

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Gestão em Curtumes: Uso Integrado e
Eficiente da Água**

TESE DE DOUTORADO

Patrice Monteiro de Aquim

Porto Alegre

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da Água

Patrice Monteiro de Aquim

Tese de Doutorado apresentada como requisito
parcial para obtenção do título de Doutora em
Engenharia

Área de concentração: Materiais da Indústria
Química- Couros

Orientadores:

Profa. Dra. Mariliz Gutterres Soares

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Porto Alegre

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da Água*, elaborada por Patrice Monteiro de Aquim, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dra. Andréa Moura Bernardes

Dr. Manuel Antonio Chagas Jacinto

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

AGRADECIMENTOS

- À minha família que sempre torceu pelo meu sucesso e nunca deixou faltar amor, carinho e compreensão.
- À minha orientadora, Profa. Mariliz Gutterres, só quem trabalha com ela sabe do seu entusiasmo pelo trabalho. É uma orientadora exemplar, fico muito feliz de ter realizado esta tese sob sua orientação.
- Ao meu orientador, Prof. Jorge Trierweiler pela oportunidade de trabalhar no GIMSCOP.
- Aos meus grandes amigos do DEQUI, tanto a turma do LACOURO como do GIMSCOP. Vocês são todos muito especiais para mim, verdadeiros amigos.
- Ao departamento de Engenharia Química da UFRGS. Em especial aos professores e funcionários que sempre me trataram com muito carinho.
- Ao Grupo Bom Retiro por abrir as portas do curtume para executarmos os trabalhos desenvolvidos nessa tese, principalmente a confiança do Nilton Rodrigues da Rosa e do Aurélio Jaeger, além da dedicação dos técnicos.
- À Basf e à Buckman que permitiram o estudo de comparação de processos, e principalmente as pessoas que influenciaram para o sucesso do mesmo.
- À AICSul que enviou a pesquisa aos curtumes do Estado.
- Aos curtumes que disponibilizaram seus dados para o trabalho.
- À NW Gerenciamento Ambiental em especial ao Eng. Alexandre Wasem pelas informações referentes a Estações de Tratamento de Efluentes para Curtumes.
- Ao CNPq que me concedeu a bolsa através do projeto CTHidro.

Resumo

Os curtumes são indústrias que causam elevado impacto ambiental, pois empregam grandes quantidades de água, uma vez que a maioria dos seus processos ocorre em meio aquoso. Consequentemente, são responsáveis por gerar uma grande quantidade de efluentes com altas concentrações de contaminantes que exigem investimentos e custos operacionais significativos em seu tratamento visando enquadrá-los nos padrões de emissão exigidos pela legislação ambiental. O trabalho tem como principal objetivo minimizar o impacto ambiental causado nas águas usadas por curtumes. Como ponto de partida, realizou-se uma comparação de diferentes tecnologias de processos para verificar a viabilidade da implantação de técnicas ambientalmente corretas. Essa foi efetuada através da aferição do consumo de água, do seu custo de captação e dos custos com produtos químicos utilizados. Os processos comparados foram: (A) convencional, (B) com algumas alternativas que minimizem o impacto ambiental, (C) buscando o menor impacto ambiental e (D) alternativo, com uso de biotecnologia (enzimas). O processo (C) foi testado em escala piloto para validar sua possibilidade, caracterizar seus banhos residuais e compará-los com os demais. Depois, partiu-se para o conhecimento mais detalhado do setor industrial de couro, para tanto foi necessário desenvolver pesquisas que relatem a atual realidade dos curtumes. Foram realizadas três pesquisas direcionadas a curtumes: (1) específica sobre demandas de água; (2) a avaliação por classificação do curtume como insuficiente, regular, bom ou ótimo (IRGO), que dentre as avaliações realizadas, foi a que se mostrou mais eficiente e, por fim, (3) baseada no Manual de Produções Mais Limpas que se mostrou de difícil acesso para o setor. Posteriormente, com o conhecimento da atual situação da indústria curtidora e com intuito de minimizar o seu impacto ambiental nas águas foram feitos dois estudos de caso em diferentes curtumes: o reúso direto de banhos residuais de curtimento e a minimização de produtos químicos e água no acabamento molhado. Os resultados dos estudos de casos realizados foram promissores, mostraram a viabilidade da sua aplicação, bem como redução de custos e minimização do impacto ambiental.

Abstract

The tanneries are industries that cause high environmental impact, since they involve a huge quantity of water, the majority of its processes use water. Therefore it generates a considerable amount of the wastewater, which demand high investments and operational costs in its effluent treatment to adequate them in the standards of emission required by the environmental. The main objective of this work is to minimize the environmental impact caused in waters by tanneries. To start the study, different processes were compared, it is important to verify the viability of more eco-friendly techniques; it was effected through the measurement of the water consumption, its cost of captation and the costs invested in chemical products. The comparative processes had been: (A) conventional, (B) with some alternatives that minimize the environmental impact, (C) searching the lesser environmental impact and (D) biotechnology use. The (C) process was tested for validate its possibility and to characterize its residual floats to be compared with the others. Later, to be possible a deeper knowledge of the industrial leather sector, it was necessary to invest in researches that show the tanneries reality. Three researches had been elaborated for the tanneries: (1) water demand in steps from tanning, (2) evaluation to classify the tanneries as insufficient, regular, good or optimum (IRGO), was the one that got a higher success, and, finally, (3) one based in the Cleaner Productions Guideline, which showed being of difficult access for the sector. After, with the knowledge of the tanneries and with intention to minimize its environmental impact in waters two cases were studied: the direct reuse of tanning residual floats, which was tested in pilot and industrial scales and the minimization of chemical products and water in the wet finish. The results of the cases had been promising, showing its feasibility, as well as its costs reduction and environmental impact reductions.

Sumário

Capítulo 1

Introdução	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Contribuições do trabalho	2
1.3 Objetivo.....	3

Capítulo 2

Revisão bibliográfica.....	5
2.1 Descrição do processamento de peles em couro	5
2.2 Estação de tratamento para efluentes de curtumes.....	10
2.3 Demanda de água em curtumes	12
2.4 Descarte dos efluentes de curtumes e caracterização dos banhos residuais.....	13
2.5 Propostas de novas técnicas nos processos de transformação de peles em couro considerando a importância do meio ambiente.....	14
2.6 Legislação: cobrança pelo uso da água e limites para geração de efluentes.....	20
2.7 Reúso de água na indústria.....	22

Capítulo 3

Metodologia.....	26
3.1 Estudo de diferentes processos de transformação de peles em couro	26
3.2 Pesquisas para mapear a situação dos curtumes do Estado.....	35
3.2.1 Demanda de água em curtumes	35
3.2.2 Avaliação denominada - IRGO.....	36
3.2.3 Avaliação seguindo a série Manuais de Produção Mais Limpa e Sistema de Gestão Ambiental	37
3.3 Estudos de Caso	37
3.3.1 Estudo de caso 1: gestão e reúso de águas em um curtume completo com ênfase no reúso da operação de curtimento.....	37
3.3.2 Estudo de caso 2: minimização de insumos químicos e água em processo de acabamento molhado.....	45

Capítulo 4

Resultados e discussões	47
4.1 Estudo de diferentes processos de transformação de peles em couro.....	47
4.1.1 Diferenças entre os Processos	47
4.1.2 Consumo de água	51
4.1.3 Custos dos processos com base no emprego de produtos químicos e da água	51
4.1.4 Vantagens do processo (C) e caracterização dos seus banhos residuais.....	54
4.2 Pesquisas para mapear a situação dos curtumes do Estado.....	56
4.2.1 Demanda de água em curtumes	58
4.2.2 Avaliação IRGO.....	62

4.3 <i>Estudos de Caso</i>	69
4.3.1 Estudo de Caso 1: gestão e reúso de águas em um curtume completo com ênfase no reúso da operação de curtimento.....	69
4.3.2 Estudo de Caso 2: melhoria do processo de acabamento molhado de um curtume.....	81
Capítulo 5	
Conclusões.....	93
Referências Bibliográficas.....	97
Anexo 1: Resolução CONSEMA N ° 128/2006.....	104
Anexo 2: Publicações.....	114
Apêndice A: Questionário aplicado aos curtumes em relação à demanda de água.....	117
Apêndice B: Questionário IRGO.....	121
Apêndice C: Proposta de avaliação do processo de curtumes.....	128
Apêndice D: Programação matemática para integração mássica.....	141
Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	x
Lista de equações.....	xii
Estrutura da tese.....	xiii

