processe 3.000 peles salgadas por dia (de porte médio), consumiria, em média, aproximadamente 1.500 m³ água/dia, equivalente ao consumo diário de uma população de cerca de 8.300 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 operam, o impacto de consumo nos mananciais da região pode ser significativo.

4.1.2 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.

4.1.3 Produtos Químicos

Na Tabela 9, estão listados os principais produtos químicos utilizados em cada etapa do processo dos curtumes.

Tabela 9 – Principais produtos químicos utilizados no processo de curtumes

(continua)

Etapa do Processo	Produtos Utilizados
Conservação / Armazenamento das Peles (1)	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), sílico-fluoreto de sódio, bórax.
Ribeira (1) Pré-Remolho	Água (em % variável de curtume para curtume, em relação ao peso total bruto de pele salgada inicial (2)). Banho normalmente descartado (efluente).
Remolho	Água (em % variável, dependendo também do tipo de pele e do equipamento), álcalis (p.ex., soda cáustica, bicarbonato de sódio), hipoclorito de sódio, tensoativos (detergentes), enzimas ou produtos enzimáticos. Banho normalmente descartado (efluente).
Depilação / Caleiro	Água (em % variável), cal (~2,0-4,5%), sulfeto de sódio (~1,0-2,5%), sulfidrato de sódio, soda cáustica, aminas, ácido mercaptoacético, glicolato de sódio, e mais recentemente, enzimas e/ou seus preparados. Banho descartado ou reciclado para a mesma etapa (em muitos curtumes).
Ribeira (1) Descalcinação / Desencalagem	Água (em % variável), ácidos (~0,5-2,0% - cítrico, oxálico 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	Cloreto de amônio e enzimas proteolíticas, normalmente pancreáticas (~0,02-0,5%) ou produto que as contenha, adicionados sobre o banho da etapa anterior (desencalagem). Banho normalmente descartado (efluente).
Píquel	Água (em % variável), 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. Banho descartado ou utilizado para a etapa de curtimento.
Desengraxe (peles não bovinas)	Solventes – desengraxantes, para peles de ovelha. Carbonato de sódio, para peles suínas.

Tabela 9 – Principais produtos químicos utilizados no processo de curtumes

(continuação)

Etapa do Processo		Produtos Utilizados
Curtimento (3)	Tipos	
	Mineral	<p>Curtenes principais:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cromo: sulfato básico complexo de Cr^{+3} – o mais utilizado (conc. banho ~1,3-1,6%, em Cr_2O_3). - Outros metais: sais de alumínio, titânio, magnésio e zircônio – potenciais substitutos do cromo ou usados junto com ele. <p>Produtos auxiliares: agentes basificantes (óxido de magnésio – 0,3-0,6%, carbonato ou bicarbonato de sódio - ~1,0-1,5%), 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>Curtenes principais: taninos – compostos polifenólicos, extraídos de vegetais (quebracho, acácia, castanheiro, barbatimão, etc.).</p> <p>Produtos auxiliares: agentes pré-curtenes, branqueadores, sequestrantes, engraxantes, ácido fórmico, resinas, etc.</p>
Sintético	<p>Curtenes principais: “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>Produtos auxiliares: agentes pré-curtenes, branqueadores, sequestrantes, engraxantes.</p>	

Tabela 9 – Principais produtos químicos utilizados no processo de curtumes

(conclusão)

Etapa do Processo	Produtos Utilizados
Recurtimento Catiônico	Água, sais / óxidos metálicos (de cromo, alumínio, titânio, zircônio)
Neutralização/ Desacidulação	Água (em % variável, 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., acetatos, polifosfatos). Normalmente, usam-se algumas destas substâncias em torno de 1,0% (na mesma base da água). O banho residual é normalmente descartado (efluente).
Recurtimento	Água (em % variável, 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).
Acabamento Geral (1)	Tingimento
	Água – a quantidade também é função do grau desejado de penetração dos corantes: menor volume (em % base peso bruto do couro no início da etapa), maior penetração e vice-versa; corantes aniônicos e catiônicos (1-6%, na mesma base), ácidos, enxofre. O banho residual é normalmente descartado (efluente).
	Engraxe
	Água (em % variável), 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, ciclohexano, etilenoglicol, butilenoglicol etc.
	Vapores destes produtos são emitidos para a atmosfera.

Fontes: ABQ TIC (2003); CLAAS; MAIA (1994); IPPC (2003); UNEP/IE/PAC (1991)

Notas: (1) há substâncias conservantes (biocidas) e outras, insumos da ribeira e do acabamento dos couros, mais agressivas e nocivas, tanto ao meio ambiente como à saúde humana e animal, que foram usadas pelos curtumes e já há algum tempo estão *banidas, proibidas* (produção, comercialização e uso) por leis federais / nacionais, estaduais e municipais e/ou por convenções internacionais, como a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, da qual o Brasil é signatário – exemplos: DDT, hexaclorobenzeno (BHC), dieldrin, produtos à base de arsênico e de mercúrio, pentaclorofenol, tetraclorofenol. Além disto, há substâncias que fazem parte da lista de substâncias restritivas para couro (REACH) e/ou constituem barreiras para acesso a mercados e clientes específicos – exemplos: algumas aminas, azocorantes, nonilfenol / nonilfenoletoxilato, tolueno, tricloro e percloroetileno entre outros. *Assim, espera-se que estes insumos não sejam mais utilizados pelos curtumes.* (2) daqui para frente, sempre nesta base, salvo indicação em contrário; (3) 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; os sintéticos são descartados ou eventualmente, podem ser reciclados.

4.2 Materiais Gerados

Em suas operações, além de seus produtos (couros), os curtumes geram materiais que necessitam de gerenciamento adequado para garantir o seu aproveitamento e/ou a sua disposição final de forma a atenderem à legislação ambiental e minimizarem os respectivos impactos ambientais. Segue uma descrição dos principais materiais gerados por esta indústria.

4.2.1 Efluentes Líquidos

O volume total de efluentes líquidos gerados pelos curtumes é função, principalmente, dos procedimentos operacionais executados para os banhos de tratamento e as lavagens das peles e dos couros – volumes utilizados e gestão destes volumes após o seu uso. Por exemplo, quanto mais reúsos e reciclos dos efluentes são praticados, menores se tornam os volumes de água captada e de efluentes lançados pelos curtumes. Nesta situação, os volumes de água utilizados (para os banhos e lavagens) e de efluentes gerados nas operações tornam-se distintos e maiores em relação aos volumes captados e lançados. Vice-versa: quanto menos reúsos e reciclos de efluentes (ou ausência destes), mais os volumes captados e utilizados (água), bem como os gerados e lançados (efluentes) tornam-se similares. Alguns curtumes passaram a praticar reúsos e reciclos de alguns de seus efluentes, o que levou à diminuição da captação de água e do lançamento de efluentes líquidos, com vantagens econômicas e ambientais.

Para adequação dos efluentes líquidos aos parâmetros limites, definidos pela legislação, para lançamento em corpos d'água ou em redes coletoras de esgotos, os curtumes possuem e operam estações de tratamento de efluentes (ETE) - também denominadas sistemas de tratamento de águas residuárias (STAR).

A Tabela 10 mostra um exemplo de distribuição de geração de efluentes no processo de um curtume integrado.

Tabela 10 – 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	1,2	6,42
	Lavagem	2,0	10,70
	Remolho	1,2	6,42
	Depilação / Caleiro	1,7	9,09
	Lavagem	1,2	6,42
	Descarne, Divisão, Lavagens	2,9	15,51
	Descalcinação e Purga	2,9	15,51
	<i>Total:</i>	<i>13,1</i>	<i>70,07</i>
Graxaria		0,3	1,59
Curtimento	Píquel – Curtimento	1,0	5,34
	Lavagem / Recromagem	0,45	2,41
Acabamento Molhado E Acabamento Seco / Final	Neutralização	0,23	1,23
	Recurtimento	0,23	1,23
	Tingimento	0,45	2,41
	Engraxe	0,23	1,23
	Lavagens	0,78	4,17
	Secagem	0,78	4,17
	Acabamento	0,45	2,41
	<i>Total:</i>	<i>4,9</i>	<i>26,19</i>
Caldeira		0,70	3,74
Total		18,70	100,00

Fonte: baseado em CLAAS; MAIA (1994); FERRARI (2009); MAIA (2014)

Tem-se assim uma distribuição que totaliza o equivalente à geração de efluentes aproximada de 18,70 m³/t de couro, o que corresponde a cerca de 520 litros/pele ou couro processado.

Como se pode ver na Tabela 10, cerca de 70% do volume dos despejos líquidos são provenientes das operações de ribeira até a etapa de purga, cabendo ao restante do processo completar a geração destes efluentes.

As águas das operações de ribeira são fortemente alcalinas e esbranquiçadas (cal em excesso) e contêm sebo, pelos, 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 píquel 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), e temperatura mais elevada. Outras operações destes três grupos de etapas não apresentam efluentes líquidos ou estes são pouco significativos.

As Tabelas 11 e 12 apresentam alguns valores médios ou faixas de valores para parâmetros medidos nos efluentes brutos de curtumes – cargas poluentes e concentrações típicas.

Tabela 11 – 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	10-20	1-2		1-2	5-10	10-40	3-8	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: IULTCS (2008b)

Notas: (1) volume de efluentes gerados pouco menor que o uso de água; (2) N Total – teor de nitrogênio total (orgânico e amoniacal); (3) resíduo não filtrável solúvel

Tabela 12 – 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	200 ml/l
DQO	7250 mg/l
DBO ₅	4500 mg/l
Cromo Total (Cr ⁺³)	60 mg/l
Sulfeto	50 mg/l

Fonte: CLAAS; MAIA (1994); FERRARI (2009)

Nota: curtume completo, integrado, peles salgadas => ~ 500 litros água ou efluentes/couro

Como se vê pelas Tabelas 11 e 12, as cargas poluentes emitidas são significativas. Considerando também os dados volumétricos da Tabela 10, 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 subetapa principal contribuinte para este alto potencial poluidor da ribeira é a depilação/caleiro.

Tomando-se o dado médio da Tabela 11 para DBO total (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.

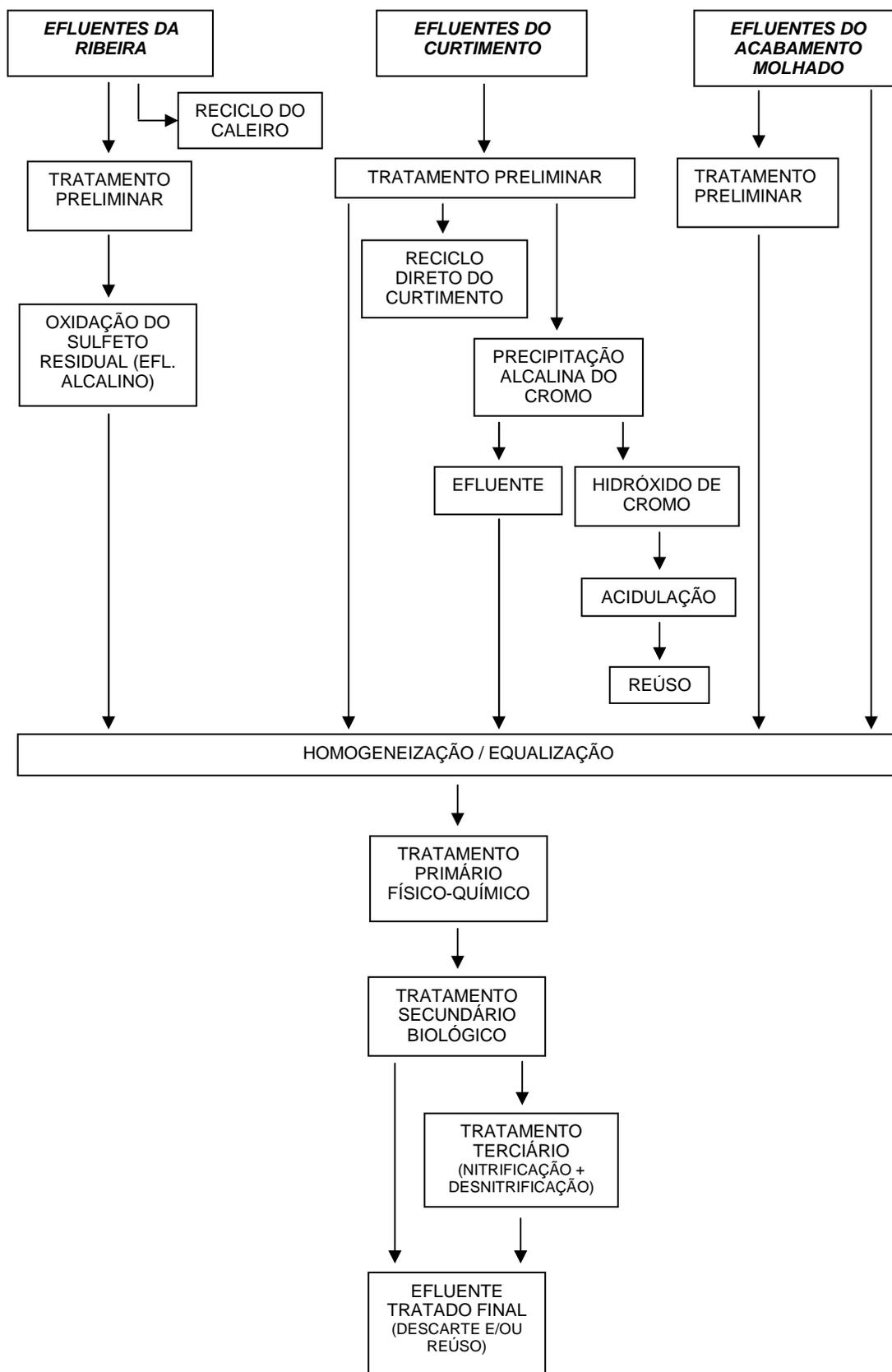
Portanto, os curtumes normalmente possuem estações de tratamento desses efluentes (controle via tratamento “fim-de-tubo”), visando minimizar seus impactos ambientais e atender à legislação vigente. O tratamento dos efluentes líquidos, usualmente empregado, consiste das seguintes etapas:

- a) Segregação dos efluentes da ribeira daqueles do curtimento (principalmente curtimento ao cromo) e do acabamento. Entre outros aspectos, isto possibilita operações de reciclagem direta dos banhos de depilação e de curtimento, o que vários curtumes já realizam. Os efluentes do curtimento ao cromo também podem passar por tratamento específico para separação do cromo, normalmente por precipitação alcalina, como hidróxido de cromo trivalente, que pode acidulado e reusado no curtimento, vendido para terceiros ou disposto em aterro apropriado. 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 somente no tratamento primário;
- b) 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;
- c) 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 (H_2S) – tóxico, precursor de corrosão e um dos principais responsáveis por problemas de odor nos curtumes;
- d) Homogeneização ou equalização dos efluentes;
- e) 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;

- f) Tratamento secundário biológico, normalmente lagoas aeradas, facultativas ou lodos ativados, para remoção da carga orgânica residual do tratamento primário;
- g) Tratamento terciário biológico, nitrificação e desnitrificação, para remoção de nitrogênio – em alguns casos, se necessário, em função de maiores restrições específicas para o lançamento de efluentes.

A Figura 5 mostra um fluxograma ilustrativo deste tratamento de efluentes (curtumes integrados), indicando também algumas práticas comuns de reúso / reciclo de banhos.

Figura 5 – Fluxograma básico para o tratamento de efluentes líquidos de curtumes integrados



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, as Tabelas 13 e 14 mostram valores típicos de eficiências para tratamentos de efluentes de curtumes com processamento convencional, desde a pele bruta até o couro acabado.

Tabela 13 – 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		
Primário ou físico-químico + aeração prolongada + nitrificação e desnitrificação	85-95		200 - 400		90-97		20-60		90-98 20-50		

Fonte: IPPC (2003)

Notas: (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

Tabela 14 – Eficiências de alguns tipos de tratamento de efluentes, de algumas de suas operações, na remoção de algumas cargas poluentes de curtumes (outra referência)

PARÂMETRO	DBO ₅		DQO		SS		Cr Total		S ²⁻		N Total		
	ETAPA – ETE	%	mg/l (1)	%	mg/l (1)	%	ml/l (1)	%	mg/l (1)	%	mg/l (1)	%	mg/l (1)
Pré-tratamento ou tratamento mecânico													
• Gradeamento													
• Peneiramento	8,0	800	15,0	2.340	30,0	90	---	---	5,0	5			
• Floto-decantador Natural (caixa de gordura)													
Oxidação de Sulfeto	8,0	800	5,0	780	---	---	---	---	70,0	70	10,0		
Tratamento Primário ou Físico/Químico													
• Equalização													
• Coagulação	20,0	2.000	25,0	3.900	40,0	120	18,0	11	---	---	20,0		
• Flocculação													
• Sedimentação ou													
• Flotação													
Nitrificação / Desnitrificação	3,0	300	1,50	230	---	---	---	---	---	---	50,0		
Lodo Ativado / Decantação	28,0	2.800	20,0	3.120	---	---	1,0	0,6	25,0	25	20,0		
Reciclo de Cromo	3,0	300	3,0	470	5,0	15	80,0	48	---	---	---	---	---
Reciclo de Caleiro	30,0	3.000	30,5	4.760	25,0	75			---	---			

Fonte: FERRARI (2009)

Notas: Efluente bruto – entrada no tratamento: DBO₅: 10.000 mg/l; DQO: 15.600 mg/l; SS: 300 ml/l; Cromo Total: 60 mg/l; Sulfeto: 100 mg/l; (1) “concentrações removidas”: o quanto é removido pelo tratamento, dado pelas eficiências de remoção (%) e expresso em concentração (base: efluente bruto).

4.2.2 Emissões Atmosféricas / Odores

Existem diversas fontes potenciais de emissões atmosféricas na indústria do couro. Em geral, as emissões dos curtumes são principalmente compostos voláteis gerados em várias operações, que causam odores, por vezes perceptíveis fora dos limites destas indústrias, e podem causar problemas de saúde ocupacional, dependendo das instalações e de seus procedimentos operacionais.

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

Na parte molhada (ribeira até pré-acabamento), odores desagradáveis podem ser gerados por substâncias como gás sulfídrico, amônia, compostos aminados, entre outras. Amônia, particularmente, também é emitida na depilação e caleiro e pode ser gerada até na secagem dos couros, se amônio for utilizado como auxiliar de tingimento.

No acabamento, pode-se ter emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs) provenientes de solventes orgânicos e outras substâncias utilizadas em várias etapas do acabamento. No entanto, já se usam substâncias de acabamento à base de água, o que reduz significativamente estas emissões.

Também podem ser emitidas partículas de água em suspensão (aerossóis) e material particulado sólido (operações de rebaixamento, lixamento e desempoamento). Em algumas situações e escalas de produção maiores, é necessário controlar estas emissões com coletores de partículas, como ciclones ou com lavadores de gases.

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. Particularmente o sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico pode ser liberado para a atmosfera caso o pH caia abaixo de 9,0 em banhos ou efluentes líquidos com sulfeto residual proveniente da depilação. Assim, é importante oxidar todo o sulfeto residual (ou o máximo possível), antes que o pH das soluções que o contenham seja reduzido para valores favoráveis à formação do gás sulfídrico (USEPA, 1997).

Embora os curtumes constituam uma das fontes incluídas no anexo C da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), relativas à sua geração não intencional, até agora não foi encontrada contaminação significativa da atmosfera por dioxinas e furanos (PCDDs e PCDFs) gerados por esta indústria, nem mesmo em outros meios (solo e água), nas suas proximidades. No entanto, foi observada a contaminação do couro comercializado com estas substâncias.

A principal fonte desta contaminação seria o uso do pentaclorofenol (PCP) na produção de couros. Na maioria dos casos, há uma correlação qualitativa entre a presença de PCP e a formação de PCDDs/Fs, incluindo as águas residuárias. No entanto, desde que o PCP foi proibido, as concentrações desse composto e de PCDDs/Fs em produtos de couro caíram significativamente.

Dessa forma, as principais fontes de contaminação de PCDDs/Fs na indústria do couro tem origem nos produtos químicos que são aplicados nas linhas de produção, como alguns fungicidas e corantes ou pigmentos de tintas contaminados com PCDDs/Fs.

Assim, a melhor medida para evitar esta contaminação seria excluir essas substâncias dos processos produtivos de couros ou substituí-las por insumos que certamente não contém PCDDs/Fs.

Outra possibilidade de geração destes compostos seria a queima de lodo do tratamento de águas residuárias, bem como de resíduos e de produtos de couros, incluindo produtos importados. Assim, primeiramente deve-se evitar queimar ou incinerar estes materiais. Se for inevitável, deve-se adotar a melhor tecnologia viável disponível para o seu controle (SECRETARIAT OF THE STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS; UNEP, 2008).

4.2.3 Materiais Sólidos

Como indicado na Figura 4, dentro do processo produtivo do couro, podem-se destacar os seguintes materiais sólidos como sendo os de maior geração: material não curtido (aparas não caleadas / caleadas, raspas e carnaça), material curtido (farelo ou pó ou serragem de rebaixadeira e aparas / tiras curtidas) e lodos dos sistemas de tratamento dos efluentes líquidos. A Tabela 15 mostra os principais materiais sólidos gerados por etapa produtiva.

Tabela 15 – Principais materiais sólidos gerados – distribuição pelas principais etapas geradoras do processo (kg materiais / t pele salgada)

Macro etapa do Processo	Etapa do Processo	Materiais Gerados	
		Material	kg / t
Ribeira	Pré-descarne e/ou Descarne	Carnaça	150 – 250
	Recortes e Divisão	Aparas não caleadas / caleadas e raspas	120 – 150
Acabamento	Rebaixamento e recortes c/ 50% de umidade	Serragem de rebaixadeira e aparas curtidas	80 – 150
ETE (1)	Decantação primária e secundária	Lodos primário e secundário c/ 20% de matéria seca	650

Fontes: CLAAS; MAIA (1994); IPPC (2003); FERRARI (2009)

Nota: (1) estação de tratamento de efluentes – pontos de geração de materiais sólidos e/ou lodos: filtragem dos pelos dos banhos de depilação / caleiro; limpeza do tanque de equalização e outros; decantação primária e secundária

Atualmente, dentre estes materiais, há aqueles que já possuem estrutura e procedimentos consolidados para o seu aproveitamento total e ambientalmente adequado. Particularmente, as aparas (não caleadas / caleadas) e raspas não curtidas, dos recortes e da divisão na ribeira, constituem um

material importante e valioso para a fabricação de diversos derivados do colágeno. Há um mercado estabelecido e competitivo para a aquisição deste material. Também é comum a utilização da carnaça para a fabricação de sebo, gordura animal e seus derivados, bem como de alguns derivados proteicos. Isto será detalhado no capítulo 5.

Por outro lado, os lodos do tratamento de efluentes e os materiais curtidos (do acabamento) apresentam aproveitamentos relativamente pequenos ou bem menos abrangentes quanto às quantidades geradas e constituem-se nos principais resíduos sólidos dos curtumes.

Os lodos são gerados em quantidade expressiva: em torno de 130 kg de matéria seca por tonelada de pele salgada processada – processo integrado, considerando que não se tenha o reciclo do caleiro (BULJAN; CLONFERO, 1984; WINTERS, 1984; CLAAS; MAIA, 1994; IPPC, 2003; MAIA, 2014). Assumindo-se concentração típica de 2% de matéria seca para lodos das saídas dos decantadores primário e secundário da ETE (homogeneizados) (CLAAS; MAIA, 1994), isto significa, cerca de 6.500 kg lodo / t pele salgada ou 650 kg lodo / t pele salgada, se desaguado até aproximadamente 20% de matéria seca (concentração típica resultante de equipamentos de desaguamento de lodos, como centrífugas e mantas desaguadoras).

No Estado de São Paulo, particularmente, os principais aspectos ambientais apresentados pelos curtumes tem sido aqueles relacionados aos resíduos sólidos, a saber:

- a) Os lodos gerados nas estações de tratamento de efluentes (lodos das ETEs) – 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 (CLAAS; MAIA, 1994) –, entre outros poluentes;
- b) Os resíduos curtidos – pó de rebaixadeira e as aparas ou recortes – para os couros curtidos ao cromo, com teores de cromo (trivalente) de 2,0 – 3,0%, base seca (CLAAS; MAIA, 1994). Por serem relativamente resistentes à degradação natural no meio ambiente, estão entre os mais problemáticos para os curtumes.

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.

Com relação aos resíduos curtidos descritos (aparas e pó / serragem de couros curtidos ao cromo), após trabalho de pesquisa e de levantamento de várias referências e a consideração das características do processo produtivo dos curtumes, seguidos de análise criteriosa, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) direcionou esta gestão no Estado de São Paulo por meio da Decisão de Diretoria CETESB Nº 145/2010/P, de 11/05/2010. De acordo com este regulamento, basicamente:

[...] Entende-se que, no Estado de São Paulo, os resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira oriundos do curtimento ao cromo, podem ser gerenciados como resíduos não perigosos e serem destinados a aterros de resíduos não perigosos, desde que:

- os resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira sejam devidamente segregados de outros resíduos, cujas características indiquem o seu gerenciamento como resíduos perigosos, tais como os lodos contendo cromo, oriundos do sistema de tratamento dos efluentes do curtimento ao cromo;
- a caracterização dos resíduos de aparas de couro e pó de rebaixadeira indiquem, para estes resíduos, teores de cromo hexavalente inferiores a 1,0 mg/kg;
- o aterro para destinação final destes resíduos seja devidamente licenciado pela CETESB, para o recebimento de resíduos não perigosos.

Caso as condições anteriormente citadas não sejam atendidas, os resíduos de aparas de couro e pó de rebaixadeira devem ser gerenciados como resíduos perigosos. [...]. (CETESB, 2010a)

Quanto aos lodos gerados nas ETEs, considerando sua “aplicação em solo agrícola” como uma destinação potencialmente possível, pleiteada pelo setor produtivo, foi desenvolvida pela CETESB e por este setor a norma técnica “P 4.233 – Lodos de Curtumes – Critérios para o Uso em Áreas Agrícolas e Procedimentos para a Apresentação de Projetos”, que disciplina, orienta e condiciona esta prática potencial à apresentação de projeto por parte dos curtumes e à sua aprovação pela CETESB.

Esta companhia também publicou a Decisão de Diretoria nº 388/2010/P, de 21/12/2010, que condiciona:

[...] Não deve ser permitida a aplicação de efluentes e lodos em áreas que apresentem substâncias em concentrações superiores aos valores orientadores de prevenção para solos, mesmo que essas não sejam diretamente relacionadas às características do lodo/efluente. [...].

Para a aplicação dos lodos oriundos do tratamento dos efluentes de ribeira (proveniente das operações de pré-remolho, pré-descarne, remolho, depilação e caleiro, descarne, divisão, lavagem, desencalagem e purga) deverá ser comprovada a perfeita segregação dos efluentes, de forma a garantir que apenas os lodos gerados no tratamento dessas linhas de efluentes sejam aplicados em solo agrícola. [...]. (CETESB, 2010b)

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.

Outros resíduos que podem ser mencionados são aqueles provenientes dos insumos utilizados, como produtos químicos eventualmente vencidos, borras de tintas, plástico/papel/têxteis/embalagens contaminados com produtos químicos, equipamentos de proteção individual (EPIs) usados e outros, sendo que parte considerável destes resíduos é ou pode ser classificada como “resíduos perigosos”, conforme a norma ABNT NBR 10004:2004.

O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA, por meio da Instrução Normativa nº 13/2012, publicou a Lista Brasileira de Resíduos Sólidos, que traz no Capítulo 04 a designação para os resíduos das indústrias do couro e produtos de couro e indústria têxtil. No subcapítulo 04 01, são apresentados códigos de resíduos e suas designações para as

indústrias do couro e produtos de couro – 12 tipos de resíduos (códigos 04 01 01 a 04 01 11, mais 04 01 99 – outros resíduos não especificados entre os 11 anteriores). A Lista Brasileira de Resíduos Sólidos pode ser acessada em: <http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/controle-de-residuos> (BRASIL, 2012).

A Tabela 16 resume os principais aspectos e impactos ambientais do processo produtivo de curtumes e indica a legislação ambiental básica a ser cumprida.

Tabela 16 – 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 e BR)
Conservação e Armazenamento das Peles – “barraca”	1. Ar 2. Hídrica 3. Solo / Resíduos Sólidos	1. NH ₃ e COVs (1) 2. eventuais líquidos eliminados pelas peles 3. 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.	- <u>Poluição do ar:</u> - Art. 2º e 3º, Inciso V do Decreto 8.468/76 com redação dada pelo Decreto 15.425/80 e atualizações (SP); - Art. 33º do Decreto 8.468/76 com redação dada pelo Decreto 15.425/80 e atualizações (SP); - Decretos 50.753/06, 52.469/07, 59.113/13 (SP)
Ribeira	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. pelos, material sólido flotado / sedimentado e/ou retido em peneiras	1. odor – incômodo ao bem estar público. 2. prejuízo à qualidade dos corpos d’água. 3. eventual contaminação do solo e de águas subterrâneas.	- <u>Poluição hídrica:</u> - Art. 18 ou 19-A do Decreto 8.468/76 com redação dada pelo Decreto 15.425/80 e atualizações (SP); - Resolução CONAMA 357/2005 (BR); - Resolução CONAMA 430/2011 (BR); - Outras exigências relativas ao serviço municipal de água e esgoto; - Exigências relativas à qualidade dos corpos d’água receptores
Curtimento	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.	- <u>Poluição do solo e de águas subterrâneas / Resíduos sólidos industriais:</u> - Art. 51 a 55 do Decreto 8.468/76 com redação dada pelo Decreto 15.425/80 e atualizações (SP); - Decisão de Diretoria CETESB Nº 145/2010/P, de 11/05/2010; - Decisão de Diretoria CETESB Nº 388/2010/P, de 21/12/2010; - Políticas Nacional e Estadual de Resíduos Sólidos
Acabamento	1. Ar 2. Hídrica 3. Solo / Resíduos	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)	1. odor – incômodo ao bem estar público. 2. prejuízo à qualidade dos corpos d’água.	- Decisão de Diretoria CETESB Nº 145/2010/P, de 11/05/2010; - Decisão de Diretoria CETESB Nº 388/2010/P, de 21/12/2010; - Políticas Nacional e Estadual de Resíduos Sólidos
Tratamento de Efluentes (etapa de apoio)	1. Ar 2. Hídrica 3. Solo / Resíduos Sólidos	1. H ₂ S e COVs 2. efluentes líquidos tratados – carga orgânica e produtos químicos residuais (sulfeto, sais diversos e outros) 3. lodos (primários, secundários etc.), material flotado / sedimentado e retido em grades e peneiras	1. odor – incômodo ao bem estar público. 2. prejuízo à qualidade dos corpos d’água. 3. eventual contaminação do solo e de águas subterrâneas.	- Decisão de Diretoria CETESB Nº 145/2010/P, de 11/05/2010; - Decisão de Diretoria CETESB Nº 388/2010/P, de 21/12/2010; - Políticas Nacional e Estadual de Resíduos Sólidos

Fontes: CLAAS; MAIA (1994); IPPC (2003); UNEP/IE/PAC (1991)

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

5 MEDIDAS DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA / SUSTENTÁVEL (P+L / PS)

Algumas das práticas e tecnologias alternativas aqui relacionadas, menos poluidoras, 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 17 apresenta alguns resultados obtidos com a implantação da reciclagem de banhos de caleiro e de curtimento, uma destas práticas, onde se vê claramente a redução na geração de cargas poluidoras.

Tabela 17 – Comparação de alguns parâmetros de efluentes brutos de curtumes, após peneiramento, equalizados, 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 – 9,0	7,5
Sólidos Sedimentáveis	300 ml/l	150 ml/l
DQO	12.000 mg/l	8.000 mg/l
DBO ₅	8.000 mg/l	4.000 mg/l
Cromo Total (Cr ³⁺)	60 mg/l	20 mg/l
Sulfeto (S ²⁻)	50 mg/l	20 mg/l

Fonte: CLAAS; MAIA (1994); FERRARI (2009)

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. Porém, a implantação dessas sugestões ou medidas com sucesso, depende de vários fatores, em cada curtume. 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 recursos (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 operacionais devem ser avaliadas caso a caso, bem como ajustadas em função da situação e necessidades de cada curtume, visando aumentar as possibilidades

de sucesso. Por exemplo, é sempre importante verificar a relação custo-benefício e o grau de dificuldade para implantação de cada medida de P+L. A situação ideal ou ordem natural seria começar pelas medidas economicamente viáveis, que deem um bom retorno ambiental e que sejam mais simples de serem implantadas. 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.

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 – certamente, alternativas existem, além da evolução tecnológica natural.

As medidas de P+L foram divididas em três grupos, em função do estágio de seu conhecimento e aplicação pelo setor de curtumes, conforme apresentadas nos três tópicos a seguir.

5.1 Medidas provadas e praticadas pelo setor

Estas medidas de P+L seriam aquelas “consagradas” e poderiam ser implantadas pela maioria das empresas que ainda não as realizam, onde forem pertinentes. São operações relativamente bem conhecidas e praticadas pelo setor, de comprovada eficácia, sem inviabilização de custos e sem riscos de comprometimento da qualidade do couro acabado (FERRARI, 2009).

- Racionalização do uso de produtos químicos
- Gestão de materiais sólidos
- Redução de emissões atmosféricas
- Operação com peles “frescas”, “em sangue”
- Formação de lotes de produção com peles selecionadas e agrupadas por peso
- Batimento de sal de peles salgadas
- Reuso de sal recuperado de peles salgadas
- Pré-descarne de peles salgadas ou em sangue
- Depilação sem destruição dos pelos (recuperação de pelos antes do caleiro)
- Depilação de aparas de pele em separado
- Redução do uso de sulfeto de sódio
- Reciclagem de banhos de depilação e caleiro
- Reciclagem do banho de píquel
- Curtimento com alto esgotamento de cromo
- Reciclo de cromo residual de banhos de curtimento e de efluentes cromados
- Reciclo direto de banhos de curtimento recuperados

- Gerenciamento dos recortes das peles antes do curtimento, para direcionar as aparas o máximo possível para fabricação de gelatina
- Orientação da espessura do couro para cada artigo, na operação de divisão, otimizando a obtenção de raspa e minimizando a geração de resíduos cromados (aparas curtidas e serragem de rebaixadeira)
- Tingimento de couros com esgotamento otimizado de corantes
- Uso racional de água
- Reuso de efluente tratado no processo produtivo e na ETE
- Uso racional de energia
- Redução de tensoativos

Na sequência, descreve-se cada uma destas ações.

5.1.1 Racionalização do uso de produtos químicos

Em geral, recomenda-se:

- a) Garantir o uso das quantidades adequadas e realmente necessárias de produtos químicos e insumos, evitando excessos, desperdícios e perdas. Uma ferramenta importante para realizar isto é a estequiometria das reações químicas que ocorrem no processo. O balanceamento estequiométrico indica as quantidades efetivamente necessárias de reagentes e insumos a serem utilizadas e deve ser o ponto de partida para a determinação destas quantidades. Isto levará a uma diminuição dos desperdícios de produtos químicos e à redução de seus impactos ambientais;
- b) Procurar, frequentemente, alternativas de procedimentos e de processo para diminuir o uso de produtos químicos e insumos;
- c) Manter inventário/controle atualizado de entradas e saídas dos produtos, bem como de seu destino no curtume e no processo – assim, identificam-se possíveis fontes de sua emissão para o ambiente, o que permite preveni-la ou minimizá-la;
- d) 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;
- e) 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;
- f) *Gestão Segura de Produtos Químicos (GSPQ)*: conhecer os produtos químicos usados no curtume e difundir este conhecimento por meio de treinamentos, nos diversos níveis, focando segurança na manipulação e armazenamento destes produtos e minimização de seus impactos ambientais potenciais. Neste ponto, é importante destacar uma ferramenta valiosa – a Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico (FISPQ). Este

documento é elaborado para cada produto químico, de acordo com a norma ABNT NBR 14.725 e fornece informações sobre vários aspectos dos produtos químicos (substâncias e misturas) quanto à proteção, à segurança, à saúde e ao meio ambiente. Desta forma, a FISPQ transmite conhecimentos sobre produtos químicos, especialmente sobre os perigos relacionados a eles e recomendações sobre medidas de proteção, bem como ações em situações de emergência. A FISPQ não leva em conta todas as situações que possam ocorrer em um ambiente de trabalho, mas constitui parte importante da informação necessária para a elaboração de um *sistema de gestão segura de produtos químicos*, dentro de um programa de saúde, segurança e meio ambiente das empresas;

- g) Procurar substituir os produtos químicos mais agressivos ou tóxicos ao ambiente por aqueles de menor impacto ambiental. 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 sequência 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 (Tabela 18) que destaca algumas possibilidades de substituição de produtos utilizados nos curtumes.

Tabela 18 – Possibilidades de manejo e substituição de produtos químicos na indústria de curtumes

(continua)

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-ditiocarbamato de sódio ou potássio, 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), MGDA (metil-glicina-di-acetato), alguns polifosfatos ou fosfonados, 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 dimetil / dietilaminas ou aminas aromáticas cancerígenas (ref. Apêndice do anexo I da diretiva 76/769/CEE – União Europeia).
Agentes de descalcagem/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); 1) e 2) – 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; por produtos com baixos teores de formaldeído, de fenóis e de monômeros de ácido acrílico

Tabela 18 – Possibilidades de manejo e substituição de produtos químicos na indústria de curtumes

(conclusão)

Produtos Químicos	Ações / Substitutos Possíveis Recomendados
Corantes (tingimento)	<p>Não 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 Europeia);</p> <p>Corantes isentos de pó ou corantes líquidos;</p> <p>Corantes de alta exaustão / alto aproveitamento, com baixo teor de sais;</p> <p>Substituir NH₃ (amônia ou amoníaco) por outros auxiliares, tais como agentes penetrantes específicos de tingimento (alguns polímeros anfóteros), bicarbonato de sódio, acetato ou formato de sódio;</p> <p>Substituir corantes halogenados por corantes reativos tipo vinyl-sulfona</p>
Agentes de engraxe	<p>Produtos livres de agentes formadores de AOX (halogênio orgânico que pode ser adsorvido) – exceto para couros “à prova d’água”;</p> <p>Produtos que podem ser aplicados em misturas livres de solventes orgânicos ou não sendo possível, em misturas com baixo teor destes solventes;</p> <p>Produtos de alta exaustão / alto aproveitamento para redução de DQO o quanto possível, nesta etapa</p>
Agentes de acabamento para coberturas/revestimentos, ligantes (resinas) e agentes de ligações cruzadas / entrelaçamento das estruturas do couro	<p>Lacas à base de água (2);</p> <p>Ligantes à base de emulsões poliméricas com baixo conteúdo de monômeros;</p> <p>Sistemas de acabamento e pigmentos livres de cádmio e chumbo</p>
<p>Outros:</p> <p>1) Agentes repelentes de água</p> <p>2) Retardantes de chama contendo bromo e/ou antimônio</p>	<p>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;</p> <p>2) Retardantes de chama à base de fosfatos</p>

Fontes: IPPC (2003); (2) FERRARI (2009)

Nota: (1) aromáticos – produtos que contém o anel benzênico (do benzeno) em sua estrutura molecular.

Devem-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 implantação de seu uso no processo, condições mais favoráveis de fornecimento etc.

5.1.2 Gestão de materiais sólidos

A sequência geral de ações recomendável na abordagem de P+L para a minimização de materiais que saem do processo e que não são produtos, também chamada de “3Rs”, é:

- 1º – *Redução na fonte*: eliminar ou diminuir a geração destes materiais no processo produtivo.
- 2º – *Reuso ou Reciclagem interna*: uso direto ou após algum processamento, dos materiais no próprio processo produtivo.
- 3º – *Reciclagem externa*: processamento dos materiais por terceiros.

Com este foco, a indústria de curtumes já pratica ações para alguns destes materiais, conforme descrito a seguir, trabalhando principalmente com a reciclagem.

5.1.2.1 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 material 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 (p.ex., material flotado e/ou sedimentado) 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 (por terceiros). As carnaças também podem ser utilizadas para a fabricação de cola de origem animal ou ainda de ração animal, pelos seus teores de gordura e de proteína. Assim, descarnes bem feitos, otimizados, também promovem aumento do aproveitamento destes materiais, com consequente benefício econômico.

5.1.2.2 Aparas (não caleadas e caleadas) e raspas (dos recortes e da divisão, na ribeira)

Com a diminuição da geração desses materiais, 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 materiais são vendidos pelos curtumes, sendo reciclados por terceiros, gerando receita. Desta forma, cabe a cada curtume uma análise técnica e econômica da viabilidade de se reduzir ou não esses materiais, 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 materiais.

Normalmente, pelo seu alto teor de colágeno, estas aparas e raspas são valiosas e utilizadas como matéria-prima principalmente para fabricação de gelatinas de uso alimentício ou farmacêutico, entre outros produtos. Assim, existe um mercado competitivo para a aquisição destes materiais e um sistema consolidado para sua gestão, desenvolvido pelos curtumes e pelos fabricantes de gelatinas, destinado a garantir o seu máximo aproveitamento, com cuidados para coleta, acondicionamento, preservação e transporte.