Lista de figuras

Figura 2.1: Ilustração do processo de bater sal	6
Figura 2.2: Fulão de remolho, depilação e caleiro com vista externa (a) e vista interna (b)	7
Figura 2.3: Fixação do complexo de cromo com a proteína	9
Figura 3.1: Operação de remolho da pele verde	30
Figura 3.2: Depilação e caleiro em fulão	31
Figura 3.3: Banho residual de remolho da pele verde.....	32
Figura 3.4: Banho residual de depilação e caleiro	33
Figura 3.5: Processo de desencalagem e purga.....	34
Figura 3.6: Banho residual de desencalagem.....	34
Figura 3.7: Banho residual de purga	35
Figura 3.8: Ilustração do fulão de testes.....	39
Figura 3.9: Processo de curtimento industrial.....	39
Figura 3.10: Banho residual de curtimento integral para ser reusado.....	40
Figura 3.11: Tanque de armazenamento dos banhos de réuso e a peneira	40
Figura 4.1: Amostras de pele durante o processo de depilação enzimático.....	49
Figura 4.2: Amostras de pele após o caleiro convencional e enzimático.....	50
Figura 4.3: Informações da pesquisa pelos curtumes do Estado.....	69
Figura 4.4: Resultados da 1º e 2º integração mássica considerando o contaminante cálcio	71
Figura 4.5: Teste de retração do couro realizado com a formulação com redução do experimento II	73
Figura 4.6: Banho residual de curtimento do experimento II.....	74
Figura 4.7: Comparação do banho de réuso antes e depois de ser reusado.	76
Figura 4.8: Banhos residuais de 1 a 12 do acabamento molhado convencional	82
Figura 4.9: Banhos residuais do acabamento molhado com redução	84
Figura 4.10: Comparação do consumo de água e produtos químicos dos experimentos (a) e (b)	85
Figura 4.11: Resultado de DQO dos experimentos (a) e (b).....	86
Figura 4.12: Resultado de NTK dos experimentos (a) e (b)	87
Figura 4.13: Resultado de Cr ₂ O ₃ dos experimentos (a) e (b).....	89
Figura 4.14: Substâncias extraíveis em hexano nos banhos residuais dos experimentos (a) e (b)	90
Figura 4.15: Teores de sólidos nos banhos residuais dos experimentos (a) e (b).....	91

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Custo em função do efluente tratado.....	16
Tabela 3.1: Formulações de remolho e caleiro dos processos (A), (B), (C) e (D).....	28
Tabela 3.2: Formulações de desencalagem, purga, píquel e curtimento dos processos (A), (B), (C) e (D).....	29
Tabela 3.3: Avaliação IRGO.....	36
Tabela 3.4: Formulação de curtimento para pele dividida e integral.....	42
Tabela 3.5: Experimentos de curtimento pilotos em peles dividida.....	43
Tabela 3.6: Experimentos de curtimento Industrial em peles divididas.....	44
Tabela 3.7: Alguns requisitos para couros wet-blue.....	44
Tabela 3.8: Requisitos para descarte do efluente.....	45
Tabela 4.1: Ensaio de tração da amostra de pele caleirada do processo convencional e do processo enzimático.....	51
Tabela 4.2: Os consumos de água limpa e de reúso de água tratada ou de reciclo.....	51
Tabela 4.3: Cobrança pelo uso da água em reais.....	53
Tabela 4.4: Custos Totais.....	54
Tabela 4.5: Análises físicas dos banhos residuais do processo (C).....	55
Tabela 4.6: Análises de nitrogênio e DQO dos banhos residuais do processo (C).....	55
Tabela 4.7: Análises de cálcio dos banhos residuais do processo (C).....	56
Tabela 4.8: Comparação das análises de sólidos dos banhos residuais do processo (C) e do convencional.....	56
Tabela 4.9: Características e porte dos curtumes pesquisados.....	57
Tabela 4.10: Demanda de água nas etapas de Ribeira.....	58
Tabela 4.11: Demanda de água nas etapas de pré-curtimento e curtimento.....	60
Tabela 4.12: Demanda de Água no Acabamento Molhado.....	60
Tabela 4.13: Volume total de água empregado para as etapas de Ribeira, Curtimento e Acabamento molhado.....	61
Tabela 4.14: Informações referentes ao estado que os curtumes recebem as peles.....	62
Tabela 4.15: Informações da pesquisa para os processos de remolho e suas lavagens....	63
Tabela 4.16: Informações da pesquisa para os processos de depilação e caleiro.....	64
Tabela 4.17: Informações da pesquisa para o processo de Desencalagem.....	64
Tabela 4.18: Informações da pesquisa para os processos de píquel e curtimento.....	65
Tabela 4.19: Informações da pesquisa para os processos de acabamento molhado.....	67
Tabela 4.20: Informações da pesquisa para estação de tratamento de efluentes.....	68
Tabela 4.21: Análises dos banhos residuais com e sem reúso de Passos (2007).....	70
Tabela 4.22: Informações do componente cálcio no processo utilizadas para resolver a integração mássica.....	70
Tabela 4.23: Economia de água após a integração avaliando o cálcio e os sólidos voláteis.....	71
Tabela 4.24: Concentrações de cromo nos banhos residuais e no couro para processos industriais.....	72
Tabela 4.25: Concentrações de cromo nos banhos residuais de processos industriais da pele integral.....	72
Tabela 4.26: Características dos couros wet-blue nos experimentos pilotos.....	75

Tabela 4.27: Características dos banhos residuais de curtimento nos experimentos pilotos e dos banhos de reúso oriundo do curtimento industrial da pele integral.....	77
Tabela 4.28: Correntes dos compostos com cromo no curtimento com reúso para uma pele de 15kg	78
Tabela 4.29: Características dos couros wet- blue nos experimentos industriais	79
Tabela 4.30: Características dos banhos residuais de curtimento nos experimentos industriais e dos banhos de reúso oriundos do tanque de armazenamento	80
Tabela 4.31: Correntes de cromo no couro do curtimento industrial para 4200 kg de pele	80
Tabela 4.32: Vantagens do reúso na ribeira e no curtimento	81
Tabela 4.33: Resultados analíticos do experimento convencional (Experimento (a)).....	82
Tabela 4.34: % de Insumos adicionados as formulações	83
Tabela 4.35: Resultados analíticos do experimento com redução (Experimento (b))	84
Tabela 4.36: Análises de pH, turbidez e condutividade do Experimento (a) e (b)	85
Tabela 4.37: Análises de Concentração de NTK(g/L) dos Experimentos (a) e (b)	88
Tabela 4.38: Análises realizadas do couro do Experimento (a) e (b)	91
Tabela 4.39: Análises de NTK do efluente após o tratamento final	92

Lista de equações

Equação 3.1: Conversão de °Bé para g.cm ⁻³	41
Equação 4.1: Balanço de massa para o óxido de cromo no curtimento.....	78
Equação 4.2: Balanço de massa para o óxido de cromo no curtimento do experimento I..	78
Equação 4.3: Balanço de massa para o óxido de cromo no curtimento do experimento VII.....	78
Equação 4.4: Balanço de massa para o óxido de cromo no curtimento do experimento IX.....	78

Estrutura da tese

O presente trabalho apresenta-se dividido em cinco capítulos, conforme descritos a seguir.

Capítulo	Tema abordado
1	Introdução: apresenta a motivação, a contribuição do trabalho, os objetivos e a estrutura da tese
2	Revisão bibliográfica
3	Metodologia do trabalho: apresenta como foram desenvolvidos os trabalhos no decorrer da tese
4	Resultados e discussões: aborda os resultados dos trabalhos desenvolvidos na metodologia
5	Conclusões: apresenta as conclusões dos trabalhos realizados

Também estão presentes nesta tese os Apêndices A, B e C, que correspondem aos questionários de avaliação de curtumes. O Apêndice D apresenta a programação matemática utilizada na integração mássica. E por fim em anexo a Resolução CONSEMA N ° 128/2006 (Anexo 1), que indica as restrições de descarte do efluente da indústria para o Estado e as publicações realizadas durante o doutorado (Anexo 2).

Capítulo 1

Introdução

A presente tese faz parte do projeto Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da Água, aprovado pelo Fundo Setorial de Recursos Hídricos do CNPq. O escopo do projeto é a gestão de águas em curtumes através de técnicas que minimizem o impacto causado no processamento de peles em couros. As informações e pesquisas realizadas neste projeto estão disponibilizadas no site: <http://www.enq.ufrgs.br/dequi/pos/projetos/curtumes/>.