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA contribui para isto, disciplinando os curtumes e as indústrias de gelatinas para a gestão adequada destes materiais. Por meio do Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal (RIISPOA), legitimado pelo Decreto Federal nº 30.691/1952 e por normas complementares, este Ministério estabelece requisitos para as fontes animais utilizadas na fabricação de gelatinas próprias para o consumo humano (BRASIL, 1952). Como exemplos destas normas, podem-se citar:

- Resolução DIPOA Nº 5, de 23/01/2003, que “determina as Instruções Operacionais, constantes dos Anexos a serem utilizados pelos estabelecimentos industriais que transformem peles em couro (curtumes), das diversas espécies animais ou que tenham, entre outros objetivos, a obtenção de matéria prima destinada às indústrias produtoras de gelatina, na obtenção do relacionamento no DIPOA” (BRASIL, 2003);
- Ofício nº 119/GAB/DIPOA/DAS/2011, onde se define que “as peles, para a indústria de gelatina, devem conter o texto: “OBTIDA DE ANIMAIS ABATIDOS SOB INSPEÇÃO VETERINÁRIA OFICIAL E APTA PARA PRODUÇÃO DE GELATINA E OUTROS PRODUTOS COLAGÊNICOS””.

Os curtumes, fornecedores de raspas e aparas para a fabricação de gelatinas, são relacionados ao MAPA e, portanto, devem cumprir com os requisitos sanitários estabelecidos que os credenciam a este fornecimento. Desta forma, estes materiais são adequados como matérias-primas para a fabricação de produtos alimentícios e farmacêuticos.

Outra possibilidade de uso destes materiais é como matéria-prima para fabricar colas e invólucros comestíveis para embutidos. Em menor quantidade, mas em uso principalmente no exterior, é o seu aproveitamento, 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, tornando-se significativo para estes materiais, é o da alimentação canina (confecção de “dog toys”, por exemplo).

5.1.2.3 Materiais curtidos (resíduos após o curtimento, do rebaixamento e dos recortes, no acabamento)

Algumas alternativas para minimização desses resíduos são apresentadas a seguir.

- a) 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;
- b) Recortar as peles, o quanto possível, antes do curtimento;
- c) Fazer os melhores ajustes operacionais possíveis (máquinas e procedimentos) na operação de divisão das peles, para minimizar o rebaixamento pós-curtimento.

5.1.2.4 Lodos gerados no STAR ou na ETE

Podem-se listar algumas medidas no processo que contribuiriam para sua redução, como segue.

- a) Realizar pré-descarne e descarne eficientes;
- b) Realizar depilação com uma boa e efetiva recuperação de pelos;
- c) Reciclar banhos de caleiro e de píquel/curtimento;
- d) Reciclar cromo residual;
- e) Algumas ações na 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;
 - Manutenção, preditiva, preventiva e corretiva dos equipamentos;
 - Aplicação correta dos procedimentos operacionais;
 - 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 um lodo que apresenta um teor mais elevado de substâncias químicas, o que pode tornar sua destinação mais problemática e mais cara.

O potencial de geração de lodo na ETE pode ser estimado por meio da determinação de sólidos suspensos totais (SST) no tanque de homogeneização / equalização dos efluentes. Este é um indicador ou um parâmetro operacional de controle de processo importante para monitoramento, para eventuais ações nas etapas anteriores do processo e posteriores, na operação da ETE.

Análises de SST nos banhos a serem descartados também indicam o potencial e a contribuição de cada um destes banhos em relação ao total de lodos gerados pelo processo. Somente a subetapa de

depilação/caleiro responde por até 56% do potencial gerador de lodo. Por exemplo, se 130 kg massa seca de lodo por tonelada de peles for a massa total de lodo, cerca de 73 kg/t viriam apenas da depilação/caleiro (CLAAS; MAIA, 1994). Avaliações práticas atualizadas já demonstram que com a aplicação de algumas tecnologias limpas (uso de pré-descarne, por exemplo) a depilação/caleiro representa 50 a 55 kg/t. O banho de curtimento, por sua vez, representa cerca de 5 kg/t. Assim, se os ciclos do caleiro e do curtimento são realizados no processo produtivo (o que já ocorre em vários curtumes), há redução significativa da massa de lodo gerada pelos curtumes na ETE, estimada em $[(53 \text{ (caleiro)} + 5 \text{ (curtimento)})/130] \times 100 = 45\%$. Isto representa benefícios significativos, ambiental e econômico – menor custo operacional na gestão dos lodos gerados (MAIA, 2014).

As possibilidades e as demandas para o aproveitamento das aparas e raspas não curtidas (dos recortes e da divisão), bem como da carnaça (dos descarnes), como matérias-primas para outros processos e produtos, já consolidados, praticamente garantem o uso da quantidade total destes materiais gerados pelos curtumes. Caso, eventualmente, isto não seja possível – devido a problemas operacionais dos atores envolvidos e/ou por questões de mercado -, estes materiais transformam-se em resíduos (rejeitos) que devem ter gestão ambiental adequada, de acordo com a legislação vigente. *Assim, é importante que os curtumes com ribeira elaborem e mantenham um “plano de contingências” para estes materiais, com as ações necessárias a esta gestão, nestas eventualidades.*

Quanto aos resíduos curtidos, os aproveitamentos referidos abrangem apenas parte da quantidade total gerada pelos curtumes.

Tanto estes quanto os lodos dos efluentes da ribeira e do tratamento em geral de efluentes tem sido objetos de estudos, principalmente quanto ao seu aproveitamento para condicionamento e fertilização de solo agrícola. Embora vários destes estudos tenham mostrado benefício agrícola com o uso destes resíduos, ainda são necessários avanços no desenvolvimento de seu aproveitamento seguro, dos pontos de vista das saúdes humana e ambiental. Isto envolve desde os procedimentos e tratamentos a serem dados a estes materiais desde a sua geração nos curtumes, as eventuais transformações pelas quais devem passar, os procedimentos adequados para a sua aplicação, entre outros aspectos, bem como viabilidade econômica. A partir daí, poderão adquirir abrangência, como matérias-primas para produtos ou como produtos em si, em relação à quantidade em que são gerados.

Cabe ao setor produtivo, com auxílio de suas entidades tecnológicas e da academia, a iniciativa de desenvolver ações e rotas para reciclagem dos lodos oriundos do tratamento dos efluentes da ribeira e dos outros efluentes, bem como dos resíduos curtidos e de outros, visando a geração de novos produtos e/ou de energia, de forma que possam ser absorvidos pela economia regional com a maior abrangência possível em relação à sua geração e que atendam às exigências dos órgãos reguladores (METZ, 2014).

Vale destacar uma ferramenta importante para a gestão dos materiais sólidos gerados pelos curtumes, já instituído como obrigação legal, que é o estabelecimento, a implantação e a manutenção, por parte destas indústrias, do Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais (Lei Federal N° 12.305, de 02 de agosto de 2010), que deve resultar no gerenciamento eficaz, preventivo e de conformidade legal destes materiais (METZ, 2014).

Manuseio e estoque preventivos de materiais e resíduos sólidos: seja onde estiverem estes materiais e 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 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 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT): NBR 11.174 e NBR 12.235 (ABNT, 1990, 1992), que orientam o manuseio e armazenamento adequados dos resíduos sólidos.

A Tabela 19 apresenta um resumo das principais possibilidades de aproveitamento e destinação de materiais de curtumes em prática (umas mais, outras menos), envolvendo reciclagens externas – beneficiamento e uso por terceiros – e internas.

Tabela 19 – Possibilidades de aproveitamento e destino dos materiais sólidos de curtumes

Aproveitamento / Destino Possíveis	Materiais Sólidos Usados
Produção de couro de segunda linha	Da ribeira – camada retirada na divisão, após caleiro/depilação (raspas)
Gelatina, cola	Da ribeira – aparas frescas, salgadas, não-caleadas ou caleadas (após caleiro), camadas retiradas da divisão (raspas)
Produção de sebo ou gordura animal, derivados proteicos, cola, ração animal	Da ribeira – aparas frescas e carnaças
“Dog-toys” / alimentos para animais de estimação	Da ribeira – aparas dos recortes e camadas retiradas da divisão (raspas), após caleiro
Solas e palmilhas para calçados	Do rebaixamento, pós-curtimento – serragem de rebaixadeira
Pequenos artigos de couro / “Artesanato”	Do pós-curtimento / acabamento – aparas / pedaços de couro curtido, serragem de rebaixadeira e pó de lixadeira prensados, laminados, aglutinados
Insumo agrícola – condicionamento e fertilização de solos agrícolas	Do processo e da ETE – lodos do caleiro ou dos efluentes da ribeira
Reuso e reciclagem de materiais de embalagem (segregação e retorno adequado aos fornecedores e/ou reciclagem por terceiros)	De toda a operação – containers, pallets, embalagens / recipientes plásticos e de papelão

Fonte: CLAAS; MAIA (1994); IPPC (2003)

5.1.3 Redução de emissões atmosféricas

Basicamente, recomenda-se:

- a) 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;
- b) Evitar tempo longo de espera para o início do processamento de peles frescas, que se degradam de forma acelerada;
- c) 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 em 5.1.1;
- d) Em águas ou efluentes com sulfeto, cuidar para que não haja queda de pH abaixo de 9,0, para que não haja formação e liberação de gás sulfídrico;
- e) Manter controle rigoroso da operação de oxidação de sulfeto, para garantir que esta seja a mais completa possível em águas que o contenham e que não se reverta;
- f) No acabamento, procurar utilizar, o quanto possível, produtos à base de água ao invés de produtos à base de solventes orgânicos (voláteis);
- g) Evitar o acúmulo de materiais e 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 materiais e/ou resíduos sólidos por algum tempo, procurar preservá-los de degradação (por exemplo, usando alcalinização com cal), mantê-los cobertos e protegidos de água e umidade;
- h) Garantir, continuamente, o dimensionamento e a operação 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;
- i) 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.

5.1.4 Operação com peles “frescas”, “em sangue”

O processamento de peles em sangue proporciona grandes vantagens de custos financeiros, pela supressão dos gastos com conservação das peles, como capital de giro necessário ao tempo de retenção das peles durante a conservação e despesas do curtume com produtos de conservação e com remolhagem das peles conservadas.

Importante, também, a redução de volume de efluentes líquidos gerados, tanto no processo de conservação quanto na remolhagem das peles.

Outro benefício ambiental importante é a redução do teor de sal – cloreto de sódio – nos efluentes líquidos, facilitando o tratamento biológico e reduzindo o teor de sódio do efluente final tratado e dos lodos gerados.

Deve-se ter em conta que a conservação tem por único objetivo viabilizar o transporte por longas distâncias e também para possibilitar o armazenamento de peles conservadas durante o tempo necessário à logística e ao planejamento da produção do curtume, sem que ocorram danos à qualidade da pele decorrentes do início do processo de decomposição.

Assim, é recomendável privilegiar processamento de peles frescas, o quanto elas estiverem disponíveis (exceções: quando tempo de transporte / estoque é longo – acima de 4 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).

Atualmente existem processos de preservação rápida (também denominada de preservação de curta duração) que consiste em mergulhar a pele fresca em um banho contendo biocidas, que inibem o desenvolvimento microbiológico, possibilitando o transporte por distâncias relativamente longas, com duração de até 24 horas, compreendendo tempo imediato ao abate, carregamento do caminhão, tratamento da pele, descarga e entrada em operação no curtume.

Portanto, sempre que a distância entre o curtume e o frigorífico permitir, deve-se optar por processar peles em sangue.

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.

5.1.5 Formação de lotes de produção com peles selecionadas e agrupadas por peso

A opção de operar com lotes de peles de tamanho e peso semelhantes proporciona homogeneidade na ação dos processos mecânicos e uniformidade de atuação dos insumos químicos. A consequência é a padronização da qualidade e redução na geração de defeituosos e assim, de resíduos.

Operações mecânicas, como divisão e descarte, ficam muito otimizadas.

5.1.6 Batimento de sal de peles salgadas

O sal (cloreto de sódio) é utilizado no processo de conservação das peles de animais, possibilitando o armazenamento destas peles durante longos períodos de tempo – até meses – e o transporte por grandes distâncias, desde o ponto de abate do animal e recuperação da pele, até o curtume.

Pelo princípio da osmose, o cloreto de sódio proporciona a desidratação parcial e ainda penetra entre as fibras, até atravessar a pele, no sentido da espessura, dificultando a instalação e ação de microrganismos em geral, protegendo-a contra putrefação.

Durante este processo de salga, usa-se excesso de sal, que é retirado no curtume, por simples ação de “batimento” da pele (ato de chacoalhar a pele, com solavancos e/ou batê-la contra superfícies), na forma de resíduo de sal usado.

Em situações mais favoráveis, pode-se contar com “fulão de bater sal”, que é construído de forma a permitir que o sal, removido das peles pelo seu movimento giratório, escape por frestas ou gradeado do fulão e seja recuperado e ensacado.

Assim, o excesso de sal aderido à superfície das peles deve ser removido para evitar que seja dissolvido nas operações subsequentes e incorporado aos efluentes líquidos, passando a se constituir em toxidez ao tratamento biológico e aos lodos da ETE.

Recomenda-se:

- a) Reduzir (otimizar) a quantidade de sal usada para conservação, o quanto possível;
 - b) Combinar sal e outros conservantes menos agressivos ao ambiente (ex.: dimetil-ditiocarbamato de sódio ou potássio, produtos à base de ácido acético, clorito de sódio);
 - c) Não usar sal – usar somente os conservantes alternativos de menor impacto ambiental
- O sal batido é resíduo classe II A, segundo a norma NBR 10.004 (ABNT, 2004).

5.1.7 Reuso de sal recuperado de peles salgadas

Com o objetivo de não contaminar a natureza e de minimizar o volume de resíduos sólidos, o sal recuperado das peles salgadas é utilizado no próprio curtume, para piquelagem de peles durante a preparação para o curtimento ou para reforço de salga de couros que tenham que permanecer algum tempo armazenados.

Como o sal residual contém impurezas, o ideal, para seu reuso, é dissolvê-lo em água, deixar a solução salina em repouso para decantação de insolúveis – areia, entre outros –, filtrar a salmoura obtida e utilizá-la na piquelagem de novos lotes de couro, em processo de curtimento.

No dia-a-dia usual do mercado, este reuso é feito de forma simplificada, promovendo-se apenas um peneiramento do sal recuperado: em peneira de arame, do tipo usado por pedreiros para coar areia na construção civil, para eliminar sujeiras grosseiras.

O sal assim peneirado é usado diretamente na preparação do píquel que precede o curtimento.

OBS.: com as ações de 5.1.6 e 5.1.7, obtém-se diminuição do sal presente nos efluentes a serem tratados (melhor tratabilidade biológica para os efluentes), diminuição da carga final de sais lançados com os efluentes tratados, economia de sal (redução de custos) e economia de recursos naturais.

5.1.8 Pré-descarne de peles salgadas ou em sangue

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).

Como benefícios, podem-se citar 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).

5.1.9 Depilação sem destruição dos pelos (recuperação de pelos antes do caleiro)

A depilação convencional não permite a recuperação dos pelos, 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 pelos baseia-se na não destruição dos mesmos durante o processo de depilação, para sua posterior separação do banho.

Com este processo, além de melhorar a qualidade do couro final, diminui-se o consumo de produtos químicos e reduz-se de forma considerável a carga orgânica do efluente do curtume.

Com a retirada dos pelos assim que eles se desprendem do couro, evita-se a ação mecânica dos mesmos sobre a flor do couro, que nesta fase do processo produtivo encontra-se bastante exposta à ação abrasiva dos pelos.

Não havendo destruição dos pelos, há um melhor aproveitamento dos produtos químicos e assim, pode-se reduzir a oferta inicial de sulfeto, o que reduz o seu teor residual nos efluentes líquidos.

Os pelos 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.

Na prática, tem-se que os pelos dissolvidos representam até 50% da DQO do efluente geral do curtume e assim, parece contraproducente dissolvê-los no fulão do caleiro para depois, com adição de coagulantes e polieletrólitos, retirar os mesmos pelos em forma de lodo primário, com 97,5% de água, visto que já existe à disposição tecnologia química e mecânica para se proceder à depilação com recuperação dos pelos.

A Tabela 20 mostra alguns dados dos efeitos da remoção de pelos nos efluentes da ribeira – no caso, redução significativa da DQO.

Tabela 20 – Efluentes brutos da ribeira – dados comparativos entre caleiro tradicional (destruição completa de pelos) e caleiros com recuperação de pelos

CALEIRO	DQO (mg/l)	PELOS RECUPERADOS (% sobre peso salgado)
Tradicional	39.430	Zero
Sem reciclo c/ recup. Pelos	24.705	1,91
Com reciclo, c/ recup. Pelos	22.680	2,14

Fonte: FERRARI (2009)

Deve-se enfatizar que apesar de se considerar que do banho armazenado nada se perde, tendo-se 100% de reciclagem de banho residual, ocorre uma perda de cerca de 20% do banho total, equivalente ao que a pele dele absorve durante o processo de inchamento, objeto do caleiro e ainda uma pequena parcela de arraste de efluente pela pele, em razão da impossibilidade operacional de uma drenagem perfeita do efluente do fulão para o tanque de depósito do reciclo.

Isto ocorre em razão do “embolamento” das peles dentro do fulão, formando bolsas que contém efluente final de caleiro.

Uma grande vantagem do reciclo de caleiro com recuperação de pelos, é a redução muito sensível do teor de nitrogênio amoniacal no efluente.

Podem-se, ainda, destacar como benefícios indiscutíveis: 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 pelos (venda direta e/ou após algum beneficiamento) ou o seu uso agrícola; melhoria do aspecto do piso de fábrica, que resulta muito mais limpo; diminuição do lixamento da flor, causada por pelos, que provoca o surgimento do defeito denominado “nubucagem”.

A Tabela 21 ilustra mais algumas destas reduções de cargas poluentes para a operação sem destruição (ou com destruição reduzida) de pelos, vantajosas para a operação dos curtumes.

Tabela 21 – Caracterização do banho de depilação e caleiro *sem* e *com* destruição total dos pelos

PARÂMETROS	VALORES MÉDIOS SEM DESTRUIÇÃO TOTAL DO PELO	VALORES MÉDIOS COM DESTRUIÇÃO TOTAL DO PELO
pH	8,6	7,5
Sólidos Sedimentáveis	90 ml/l	21 ml/l
DQO	20 a 25.000 mg O ₂ /l	50 a 60.000 mg O ₂ /l
DBO ₅	10 a 12.000 mg O ₂ /l	Aprox. 30.000 mg O ₂ /l
Fator de tratabilidade	0,31	0,35
Cálcio	5,7 g/l	10,0 g/l
Sulfeto	2,0 g/l	4,0 g/l
Nitrogênio (NTK)	3.500 mg/l	5.500 mg/l

Fonte: adaptado de MOREIRA; TEIXEIRA (2003) *apud* MOREIRA (2012)

Tudo isso proporciona qualidade e economia substancial.

“O melhor efluente para tratar é aquele que não existe, deixa de existir ou se reduz a um mínimo”. Esta é uma grande vantagem do reciclo com filtragem intermediária de pelos.

5.1.10 Depilação de aparas de pele em separado

Em geral a pele chega ao curtume com partes que não são adequadas para transformação em couro, tais como rabo, orelhas, cara, umbigo, patas etc., que devem ser removidas ainda em pelo, para evitar que se transformem em carga improdutiva no fulão, tomando lugar da pele propriamente dita.

A remoção destas partes dá origem às aparas em pelo, que devem ser previamente depiladas e adequadamente gerenciadas, conforme os sistemas existentes e normas estabelecidas (MAPA), antes de serem enviadas às fábricas de gelatina.

Esta depilação deve ser feita à parte, em processo menos oneroso que o caleiro, geralmente com banhos de reciclo de caleiro.

5.1.11 Redução do uso de sulfeto de sódio

Basicamente, o total de sulfeto de sódio utilizado pode ser reduzido de forma significativa por dois caminhos:

- Pelo reciclo de banho de caleiro (ver item seguinte);
- Pelo uso de produtos substitutos (em geral, parciais) e/ou auxiliares que otimizam a depilação, maximizam a limpeza das peles e controlam o seu inchamento (ver Tabela 18).

5.1.12 Reciclagem de banhos de depilação e caleiro

Estes banhos residuais contêm sulfeto, gorduras, proteínas etc., responsáveis por grande parte da carga tóxica dos efluentes, mas também contêm substâncias ainda ativas e úteis, como o próprio sulfeto e a cal e por isto, existe interesse em procurar reutilizá-los na própria produção do curtume, ao invés de simplesmente tratá-los e descartá-los. A Tabela 22 mostra uma composição de banho inicial e residual de caleiro, onde se vê o potencial de aproveitamento do banho residual e da consequente redução do uso de produtos químicos.