O projeto gerou também duas dissertações de mestrado: Reúso de água- uma proposta de redução do consumo de água em curtumes e Aplicação de modelo de programação da produção da indústria de couros.

1.1 Motivação

Os curtumes são conhecidos como vilões para o meio ambiente, devido ao fato de utilizarem grandes quantidades de água nos processos produtivos, por empregarem produtos tóxicos como cromo e sulfeto e por gerarem altas cargas de contaminantes em seus efluentes. O alto consumo de água é devido a muitos tratamentos da pele serem em meio aquoso e em regime de bateladas, tornando esta uma atividade industrial geradora de uma grande quantidade de efluentes líquidos, os quais, por sua vez, exigem investimentos e custos operacionais significativos em seu tratamento, visando enquadrá-los nos padrões de emissão exigidos pela legislação ambiental.

O Brasil é considerado um País rico em termos hidrológicos, pois detém cerca de 13,7% da água doce que esorre superficialmente no mundo (Ipea e IBGE, 2004). O problema é que esse volume é desigualmente distribuído: 68% estão na região Norte, região com menos de 7% da população, 16% no Centro-Oeste, 13% no Sul e no Sudeste e apenas 3% no Nordeste. A percepção dos recursos hídricos como um problema digno de atenção apenas surgiu no momento em que houve redução na disponibilidade de água em locais onde, tradicionalmente, se verificava sua abundância. A Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação - FAO informa que no ano de 2025, 1,8 bilhão de pessoas viverá

em países ou regiões com falta de água, e 2/3 da população poderão enfrentar a escassez total, caso não sejam tomadas medidas para conter o uso dos recursos hídricos.

O setor coureiro tanto para o Brasil como para o Estado do Rio Grande do Sul tem grande valor econômico. Em 2007, foram produzidos 45 milhões de couro no Brasil sendo produzidos 330 milhões em todo o mundo, ou seja, o Brasil é responsável por 13,6% da produção mundial e detém o segundo lugar no ranking de produtores de couro e o maior rebanho comercializável do mundo. O Rio Grande do Sul é o estado com mais estabelecimentos de curtimento (217 em 2006) gerando 15.821 empregos nesse Estado (Guia Brasileiro do Couro 2008). O mesmo Guia, em 2005, informa que o Estado é composto por aproximadamente 91 curtumes. São em média 34 curtumes que realizam todas as operações representando 37% dos curtumes do Estado. Ainda existem 10% que efetuam apenas o curtimento. Em torno de 45% desses, já recebem o couro na forma de *wet-blue*. E, apenas, 8% não fazem as operações em meio aquoso, que são os curtumes de acabamento.

Apesar de muitos curtumes serem conservadores em termos tecnológicos, as exigências do mercado internacional instigam que a linha de preocupação ambiental seja aplicada. Outro fator relevante para aplicação de novas técnicas são as exigências feitas pelos órgãos ambientais. As legislações ambientais estão cada vez mais restritivas, desde a outorga para o uso da água, que atualmente exige uma série de critérios antigamente não considerados, bem como à cobrança pelo seu uso em determinados locais com tendência a expansão. Existem, também, padrões e limites para que os efluentes possam ser lançados nos corpos d'água.

1.2 Contribuições do trabalho

Segundo a Fundação de Economia Estatística (FEE, 2009) o PIB do Rio Grande do Sul (RS) é o quarto no ranking do País, em 2008, atingindo o valor de R\$ 193,5 bilhões e o PIB no RS gerado pelo setor coureiro estimado pela Associação das Indústrias de Curtume do Rio Grande do Sul (AICSul) no ano de 2009 é de R\$ 2 bilhões. Visto a grande importância econômica do setor coureiro e o seu alto impacto nas águas em um cenário de escassez deste recurso fundamental para a sobrevivência, o trabalho transcende os aspectos científicos do estudo de couros buscando apresentar a verdadeira problemática dos curtumes locais e apresentar ferramentas para a minimização do seu impacto ambiental.

Em busca de inquirir o impacto nas águas originado pela indústria curtidora, foi feito o estudo dos processos de produção de couros de forma detalhada e apresentado os pontos em que a problemática da água no processamento é evidenciada. O contorno do problema começa com a proposta de processos menos impactantes, comparados com convencionais. A tese mostra que novas formas de processo podem ser aplicadas e evidencia aos curtumes e aos estudiosos desta área as vantagens e desvantagens entre eles, de forma concreta através de análises químicas e avaliação de custos, no intuito de apresentar alternativas à tecnologia convencional, tornando os processos menos agressivos ao meio ambiente e sustentáveis.

Para mapear a realidade do estado mediante o impacto causado nas águas surgiram avaliações que possam apresentar esta situação. Estas avaliações, diferentes de muitas já

existentes, são específicas para curtumes, com o foco nas águas, além de avaliarem a situação desses, uma das avaliações propõe, através das alternativas de resposta, o *benchmarking*, que indica melhores práticas na indústria que conduzem ao desempenho superior, que o curtume deve atingir. O intento de mapear a situação de curtumes foi fazer com que estes também visualizem problemas ainda não percebidos, resultando em um benefício maior para a sociedade, que quer consumir um produto de qualidade produzido por um processo socialmente justo e ecologicamente correto.

O tratamento fim de tubo é o responsável por deixar a maioria dos banhos residuais de curtumes em condições de descarte. O trabalho apresenta alternativas para mudar essa realidade através de redução na fonte e de técnicas de reúso de água. Os testes preliminares para o emprego destas técnicas são mostrados através de estudos de caso.

O reúso de água no curtimento para situação atual dos curtumes, além de economizar a água limpa empregada propõe o reaproveitamento de um banho que deveria ser tratado e descartado no meio ambiente e maximiza o aproveitamento do produto ao retornar o processo sem nenhum tratamento distribuído. A proposta de reúso direto de banhos com cromo denota, ainda mais, a sua importância devido ao cromo ser um produto químico de grande impacto ambiental.

1.3 Objetivo

O presente trabalho tem o propósito de diminuir o impacto ambiental causado nas águas pelos curtumes por meio de estudos que possibilitem propor mudanças neste setor industrial. A pesquisa tem a preocupação de transcender a escala piloto para efetivamente trabalhar em dimensões industriais para, de fato, contribuir com os curtumes.

Para atingir o objetivo foram estipulados como pilares:

- Avaliar diferentes tecnologias de processamento de peles em couro para poder compará-los e verificar a viabilidade de processos menos impactantes;
- Rastrear os curtumes do Estado do Rio Grande do Sul através de três pesquisas:
 - Avaliação da demanda de água, que possibilita aferir as quantidades empregadas nas etapas de ribeira, curtimento e acabamento molhado do processamento de couros;
 - Avaliação IRGO, que apresenta perguntas com alternativas que mapeiam as operações até o acabamento molhado, assim como o tratamento de efluentes, essa conduz a um questionamento de fácil preenchimento para os técnicos de curtumes;
 - Questionário baseado no Manual de Produção Mais Limpa, bastante minucioso e rico, contudo de difícil resposta.

- Aplicar estudos de casos reais de aplicação de tecnologia mais limpa no curtimento e no acabamento molhado.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

A seguir será explanada a descrição do processamento de peles em couros para um melhor entendimento do processo no decorrer do trabalho. No seguimento, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre demanda de água em processos efetuados em curtumes, um panorama da quantidade e qualidade do efluente gerado por essa indústria e estudos de técnicas empregadas nos processos que visem minimizar o impacto ambiental. A revisão também engloba informações sobre legislação, bem como técnicas de integração mássica e reúso.

2.1 Descrição do processamento de peles em couro

A descrição das etapas pelas quais as peles são submetidas para transformarem-se em couro acabado está caracterizada neste item. Os conceitos foram baseados em literaturas clássicas do couro como: Heidemann (1993), Adzet *et al.* (1985), Gratacos *et al.* (1962), Hoinacki *et al.* (1994), Hoinacki (1985) e vade-mécuns de curtidor da BASF (2004) e da BAYER (1987); além de trabalhos publicados por Gutterres (2008).

O processo do couro consiste em transformar a pele verde ou salgada em couro. Sua tecnologia de fabricação requer diversas etapas de processamento, com adições sequenciais de produtos químicos, intercaladas por lavagens e processos mecânicos. As etapas de processamento da transformação da pele em couro podem ser agrupadas em: ribeira, curtimento, acabamento molhado e acabamento (AQUIM *et al.*, 2006).

A ribeira é composta por operações em meio aquoso nas quais há um grande consumo de água, pois nessa fase devem ser removidos todos os materiais não formadores do couro. Para realizar esta limpeza são efetuados procedimentos com água e com auxiliares químicos e operações mecânicas. As etapas que compreendem a ribeira, além de lavagens intermediárias entre os processos para melhor eliminação de impurezas e produtos químicos da pele, são todas que precedem o curtimento conforme listadas a seguir:

- Bater sal: é uma operação facultativa, que surgiu para diminuir a concentração de cloreto de sódio nos efluentes dos processos posteriores em curtumes, que recebem a pele conservada com sal. O equipamento empregado nesta etapa pode ser conferido na Figura 2.1, na qual a letra (a) corresponde à vista frontal com as peles salgadas e a (b) a vista lateral do equipamento.

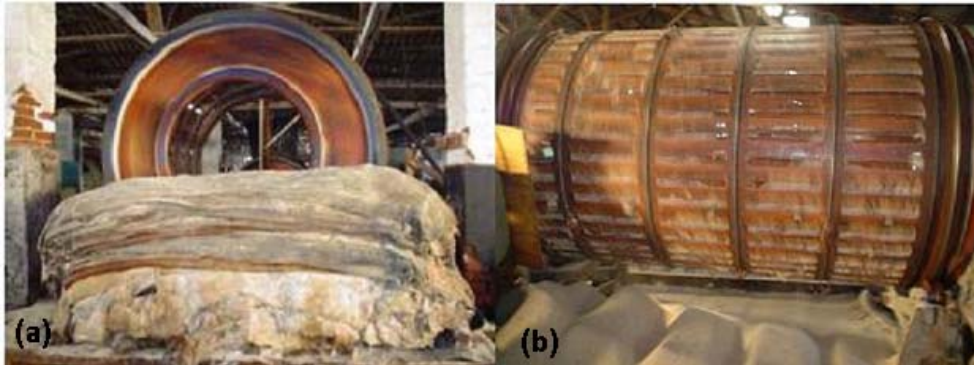


Figura 2.1: Ilustração do Processo de bater sal (AQUIM, 2004)

- Pré-remolho: a pele é colocada em um fulão com água para retirar uma pequena parte das sujidades e do sal e sofrer uma leve hidratação. O pré-remolho é importante para a pele sofrer o pré-descarne que exige que a pele esteja úmida para não sofrer danos.
- Pré-descarne: é realizado em uma máquina de descarnar que tem por objetivo uma prévia eliminação dos materiais aderidos ao carnal como a gordura.
- Remolho: é um processo de limpeza e reidratação das peles que foram desidratadas para sua conservação. Os principais objetivos do remolho são: interromper a conservação da pele e retorná-la o máximo possível ao estado de pele fresca, reidratar a pele uniformemente em toda a sua superfície e espessura, extrair as proteínas globulares, retirar os produtos químicos eventualmente adicionados durante a conservação, extrair materiais (como sangue, sujeiras e esterco) e preparar as peles adequadamente para as operações e processos seguintes.

O processo de remolho, depilação e caleiro são executados em um equipamento denominado fulão, ilustrado na Figura 2.2. Este faz movimento rotatório de aproximadamente 4 RPM, ou seja tem baixa ação mecânica para não danificar a pele.

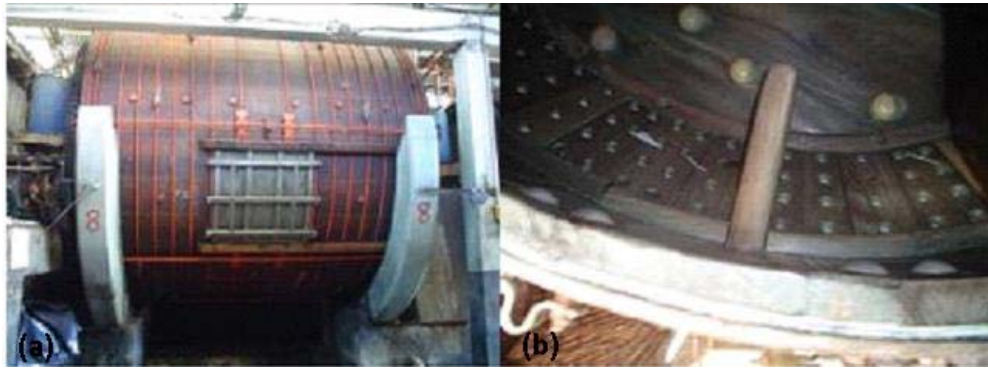


Figura 2.2: Fulão de remolho, depilação e caleiro com vista externa (a) e vista interna (b)

Fonte: Curtume Bom Retiro

- Depilação /caleiro: esta etapa tem a finalidade de retirar o pelo da pele, remover a epiderme, intumescer a pele, continuar o desengraxe que tem início no remolho e facilitar o descarne através do inchamento da pele. O sistema mais usado e conhecido utiliza a combinação óxido de cálcio e sulfeto de sódio. O sulfeto de sódio é empregado para destruir os pelos e a epiderme e para que haja um intumescimento da pele e desdobramento das fibras é empregado o óxido de cálcio (Ca) que em água é convertido a hidróxido como fonte de álcali, elevando o pH do meio. A indicação deste agente de caleiro baseia-se na baixa solubilidade do mesmo.
- Descarne: esta etapa tem por objetivo eliminar os materiais aderidos ao carnal (tecido subcutâneo e adiposo). Sua finalidade é facilitar a penetração dos produtos químicos aplicados em etapas posteriores. O processo consiste em passar a pele por meio de um cilindro de borracha e outro de lâminas helicoidais. A pele circula em sentido contrário a este último cilindro, que está ajustado para pressionar a pele, de forma a assegurar o corte (ou eliminar definitivamente) do tecido subcutâneo (gordura e/ou carne) aderido a ela.
- Divisão: a pele é submetida à divisão em duas camadas. A camada superficial é denominada de flor que junto com a parte da camada reticular formam o couro, esta é considerada a parte mais nobre. A camada inferior, denominada de crosta ou raspa forma a camurça. O funcionamento da máquina de dividir baseia-se na ação de rolos de transporte em conjunto com o movimento da navalha. Os rolos de transporte conduzem a pele de tal forma que a mesma seja obrigada a entrar em contato, de frente, com a navalha, que se movimentava transversalmente na horizontal, sendo então a pele dividida em duas partes.

Após a divisão as peles são colocadas no fulão de curtimento e antes do curtimento essas passam pelas operações de desencalagem, purga e píquel. Estas etapas, descritas a seguir, podem ser chamadas de pré-curtimento. O fulão de curtimento tem uma maior ação mecânica, em torno de 8 a 10 RPM, além disso possui aquecimento, normalmente a vapor.

- Desencalagem: remove as substâncias alcalinas depositadas ou quimicamente combinadas, são utilizados produtos que reagem com a cal dando origem a produtos de grande solubilidade facilmente removíveis por lavagem. Consegue-se assim a

eliminação do inchamento da pele já desprovida de pelo. As operações de desencalagem até o curtimento ocorrem também em fulão, contudo estes possuem uma rotação maior para aumentar a ação mecânica.

- Purga: age sobre as peles retirando materiais queratinosos degradados, desdobrando gorduras em ácidos graxos e glicerol e decompondo fibroblastos. Na purga, enzimas proteolíticas limpam a pele dos restos de epiderme, pelo e gordura, originando uma flor fina e sedosa. Peles não submetidas a tratamento de purga apresentam tato áspero, com acentuação de certos defeitos nas operações complementares.
- Píquel: tem por objetivo preparar as fibras colágenas para uma fácil penetração dos agentes curtentes. Nesta etapa ocorre a complementação da desencalagem, a desidratação das peles e a interrupção da atividade enzimática. A operação de píquel é muito importante para a etapa seguinte que é a do curtimento, pois sua finalidade é acidificar a pele para quando entrar em contato com o curtente este penetre e não haja, apenas, um curtimento superficial.

Após as operações de ribeira, a pele apresenta-se preparada para receber o agente curtente, o qual proporciona a estabilização química e biológica da estrutura. O processo de curtimento é realizado em duas etapas: a difusão e a fixação do curtente. Ambas as etapas estão intimamente ligadas à basicidade do sal de cromo utilizado.