Tabela 22 – Composição de banhos de caleiro inicial e residual

Componentes	Banho Inicial	Banho Residual
Na ₂ S	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)

A reciclagem destes banhos conta com tecnologia muito conhecida e difundida no meio curtidor, fazendo parte do grupo das “tecnologias limpas” largamente praticadas, constituindo-se em solução adequada para a redução da carga a ser tratada, sem riscos de desvios do processo produtivo ou de defeitos do produto final.

Ao contrário, a reciclagem contribui para a melhoria do couro curtido, sobretudo no controle de rugas, de rufa, de enchimento etc.

Esta prática consiste na reutilização do banho esgotado da depilação/caleiro de um lote de peles, no caleiro seguinte, após reposição dos produtos químicos necessários para completar a formulação. Com a reciclagem destes banhos, obtém-se uma redução na concentração de sulfetos no efluente final, assim como da concentração de DBO e DQO, de nitrogênio e de sólidos suspensos totais nos efluentes, além de promover uma economia de produtos químicos e facilitar o tratamento destes efluentes.

Um curtume pode, nos dias de hoje, reduzir 40% ou mais de carga orgânica e 60% de carga tóxica de seu efluente sem qualquer tratamento, apenas optando por técnicas com menor geração de resíduos.

Deve-se enfatizar que a reciclagem de banhos de caleiro deve ser precedida de recuperação e filtragem de pelos, para evitar que se dissolvam no banho, comprometendo o processo.

5.1.12.1 Prática da Reciclagem – Alguns Detalhes / Sugestões Operacionais

A seguir, um exemplo de rotina operacional da reciclagem fechada de banhos de caleiro (FERRARI, 2009).

- a) Carregar o fulão com as peles;
- b) Juntar água de reciclo na quantidade desejada;
- c) Ofertar 1,0% de cal hidratada para preservar os pelos;
- d) Rodar o fulão por 30 minutos;
- e) Juntar cerca de 1,0% de sulfeto de sódio;
- f) Rodar o fulão por cerca de 40 minutos

Com a depilação em estágio avançado, promove-se a recirculação do banho, separando-se os pelos, por exemplo, através de um “microfiltro”, que retém os sólidos e devolve a fase líquida ao fulão pelo furo do seu eixo, em processo contínuo até completa remoção dos pelos.

Assim, os pelos e outros sólidos são removidos imediatamente após a depilação, evitando que se dissolvam e contaminem o banho.

A partir deste ponto, o processo deve ser continuado da seguinte forma:

- g) Eventualmente, pode-se agregar mais depilante, de acordo com a formulação e resultado desejados;
- h) Completar a adição da cal;
- i) Rodar o fulão por cerca de mais 1,0 hora;
- j) Completar o banho com reciclo;
- k) Rodar o fulão, no máximo, meia hora e parar;
- l) Completar 16,0 horas de processo em repouso, rodando de 3 a 5 minutos por hora a fim de evitar falta de contato da pele com a cal por embolamento.

Este procedimento torna o banho mais limpo, beneficiando a qualidade do produto obtido.

Em reciclo convencional, não é feita esta remoção dos pelos imediatamente após a depilação, deixando-os em contato com o meio rico em sulfeto até o dia seguinte, o que provoca a hidrólise de toda a queratina (pelos e outros sólidos), solubilizando-os no banho.

Procedendo da forma antiga, o banho residual a ser reciclado estará absolutamente saturado em poucos dias, sendo necessário seu descarte e envio de uma carga muito alta para a ETE e prejudicando o sistema de padrões da produção do curtume.

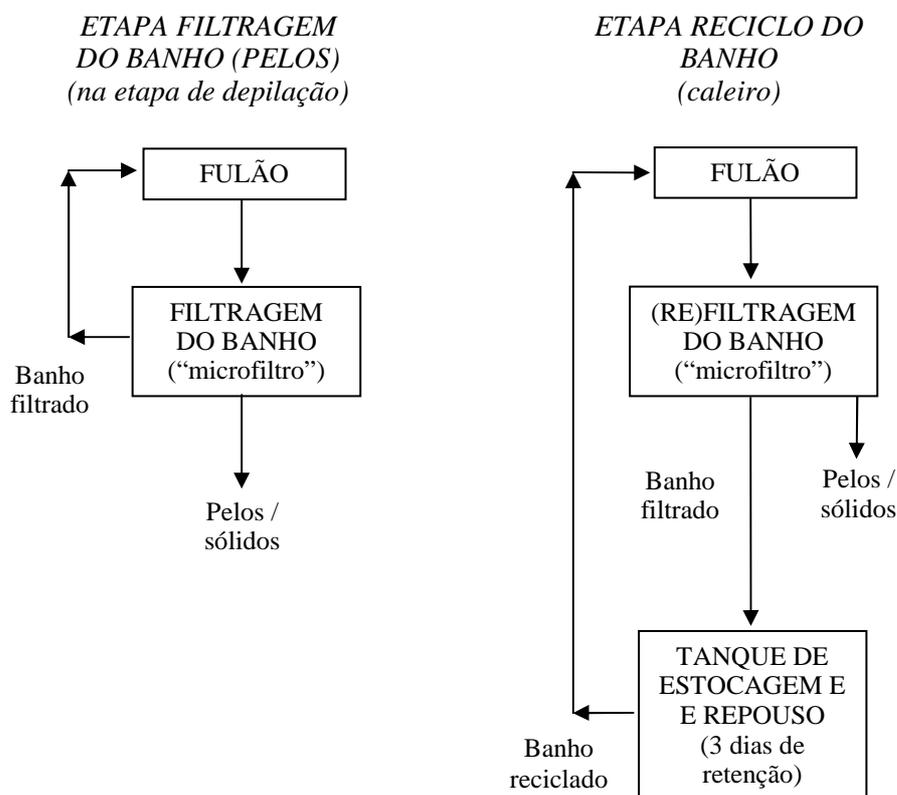
Na rotina aqui proposta, após a remoção dos pelos e outros sólidos presentes, completa-se a oferta de cal e adiciona-se banho reciclado até o volume desejado.

Eventualmente, pode-se juntar tensoativos e desengordurantes, porém em quantidades muito pequenas, pois o banho reciclado já os contém.

No final do processo, promove-se o escoamento do banho para o depósito de reciclo (tanque de estocagem do banho de caleiro), passando-o pelo “microfiltro” e descarregam-se normalmente as peles do fulão. O reciclo não promove a contínua e acentuada concentração do banho, pela dissolução de proteínas, em razão da remoção dos materiais orgânicos antes que sejam dissolvidos – ao contrário, após cerca de 10 dias de reciclo, o banho a ser reaproveitado torna-se estável e a água limpa adicionada para compensar as perdas dos banhos, promove as correções de concentração (diminuição) destas substâncias, possibilitando que o reciclo seja promovido por tempo indeterminado (no mínimo, bastante longo), evitando os indesejáveis descartes periódicos ou frequentes (FERRARI, 2009).

A Figura 6 ilustra exemplos de esquemas com etapas para filtragem de pelos e reciclo dos banhos de caleiro.

Figura 6 – Exemplos de esquemas para filtragem de pelos e reciclagem dos banhos de caleiro



Fonte: FERRARI (2009)

OBS.:

- 1) Tempo de filtragem do banho de um fulão: função da capacidade / volume operacional do fulão e do sistema de filtração, mas um “tempo típico” de filtragem nos curtumes é de cerca de 1,5 horas. Considerando-se mais meia hora para manobras, seriam necessárias cerca de 2,0 horas para filtrar o banho de cada fulão. Em geral, projeta-se o “microfiltro” para atender a

vários fulões – por exemplo, um “microfiltro” para cada grupo de 5 (cinco) fulões (FERRARI, 2009);

- 2) Para a operação de reciclagem e de cada “microfiltro”, as bombas são todas helicoidais. Em termos de capacidades ou vazões nominais, pode-se ter, por exemplo, 30 m³/h para as bombas de alimentação do “microfiltro” e de retorno do banho filtrado ao fulão e 60 m³/h, para a bomba de alimentação do fulão com banho reciclado (FERRARI, 2009);
- 3) Deve-se monitorar o aspecto e a qualidade do banho recuperado / reciclado no seu tanque de armazenamento. Eventualmente, pode ser necessário remover periodicamente material flotado na sua superfície (gordura, pelos etc.) e/ou sedimentado, bem como passar o banho por peneira e/ou “microfiltro” no seu envio aos fulões (IULTCS, 2008a).

Exemplos de vantagens ou benefícios que podem ser obtidos com esta reciclagem: 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 assim, 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 – mantém-se parcela considerável da contaminação nitrogenada em ciclo fechado, evitando um aumento das concentrações de nitrogênio total e amoniacal a ser tratado na ETE), da geração de lodos na ETE e conseqüente redução de custos de tratamento e de disposição (CLAAS; MAIA, 1994; UNEP/IE/PAC, 1991 *apud* PACHECO, 2005; MAIA, 2014).

5.1.13 Reciclagem do banho de píquel

A reciclagem do banho residual de píquel (ou mesmo de píquel + curtimento, quando são realizados no mesmo banho), em geral, é bastante satisfatória em termos de economia de sal e parcialmente, de ácidos. Não há grandes dificuldades se a densidade e a acidez do banho forem controladas regularmente (IULTCS, 2008a).

5.1.14 Curtimento com alto esgotamento de cromo

Trata-se de sistema de curtimento de peles ao cromo que possibilita redução da oferta de sal de cromo, assegurando maior fixação na pele e por conseqüência, grande redução do teor deste metal nos efluentes gerados.

Este recurso é conhecido e aplicado, sendo viabilizado por diversos caminhos, possibilitando também redução do volume de efluente gerado de 200% para 70%, em relação ao peso do couro.

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 percolado que escorre do couro durante o repouso após o curtimento. 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 em “cromo total” (SÃO PAULO, [2010]), e pela lei federal, de 1,0 miligrama / litro em “cromo trivalente” (BRASIL, 2011). Portanto, é necessário prever a remoção do cromo no tratamento físico-químico dos “efluentes cromados” e/ou a separação dos banhos residuais com cromo, para precipitação e reciclo deste metal.

Os processos convencionais de curtimento ao cromo utilizam de 1,3 a 1,6% 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 proteica ou que alterem a reatividade do curtente.

A primeira proposta – de modificação da estrutura proteica – 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 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 banho. 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 (COMISION NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE, 1999):

- Temperatura final do banho maior do que 40°C;
- Tempo de agitação no fulão maior do que 10 horas (se possível);
- pH maior, de 3,7 a 4,2 (mais na parte alta desta faixa);
- Relação banho/peles menor do que 80% (em peso).

Vantagens que podem ser obtidas: economia de sais de cromo; redução de cromo nos efluentes (por exemplo, pode-se obter cerca de 93,0% de redução do cromo residual nos efluentes líquidos gerados no curtimento – para 1,0 t de peles bovinas, de 10,0 kg para 0,7 kg de cromo, expresso em óxido de cromo); 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 (FERRARI, 2009; PACHECO, 2005).

5.1.15 Reciclo de cromo residual de banhos de curtimento e de efluentes cromados

Por que reciclar cromo?

É comum o cromo ser abordado cada vez que se fala em problemas ambientais, sobretudo no setor de curtumes.

Esta frequência de abordagem pode ser explicada, em parte, pelo fato de parcela significativa de materiais ou de resíduos contendo cromo, ser classificada como “perigosa”, de acordo com a norma ABNT NBR 10.004 (ABNT, 2004), o que obriga os geradores destes materiais ou resíduos a buscarem “soluções especiais” para eles.

Por outro lado, ainda há certa polêmica sobre os efeitos deste metal na natureza, com colocações variadas feitas por renomados profissionais – por exemplo, já se tem demonstrado, em alguns estudos e projetos específicos, que na sua forma trivalente (aquela utilizada pelos curtumes), o cromo seria relativamente inofensivo ao meio ambiente e às pessoas (principalmente frente à sua forma hexavalente).

Especificamente, alguns pesquisadores publicaram resultados de seus estudos mostrando que não ocorre absorção de cromo por plantas, quando é feito o cultivo com oferta de resíduos de curtume (em geral, lodo de ETE).

No entanto, existem registros médicos de ocorrência de problemas de saúde em operários de curtumes (principalmente alergias) que são atribuídos ao contato com o sulfato de cromo usado no curtimento de peles.

Muitas autoridades sanitárias, ecologistas e profissionais de saúde são categóricos em afirmar as propriedades cumulativas do cromo nos organismos vivos, causando muitos males, sobretudo o câncer.

Assim, há controvérsias sobre a ação do cromo no meio ambiente e na saúde humana. Desta forma e até pelo “princípio da precaução”, recomenda-se manejar, tratar e dispor o cromo, ou os resíduos que o contêm, com cuidados especiais e no mínimo, de acordo com as normas existentes.

Portanto, orienta-se que os curtumes cuidem para que seja gerada a menor quantidade possível de resíduo cromado, através de gerenciamento da produção, nas etapas de “divisão”, “recorte”, “rebaixamento” e “classificação”, a fim de otimizar a produção de sólidos em tripa e reduzir a geração de resíduos curtidos.

Os efluentes líquidos devem ser segregados, de tal forma que os “lodos de ETE” não contenham cromo e assim, possam ser classificados como resíduos classe II A, cuja gestão é mais simplificada e cujo custo de disposição é menor, quando comparados com os lodos e resíduos classe I.

Os “efluentes líquidos cromados”, bem segregados, devem ser pré-tratados à parte, de forma a se obter a perfeita separação do cromo, a fim de destiná-lo adequadamente.

E qual deve ser esta destinação?

Existem várias opções para destinação de um “lodo de cromo residual” gerado em processo de separação, em curtumes (algumas em prática e outras, propostas): aterros, cerâmica, armazenamento, aproveitamento do cromo purificado, cimento, refratários etc. Porém, cada uma destas alternativas apresenta (ou pode apresentar) inconvenientes ambientais e econômicos, riscos e incertezas.

Desta forma, a princípio, a destinação que satisfaria às exigências ambientais, sem comprometimento técnico ou econômico significativo, é a reutilização do cromo residual na própria etapa de curtimento.

Contudo, deve-se ter em mente que, em geral, este procedimento não proporciona lucro pela economia de cromo em si, pois existem custos operacionais (mão-de-obra, energia, reagentes etc.) que normalmente consomem as vantagens econômicas.

Os curtumes devem se dar por satisfeitos se este processo for economicamente “autossuficiente”, pois a grande vantagem é, sem dúvida, a destinação do cromo residual dentro de seus próprios processos produtivos, eliminando ou minimizando eventuais problemas e custos de gestão de resíduos com cromo, enviados para fora.

Com este procedimento bem realizado, os curtumes devem ter “lançamento de cromo” igual ou muito próximo de zero.

Para que isto seja possível, é conveniente (porém não obrigatório) que os curtumes pratiquem curtimento com alto esgotamento de cromo, como descrito no item anterior, a fim de reduzir a quantidade deste curtente a ser reciclada.

Também é absolutamente necessário que se promova perfeita e total segregação dos efluentes cromados, a fim de que “100%” deles sejam reciclados.

Em raciocínio inverso, é fundamental que “zero cromo” seja enviado à ETE, para que não ocorra contaminação dos lodos produzidos durante o tratamento e/ou do efluente final tratado.

Insistindo neste ponto, deve-se então reunir todos os efluentes cromados para que sejam reciclados, que são:

- banho final de curtimento;
- lavagem final de curtimento;
- banho escorrido do “couro blue”, durante o repouso;
- água de limpeza do setor de curtimento;
- percolado da enxugadeira de “couro blue”.

A separação dos efluentes de descalcinação, purga e lavagem deve ser bem feita, para evitar contaminação com banhos cromados, no interior das canaletas e/ou tubulações.

Note-se que a reunião de todos os efluentes acima citados inviabiliza a reciclagem direta destes banhos, em razão da baixa concentração resultante de cromo, qualidade heterogênea e grande volume.

Assim, o processo para a reciclagem do cromo deve ser aplicado somente ao volume resultante da reunião cuidadosa de todos os efluentes cromados e consta de uma precipitação alcalina, seguida de decantação e separação do precipitado, reacidulação e reutilização na piquelagem e/ou curtimento de lotes subsequentes.

Sugere-se que este “cromo reacidulado” seja utilizado, inicialmente, no curtimento ou na piquelagem de “raspas”, mas em função do tipo de couro em produção ou de suas especificações, também pode ser utilizado para a “flor”.

Diz-se que reciclar cromo não dá lucro, porém proporciona a destinação definitiva para este “resíduo-problema” e evita a contaminação dos lodos da ETE, facilitando sua destinação e disposição final.

Por esta razão, a reciclagem só se justifica se contemplar 100% dos banhos residuais cromados.

O processo de reciclagem é simples, seguro, eficaz e fácil de ser operacionalizado, desde que se dedique especial atenção aos seguintes fatores:

- Segregação rigorosa dos efluentes;
- Dimensionamento adequado de todas as unidades;
- Materiais construtivos adequados;
- Tempo de precipitação;
- Tempo de decantação;
- Reacidulação adequada;
- pH de precipitação;
- pH de reacidulação (FERRARI, 2004, 2009).

5.1.15.1 Prática da Reciclagem – Alguns Detalhes / Sugestões Operacionais

Inicialmente, enfatiza-se novamente que a adoção de processos de curtimento com alto esgotamento de cromo proporciona facilidade na reutilização do cromo residual, sobretudo pelo fato de que o alto esgotamento reduz muito a quantidade do resíduo a ser reciclado, viabilizando o uso para curtimento de “raspa” e/ou de “flor”. No entanto, o método apresentado a seguir independe do processo de curtimento, variando apenas quanto ao volume de lodo gerado.

Trata-se de metodologia simples, de fácil controle e de eficiência comprovada em várias empresas curtidoras.

O processo consiste em recolher todos os efluentes em questão (“cromados”), através de uma tubulação ou canaleta que os conduz ao poço (ou tanque) de precipitação. Este poço deve ser dimensionado de acordo com o volume total de “efluentes segregados cromados”, gerado em período a ser definido, de forma a tornar a operação de reciclagem adequada, em função da rotina de curtimento da empresa. Deve ser construído com a geometria adequada ao processo de precipitação e separação do precipitado (p.ex., fundo cônico) e em duplicata, de forma que enquanto um poço está recolhendo efluente, o outro estará promovendo precipitação (em processo).

Antes de chegar ao poço, porém, os efluentes devem ser submetidos a uma caixa de areia, para separar os materiais pesados (areia etc.) e na sequência, peneirados, o que poderá ser feito por peneira auto-limpante de elemento filtrante com 1 a 3 milímetros de diâmetro de furo (em geral – deve-se determinar a abertura mais adequada em função do tamanho dos sólidos suspensos presentes, a serem retidos).

Uma vez recolhidos os efluentes no poço (volume de processo definido), adiciona-se o agente alcalino – p.ex., carbonato de sódio, hidróxido de sódio ou óxido de magnésio¹. A adição deve ser sempre sob agitação pneumática (com ar comprimido), até a obtenção do pH desejado, prolongando a agitação por pelo menos 1,0 h a fim de obter o equilíbrio ideal deste pH, em 8,2 a 8,5 (se necessário, deve-se fazer correções pela adição de mais agente alcalino, de forma a assegurar que o pH final seja estabilizado nesta faixa).

Isto concluído, o sistema deve repousar (sem agitação) por pelo menos 5,0 h, a fim de possibilitar a decantação do cromo precipitado na forma de “hidróxido de cromo”, que será separado pela válvula do “vértice do poço” (ou do tanque), no seu fundo e conduzido ao tanque de reacidulação, para redissolução do cromo².

¹ A diferença entre eles é seu efeito no precipitado: quanto mais rápida a reação de basificação, função da alcalinidade e da solubilidade no meio, mais volumoso é o precipitado e mais lenta é a sedimentação. Portanto, o lodo de maior densidade (menos volumoso e de descida mais rápida) é aquele obtido com o óxido de magnésio. A adição de um polieletrólito pode melhorar a floculação e por consequência, a sedimentação (IULTCS, 2008).

² O clarificado da precipitação do hidróxido de cromo pode ser utilizado, por exemplo, na formulação do píquél ou do próprio banho de curtimento.

Uma vez feita a transferência de todo o precipitado para este tanque, procede-se à adição de ácido sulfúrico diluído³, com agitação pneumática, de forma a levar o pH para a faixa 2,2 a 2,5. Esta adição de ácido deve ser lenta, cuidadosa, para evitar acidentes e a agitação deve ser prolongada até a estabilização do pH em valor jamais superior a 2,5, permanecendo assim por alguns minutos. Há recomendações para que este processo seja feito a quente (acima de 70°C), pois isto garantiria uma solubilização completa do cromo (IULTCS, 2008a).