A basicidade indica o número de valências do cromo coordenadas com grupos hidroxila (OH)⁻. Portanto, a não ocorrência de combinação com grupos hidroxila resulta num composto com basicidade zero ou nula. A ocorrência de uma valência ligada ao grupo hidroxila resulta num sal de cromo com 33% de basicidade, duas valências em um sal de cromo com 66% de basicidade e, finalmente, se todas as valências de cromo estiverem ligadas a grupos hidroxila teremos um sal de cromo 100% básico, ou com 100% de basicidade. De maneira geral, pode-se dizer que o aumento da basicidade do sal diminui a difusão do mesmo, porém, aumenta a fixação à proteína. Este efeito é produzido em função da alta reatividade do agente curtente frente às fibras. A utilização de sais de alta basicidade incorre na fixação do mesmo nas fibras de camadas externas da pele, formando uma espécie de barreira que dificulta a difusão para as camadas mais internas. Quimicamente, o curtimento ocorre no interior das fibras promovendo o *crosslink* entre as moléculas de colagênio. A Figura 2.3 representa a interação entre o agente curtente com as fibras de colagênio, na qual a ligação é efetuada em valências secundárias por pontes de hidrogênio com os grupos carboxílicos da molécula do agente curtente (AQUIM, 2004).

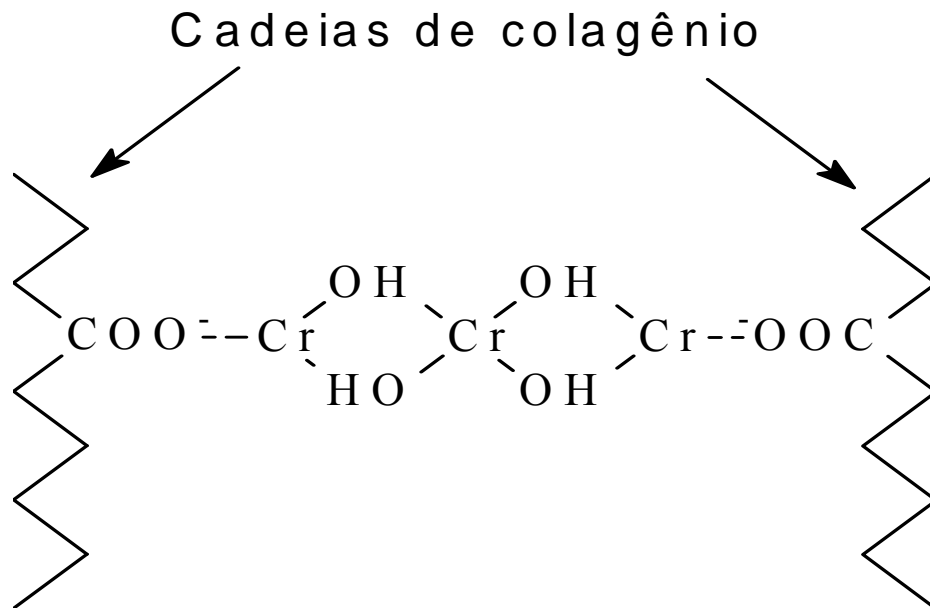


Figura 2.3: Fixação do complexo de cromo com a proteína (AQUIM, 2004)

Posterior à etapa de curtimento, a pele passa a ser denominada de couro; e quando o curtimento é feito com cromo, o couro é chamado de couro "*wet-blue*" devido à sua umidade e coloração.

Concluído o curtimento, o couro é enxugado (etapa mecânica que elimina o excesso de água) e rebaixado (no rebaixamento, o couro passa por uma máquina que uniformiza a espessura do couro, esta etapa é conhecida por gerar uma elevada quantidade de resíduo sólido - farelo de couro *wet-blue*).

Para finalizar o processo, o couro entra para a fase de acabamento. O acabamento pode ser subdividido nas seguintes etapas: acabamento molhado, secagem e pré-acabamento, e acabamento propriamente dito. Das etapas realizadas depois do curtimento, apenas o acabamento molhado, também chamado de recurtimento, é feito em meio aquoso, devido a isso, o presente trabalho não faz referência a secagem, pré-acabamento e acabamento.

O acabamento molhado compreende uma série de etapas realizadas em fulões e seu objetivo é de conferir algumas das qualidades finais de um artigo, como enchimento, firmeza de flor, tamanho de poro e lixabilidade. O fulão de acabamento é o que possui maior ação mecânica de 12 a 16 RPM. As etapas que, normalmente, compreendem o acabamento molhado são:

- Lavagem ácida e a neutralização: permite uma penetração regular dos recurtentes e corantes, evita uma sobrecarga na flor, compensa as diferenças de pH entre peles diferentes; elimina o excesso de H_2SO_4 do píquiel ou produzido na fixação do sal de cromo sobre o colagênio.
- Recurtimento: nesta etapa produz-se o couro como desejado no artigo no final, e se a pele apresenta defeitos é um bom momento para procurar corrigi-los (flor solta, couros

armados, desparelhos, etc.). O recurtimento influi diretamente no engraxe, tingimento e acabamento e define as características físicas finais do couro (mais ou menos macio, resistente, elástico, etc.).

- Tingimento: compreende o conjunto de operações cujo objetivo é conferir uma determinada coloração ao couro.
- Engraxe: a sua principal finalidade é dar maciez ao couro. As fibras são lubrificadas com os materiais de engraxe, evitando a aglutinação das mesmas durante a secagem. Melhoram as características físico-mecânicas do couro, ocorre a impermeabilização em maior ou menor grau.

2.2 Estação de tratamento para efluentes de curtumes

Para cumprir com as exigências ambientais, os curtumes possuem estações de tratamento de efluentes (ETE). Normalmente, as ETES dos curtumes consistem em tratamento preliminar, tratamento primário (ou físico químico) e tratamento secundário (ou biológico), estes também podem ter o tratamento terciário (ou de polimento). A seguir será apresentada uma breve descrição das etapas do tratamento baseada em Class Maia (1994) e em Scapini (2007).

Preliminar

O tratamento preliminar tem o objetivo de reduzir teor de sólidos e gordura, para isso seguem-se as etapas de: gradeamento (separa os materiais grosseiros do efluente que por sua natureza ou tamanho criariam problemas como desgaste de bombas ou obstruções em tubulações nas etapas posteriores) e remoção de óleos e graxas - caixa de gordura (visa à remoção de óleos e graxas e evita o entupimento dos orifícios).

Tratamento primário

O tratamento primário normalmente compõe as etapas de:

- Precipitação do cromo: os banhos de curtimento passam por este tanque a fim de que precipite o cromo com cal hidratada, o cromo precipitado é recolhido. Caso o cromo não seja reusado no curtume, o precipitado é levado ao aterro de resíduos industriais perigosos (ARIP), e os banhos são misturados com os demais e continuam no tratamento.
- Homogeneização e ou equalização: tem por finalidade misturar os diversos banhos.
- Neutralização: através do ajuste do pH proporciona melhores condições de floculação e posterior decantação.
- Coagulação: é um processo químico de desestabilização das partículas coloidais ou em suspensão. Este processo é realizado mediante adição de determinados produtos químicos, como sulfato de alumínio, que interagem com os sólidos através do

desenvolvimento de cargas de superfície nas partículas sólidas coloidais ou em suspensão.

- **Floculação:** é uma etapa complementar à coagulação, que acelera o processo de sedimentação das partículas sólidas coaguladas através da sua aglomeração. São utilizados para isto produtos químicos, tipicamente orgânicos, como polímeros sintéticos, que possuem longas cadeias capazes de unir as partículas por meio de ligações químicas facilitando a sua aglutinação e transformando-as em grandes flocos.
- **Decantação primária:** o objetivo da decantação (sedimentação) é a remoção de material sólido presente no efluente, para que as partículas sólidas sedimentem pela ação da gravidade. Então, após a floculação, o efluente passa por gravidade para o sistema de decantação, cuja finalidade é a separação da parte decantável (lodo) do clarificado.

Tratamento secundário

Este tratamento objetiva a remoção de matéria orgânica e alguns nutrientes. São removidos os compostos biodegradáveis. Por envolver fenômenos biológicos, este tipo de processo depende também de alguns fatores físico-químicos do meio, tais como a temperatura, o pH e a concentração de oxigênio dissolvido, que são diretamente responsáveis pelo desenvolvimento dos microrganismos do sistema, além da presença de outros compostos que podem atuar como inibidores.