Concluídas estas operações, o sistema deve repousar (sem agitação) para resfriamento até a temperatura ambiente, após o que o volume resultante estará pronto para reutilização na piquelagem e/ou no curtimento.

Esta acidulação também pode ser feita com “licor ácido de cromo”, obtido da digestão de aparas de blue e de serragem de rebaixadeira (ver em 5.2) (FERRARI, 2009).

5.1.16 Reciclo direto de banhos de curtimento recuperados

Os banhos finais de curtimento são recuperados, filtrados, reacidulados e reservados para reuso direto de diversas formas, tais como para lavagem de peles após purga, início de piquelagem, início de curtimento etc.

Em todos os casos, a restrição é a limitação de volumes de banho que se pode consumir nestas operações. Quase sempre o volume de reciclado é maior que a demanda dos processos, resultando um saldo de banho sem destinação ou utilização adequada.

Registre-se, também, que nesta opção de reciclagem, o curtume deve praticar curtimento com alto esgotamento de banhos, para evitar concentrações elevadas de cromo residual naqueles banhos que não são reutilizados.

Redução de cerca de 20% de “cromo novo” pode ser obtida, assim como economia de sais. Acidificando o banho reciclado até pH 1,0, reverte-se as formas do cromo àquelas presentes no seu banho original (IULTCS, 2008a).

OBSERVAÇÕES SOBRE O REÚSO E A RECICLAGEM DOS BANHOS DE CURTIMENTO OU COM CROMO RESIDUAL (5.1.15 e 5.1.16): atualmente, muitos curtumes utilizam o “reciclo direto” (5.1.16), sem a precipitação de cromo em meio alcalino (5.1.15), representando a grande maioria dos processos de reuso de banhos de curtimento. Com o reuso direto destes banhos, fica simplificada toda a unidade de reciclo e a unidade de precipitação, se existir, fica reduzida, sendo utilizada apenas para a precipitação do referido excedente de banhos. Deve-se destacar que a precipitação só será necessária para o caso de não haver o descarte do píquel, podendo este cromo excedente, recuperado pela precipitação, ser usado no processo de

³ O ácido sulfúrico deve ser prévia e cuidadosamente diluído na proporção de uma parte de ácido para cinco partes de água limpa e fria.

curtimento, ser comercializado para empresas químicas afins ou ainda ser encaminhado para aterros de resíduos classe I.

Em termos de benefícios, é importante destacar que, no reciclo dos banhos de curtimento, há uma sensível economia de sal, principalmente quando o banho é utilizado no píquel. Alguns autores afirmam uma economia de até 66% de cloreto de sódio com o uso de reciclo de curtimento, o segundo item na economia gerada pelo reúso.

5.1.17 Gerenciamento dos recortes das peles antes do curtimento, para direcionar as aparas o máximo possível para fabricação de gelatina / outros

Considerar a descrição e a abordagem feitas em 5.1.2 para as “aparas e raspas não caleadas e caleadas (dos recortes e da divisão, na ribeira)”.

5.1.18 Orientação da espessura do couro para cada artigo, na operação de divisão, otimizando a obtenção de raspa e minimizando a geração de resíduos cromados (aparas curtidas e serragem de rebaixadeira)

Considerar a descrição e a abordagem feitas em 5.1.2 para os “resíduos curtidos (do rebaixamento e dos recortes, no acabamento)”.

5.1.19 Tingimento de couros com esgotamento otimizado de corantes

O tingimento de couros é regulado pela combinação de diversos fatores que determinam a penetração, a distribuição e a fixação dos corantes no couro.

Controlando-se a escolha dos corantes, a preparação adequada da pele, o volume e a temperatura do banho, o tempo de processo, a técnica adotada e os produtos auxiliares, pode-se obter o melhor tingimento com minimização do teor de corantes nos efluentes gerados.

5.1.20 Uso racional de água

Vários curtumes brasileiros já trabalham visando diminuir o consumo de água. Medidas como: reuso 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 consequentes reduções de custos.

Basicamente, recomenda-se proceder à gestão de água nos curtumes. A partir desta gestão, pode-se elaborar um plano voltado à redução do consumo de água e depois, incorporá-lo à própria gestão de água como processo de melhoria contínua, para racionalização do uso de água. Destacam-se, então, as seguintes etapas:

- a) Medição e registro rotineiros 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). Esta seria, então, a base da gestão de água no curtume;

b) Após medição, registro e indicadores implantados (2 a 3 meses de medições, registros e acompanhamento dos indicadores), 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;
- Treinamento periódico sobre “a boa gestão ou uso racional de água”.

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 levar ao uso racional de água nos curtumes é sugerido na sequência.

- 1º passo: implantação da base da gestão de água: medição e registro do consumo / uso 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.

OBS.: para a necessária visão mais geral ou “macro” da captação e do consumo / uso de água na empresa, recomenda-se que se tenha medição e registro em separado (individuais), pelo menos, para os seguintes pontos:

- a) captação de água: total => toda a água captada / que entra na empresa (somando todas as fontes, se mais de uma);
- b) produção: total => toda a água destinada somente ao processo produtivo (basicamente, formulação dos banhos de tratamento de peles / couros + lavagens de peles e couros + água de preparação / diluição de produtos ou insumos utilizados no processo produtivo);
- c) utilidades / operações auxiliares (exceto caldeiras): total => toda a água destinada a lavagens e limpezas das instalações (equipamentos, pisos – chão de fábrica, veículos, áreas auxiliares (estação de tratamento de água (ETA), ETE, manutenção, laboratório) etc.), incluindo também água utilizada para preparação / diluição de produtos ou insumos nestas áreas;
- d) caldeiras: total => toda a água utilizada pelas caldeiras;
- e) área administrativa: total => toda a água destinada à administração, sanitários / vestiários, restaurante / cozinha, bebedouros, rega de jardins / plantas etc.;
- f) ETE: volume total dos efluentes líquidos que são tratados (efluentes brutos totais) e volume total do efluente final lançado / enviado para fora da empresa.

Com as medições nestes pontos, inicia-se o desenho do “mapa da água” no curtume, a elaboração do “balanço hídrico” mais geral da empresa – o conhecimento das entradas principais de água nas “macro-áreas” da empresa e das suas saídas totais de água. A diferença entre a entrada e a saída totais de água do curtume é composta, essencialmente, pelas perdas de água por evaporação, pela água associada aos diversos materiais que saem das etapas do processo produtivo (incluindo os próprios couros) e àqueles gerados na estação de tratamento de efluentes.

Assim, 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 (m^3 /dia e/ou m^3 /mês) e dados relativos ou específicos, em função da produção (m^3 /t couro inicial, litros/couro inicial, litros ou m^3 /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 implantadas para redução deste consumo, bem como direcionando estas ações (base da “gestão de água” na empresa).

- 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 concentração salina, com areômetro de Baumé (correlação entre densidade, dada por este medidor e a concentração salina) (e também 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 consequências 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 ciclo, um de cada vez, do início ao fim, até sua padronização operacional, para cada ciclo / reuso considerado.
- 5º passo: volume dos banhos e das lavagens – questionar as instruções / receitas de processo:
 - a) 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;

- b) 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;
- c) 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 consequências 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 remolho, no caleiro / depilação etc. – 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. Cuidado, também, com um limitante comum ao reuso, que é a concentração salina crescente no efluente final tratado – ao atingir certo número de “reusos” ou “reciclos” (ou certa concentração salina, a ser determinada), este efluente deverá ser descartado, sempre de acordo com a legislação. 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 fulões 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 implantações relativas à P+L), maior regularidade nos tratamentos das peles (portanto, qualidade mais constante dos couros produzidos), diminuição de desperdícios.

OBSERVAÇÕES GERAIS IMPORTANTES:

- a) 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;
- b) 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;
- c) 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;
- d) 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;
- e) Ao fim de cada trabalho de mudança realizado, uma vez que o resultado seja 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;
- f) 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.

Particularmente neste tema, há oportunidades de melhorias para os curtumes paulistas. Entre 2009 e 2010, um diagnóstico sobre a gestão de água nos curtumes com ribeira do Estado de São Paulo foi realizado, tomando-se uma amostra de 3 curtumes pequenos, 3 médios e 3 grandes, de um total de 22 curtumes deste tipo. Verificou-se que, de forma geral, esta gestão mostrou-se incipiente. No entanto, este trabalho também mostrou ações de P+L já realizadas por estes curtumes, com impacto positivo para o uso racional da água – embora derivadas de outras necessidades operacionais e não, propriamente, de uma gestão de água estruturada e implantada (PACHECO, 2010).

A Tabela 23 mostra os itens que foram verificados neste diagnóstico: aspectos (parâmetros) de gestão de água (A) e medidas ou ações de P+L ligadas ao uso de água (M).

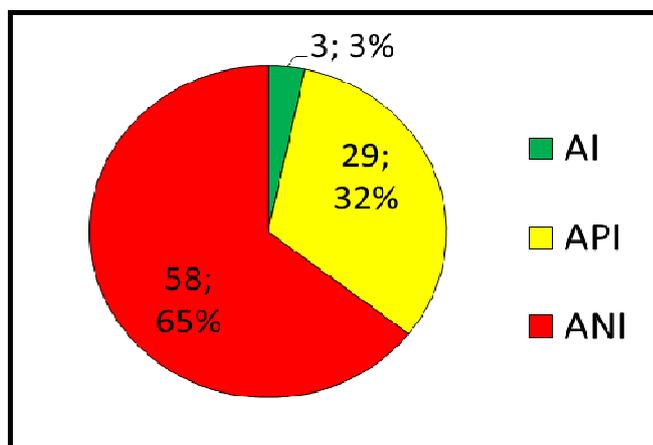
Tabela 23 – Aspectos de gestão de água e medidas de P+L correlatas – curtumes com ribeira em São Paulo

ASPECTOS DE GESTÃO DE ÁGUA (A)
1. Medição / monitoramento rotineiros da água (quanti / quali, com avaliação)
2. Medição / monitoramento rotineiros de efluentes (quanti / quali, com avaliação)
3. Controle operacional do uso da água (processos / operações auxiliares)
4. Existência de balanço hídrico
5. Monitoramento rotineiro de custos (água / efluentes)
6. Programa rotineiro / periódico de combate a desperdícios, perdas e vazamentos
7. Objetivos e metas de redução / minimização do uso de água
8. Objetivos e metas de redução / minimização de efluentes e/ou de sua carga poluente
9. Indicadores específicos para as metas de redução de água e de efluentes / carga
10. Treinamentos periódicos para a gestão ou uso racional de água
MEDIDAS DE P+L ⇔ USO DE ÁGUA (M)
1. Equipamentos / acessórios economizadores de água
2. Produtos químicos – uso controlado, somente o necessário; minimização
3. Controle de processo – variáveis bem controladas – maximizar exaustão dos banhos
4. Lavagens das peles – bateladas, portas fechadas (entrada e saída de água / solução fechadas)
5. Reúso de efluentes tratados – no processo e/ou operações auxiliares
6. Batimento de sal (peles salgadas) antes do processo – reciclagem do sal batido
7. Prática de pré-remolho, com reutilização da água por um dia
8. Reciclagem dos banhos de caleiro / depilação – com recuperação de pelos
9. Reúso / reciclagem das lavagens da descalcinação e da purga
10. Banhos curtos ou de menor volume, nos limites operacionais e de qualidade das peles
11. Píquel – reúso / reciclagem do banho
12. Píquel – banho mais curto possível (menor volume)
13. Reúso / reciclagem dos banhos de curtimento, do cromo ou do curtente
14. Recurtimento e engraxe num mesmo banho
15. Formulação com produtos que possibilitam banhos mais curtos e/ou banhos finais mais limpos (menor carga)
16. Novos fulões / fulões modificados para banhos mais curtos
17. Automação de operações – melhora do controle de processo
18. Recuperação e utilização de condensado de vapor
19. Limpezas a seco (varrições, raspagens, catações, aspirações etc.) ANTES de lavagens com água

Fonte: adaptado de PACHECO (2010)

As Figuras 7 e 8 mostram os resultados gerais obtidos.

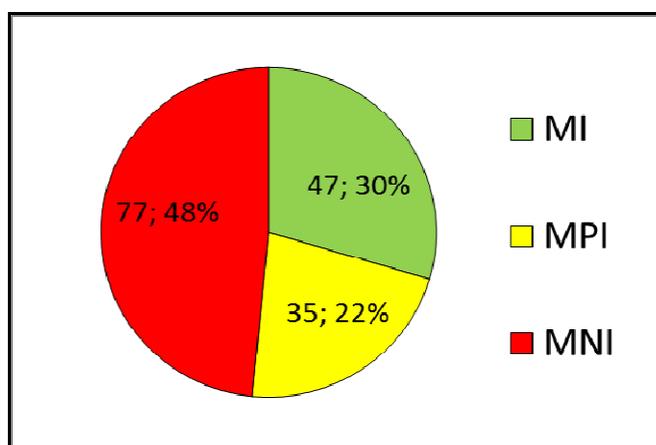
Figura 7 – Situação da ocorrência de aspectos de gestão de água no conjunto de curtumes pesquisados



Fonte: PACHECO (2010)

Legenda: AI = aspectos implantados; API = aspectos parcialmente implantados; ANI = aspectos não implantados

Figura 8 – Situação da ocorrência de medidas P+L relacionadas à gestão de água no conjunto de curtumes pesquisados



Fonte: PACHECO (2010)

Legenda: MI = medidas P+L implantadas; MPI = medidas P+L parcialmente implantadas; MNI = medidas P+L não implantadas

Por estas figuras, verifica-se que há um potencial significativo para ações de melhoria nos curtumes paulistas, tanto na estruturação da gestão de água como na implantação de medidas de P+L voltadas a esta gestão.

Neste trabalho, fatores indutores de eventuais práticas de gestão de água foram questionados e apontados pelos curtumes pesquisados, como o custo total da gestão dos efluentes líquidos. Por outro

lado, alguns obstáculos à gestão de água também foram perguntados e as empresas citaram, entre outros, pouca conscientização dos funcionários, baixa prioridade do tema “água” na conjuntura atual do negócio (reforçada, p.ex., pelo custo baixo da água) e falta de recursos financeiros (linhas de crédito adequadas às pequenas e médias empresas do setor – para investimentos em tecnologias mais limpas, de menor consumo de água, automação etc.). Verificou-se, em paralelo, pouco conhecimento e pouca participação das empresas pesquisadas na gestão dos recursos hídricos locais. Assim, além de melhorias para estruturação da gestão interna de água, estas empresas necessitariam envolver-se e participar mais da gestão local dos recursos hídricos, no âmbito dos comitês de bacias hidrográficas. Esta participação é importante para a comunidade e estratégica para as empresas (PACHECO, 2010).

A cobrança pelo uso da água (captação de mananciais) e pelo lançamento de efluentes líquidos (carga poluente) está em implantação no Estado de São Paulo. Em breve, deverá atingir estes e outros curtumes e assim, tornar-se gradativamente um fator indutor importante para a gestão de água por estas empresas.

5.1.21 Reuso de efluente tratado no processo produtivo e na ETE

Existe um paradigma de que os curtumes necessitam de “água pura” para o seu processo produtivo. No entanto, a bibliografia mostra que é possível o reuso de efluentes líquidos tratados, sem risco à qualidade do couro. Esta prática permite a redução do volume de água limpa captada na natureza, bem como do lançamento de efluentes em corpos hídricos, mesmo tratados, com vantagens de custos e ambientais. Inclusive, alguns curtumes já instituíram esta prática (PACHECO, 2010).

A indústria de curtume é uma das atividades industriais mais dependentes da água e que consome grande quantidade relativa, gerando, por consequência, grandes volumes de efluentes líquidos contaminados com resíduos de produtos químicos, especialmente resinas, pigmentos, ceras, lacas, solventes etc.

O que leva o empresário a adotar reuso de água? Alguns motivos:

- a) Custos de tratamento: quase sempre o nível de tratamento para reuso é inferior ao exigido para despejo na natureza, reduzindo custos de tratamento e de monitoramento;
- b) Burocracia: o reuso pode proporcionar diminuição (ou até dispensa) da burocracia para obtenção de outorgas, de licenças e de renovação de licenças;
- c) Disponibilidade de água de qualidade, a custo compatível: a cada dia, o suprimento de água com qualidade adequada é mais difícil e dispendioso e quase sempre, mais distante e menos disponível. O reuso pode constituir uma “mina d’água bem no fundo do quintal”;
- d) Disponibilidade de corpo receptor para lançamento de efluente tratado: muitas empresas captam água através poços profundos e necessitam despejá-la em um corpo hídrico, após o uso e devido tratamento. Às vezes, isto não é possível, pois nem sempre existe, nas proximidades, um córrego com suficiente vazão para assimilar o lançamento, dentro das condições legais. Nestes casos, a única solução é a construção de emissários que possam conduzir o efluente até

outro corpo hídrico, passível de assimilar o lançamento, o que implica em pesados investimentos e altos custos de operação e manutenção;

- e) Relacionamento com órgãos ambientais: aos olhos das autoridades ambientais, o reuso é uma das melhores formas de destinação de qualquer efluente líquido;
- f) Incentivos oficiais: existem iniciativas de organismos oficiais para incentivar atitudes que, de um lado, minimizem o uso de recursos naturais e, de outro lado, não causem impactos ao meio ambiente por lançamentos em desconformidade com a legislação e/ou prejudiciais a ele.

Como exemplo, pode-se citar o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), que condiciona financiamentos para projetos ao seu licenciamento ambiental.

Assim, o reuso constitui uma forma mais adequada de destinação para este efluente tratado, a custo mais baixo, com vantagens ambientais e com a simpatia da comunidade e dos órgãos ambientais. O reuso transforma o gasto com a ETE em inversão produtiva, pois ao invés de descartar água tratada, é possível aproveitá-la no processo produtivo, propiciando os benefícios citados (FERRARI, 2004, 2009).

5.1.21.1 Prática de Reuso de Efluentes Tratados – Algumas Possibilidades e Considerações

Inicialmente, pode-se promover o reuso dos efluentes tratados em operações tais como:

- Lavagem de peles salgadas;
- Pré-remolho de peles;
- Lavagens após descalcinação e purga;
- Algumas operações na ETE;
- Limpeza / lavagens em geral (pisos etc., exceto máquinas);
- Lavagem de gases e de névoas de tinta (em equipamentos de controle de poluição / emissões);
- etc.

A princípio, quanto melhor a qualidade do efluente tratado final, maior o número de alternativas para seu aproveitamento nas operações da empresa. Um balanço técnico-econômico-ambiental deve ser feito para cada alternativa considerada. Por exemplo, para alguns usos, o efluente tratado final pode estar pronto, enquanto para outros, um polimento com filtração e/ou cloração seriam necessários. Para outros usos, mais exigentes, um tratamento adicional – com membranas, por exemplo – pode ser importante e necessário. Tudo depende da qualidade que se tem deste efluente e a qualidade da água necessária para determinada operação. O importante é encontrar e realizar opções de reuso que sejam operacionalmente vantajosas, tanto para a empresa como para o meio ambiente.

5.1.22 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:

- a) Tubulações de vapor firmemente instaladas; estas tubulações, bem como as de água acima de 30°C, devem ser bem isoladas termicamente;
- b) Condensado de vapor deve ser recolhido e recuperado em tubulação termicamente isolada;
- c) Minimizar o consumo de água quente;
- d) Eventuais tanques de água quente devem ser cobertos ou fechados;
- e) 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;
- f) 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;
- g) Compressores: verificar adequação (dimensionamento), regulagem e recuperar seu calor residual para aquecer água, por exemplo;
- h) 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;
- i) Utilizar iluminação natural, sempre que possível (tanto nas instalações existentes, como projetar a sua máxima ou melhor utilização para novas instalações);
- j) Dimensionamento de motores adequados às cargas e uso de motores de alta eficiência (PACHECO, 2005).

5.1.23 Redução de tensoativos

Existem diversos processos que possibilitam a redução do uso de agentes tensoativos, minimizando a ocorrência de espuma e reduzindo a toxicidade do efluente.

5.2 Medidas conhecidas para adaptação pelo setor

São tecnologias desenvolvidas, relativamente conhecidas pelo setor, necessitando ajustes em cada curtume para introdução na produção e/ou confirmação de viabilidades técnica, econômica e ambiental ou legal (por exemplo, em análise por órgãos ambientais ou em licenciamento) (FERRARI, 2009). Destacam-se:

- Digestão de aparas e de serragem de rebaixadeira de *wet-blue* e uso do licor obtido
- Descalcinação / desengalagem com redução de nitrogênio
- Descalcinação / desengalagem com CO₂

- Piquelagem com baixo teor de sal e de ácido
- Eliminação do banho de píquel
- Pré-curtimento e rebaixamento antes do curtimento
- Curtimento sem cromo
- Uso de insumos menos impactantes
- Alguns aproveitamentos e destinos para alguns resíduos

A seguir, uma breve descrição destes processos.

5.2.1 Digestão de aparas e de serragem de rebaixadeira de *wet-blue* e uso do licor obtido

Dentre os resíduos gerados em curtumes, a serragem de rebaixadeira e as aparas de *wet-blue* constituem volume significativo, por vezes o maior, e aqueles de maior custo de disposição final.

Sugere-se promover a digestão destes resíduos e uso posterior do licor obtido no próprio processo produtivo do curtume.

5.2.1.1 Digestão de Resíduos Sólidos de *Wet-Blue* e Uso do Licor Obtido – Alguns Detalhes / Sugestões Operacionais

Esta digestão é feita por meio de uma “hidrólise termo-ácida” dos resíduos, em tanque de aço inoxidável, por aquecimento com vapor direto e acidulação com ácido sulfúrico diluído.

A combinação de ácido sulfúrico com alta temperatura – cerca de 100°C – promove o “descurtimento” com simultânea degradação da proteína, resultando na obtenção de um licor proteico “pobre” em cromo e com pH ácido.

Deve-se operar com ácido sulfúrico diluído, para minimizar liberação de gases “SOx”.

A oferta de ácido é calculada à razão de 8,0% de ácido em relação ao peso do resíduo a ser digerido, base úmida, ou seja, tal qual é gerado no rebaixamento e no recorte de couros *wet-blue*.

Estima-se geração de 3,0 m³ do licor de digestão, para cada tonelada de resíduo cromado processado.

O processo completo de digestão de uma batelada tem duração de cerca de 20 minutos (FERRARI, 2009).

a) Preparação do licor de cromo para uso no curtume

São dois os insumos obtidos para uso no curtimento / recurtimento (reuso do cromo recuperado): de um lado, como descrito em 5.1.15, obteve-se um coágulo alcalino da precipitação e decantação de banhos cromados, com pH em torno de 8,5; de outro lado, obtém-se este licor ácido, resultante da digestão dos resíduos sólidos cromados – resíduos de *wet-blue*.

Recomenda-se que estes dois materiais ou insumos sejam misturados de forma a resultar um licor muito fluido, com teor de cromo da ordem de 4,0 g/l, expresso em óxido de cromo, com pH que deve ser ajustado para a faixa 2,3 a 2,5.

Este licor final resultante deve ser armazenado e repousar durante uma semana para estabilização completa das reações químicas do sistema e então, estará pronto para ser usado no processo produtivo do próprio curtume.

Durante o repouso, pode ocorrer a deposição de pequena quantidade de materiais suspensos contidos no licor. Este depósito deve ser separado do licor e devidamente acondicionado para disposição final em aterro classe I (FERRARI, 2009).

b) Tanques de mistura e reacidulação

Propõe-se adotar 3 (três) tanques, cujo tamanho deve ser definido em função da quantidade de resíduo cromado a ser digerido e dos banhos residuais cromados obtidos da precipitação de banhos residuais de curtimento (de 5.1.15).

Cada tanque deverá comportar a produção de um dia, dispondo-se do tempo necessário para o resfriamento e repouso do licor final reacidulado (FERRARI, 2009).

5.2.2 Descalcinação / desengalagem com redução de nitrogênio

Existem diversos processos que possibilitam a redução de nitrogênio na desengalagem de couros. Trata-se, basicamente, de usar desengalantes com baixo teor de nitrogênio / amônio ou isentos deles, tais como alguns ácidos, ácidos fracos ou ésteres, que podem substituir, total ou parcialmente, sais de amônio usados para descalcinação tradicional (maior detalhamento em 5.2.3.2). De forma geral, nestas substituições, recomenda-se sempre controlar o grau de intumescimento da tripa (CNTL, 2003).

Neste ponto, é importante considerar ou frisar *a revisão da estequiometria deste processo*, visto que na prática são observados excessos de produtos químicos, ocasionando maiores custo e impacto ambiental. Para estabelecer a estequiometria da desengalagem, *é fundamental a análise química da tripa após o caleiro*.

5.2.3 Descalcinação / desengalagem com CO₂

A tecnologia de desengalagem de peles animais utilizando o dióxido de carbono, ou gás carbônico (CO₂), tem como finalidade a remoção de substâncias alcalinas, normalmente compostos químicos de cálcio e sódio, usados em operações anteriores (depilação e caleiro).

O processo baseia-se na reação química do CO₂ com a água usada no processo, com formação de ácido carbônico – H₂CO₃ – que reage com essas substâncias alcalinas, dando origem a produtos solúveis e conseqüentemente, saindo do meio.

5.2.3.1 Objetivo da Descalcinação / Desencalagem

A cal, uma vez completado o caleiro, encontra-se na pele quimicamente combinada, bem como depositada nas camadas externas e entre as fibras, como também em solução, entre os constituintes da sua estrutura. Esta cal, cujo cátion cálcio interfere na solubilização dos produtos a serem usados nas operações posteriores, deve ser removida de forma efetiva, com sua solubilização e posterior remoção na maior quantidade possível. Quando se tem uma tripa limpa, com pouco cálcio, pode-se controlar melhor cada fase do processamento, obtendo-se flor firme, melhor engraxe, tingimento mais uniforme, toque mais homogêneo em toda pele, economia de ácido no píquel e de basificante, além de couros mais abertos.

A distribuição e a fixação do cromo na pele serão tanto melhores quanto mais efetiva for a remoção de cálcio (FERRARI, 2009).

5.2.3.2 Agentes Desencalantes e o CO₂

São produtos que tem como objetivo reagirem com a cal, dando origem a produtos de grande solubilidade, facilmente removíveis por lavagem. A natureza química desses produtos são as mais variadas possíveis, podendo ser agrupados em três grupos, todos com características específicas:

- a) Sais amoniacais: apresentam baixo custo, tendo boa atividade com a cal e um excesso adicional não afeta a qualidade da pele. Os mais utilizados são cloreto de amônio e o sulfato de amônio;
- b) Ácidos orgânicos: são de custo mais elevado e precisam ser corretamente dosados para não influenciarem na qualidade das peles. São muito utilizados os ácidos láctico, fórmico e butírico;
- c) Ácidos inorgânicos fracos: também são utilizados devido ao fato de não ocorrer intumescimento superficial, pois os ácidos empregados formam misturas tampões com os sais resultantes da desencalagem. Normalmente, é usado o ácido bórico.

Existem outros produtos que podem ser utilizados como agente desencalante, como o caso dos ácidos aromáticos (ácidos sulfoftálicos), face à sua natureza não intumescente. Porém, todos têm que apresentar, como características principais, a facilidade de aplicação prática, a solubilização da cal, ser corretamente compatível com o meio ambiente e ter custo vantajoso, condições estas que possibilitariam o uso de CO₂ como agente desencalante (se usado adequadamente).

Os agentes desencalantes são usados isoladamente ou em misturas, dependendo do modo de operar do curtume.

O CO₂ é um gás incolor, inerte, inodoro, está presente na composição do ar atmosférico na proporção de 0,03% e participa do metabolismo natural dos animais e vegetais, não sendo, portanto, tóxico, tanto nas condições normais ou naturais como em tantas outras. Tem larga aplicação na indústria em processos de soldagem, em processos químicos, em processos de conservação de alimentos e, sobretudo, na gaseificação de bebidas, como por exemplo, refrigerantes. Sua aplicação como agente desencalante está associada à formação do ácido carbônico quando em contato com a

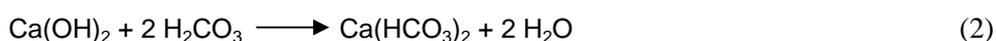
água, sendo um ácido fraco, cuja ação branda e eficiente possibilita sua utilização, reagindo com a cal e resultando em sal solúvel, bicarbonato de cálcio. O CO₂ pode ser acondicionado em cilindros ou em tanques criogênicos, dependendo exclusivamente da demanda necessária (FERRARI, 2009).

5.2.3.3 Reações Químicas do Processo / Alguns Aspectos Operacionais

A utilização do CO₂ como desengalante baseia-se na formação do ácido carbônico, resultante da solubilização do CO₂ na água.

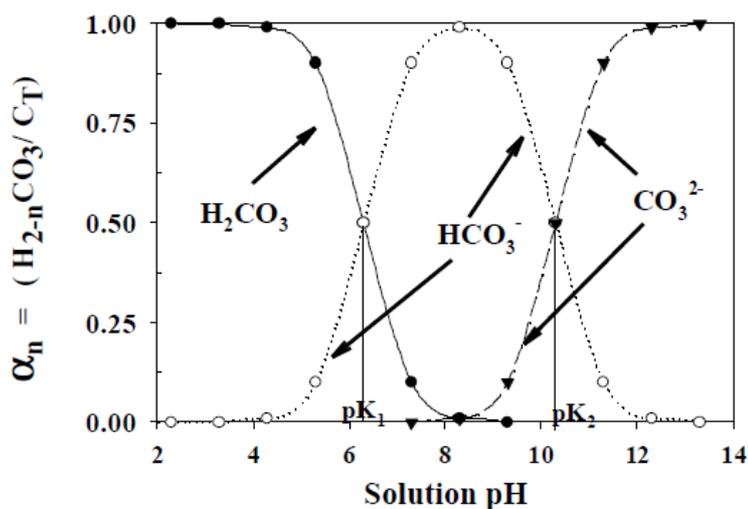
Este ácido fraco reage com o hidróxido de cálcio formando o bicarbonato de cálcio, que é um sal solúvel.

As reações que ocorrem são:



Observando-se a Figura 9, na faixa de pH em torno de 8,3, o sal formado predominante é o bicarbonato de cálcio, solúvel, sendo assim removido da pele durante o processo. Durante a desengalagem, o pH inicial está acima de 12,0, devido às substâncias alcalinas utilizadas, principalmente a cal. Assim sendo, é necessário que a desengalagem com CO₂ seja conduzida e concluída com pH na faixa ~ 7,0 – 8,3, pois isto garante que a maior parte da cal seja convertida em bicarbonato de cálcio – reação (2) acima (FERRARI, 2009).

Figura 9 – CO₂ em solução aquosa – frações molares das formas iônicas em função do pH



Fonte: UC [2002]

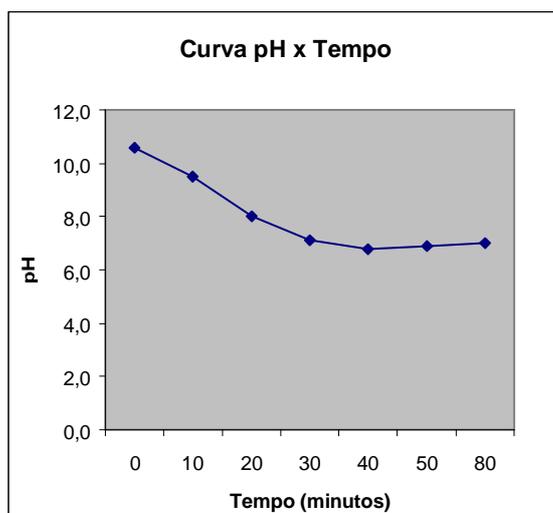
O CO₂, devido à sua versatilidade, pode ser utilizado em substituição total ou parcial aos desencilantes convencionais.

A operação de desencilagem pode ser controlada, na prática, com solução de fenolftaleína. O exame é executado colocando-se algumas gotas de solução alcoólica de fenolftaleína sobre o corte transversal da pele.

Quanto ao fator “tempo de desencilagem” com o CO₂, deve-se considerar a espessura da pele, pois a duração da desencilagem é adaptada à mesma. No entanto, para peles mais espessas, tipicamente acima de 3 mm, se o tempo para a desencilagem necessária mostrar-se excessivo, pode-se reduzir este tempo aumentando-se a temperatura da solução (p.ex., até 35°C) e/ou adicionando-se pequena quantidade de algum auxiliar de desencilagem (isto, “em último caso”, de preferência com pouco ou nenhum nitrogênio) (IULTCS, 2008a).

Ao fazermos a substituição dos agentes de desencilagem convencionais por CO₂, observa-se que a redução de pH é suave e regular, sendo que este termina ou tende à neutralidade, ao final do processo. A Figura 10 ilustra este comportamento.

Figura 10 – Evolução do pH em processo de desencilagem com CO₂



Fonte: FERRARI (2009)

OBS.: um aspecto desta queda de pH que deve ser considerado é a possível formação e emissão de gás sulfídrico, pela presença de sulfeto residual. Para se evitar isto, 0,1% de peróxido de hidrogênio pode ser adicionado à solução de desencilagem antes do seu início, de forma controlada (preferencialmente, controle das condições “redox”), para a oxidação do sulfeto e para prevenir eventual dano às peles (IULTCS, 2008a; CNTL, 2003).

5.2.3.4 Benefícios

São diversos os benefícios observados na utilização de CO₂ no processo de desengalgação. Pode-se agrupá-los como segue.

a) Benefícios no processo

- Redução gradual do pH, não ocorrendo risco de atingir valores muito baixos;
- Desengalgação efetiva – solubilização e remoção da cal da pele de forma eficiente, proporcionando boas condições para as operações posteriores;
- Sistema de fácil controle, com baixo investimento e com baixos riscos operacionais;
- Otimização / automatização do processo;
- Processo economicamente viável, quando comparado aos agentes de desengalgação convencionais;
- Menor uso de água;
- Menor formação de sulfato de cálcio.

b) Benefícios para os couros

- Tripa mais limpa e clara;
- Banho mais limpo;
- *Blue* mais vivo (cor);
- Poros mais abertos e homogêneos;
- Couro mais macio.

c) Benefícios para os operadores

- Menos mão-de-obra, trabalho menos pesado (diminuição de sacarias);
- Menor formação e emissão de gás sulfídrico e de amônia para o ambiente.

d) Benefícios para a Estação de Tratamento de Efluentes / ambientais

- Menores cargas de DBO e DQO;
- O teor de compostos amoniacais é reduzido, trazendo reflexos positivos no tratamento de efluentes => menor carga de nitrogênio;
- Menor carga de sais nos efluentes.

e) Benefícios para a empresa

- Melhor relação custo / benefício;
- Produção (*blue*) mais padronizada (FERRARI, 2009).

5.2.3.5 Testes Preliminares

Visando possibilitar um comparativo real entre o processo de desengalgação convencional e o processo de desengalgação com CO₂, há empresas que se associaram e desenvolveram um “*kit* de injeção de CO₂”.

Este *kit* foi desenvolvido com o objetivo de proporcionar a injeção ininterrupta do gás, diretamente no banho. O dispositivo é confeccionado em aço inoxidável, compatível às exigências do sistema e possui uma coroa externa de madeira com aberturas laterais, que provoca o turbilhonamento do banho, proporcionando maior eficiência de mistura CO₂ / banho e conseqüentemente, aumentando a solubilização do gás na solução.

Estas empresas proporcionam a instalação deste *kit* nos curtumes a título de teste, oferecem o acompanhamento técnico necessário e confeccionam um relatório de testes, com avaliação da eficiência do processo, tanto do ponto de vista técnico quanto econômico (FERRARI, 2009).

5.2.4 Piquelagem com baixo teor de sal e de ácido

Existe no mercado tecnologia de curtimento ao cromo com baixa utilização de ácidos e de sal, proporcionando a grande vantagem de minimizar o teor destes insumos nos efluentes a serem tratados, reduzindo sua toxidez e aumentando a eficiência da ETE.

Outra vantagem interessante é a redução da acidez no sistema, otimizando o valor da “cifra diferencial de pH” do couro curtido e melhorando a resistência física dos produtos finais (FERRARI, 2009).

Outra forma de se alcançar reduções significativas do uso de produtos químicos e de seu lançamento nos efluentes, é o próprio reciclo dos banhos de píquel – até 80% do sal pode ser economizado, bem como 20 – 25% dos ácidos (IULTCS, 2008a).

O uso de ácidos que não promovem o inchamento das peles também pode contribuir para diminuir a quantidade de sal no píquel. No entanto, isto pode alterar certas propriedades dos couros – assim, cada curtume deve avaliar esta alternativa frente aos seus produtos (IULTCS, 2008a).

5.2.5 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.

5.2.6 Pré-curtimento e rebaixamento antes do curtimento

Seria interessante viabilizar estas operações, mesmo que para parte da produção: um “pré-curtimento” no píquel 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 materiais 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 / recorte posterior, a quantidade gerada de farelo e aparas com cromo seria bem menor.

Um aspecto sobre esta técnica é que seria desejável, para que se obtenha os mesmos produtos, que o “pré-curtimento” ou “pré-tratamento” fosse reversível, para que as peles iniciassem o curtimento como no processo convencional. Alguns curtentes que serviriam para isto são à base de alumínio, titânio ou zircônio. Porém, sua reversibilidade é relativa – depende de como são empregados. Já curtentes aldeídicos cumprem bem o objetivo, mas suas reações com as peles são irreversíveis, o que deve gerar “couros diferentes” – a verificar. “Sintanas” (ou “sintanos”) seriam alternativas melhores (reações mais reversíveis) (IULTCS, 2008a).

Outro enfoque para isto, é alterar as peles não por pré-curtimento, mas procurando dar-lhes a resistência necessária para permitir a ação das lâminas (cortes) de divisão / rebaixamento, diminuindo o “escorregamento” entre suas fibras ou estruturas. Isto pode ser obtido adicionando-se “sílica hidratada” às peles – assim como é feito na indústria de tecidos, com o mesmo objetivo. A sílica interage fracamente com o colágeno, diferentemente de um curtimento e o efeito pode ser revertido. Além disto, eventual descarte de sílica, via efluentes, teria pequeno impacto ambiental (IULTCS, 2008a).

5.2.7 Curtimento sem cromo

O mercado curtidor dispõe de tecnologias para curtimento de peles sem o uso de sais de cromo, popularmente denominadas de “cromo free”. Entre as diversas alternativas, pode-se lembrar do curtimento com os próprios taninos vegetais, com aldeídos (p.ex. glutárico), outros sais (p.ex., base alumínio, titânio, zircônio), resinas curtentes (“syntans”), sais de fosfônio⁴ (INESCOP, [2008]) etc.

Em todos os casos, existe a vantagem de se evitar a geração de resíduos cromados, tanto no processo produtivo, quanto no descarte do artefato produzido com o couro assim curtido (pós-uso). Isto pode facilitar e diminuir custos da gestão dos materiais ou resíduos gerados, sem cromo (aproveitamento e/ou destinação final).

No entanto, a versatilidade do curtimento ao cromo para diversas aplicações dos couros, ainda é inigualável. Os curtimentos alternativos – “Cr-free”, “Metal-free” (somente com curtentes isentos de íons metálicos), orgânicos etc. – são possíveis e viáveis, mas em geral, para nichos ou aplicações ainda bastante específicas (ex.: para o mercado automobilístico). Contudo, seria importante para os curtumes e para o meio ambiente, a continuação do desenvolvimento de alternativas de curtimento ambientalmente mais favoráveis. Neste caso, o curtume deve desenvolver seus artigos “Cr / Metal – free” e procurar assegurar sua colocação no mercado, buscando vantagens econômicas (p.ex., artigos

⁴ Fosfônio: *tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium sulfate* – “THPS”

diferenciados => preços diferenciados). Neste caminho, é igualmente importante ampliar o escopo da análise comparativa entre novos processos e os processos convencionais – dar perspectiva de ciclo de vida (Análise de Ciclo de Vida – ACV), tomando-se os impactos desde a fabricação de insumos (no caso, principalmente os curtentes) até o descarte ou pós-uso do artigo de couro fabricado pelos diferentes processos (IULTCS, 2008a).

5.2.8 Uso de insumos menos impactantes

Alguns exemplos:

- a) Acabamento de couro com produtos aquosos em lugar de insumos à base de solventes orgânicos;
- b) Uso de tensoativos biodegradáveis;
- c) Uso de lenha de eucalipto ou de gás como combustível de caldeira, ao invés de óleo combustível.

5.2.9 Alguns aproveitamentos e destinos para alguns materiais

A Tabela 24 destaca alguns aproveitamentos e destinos possíveis para alguns materiais, verificada sua viabilidade, em suas várias dimensões, para cada curtume.