- **Lagoa aerada/lodo ativado:** o sistema é constituído basicamente por um tanque provido de sistema de aeração que funciona como um reator biológico, seguida de um decantador secundário e de uma bomba que faz o reciclo parcial do lodo biológico para a lagoa com a função de aumentar a massa microbiana. Os microrganismos nutrem-se, reproduzem-se e movimentam-se com a energia obtida através da aeração.
- **Decantação secundária:** nesta etapa é realizada a última decantação, a parte líquida ou sobrenadante é lançada ao corpo receptor e da parte sólida decantada, formadora do lodo, parte é bombeada novamente para o tanque de lodo ativado e o excesso encaminhado à centrífuga.

Tratamento Terciário

A utilização do tratamento terciário em curtumes, na prática, não é muito comum. No entanto, existem diversos estudos com respeito à aplicação de tratamentos complementares às operações realizadas, visando à remoção de poluentes específicos que eventualmente não tenham atingido os padrões de emissão do efluente e / ou o aumento da eficiência dos processos utilizados no tratamento de efluentes.

Alguns processos estudados atualmente são: remoção de nitrogênio em reatores biológicos, utilização de taninos catiônicos na floculação de poluentes; aplicação de processos de separação por membranas, bem como resinas de troca iônica ou osmose reversa visando a remoção de salinidade, especificamente cloretos e utilização de processos oxidativos avançados na remoção de compostos tóxicos.

2.3 Demanda de água em curtumes

Devido à maioria das operações realizadas para transformar as peles em couros, utilizarem água e produtos químicos, diversos estudos foram realizados para aferir o volume de água empregado. Alguns desses estudos sobre a demanda de água da indústria coureira são apresentados a seguir.

Ramirez *et al.* (2003), ao realizarem um estudo revisando os processos de ribeira, concluíram que se empregam 35 a 40 litros de água para processar um quilograma de pele, além de utilizarem em média 40 a 75 % de excesso de produtos químicos em processos tradicionais, ou seja, processos que não empregam nenhuma tecnologia para minimizar o consumo de água e produtos químicos. Esse estudo mostra que existem muitos curtumes que não buscam novas técnicas para minimizar o consumo excessivo de água e produtos químicos.

Rao *et al.* (2003) apresentam no artigo, no qual se referem à recuperação de efluente, os seguintes consumos de água para processar uma tonelada de peles: remolho = 9-12 m³, caleiro = 4-6 m³, desengalagem 1,5-2 m³, píquel = 1-1,5 m³, curtimento ao cromo = 1-2 m³, ou seja, um consumo total de 16,5 - 23,5 m³ por tonelada de pele nestas etapas. Segundo os autores, a indústria do couro emprega cerca de 30- 40 L de água por kg de pele processada.

Segundo Nunes (1996), o consumo específico de água nos curtumes situa-se entre 20 a 40 m³ por tonelada de pele; e o efluente gerado tem alta DBO, além de conter compostos tóxicos (sulfetos e cromo).

Um dado mais antigo - encontrado para o consumo de águas em curtumes - foi de 50-60 L de água para 1 kg de pele salgada (BELAVSKY, 1965). Estes dados mostram que este consumo vem diminuindo, contudo, sabe-se que as tecnologias atuais poderiam ser melhoradas para tornar viável a progressiva redução do consumo de água, buscando ciclos fechados.

Para o Guia Técnica de Producción Más Limpia para Curtiembres (2002), que realizou um estudo em curtumes na Bolívia, a água consumida para todo o processo oscila entre 15 a 40 m³ por tonelada de pele fresca, a água que é eliminada no efluente total corresponde no mínimo a 0,138 m³ por pele salgada.

Segundo Buljan (1995), são empregados, em média, 30.000 L de água por tonelada de peles salgadas, que geram 250 kg de couros curtidos, ou seja, a relação empregada de água, peles salgadas e couros produzidos é de 120:4:1. Conforme este autor, a produção anual mundial de peles bovinas é de 5,3 milhões de toneladas em peso salgado úmido.

Para processar 1kg de couro no acabamento molhado, Saravanabhavan, Bhirud, Kaul (2008) informam que o volume de água empregado foi de 13,5L em estudos realizados na Índia.

2.4 Descarte dos efluentes de curtumes e caracterização dos banhos residuais

Segundo Rajamani, Streit e Casey (2008), o processamento médio do couro do mundo é de 50.000 toneladas/dia e a descarga do efluente é mais de 15.000 milhões L/dia.

Além dos elevados volumes de água empregados, há o problema com a alta concentração de poluentes na água residual. A FEPAM (2001), ao caracterizar as 100 indústrias com maior potencial poluidor hídrico localizadas na região hidrográfica do Guaíba, destaca 41 empresas da indústria do couro. A vazão de efluente descartada por essas empresas varia de 300 a 2000 m³/dia com cargas de até 141 t/ano de DQO.

Para Font (1985), é grande o volume da água residual de remolho, com pH levemente ácido ou básico, dependendo dos auxiliares empregados e da presença de gorduras, sangue, proteínas solúveis, tensoativos, cloreto de sódio ou outros conservantes, conforme a pele em processo. Na depilação e caleiro, o volume de água residual é menor que no remolho, mas sua contaminação é tão elevada que, em alguns casos, chega a ser responsável por mais de 50% no efluente total do curtume. Esta água é caracterizada por alta alcalinidade, pH de 12, elevados conteúdos de pelos e proteínas, basicamente queratina, cal, sulfetos, assim como pequenas quantidades de graxas.

As águas provindas da desencalagem e purga contêm sais solúveis de cálcio e nitrogênio, devido aos sais amoniacais e são levemente alcalinas. No píquel, há uma elevada concentração de cloreto de sódio e ácidos, que confere uma elevada acidez, sendo freqüente também a presença de biocidas. O curtimento ao cromo não utiliza um volume grande de água, mas os banhos residuais são concentrados em produtos químicos, sendo caracterizados por pH ácido, elevada salinidade, abundância de sais de cromo e fibras de couro em suspensão e também pode ter gorduras emulsionadas (FONT, 1985).

Na maioria dos casos, os seguintes parâmetros são analisados nas águas residuais das etapas do processo: cloretos, sulfetos, cromo, sólidos totais, NTK (análise de nitrogênio total com Kjeldahl), DBO₅ e DQO. Thorstensen (1997) mostrou que os efluentes de curtumes possuem contaminantes que requerem atenção e cuidados para sua remoção como cloretos, cromo, sulfetos e cálcio, além de apresentarem um valor elevado de DBO₅; sendo no efluente de remolho, o maior problema o sal, na depilação, o sulfeto, e no curtimento, o cromo.

Baumgarten, Buer e Scholz (2004) e o Guia Técnica de Producción Más Limpia para Curtiembres (2002) também analisaram efluentes de curtumes. Sreeram e Ramasami (2003) estudaram o curtimento de forma sustentável através da recuperação e melhor utilização do cromo onde apresentaram os parâmetros medidos nos efluentes de curtume. Ramos (2004) realizou um trabalho para reutilizar o lodo oriundo do efluente de curtume como adubo; Cassano *et al.* (2001) estudaram os efluentes das etapas de ribeira e curtimento para regenerá-los com membranas; e autores como RAO *et al.* (2003), Marsal (2002) e Claas e Maia (1994) apresentaram os resultados de parâmetros dos banhos residuais a fim de enfatizarem seu impacto ambiental.

Segundo Garda (2004), o efluente do recurtimento contém cromo advindo das lavagens; além de conter óleos do engraxe que são bastante emulsionáveis, dificultando a separação desses com a água. Outros produtos encontrados no recurtimento são os corantes do tingimento.

O processo de recurtimento é responsável por gerar um efluente com alta DQO, pois utiliza inúmeros produtos químicos para dar a qualidade desejada ao couro, esses produtos correspondem principalmente a óleos de engraxe que proporcionam maciez, a corantes e a agentes fixadores, bem como agentes recurtentes, devido às concentrações elevadas é necessário um tratamento antes de reusá-lo. Segundo Barros, Arroyo e Aguiar (2001), nos processos de pós-curtimento, quantidades consideráveis de substâncias orgânicas e cromo podem ser emitidas. As emissões de cromo podem alcançar os 1600 mg /l em águas residuais. Pode-se conseguir uma redução da descarga de cromo usando sistemas de elevada depuração e também aumentando o tempo no banho de recurtimento.