Tabela 24 – Aproveitamentos e destinos possíveis para alguns materiais

Aproveitamento / Destino Possíveis	Materiais Sólidos Usados
Material de enchimento / Mantas filtrantes / Pincéis	Da ribeira – pelos
Colágeno	Da ribeira – aparas e camadas retiradas da divisão (raspas), após caleiro
Reciclagem por processos de estabilização como biodigestão (com aproveitamento do gás) e/ou compostagem – geração de materiais para insumos agrícolas ou outros	Da ribeira e da ETE – gorduras, graxas e óleos, material de gradeamento e peneiramento dos efluentes, material decantado, sedimentado, flotado / lodos diversos
Tratamento térmico (aproveitamento energético de resíduos)	Da ribeira, do acabamento, da ETE e de operações de manutenção – gorduras, graxas, misturas de solventes orgânicos não halogenados e óleos
Produção de placas ou quadros de fibras de couro aglomeradas ou prensadas (paredes divisórias, isolante térmico e acústico)	Do pós-curtimento / acabamento – resíduos curtidos em geral – serragens de rebaixadeira e pó de lixadeira, aparas etc.
Novas formulações de tintas para acabamento do couro	Do acabamento – sobras de tintas e solventes

Fontes: CLAAS; MAIA (1994); IPPC (2003)

5.3 Medidas e tecnologias em desenvolvimento

Em geral, estas técnicas estão (ou estiveram) em fase de estudos de viabilidade, de laboratório ou iniciando testes numa escala piloto ou industrial. Algumas delas, como indicado na sequência, já foram desenvolvidas, estão disponíveis, porém ainda não são usadas por inviabilidade econômica ou

por outras razões. Havendo necessidade ou interesse, o setor produtivo de curtumes deve verificar o estágio atual destas tecnologias, visando eventual aplicação. Algumas destas tecnologias estão descritas na sequência.

5.3.1 Projeto Couro - Curtumes Integrados ao Meio Ambiente - IEL (Instituto Euvaldo Lodi, SC)

Projeto desenvolvido 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) (1998-2002).

Constituíram os objetivos específicos do projeto:

- a) Eliminação de sulfeto, nitrogênio e dureza de efluentes líquidos de curtumes por meio de tratamento anaeróbio, precipitação/floculação e nanofiltração;
- b) Eliminação de corantes de efluentes líquidos de curtumes utilizando-se tratamento anaeróbio, aeróbio, ozonização e UV;
- c) Reciclagem de água dos processos pós-curtimento por meio de técnicas de membranas (ultrafiltração e nanofiltração);
- d) Tratamento de resíduos sólidos e lodos através de "Conversão a Baixas Temperaturas"⁵;
- e) 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;
- f) Controle do teor de cromo com base na medição contínua dos valores de cromo;
- g) Desenvolvimento de uma tecnologia de curtime combinada com emprego minimizado de produtos químicos de curtimento;
- h) Análise de viabilidade econômica para implantação das tecnologias.

Principais resultados deste projeto:

- 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 A ou II B. No entanto, ainda é uma tecnologia muito cara (patente australiana);

⁵ 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 lodos provenientes da estação de tratamento em quatro insumos: óleo diesel, carvão, água e gases. Tem potencial para reduzir em até 90% os resíduos de curtumes.

- 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 (PACHECO, 2005).

5.3.2 Processo de gaseificação de resíduos de curtumes

Projeto desenvolvido com vários resíduos de curtumes (lodos da ETE, pó de rebaixadeira, material curtido etc.) pela *British Leather Confederation* (BLC), Europa, similar à “LTC” descrita em 5.3.1. 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 2000. Testes de viabilidade em escala piloto para vários resíduos de curtumes já foram feitos com bons resultados e testes em escala industrial também foram realizados no Reino Unido. Estimativas iniciais de retorno do investimento apontaram cerca de 3 anos ou menos. Em acesso recente ao site da BLC, verificou-se a publicação de uma nota sobre “gaseificação” (continuação deste projeto), declarando a obtenção de fundos por esta instituição, provenientes do Departamento de Comércio e Indústria (DTI). O objetivo destes recursos é subsidiar projeto, construção e operação de um sistema modular único, compreendendo uma unidade de gaseificação e um módulo de geração de energia, baseado na operação de uma microturbina, movida por combinação de calor e energia, gerados pelo próprio sistema. Este projeto está baseado no trabalho prévio, também custeado pelo DTI, que demonstrou o uso da gaseificação para tratar resíduos da indústria do couro, com sucesso. O gás gerado e condicionado passará por uma microturbina para fornecer calor e energia por um período de 2 anos. Este projeto reunirá parceiros da cadeia de

suprimento de energia renovável e das indústrias de couro e de calçados. Este e uma série de outros projetos de pesquisa e desenvolvimento voltados para a indústria do couro podem ser vistos na página “*Leather Research Institute: BLC Research Projects*” (<http://www.blcleathertech.com/leather-technology/research-projects.htm>) (BLC, [2010]).

5.3.3 Projeto Eureka EU 1176

Consiste na fabricação de granulados ou agregados leves de cerâmica utilizando-se lodo da ETE e outros resíduos sólidos de curtumes, particularmente os resíduos cromados, após curtimento. Também inclui processo de “vitrificação” de resíduos de curtumes. Este trabalho foi desenvolvido pela “Contento Trade”, Itália, no período 1994-2000. Esses resíduos eram normalmente dispostos em aterros industriais, o que não é mais aceito 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 elevado. Alternativas para esta disposição são cada vez mais importantes. No projeto, os “granulados de cerâmica” produzidos com estes resíduos 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. Estes granulados podem ser utilizados em argamassas e em agregados leves de cimento. Testes em laboratório mostraram a viabilidade técnica. Economicamente, as perspectivas mostraram-se boas: economia de energia, pela 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. Seria necessário melhorar o projeto do forno, transformando-o em forno de 2 fases, com 2 queimadores, para obter as condições necessárias de queima. Isso seria financiado pela União Europeia, dentro de um projeto mais amplo, devido à grande potencialidade deste tratamento no gerenciamento de resíduos sólidos, em geral (CONTENTO TRADE SRL, [2011]).

5.3.4 Uso de enzimas específicas para tratar as proteínas curtidas

Trabalho destinado a tratar serragem de rebaixadeira, de lixadeira, recortes de pele curtida etc., entre outros resíduos curtidos. De forma similar ao descrito em 5.2.1, o objetivo é promover o “descurtimento” dos couros que constituem os resíduos, separando-se o cromo da proteína, de forma que ambos tenham possibilidades e valores atrativos para reutilização pelos próprios curtumes ou por terceiros (IPPC, 2003). No Brasil, já opera uma empresa italiana que detém tecnologia de hidrólise térmica e enzimática para tratar os resíduos de couro curtido. Esta empresa está instalada no Estado do Rio Grande do Sul desde 2008 e tem operado utilizando apenas a hidrólise térmica, sem adição de produtos químicos no processo. No entanto, em outra planta da empresa na Itália, também se utiliza a hidrólise enzimática. Através destes processos, a empresa produz fertilizantes sólidos e líquidos orgânicos, bem como insumos para sua fabricação. Em princípio, o adubo gerado da hidrólise térmica

(aplicado na ILSA Itália e mesmo na ILSA Brasil, instalada no Estado do Rio Grande do Sul) está destinado apenas ao mercado externo (ILSA, [2009]), dado que o processamento utilizado não tem o escopo de separar e remover de fato o cromo, de forma que o produto final atenda à legislação nacional relativa ao seu teor limite, seja no fertilizante, seja no solo. Por outro lado, o adubo gerado processando resíduos de couros por meio de hidrólise enzimática (aplicado até agora somente na ILSA Itália) produz um fertilizante líquido (proteínas hidrolisadas e aminoácidos) que podem ser destinados também no mercado brasileiro, uma vez que o cromo é totalmente removido.

Assim, após trabalho de minimização da geração dos materiais curtidos na fábrica, sua utilização para a produção de fertilizantes orgânicos nitrogenados é uma das alternativas a considerar, com potencial de constituir-se em opção eficiente e adequada, auxiliando os curtumes, entre outros aspectos, no atendimento às políticas de gestão de resíduos (nacional e estadual). Portanto, havendo interesse do setor produtivo nesta alternativa, seria oportuno um diagnóstico das barreiras à sua implantação e à sua prática viáveis, visando sua superação de forma também viável e adequada.

5.3.5 Agentes de curtimento substitutos dos sais de cromo

Outros trabalhos desenvolvidos para substituição do cromo como curtente, fornecendo couros com desempenho similar, para suas várias aplicações, além do que já foi descrito em 5.2.7 (IPPC, 2003).

5.3.6 Conservação de peles pelo processo “Flo-Ice” (Europa)

Trata-se de 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 1997, não se tinha visto sua aplicação até a 1ª. edição deste documento, provavelmente devido ao investimento necessário para gerar o “flo-ice” (IPPC, 2003).

5.3.7 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 a 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 1992, mas o investimento é alto; havia referência que indicava seu uso na América do Norte, mas outra referência europeia indicava que a técnica ainda não era utilizada por ninguém até a 1ª. edição deste documento (IPPC, 2003).

5.3.8 Aplicação de fluídos supercríticos na indústria do couro (Europa)

Os trabalhos envolvem o uso do gás carbônico (CO₂) em condições supercríticas (temperatura de 31,1°C e pressão de 73,8 bar), nas quais 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 desengraxar 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 CO₂ supercrítico não produz resíduos tóxicos ou emissões voláteis. Vários laboratórios de centros de pesquisas para o couro da Europa já trabalharam ou estão trabalhando com isto (IPPC, 2003).

5.3.9 Processo de Curtimento “Thru-blu” (Nova Zelândia e Europa)

Os banhos de cromo para curtimento, preparados com os produtos comerciais de cromo do mercado, contem 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 desencalagem e a purga e sem píquiel. 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, ocasionando 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 píquiel, 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. Testes foram realizados na Nova Zelândia, em escalas de laboratório e piloto (IPPC, 2003).

5.3.10 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 trabalharam e eventualmente, trabalham neste tema (IPPC, 2003).

5.3.11 Acabamento usando “sprays” eletrostáticos

Tecnologia 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 (ou já estão) disponíveis, o que viabiliza alguns estudos e eventualmente, aplicações nos curtumes (IPPC, 2003).

5.3.12 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, desenvolveram formulações que não contêm esses monômeros, o que é ambientalmente favorável, desde que essas formulações contenham outras substâncias que sejam menos agressivas (IPPC, 2003).

5.3.13 Aplicação de técnicas de separação por membranas em várias etapas do processo

Existem várias possibilidades, como:

- a) Recuperação e reciclagem de banhos residuais, particularmente do caleiro / depilação;
- b) Recuperação de óleos e reciclagem de surfactantes de desengraxes aquosos;
- c) 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;
- d) Melhoria do tratamento biológico dos efluentes, por meio do uso de membranas para filtração de biomassa e oxigenação, incluindo inoculação de microrganismos especiais para a degradação de compostos orgânicos persistentes (ex.: biorreatores de membranas – os “MBRs”)

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 e a reutilização da água tratada. 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 foram realizados, bem como algumas instalações industriais já estão em operação na Europa e em outros países (IPPC, 2003).

5.3.14 Uso de enzimas em várias etapas do processo

Algumas enzimas já são de uso comum, como no remolho, na depilação e na purga. Outras foram pesquisadas e eventualmente, ainda estão em pesquisa. Alguns exemplos:

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

Em geral, muitas enzimas ainda são caras, mas já há algumas que podem ser usadas com vantagens técnicas e econômicas. Podem-se destacar benefícios 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 (IPPC, 2003).

Além destas medidas e tecnologias em desenvolvimento, ações e iniciativas para fomentar, incentivar a melhoria de desempenho socioambiental dos curtumes são importantes e bem-vindas. Neste tema, merece destaque o trabalho desenvolvido pelo "Leather Working Group" (LWG), grupo multisetorial, formado por marcas (*brands*), curtumes e indústrias químicas de renome em todo o mundo, que tem o objetivo de desenvolver e manter um protocolo que avalia a conformidade e o desempenho ambiental dos curtidores. Dentre os requisitos avaliados, destaca-se o desempenho para consumo de água, energia, lançamento de efluentes, geração de resíduos sólidos e operações industriais com foco na redução de impactos ambientais, promovendo a sustentabilidade e as práticas adequadas ao meio ambiente na indústria do couro. Os curtumes devem obter pontuações mínimas em cada um dos critérios que compõem os requisitos, para que sejam premiados com medalhas de bronze, prata ou ouro, demonstrando para o mercado mundial sua preocupação ambiental e suas ações de sustentabilidade. Atualmente, o Brasil conta com a participação de várias empresas no protocolo LWG, destacando-se como o país com o maior número de empresas com medalhas, sendo 11 de ouro, 8 de prata e 6 de bronze. Vale destacar que dentre os critérios, há uma lista de "substâncias restritas", exigindo dos curtumes a não utilização de uma série de produtos potencialmente poluidores do meio ambiente e que geram riscos à saúde humana. Mais informações e detalhes podem ser obtidos em: <http://www.leatherworkinggroup.com/index.htm> (LWG, 2013).

5.4 Medidas de P+L / PS – tabela geral

Na Tabela 25, estão listadas as principais medidas de P+L / PS direcionadas aos curtumes, muitas delas descritas neste item 5.

Tabela 25 – Medidas de P+L / PS para curtumes

(continua)

Etapa do Processo	Técnica / Tecnologia Alternativa	Resultados / Benefícios	Meio Beneficiado
Conserva - ção / Armazena - mento das Pele	<p>1) Conservação de peles</p> <p>a) Processar peles frescas, o quanto elas estiverem disponíveis (exceções: quando tempo de transporte + estoque / espera é longo – acima de 4 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;</p> <p>b) Reduzir (otimizar) a quantidade de sal usada para conservação, o quanto possível;</p> <p>c) Combinar sal e outros conservantes menos agressivos ao ambiente (ex.: di-metil-ditiocarbamato de sódio ou potássio, produtos à base de ácido acético, clorito de sódio);</p> <p>d) Não usar sal – usar somente os conservantes alternativos de menor impacto ambiental;</p> <p>e) Bater o sal das peles antes do processo – reusar ou reciclar o sal batido;</p> <p>f) Usar / combinar conservação por resfriamento (ar frio, CO₂ líquido etc.) ou por secagem.</p>	<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 descarte é feito no frigorífico.</p>	1) Águas
Ribeira	<p>1) Classificação das peles em função do produto final (espessura);</p> <p>2) Prática do pré-descarte (após pré-remolho / remolho);</p> <p>3) Remolho – evitar uso de tensoativos fosfatados e/ou com grupos fenólicos (usar os biodegradáveis);</p> <p>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 não cancerígenas); 4.1) segregar e reciclar os banhos residuais desta etapa; implantar processo para remoção / recuperação de pelos não dissolvidos;</p> <p>5) Verificar possibilidade de reuso direto ou reciclagem de águas residuais de lavagens da descalkinação e da purga – desenvolver estudo ou projeto específico para isto, se necessário;</p> <p>6) Utilizar banhos curtos (de menor volume) – implantar 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).</p>	<p>1) redução da quantidade de pó de rebaixadeira, de resíduos curtidos;</p> <p>2) redução de volume de efluentes, de DBO, de DQO e de sólidos sedimentáveis nos efluentes (lodos);</p> <p>3) redução do potencial poluidor do efluente líquido, facilitando tratamento e adequação dos efluentes finais tratados;</p> <p>4) redução de sulfetos nos efluentes e de emissões de gás sulfídrico (odores ruins); 4.1) redução de carga orgânica, de sulfeto, de nitrogênio nos efluentes, de consumo de água, de lodo do tratamento de efluentes;</p> <p>5) redução do consumo de água, do volume total e da carga poluente dos efluentes;</p> <p>6) idem 5, redução potencial do consumo de produtos químicos.</p>	<p>1) Solo</p> <p>2) Águas / Solo</p> <p>3) Águas</p> <p>4) Ar / Águas / Solo</p> <p>5) Águas</p> <p>6) Águas</p>

Tabela 25 – Medidas de P+L / PS para curtumes

(continuação)

Etapa do Processo	Técnica / Tecnologia Alternativa	Resultados / Benefícios	Meio Beneficiado
Píquel	<ol style="list-style-type: none"> 1) Usar reciclo / reuso parcial ou total do banho residual, 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 pré-curtimento usando pouco cromo (~1,0%) ou <u>sem cromo</u>, mais outros curtentes (como sulfato de alumínio, aldeídos e outros), proporcionando um nível de curtimento apenas suficiente para possibilitar o rebaixamento principal do couro logo após esta etapa 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 antes 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. 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Águas 2) Águas 3) Solo / Águas 4) Águas 5) Águas 6) Solo
Curtimento	<ol style="list-style-type: none"> 1) Aumentar a eficiência do processo de curtimento ao cromo (exaustão / alto esgotamento do cromo) através da otimização e do controle cuidadosos das variáveis do processo (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) Reciclar os banhos residuais de curtimento ao cromo, ajustando volume e concentração dos produtos químicos consumidos pelas peles; 3) Recuperar o cromo por precipitação dos banhos residuais, lavagens, soluções escorridas (cavaletes) – dos vários líquidos residuais que contenham cromo – e após (re)acidulação, promover o seu reuso no curtimento e/ou no recurtimento; 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, orgânicos ou vegetais; 6) Maximizar a exaustão ou esgotamento dos taninos vegetais usando, por exemplo, sistema de imersão dos couros em banhos de tanino em contracorrente – banhos em sequência, 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) redução de volume dos efluentes, de DQO, de cromo nos efluentes; 3) idem (1) e economia de curtente de cromo original; 4) idem (1); 5) idem (1); 6) redução de DQO, de outros sais e de compostos fenólicos nos efluentes líquidos. 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Águas / Solo 2) Águas / Solo 3) Águas / Solo 4) Águas / Solo 5) Águas / Solo 6) Águas

Tabela 25 – Medidas de P+L / PS para curtumes

(conclusão)

Etapa do Processo	Técnica / Tecnologia Alternativa	Resultados / Benefícios	Meio Beneficiado
Acabamento	<p>1) Melhorar exaustão / esgotamento de todos os agentes químicos utilizados nas etapas do acabamento, através da otimização das variáveis de processo em cada etapa – manter controle rigoroso dessas variáveis (quantidade / concentração, temperatura, pH, tempo, rotação dos fulões etc.);</p> <p>2) No rebaixamento após curtimento, além de rebaixar o mínimo necessário, destinar o pó de rebaixadeira para reaproveitamento interno e/ou por terceiros (reciclagens) licenciados pelos órgãos ambientais competentes, o quanto for possível;</p> <p>3) Na neutralização, utilizar polímeros acrílicos para fixar melhor o cromo do recurtimento;</p> <p>4) Realizar recurtimento e engraxe em um único banho (mistura de recurtentes e engraxantes);</p> <p>5) No recurtimento, como no curtimento, substituir parcialmente ou de preferência, totalmente, o cromo por outros agentes curtentes de menor impacto ambiental;</p> <p>6) No recurtimento, usar produtos químicos com menor teor de fenóis livres;</p> <p>7) Tingimento: por imersão contínua;</p> <p>8) No tingimento, não utilizar corantes benzidínicos e determinados azocorantes que geram aminas aromáticas cancerígenas (ref. Diretiva UE 76/769/CEE);</p> <p>9) No engraxe, evitar usar óleos halogenados;</p> <p>10) Utilizar banhos curtos (de menor volume) – implantar 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);</p> <p>11) Secagem: otimizar a remoção mecânica de água antes da secagem, onde for possível / secagem em túnel, utilizando infravermelho;</p> <p>12) Substituição de lacas ou resinas à base de solventes orgânicos por polímeros uretânicos ou outros de base aquosa;</p> <p>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.</p>	<p>1) redução de DQO, de sais, de metais pesados, de vários compostos orgânicos (corantes, engraxantes, aditivos etc.) nos efluentes;</p> <p>2) redução de cromo lançado no ambiente, redução de áreas necessárias específicas para disposição do pó da rebaixadeira;</p> <p>3) redução de cromo residual nos efluentes;</p> <p>4) redução do volume total de efluentes;</p> <p>5) idem (3);</p> <p>6) redução de DQO e de fenóis nos efluentes;</p> <p>7) redução da DQO nos efluentes;</p> <p>8) redução de substâncias persistentes no ambiente, de tratamento mais difícil, tóxicas ao meio e ao homem;</p> <p>9) idem (8);</p> <p>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;</p> <p>11) redução de emissões de compostos orgânicos e redução do consumo de energia (combustível) / redução de emissões de caldeiras;</p> <p>12) redução da emissão de orgânicos voláteis para a atmosfera;</p> <p>13) redução do volume de emissões atmosféricas e melhor aproveitamento dos produtos de acabamento (redução de custos).</p>	<p>1) Águas / Solo</p> <p>2) Solo</p> <p>3) Águas / Solo</p> <p>4) Águas</p> <p>5) Águas / Solo</p> <p>6) Águas / Solo</p> <p>7) Águas</p> <p>8) Águas / Solo</p> <p>9) Águas / Solo</p> <p>10) Águas / Solo</p> <p>11) Ar</p> <p>12) Ar</p> <p>13) Ar</p>

Fontes: CLAAS; MAIA (1994); CNTL (2003); COLLET; MAIA (2002); IPPC (2003); IULTCS (2008a); UNEP/IE/PAC (1991)

Nota: (1) além de reduções de volume de banhos (banhos curtos), que podem ser testadas e implantadas 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 permitam trabalhar com banhos de volumes 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, assim como no tratamento dos efluentes.

5.5 Casos Práticos – Alguns Exemplos e Experiências

Além do Projeto Couro – Curtumes Integrados ao Meio Ambiente, citado no item 5.3.1, 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 implantação 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 implantadas 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 foi de organização e de maiores cuidados operacionais. Isto 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 implantadas, 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 (NPLMG, 2001).

Alguns “casos de sucesso” na aplicação de P+L / Produção e Consumo Sustentáveis em curtumes também podem ser vistos em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/producao-e-consumo-sustentavel/122-casos-de-sucesso---listagem-por-setor-produtivo> - “Curtumes”.

5.6 P+L e o tratamento de efluentes – o sulfeto e sua oxidação

Apesar de “tratamento de efluentes” não se constituir, propriamente, em ação de P+L, várias medidas de P+L geram consequências para a operação da ETE. Obviamente, pretende-se que estas sejam positivas, ou seja, resultem em redução de volumes e de cargas para tratamento.

Assim é para o parâmetro “sulfeto” – reduções de seu uso e/ou de seu envio para a ETE diminuem as ações (e respectivos custos) para seu controle e abatimento na estação.

Em razão do reciclo dos banhos residuais de caleiro (medida P+L), o resíduo de sulfeto presente nos efluentes da ribeira é relativamente baixo, o que motiva muitos curtumes a não

praticarem a sua oxidação em separado. Estes curtumes preferem oxidar este sulfeto no próprio tanque de equalização, optando, em geral, por sistemas de agitação com aeração.

No entanto a oxidação simultânea com a equalização não apresenta boa eficiência e por isto, mesmo com o reciclo de caleiro, sugere-se realizar e manter a oxidação do sulfeto residual em separado.

O processo tradicional de oxidação é descrito e ilustrado a seguir (FERRARI, 2009).

5.6.1 Oxidação de sulfetos – descrição e alguns aspectos operacionais

A oferta de oxigênio para a oxidação do sulfeto residual deve ser feita preferencialmente por ar ejetado ou difuso, que apresenta eficácia em muitos curtumes, em presença do catalisador sulfato de manganês ou sulfato manganoso.

Visando a otimização da operação e atendimento aos volumes gerados no sistema produtivo, devem ser projetados um ou dois tanques, com profundidade útil mínima de 3 (três) metros.

Devem ser promovidos ajustes nas redes de recolhimento, possibilitando a segregação efetiva, rigorosa dos efluentes contendo sulfetos (assim como é recomendado para os “efluentes cromados”), de tal forma que somente sejam submetidos à oxidação aqueles que efetivamente apresentem sulfeto residual.

Por esta razão, é prevista a reunião dos banhos residuais com sulfeto, de forma que sejam adequadamente oxidados, enquanto os demais efluentes não passam por esta operação de oxidação.

Os efluentes a serem segregados, que não serão submetidos à oxidação, são os seguintes:

- a) Clarificado da recuperação de cromo;
- b) Banhos de depilação e caleiro – reciclado em sistema próprio, *com* sulfeto, mas em “circuito fechado”;
- c) Efluentes gerais do setor de semiacabado (acabamento molhado);
- d) Efluentes de pré-remolho / remolho de peles salgadas ou “verdes” / “frescas” (reciclo);
- e) Efluentes sanitários.

Estes efluentes devem ser conduzidos diretamente ao tanque homogeneizador / equalizador (FERRARI, 2009).

5.6.1.1 Prática da oxidação de sulfetos

- a) Dados para cálculo

Exemplo: em condições normais, em um dia de produção, para cada 100 kg de sulfeto de sódio comercial ofertado à produção, com 50% de concentração, tem-se:

- Na₂S total ofertado = 50,0 kg
- Sulfeto consumido no processamento da pele = 50% ou 25,0 kg
- Sulfeto contido nos banhos reciclados = 30% ou 15,0 kg
- Sulfeto contido nos banhos residuais = 20% ou 10,0 kg

- Relação sulfeto / oxigênio necessário para oxidação = 1:1
- Massa molar do Na = 23 g
- Massa molar do S = 32 g
- Massa molar do Na₂S = 78 g (FERRARI, 2009)

b) Cálculo do íon sulfeto liberado no efluente (S⁻²)

Na₂S => 50,0 kg (total ofertado puro)

$$S^{-2} = \frac{50,0 \times 32,0}{78}$$

S⁻² = 20,5 kg => são ofertados 20,5 kg de S⁻² à produção diária

50% deste íon sulfeto (10,25 kg) são consumidos pelo processo de depilação; 30% (6,16 kg) são recuperados pelo sistema de reciclo, permanecendo em torno de 20% (4,10 kg) nos banhos residuais originados na “descarnadeira”, na “divisora”, na “descalcinação”, na “graxaria”, na “descarga dos fulões de caleiro” etc., que geram os efluentes que precisam ser oxidados, a fim de se evitar prejuízos ao tratamento biológico e ainda prevenir a emanção de odores fétidos.

Apesar da adoção do reciclo de caleiro, ainda são gerados estes efluentes contendo sulfetos em menor concentração.

Em razão do reciclo de caleiro, que encerra certa quantidade de produtos residuais, prevê-se a oferta de, no máximo, 1,2% de sulfeto, calculados sobre o peso de peles processadas.

Este raciocínio e forma de cálculo são confirmados pela prática do setor de curtumes (FERRARI, 2009).

c) Quantidade de catalisador

O catalisador a ser usado é o íon Mn⁺², que neste caso, será ofertado à razão de 50,0 mg/l de efluente, em razão da grande diluição do sulfeto, o que corresponde, por exemplo, a 7,50 kg Mn⁺² para cada batelada de 150,0 m³. A partir disto e da concentração / pureza do sulfato de manganês a ser utilizado, determina-se a massa desta substância a se adicionar ao volume da batelada, necessária para gerar esta concentração de Mn⁺² (FERRARI, 2009).

d) Duração da oxidação

Segundo a bibliografia, a duração da oxidação de sulfetos deve ser de, no mínimo, 8,0 horas por batelada.

Adota-se o tempo mínimo de 8,0 h, contando com eficiência de oxigenação, relativa a dois fatores combinados:

- Boa transferência de oxigênio pelos aeradores; e

- Baixa concentração de sulfetos no banho, em razão da prática do reciclo de banhos residuais de caleiro (FERRARI, 2009).

e) Cálculo da quantidade de ar necessário

A quantidade de ar para a oxidação deve ser calculada a partir da seguinte relação estequiométrica:



Tem-se, então, necessidade de 96 g O₂ (massa molar do O = 16 g) para oxidar 128 g de S⁻² ou 0,75 kg de O₂ para oxidar 1,0 kg de S⁻². Porém, por segurança, arredonda-se esta proporção para 1:1.

Adota-se que 20% do sulfeto ofertado permaneçam nos banhos a serem oxidados, quando a empresa pratica o reciclo de caleiro com recuperação de pelos.

Adotando-se a relação de um quilograma de oxigênio para cada quilograma de sulfeto, serão necessários 4,10 kg de oxigênio para oxidar o sulfeto residual, relativo à oferta de 100 kg de sulfeto de sódio no caleiro.

Assumindo-se a fração mássica do oxigênio no ar igual a 0,232, tem-se que seriam necessários cerca de 17,7 kg de ar para promover a oxidação total do sulfeto residual (4,10 kg).

Assim, deve-se dimensionar o sistema de aeração de forma a fornecer e incorporar na solução, no mínimo, esta massa de ar, com eventual excesso, considerando-se eventuais particularidades do sistema e do tanque de aeração, bem como o tempo de oxidação (mínimo de 8,0 h) (FERRARI, 2009).

Há algum tempo, alguns processos alternativos para oxidação deste sulfeto tem sido desenvolvidos e aplicados, principalmente envolvendo o uso de peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

6 REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 11.174**: armazenamento de resíduos classes II – não inertes e III – inertes. Rio de Janeiro, 1990.

_____. **NBR 12.235**: armazenamento de resíduos sólidos perigosos. Rio de Janeiro, 1992.

_____. **NBR 10.004**: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ABQ TIC. **Guia brasileiro do couro 2003**. Estância Velha, 2003.

_____. **Guia brasileiro do couro**: dados estatísticos. Estância Velha, 2012. Disponível em: <<http://www.guiabrasileirodocouro.com.br/dados-estatisticos?ano=2012>>. Acesso em: 10 set. 2012.

BLC. Leather technology centre. **Leather research institute:** BLC research projects. [Northampton, 2010]. Disponível em: <<http://www.blcleathertech.com/leather-technology/research-projects.htm>>. Acesso em: 13 ago. 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Diário Oficial [da] União:** República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, n. 92, 16 maio 2011. Seção 1, p. 89. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 11 set. 2012.

_____. Ministério do Meio Ambiente. IBAMA. Instrução Normativa n. 13, de 18 de dezembro de 2012. Publica a Lista Brasileira de Resíduos Sólidos. **Diário Oficial [da] União:** República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, n. 245, 20 dezembro 2012. Seção 1, p. 200. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/controle-de-residuos>>. Acesso em: 26 jul. 2014.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto Federal n. 30.691, de 29 de março de 1952 (e suas atualizações). Aprova o novo Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal. **Sislegis:** Módulo da Legislação Agropecuária, DOU 07 de julho de 1952. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=consultarLegislacaoFederal>>. Acesso em: 11 ago. 2014.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. DIPOA. Resolução n. 5, de 23 de janeiro de 2003. Determina as Instruções Operacionais, constantes dos Anexos a serem utilizados pelos estabelecimentos industriais que transformem peles em couro (curtumes), das diversas espécies animais ou que tenham, entre outros objetivos, a obtenção de matéria prima destinada às indústrias produtoras de gelatina, na obtenção do relacionamento no DIPOA. **Sislegis:** Módulo da Legislação Agropecuária, DOU 24 de janeiro de 2003. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=consultarLegislacaoFederal>>. Acesso em: 11 ago. 2014.

BULJAN, J.; REICH, G.; LUDVIK, J. **Mass balance in leather processing.** [S.l.], UNIDO, 2000. Disponível em: <https://www.unido.org/fileadmin/user_media/Publications/Pub_free/Mass_balance_in_leather_processing.pdf>. Acesso em: 05 set. 2014.

BULJAN, J.; CLONFERO, G. **Pollution of tannery effluents.** Viena, UNIDO, 1984.

CETESB. **P4.233:** Lodo de curtumes – critérios para o uso em áreas agrícolas e procedimentos para apresentação de projetos. São Paulo, 1999. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/P4_233.pdf>. Acesso em: 02 set. 2012.

_____. Decisão de Diretoria Nº 145/2010/P, de 11 de maio de 2010. Dispõe sobre a aprovação do procedimento de gerenciamento de resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira oriundos do curtimento ao cromo. **Diário Oficial [do] Estado de São Paulo,** Poder Executivo, São Paulo, v. 89, n. 120, 13 maio 2010a. Seção 1, p. 50-51. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/proc_geren_res_aparas_couro.pdf>. Acesso em: 05 set. 2012.

_____. Decisão de Diretoria N° 388/2010/P, de 21 de dezembro de 2010. Dispõe sobre a aprovação de premissas e diretrizes para a aplicação de resíduos e efluentes em solo agrícola no Estado de São Paulo. **Diário Oficial [do] Estado de São Paulo**, Poder Executivo, São Paulo, v. 243, n. 120, 24 dezembro 2010b. Seção 1, p. 59-60. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/institucional/institucional/145-publicacoes-no-diario-oficial>>. Acesso em: 15 jul. 2014.

CICB. **Exportações brasileiras de couros e peles 2014**. [Brasília, 2015]. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/wp-content/uploads/2015/01/TOTAL-VR-DEZ14.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2015.

CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. **Manual básico de resíduos industriais de curtume**. Porto Alegre, SENAI, 1994.

CNTL. **Produção mais limpa no processamento de couro vacum**. Porto Alegre, 2003. Disponível em: <http://wwwapp.sistemafierns.org.br/portal/page/portal/sfierns_senai_uos/senairs_uo697/proximos_cursos/PmaisL%20no%20processamento%20de%20couro%20vacum.pdf>. Acesso em: 09 set. 2012.

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**. CTC – Centro Tecnológico do Couro, SENAI/RS. Material de curso realizado em Jales – SP, 2002.

COMISION NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE. Region Metropolitana. **Guia para el control y prevención de la contaminación industrial**: curtiembre. Santiago, 1999. Disponível em: <<http://www.sofofa.cl/ambiente/documentos/curtiembre.pdf>>. Acesso em: 04 set. 2012.

CONTENTO TRADE SRL. **Eureka EU1176 project**. Production of (ceramic) granulates through the use of mud and solid tanning residues as raw material. [Terenzano, 2011]. Disponível em: <<http://www.eng.contentotrade.net/Projects>> ou <<https://sites.google.com/a/contentotrade.net/contento-trade-eng/Projects/EUREKAEU1176ENG.pdf?attredirects=0&d=1>>. Acesso em: 13 set. 2012.

CUSTÓDIO NETO, S. **Inovação e dedicação ao couro**: aliando a química à prática de aplicação. São Paulo, All Print Editora, 2009.

FERRARI, W. A. **Reuso de efluentes líquidos industriais tratados em operações auxiliares do processo produtivo de curtumes**. 2004. 159 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciências, Universidade de Franca, Franca, 2004.

_____. **Arquivo P+L**. [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por josepw@cetesbnet.sp.gov.br em 24 dez. 2009. Arquivo, anexo à mensagem, da minuta de revisão do documento “Curtumes”, da Série P+L da CETESB.

HOINACKI, E.; KIEFER, C.; MOREIRA, M. **Manual básico de processamento do couro**. Porto Alegre, SENAI, 1994.

IEMI. **Estudo do setor de curtumes**. São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/wp-content/uploads/2014/11/estudo-IEMI.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2015.

ILSA Brasil – Indústria de fertilizantes. **Empresa. Tecnologia. Produto**. Apresenta breve descrição da empresa, da tecnologia utilizada e de seus produtos. [Portão, 2009]. Disponível em: <<http://www.ilsabrasil.com.br>>. Acesso em: 21 set. 2012.

INESCOP. **Curtición limpia com fosfonio (THPS)**. Alicante, [2008]. Disponível em: <http://www.inescop.es/0servidor0/inescop/media/FolletoFosfonio_rev4.pdf>. Acesso em: 16 set. 2012.

IPPC. Joint Research Centre. European Commission. **Reference document on best available techniques for the tanning of hides and skins**. Sevilha, 2003. Disponível em: <<http://www.prtr-es.es/data/images/BREF%20Curtidos-5DC2E4F38A317F08.pdf>>. Acesso em: 01 set. 2012.

_____. _____. _____. **Best available techniques (BAT) reference document for the tanning of hides and skins**. Sevilha, 2013. Disponível em: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/TAN_Published_def.pdf>. Acesso em: 09 jun. 2014.

IULTCS. **IUE 1: recommendations on cleaner technologies for leather production**. [S.l.], 2008a. Disponível em: <http://www.iultcs.org/pdf/IUE1_2008.pdf>. Acesso em: 05 set. 2012.

_____. **IUE 6: pollution values from tannery processes under conditions of good practice**. [S.l.], 2008b. Disponível em: <http://www.iultcs.org/pdf/IUE6_2008.pdf>. Acesso em: 05 set. 2012.

LWG. **LWG objectives**. Buckinghamshire (UK), 2010. Disponível em: <<http://www.leatherworkinggroup.com/index.htm>>. Acesso em: 12 mar. 2013.

MAIA, R. A. M. **RES: RES: Contribuições ao Guia Ambiental Curtumes - 2a. Edição - Câmara Ambiental CETESB**. [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por jwpacheco@sp.gov.br em 28 ago. 2014.

METZ, L. E. G. Valorização de resíduos sólidos da indústria coureira. **Revista do Couro**, [Estância Velha], ed. 234, p.20-26, mai./jun. 2014. ISSN 0103-5827.

MOREIRA, M. V.; TEIXEIRA, R. C. Estado da arte tecnológico em processamento do couro: revisão bibliográfica no âmbito internacional. Porto Alegre, Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 2003. 242 p. *apud* MOREIRA, M. V. **Dossiê técnico: premissas para a produção sustentável na indústria do couro**. [Estância Velha], Centro Tecnológico do Couro, SENAI-RS e Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, 2012. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br/dossie-tecnico/downloadsDT/NjEwNA==>>. Acesso em: 17 mai. 2013.

MÜLLER, J.; CORREA, C.H. **Noções básicas sobre prevenção de defeitos e conservação de peles**. [S.l.], CTCOURO/SENAI/RS, 1992. 41p.

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. [Belo Horizonte], 2001.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes**. São Paulo, CETESB, 2005. (Série P+L). Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/curtumes.pdf>. Acesso em: 12 set. 2012.

_____. **Gestão de água na indústria de curtumes do Estado de São Paulo: um diagnóstico sob os princípios da produção mais limpa**. 2010. 211f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia – Gestão e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais). Programa de Mestrado em Tecnologia: Gestão, Desenvolvimento e Formação, Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza – CEETEPS, São Paulo, 2010. Disponível em: <http://www.centropaulasouza.sp.gov.br/Posgraduacao/Trabalhos/Dissertacoes/tecnologias_ambientais/2010/jose-wagner-faria-pacheco.html>. Acesso em: 12 set. 2012.

SÃO PAULO (Estado). **Decreto n. 8.468, de 8 de setembro de 1976.** Aprova o regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Atualizado com redação dada pelo decreto 54.487, de 26/06/09, que passa a vigorar em 180 dias após sua publicação em 27/06/09. São Paulo, [2010]. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/institucional/legislacao/dec-8468.pdf>>. Acesso em: 11 set. 2012.

_____. **Lei n. 12.183, de 29 de dezembro de 2005.** Dispõe sobre a cobrança pela utilização dos recursos hídricos do domínio do Estado de São Paulo, os procedimentos para fixação dos seus limites, condicionantes e valores e dá outras providências. São Paulo, [2006]. Disponível em: <<http://www.daee.sp.gov.br/images/documentos/legislacaoefins/LE12183.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2012.

_____. **Decreto n. 50.667, de 30 de março de 2006.** Regulamenta dispositivos da lei n. 12.183 de 29 de dezembro de 2005, que trata da cobrança pela utilização dos recursos hídricos do domínio do Estado de São Paulo, e dá providências correlatas. São Paulo, [2006]. Disponível em: <http://www.daee.sp.gov.br/images/documentos/legislacaoefins/decreto%2050667_30_3_2006%20cobranca_transcrito.pdf>. Acesso em: 15 set. 2012.

SECRETARIAT OF THE STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS; UNEP. Textile and leather dyeing (with chloranil) and finishing (with alkaline extraction): summary. In: SECRETARIAT OF THE STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS; UNEP. **Guidelines on best available techniques and provisional guidance on best environmental practices relevant to article 5 and annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants:** introduction: sections I-IV. Geneva, 2008. Section IV. p. 98. Disponível em: <<http://chm.pops.int/Implementation/BATandBEP/BATBEPGuidelinesArticle5/tabid/187/Default.aspx>>. Acesso em: 31 jul. 2014.

UC. Department of Land, Air and Water Resources (LAWR). Course SSC 102 – Soil chemistry. Section 5. Chemistry of carbonate systems. **Carbonate equilibria.** [Davis, 2002]. Disponível em: <<http://lawr.ucdavis.edu/classes/ssc102/Section5.pdf>>. Acesso em: 11 set. 2012.

UNEP/IE/PAC. **Tanneries and the environment:** a technical guide to reducing the environmental impact of tannery operations. (Technical report series, n. 4). Paris, 1991.

USEPA. Technology Transfer Network. Clearinghouse for Inventories & Emissions Factors. AP 42, Fifth Edition, Volume I, Chapter 9: Food and Agricultural Industries. 9.15: **Leather tanning.** [S.l.], USEPA, 1997. Disponível em: < <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch09/final/c9s15.pdf>>. Acesso em: 17 jul. 2014.

WINTERS, D. **Estudio técnico-económico sobre medidas para mitigar el efecto de la industria del cuero para el medio ambiente, particularmente en los países en desarrollo.** [S.l.], ONUDI, 1984.