Floqi *et al.* (2007) ao realizarem um estudo de identificação e avaliação da poluição da água oriunda de curtumes da Albânia, no qual se encontram mais de 10 curtumes, verificaram que esses descartam de 50-65m³ de efluente por tonelada de couro e tem capacidade de produzirem aproximadamente 25 toneladas de couro por dia. Os indicadores físicos- químicos desses efluentes dependem da sua capacidade de produção. A DBO varia entre 965–1631 mg O₂/L, DQO de 6168–11032 mg O₂/L, os sólidos totais suspensos de 1264–9984 mg/L , sulfeto de 21–380 mg /L, o cromo total de 4,75–49,2 mg /L e íons de amônia de 10–102 mg /L.

Hintermeyer *et al.* (2008) estudaram a separação do cromo III no efluente de curtimento através de três modos diferentes: precipitação com carbonato de cálcio, osmose inversa com membrana de poliamida em espiral e adsorção com carvão ativado. A precipitação obteve um permeado com menos de 1,0 mg/L, a osmose inversa com menos de 2 mg/L e o carvão ativado uma solução de equilíbrio com menos de 6,0 mg/L.

O estudo de parâmetros dos banhos residuais é importante para analisar as possibilidades do tratamento distribuído de efluentes, que surgiu para contrapor com o tratamento de fim de tubo, pois esse trata o efluente como é gerado e não no final misturado com todos efluentes. Em muitos casos é mais simples o tratamento, pois não há um somatório dos contaminantes, podendo executar um tratamento mais específico para o contaminante em questão em cada caso. Assim, este tratamento tem despertado interesse de autores para pesquisar formas de trabalho através de tecnologia mais limpa no setor de couro.

2.5 Propostas de novas técnicas nos processos de transformação de peles em couro considerando a importância do meio ambiente

Foram desenvolvidos estudos propondo alternativas para inovar o processo em curtumes. As novas propostas de trabalho apresentadas neste item estão levando em consideração a preservação do meio ambiente.

Thanikaivelan *et al.* (2004) em seu estudo consideram que a aplicação de enzimas no processamento de peles pode garantir mais área no produto final. Além disso, o autor menciona a redução de água ao trocar produtos químicos costumeiramente empregados por enzimas.

Morera *et al.* (2007) testaram um método alternativo ao curtimento tradicional. O método novo é baseado em curtimento sem banho onde se aumenta a temperatura no fim do processo de curtimento. As propriedades dos couros obtidos usando os dois métodos foram comparadas e os resultados indicam similaridades entre os dois. Entretanto, as diferenças que existem do ponto de vista ambiental são significativas. Não é necessário usar a água limpa para este curtimento, a pele que sofre o processo de curtimento possui uma quantidade de água retida das operações anteriores tornando esta quantidade suficiente para dissolver os produtos químicos usados no curtimento. Além disso, há uma redução a 75% do banho residual, uma redução de 91% do cromo descartado, e uma redução a 94% dos cloretos descartados. Uma avaliação financeira foi realizada para demonstrar que o sistema recentemente proposto é 32% mais econômico do que tradicional.

Nazer *et al.* (2006) propõem modificações na etapa de depilação/caleiro, na qual os banhos residuais dessa etapa são reusados, diminuindo as quantidades de produtos químicos e água utilizados. O método proposto pelos autores usa água limpa num primeiro lote de peles e depois, o efluente gerado nesse lote é reusado até quatro vezes sem alterar a qualidade final da pele. O processo proposto reduz os custos econômicos e ambientais.

Streit *et al.* (2007) investigaram a possibilidade de tratamento de efluentes de curtume através de um novo conceito de tecnologias, também conhecidas como “tecnologias limpas”, empregando-se um processo integrado que consiste na foto-eleto-oxidação (FEO) da matéria orgânica seguido de eletrodíálise (ED). Os ensaios foram realizados em um reator piloto de foto-eleto-degradação. O efluente industrial utilizado foi coletado ao final das etapas do tratamento convencional de efluentes de curtume. Os resultados demonstram a possibilidade do emprego destas tecnologias de forma integrada ao tratamento convencional de efluentes. Observou-se uma remoção acima de 94% para os compostos investigados e estuda-se a possibilidade do reúso da água no processo.

Scapini (2007) realizou um estudo de caso sobre duas formas de tratamento para a reutilização dos efluentes de uma indústria curtidora. A fim de minimizar o desperdício, a autora buscou adaptar uma metodologia onde os efluentes passaram por um processo de redução dos parâmetros de indícios de poluição. Para isto, dois métodos de desmineralização ou dessalinização foram pesquisados, empregando troca iônica e osmose reversa de modo a identificar aquele que apresentasse a maior eficácia na redução destes contaminantes. Testando, os dois métodos foram satisfatórios, porém a osmose reversa apresentou maior eficiência reduzindo teores de cromo, DBO₅, DQO, fósforo, nitrogênio, sólidos suspensos e cloretos em uma margem acima de 70% sendo que alguns índices como cromo, DBO₅ e sólidos suspensos reduziram aproximadamente 100%. Enquanto que a troca iônica teve bons resultados também deixando a DBO₅ em não detectada, ou seja, uma redução de aproximadamente 100% e o restante dos contaminantes com reduções acima de 40%.

Gutterres (2004) mostrou algumas medidas para economizar água e trabalhar dentro do conceito de desenvolvimento sustentável em curtumes. A autora apresentou a necessidade de fazer o controle da qualidade da água de alimentação do sistema, de acordo com as exigências pertinentes a cada etapa individual, e de fazer a segregação das correntes de águas para o tratamento/reciclo e reúso das águas utilizadas e das águas de lavagem. Foi sugerida também a implementação de meios de tratamentos especiais das águas por filtração, processos de separação por membranas e outros para reutilização em sistema de circuito fechado.

A *Comission Nacional del Medio Ambiente- Region do Chile* (1999) avalia os aspectos financeiros de prevenção e controle da contaminação. Mostra que muitas mudanças no processo acarretam em baixos custos ou até mesmo em isenção de custos. Algumas medidas citadas são adoção de banhos curtos (baixos volumes de água), depilação sem destruição dos pelos e reciclos de banhos. O mesmo guia também apresenta os custos de tratamento, conforme a tabela 2.1.

Tabela 2.1: Custo em função do efluente tratado

Volume de Efluente (m ³ /dia)	Volume de efluente (m ³ /ano)	Investimento (US\$/ano)	Custo do investimento/volume de efluente (US\$/m ³)
120	29.040	95.000	3,27
200	48.400	170.000	3,51
250	60.500	340.000	5,62
2000	484.000	2.400.000	5

Fonte: UNIDO, “Leather Industry, Case Study N°3”, 1991. Apud *A Comission Nacional del Medio Ambiente- Region do Chile* (1999)

Drault (2004) fez a análise do ciclo de vida de um curtume na Argentina. Primeiro realizou uma análise do ciclo de vida simplificada, que analisa apenas o produto dentro da fábrica (portão a portão), que permitiu o conhecimento da problemática ambiental da indústria. Foi feita, também, uma avaliação do desempenho ambiental e por último foram sugeridas melhorias de desempenho ambiental. Com a realização do trabalho, Drault sugere que a empresa poderá, entre outros, implementar as propostas geradas e realizar um processo com maior produtividade e mais eficiente, utilizando a informação para implementar um sistema de gestão ambiental.

Alguns Países como o Chile, Peru e a Bolívia, elaboraram guias para curtumes com o enfoque de informar os danos ambientais causados.

O guia chileno é denominado de “*Guia para El Control y prevencion de la contaminación Industrial*” foi elaborado em 1999. O guia apresenta medidas de prevenção da contaminação, controle e eficiência do processo; possibilidades de produção mais avançadas e limpas, possibilidades de minimização, de reúso e reciclo etc. O guia também menciona a implementação do sistema de gestão ambiental através do desenvolvimento das seguintes medidas: política ambiental, definição de um programa ambiental com objetivos e metas,

definição de funções e responsabilidades, integração da gestão ambiental nas operações, programa de capacitação, documentação do sistema, definição de ações preventivas e corretivas, auditoria, revisão e plano de comunicação interno e externo. O guia apresenta indicadores de custos e os benefícios de tecnologias limpas e medidas de prevenção. Apresenta os custos iniciais de algumas medidas adotadas como a aquisição de equipamentos. O guia mostra uma tabela onde cita as medidas a serem tomadas para prevenir a poluição, na qual constam a aplicabilidade, os custos e algumas observações perante a medida tomada. Por exemplo, mostra que o reciclo do banho de curtimento tem aplicabilidade imediata, e gera redução de custos com produtos químicos, contudo, deve-se verificar a qualidade do couro.

O Guia da Bolívia tem um capítulo especial só para as medidas de produção mais limpa em curtumes desenvolvido pelo centro de tecnologias sustentáveis (*Guia Técnica de Producción más Limpia para Curtiembres*, Bolívia, 2002). São destacadas no texto as medidas de produção mais limpa que reduzem custos de produção e/ou melhoram a qualidade do couro. Dentro das medidas necessárias de implementação, as mais custosas são as relacionadas com o tratamento de efluentes.

Segundo o *Guía de Producción Más Limpia de Lima* (2005), destaca que um melhor uso dos recursos reduz a geração de resíduos. Sugestões para redução do uso abusivo dos recursos são: reciclar, reutilizar ou recuperar. Através das sugestões de redução, se reduzem os custos e simplificam as técnicas requeridas para o tratamento ao final do processo e para disposição final dos resíduos. O guia também mostra balanços para estimar os custos de operação do processo, ou seja, determina as entradas e as saídas não quantificadas. Ao identificar este tipo de custo é mais fácil convencer a gerência da empresa de mudar para uma produção mais limpa.

O curtume Fuga Couros Jales Ltda. ganhou o prêmio FIESP de mérito ambiental (DALPRÁ *et al.*, 2006), com o trabalho do curtume que busca da qualidade ambiental, o curtume estabeleceu uma política voltada a atingir novos paradigmas que o mantivessem em destaque como empresa exemplar do setor no que se refere à minimização de impactos ambientais decorrentes do processo produtivo. A fim de ser mantida esta política, o grupo estabeleceu como objetivo principal otimizar o uso de recursos naturais empregados no processo produtivo. Inicialmente, utilizava a marca de 750 L de água por pele e hoje o consumo de água já se encontra abaixo de 250 L por pele e a empresa tem como meta a marca de 150 L por pele, valor este que representa uma redução de 67% da quantidade de água usada no início das operações da indústria em apenas sete anos de atividades. Destacam-se entre as tecnologias adotadas, pelo curtume Fuga, que contribuíram para otimização do uso da água: colocação de hidrômetros em etapas chave do processo, utilização de tecnologia para a redução da necessidade de água no remolho, reciclagem de banhos de depilação e caleiro, e reciclagem dos banhos de curtimento, sendo o licor de cromo reutilizado no processo de curtimento e o líquido sobrenadante na lavagem da desencalagem.

Springer (2006) aborda os conceitos de Consumo Sustentável e de Avaliação do Ciclo de Vida de um Produto. O autor mostra, também, uma listagem de tecnologias mais limpas para o processamento de couro vacum. Algumas das medidas citadas por Springer são

relacionadas à: otimização de processos, substituição de produtos químicos perigosos por outros menos agressivos, gerenciamento do consumo de água e energia, gestão e tratamento de efluentes líquidos, resíduos sólidos e emissões atmosféricas.

A União Internacional da Sociedade de Técnicos Químicos em Couro (IUE Recommendations on Cleaner Technologies for Leather Production, 2004) também sugere medidas de tecnologias limpas para a indústria do couro.

Brito (1997) em sua monografia menciona que a regulamentação ambiental possibilitará a adequação por parte das indústrias de curtumes à legislação, possibilitando a redução dos custos totais de um produto e aumento nas inovações. Para o autor, pode-se ser competitivo adequando às regulamentações ambientais. Como exemplo, alguns curtumes diminuíram a emissão de sulfetos e resíduos sólidos ao meio ambiente, usando a gordura natural das peles descarnadas para a comercialização ou extração ou ainda para produzir algum produto que utilize esta graxa bovina, dando como consequência aumento dos lucros e melhoria da competitividade, devido ao aumento da produtividade.

No Guia Brasileiro de Produção mais Limpa (PmaisL) no Processamento de Couro Vacum do Centro Nacional de Tecnologias Limpas –SENAI/RS (2003b), é apresentada a metodologia para análise da viabilidade econômica de alternativas de PmaisL em processamento de couro. A viabilidade econômica é frequentemente o critério que pode determinar se uma opção será implementada ou não.

Alguns curtumes brasileiros trabalham visando diminuir o consumo de água, ou seja, já estão seguindo a mentalidade do Uso Racional de Água. Medidas como reúso direto ou reciclagem de banhos, de águas de lavagens e de efluentes tratados, melhorias de controles operacionais, uso de banhos mais “curtos” (de menor volume), melhorias na manutenção dos equipamentos e linhas de processo (eliminação de vazamentos e de perdas) são ações de PmaisL que podem levar a reduções significativas do consumo de água, com consequentes reduções de custos. Por exemplo, em meados de 2003, um curtume no estado de São Paulo, por meio de um projeto de reciclagem de água para o processo e para limpeza de pisos (entre outras medidas), chegou a um consumo declarado de cerca de 320 litros de água / pele (aproximadamente 13,3 m³ / t pele salgada, assumindo-se 24,0 kg / pele). É um índice muito bom, comparando-se com uma média geral de cerca de 600 litros / pele salgada. Esse curtume declarou, ainda, ter metas de consumo de água ainda menores, com consequente redução de custos de tratamento e disposição de efluentes líquidos e resíduos sólidos (SINDICOURO, 2006).

É importante ressaltar que, em muitos casos, além dos benefícios ambientais, a aplicação dessas medidas traz benefícios econômicos para os curtumes. Reduções de custos com matérias-primas, no tratamento dos efluentes e na disposição dos resíduos, são muito comuns. De qualquer forma, é importante analisar caso a caso, sendo que é sempre recomendável verificar a relação custo-benefício e o grau de dificuldade para implantação de cada medida de produção mais limpa. A situação ideal ou ordem natural é começar pelas

medidas economicamente viáveis que dêem um bom retorno ambiental e que sejam mais simples de serem implementadas (SINDICOURO, 2006).

Para Pacheco (2005), o volume de efluente tratado em curtumes é normalmente similar ao volume de água captado para os processos. Para Class e Maia (1994) os processos de ribeira consomem 21,6 m³/t de pele, representando 67,6% de efluente gerado, para o pré-curtimento e curtimento são gastos 6,9 m³/t representando 21,7% do efluente e o acabamento demanda 3,43m³/t resulta em 10,7% do efluente gerado.

Josep *et al.* (2008) estudaram um método alternativo ao método de depilação com sulfeto de sódio. O método é baseado na substituição do sulfeto do sódio pela água oxigenada. As propriedades dos couros obtidos usando os dois métodos foram comparadas e os resultados indicam similaridades entre eles. Entretanto, as diferenças que existem de um ponto de vista ambiental são significativas. Estes incluem reduções do consumo de água (aproximadamente 70%), da demanda de oxigênio químico (aproximadamente 35%), da toxicidade (98%) e do nitrogênio total Kjeldhal (50%). Também, o risco associado com a produção de sulfeto de hidrogênio é eliminado, que implica uma grande melhoria em termos de segurança para os trabalhadores. Dadas as grandes quantidades de água (contaminada) e de produto químico descarregada no processo, as reduções em valores absolutos representam uma melhoria significativa. Uma avaliação financeira foi realizada para demonstrar que o sistema novo proposto é 16% mais econômico do que tradicional.

Rajamani, Streit e Casey (2008) apresentam um panorama de pesquisas do couro em prol do meio ambiente de diversos Países. Os autores concluíram que países em vias de desenvolvimento introduziram os padrões do controle de poluição similares aos padrões adotados nos Estados Unidos, Reino Unido, e na União Europeia e em outros países desenvolvidos.

Saravanabhavan, Bhirud, Kaul (2008) propõem um método de processamento de couro diferente do convencional que exige recursos como a água. O método proposto realiza o acabamento molhado em uma única etapa que forma couros que têm propriedades físicas semelhantes ao convencionalmente processado. Além disso, o processo reduz as cargas de poluição, tais como: a DQO e sólidos totais por 36% e por 55%, respectivamente. Mais especificamente, o uso de água é reduzido por 78% quando comparado ao convencional.

O grupo de pesquisa do LACOURO da UFRGS, também desenvolveu em suas pesquisas trabalhos para otimizar o processo de couro e minimizar o impacto ambiental da referida indústria, os quais são citados a seguir.

Severo (2007) e Passos (2007) desenvolveram trabalhos envolvidos no mesmo projeto. Severo (2007) realizou a investigação dos métodos de programação de produção em batelada para posterior aplicação na indústria de couros - uma vez que esta constitui um expressivo segmento sócio-econômico brasileiro - como meio de aumentar seu nível competitivo. A autora utilizou o modelo de programação inteira mista proposto por Maravelias e Grossmann

(2003) para representar o estudo de caso, onde as operações são caracterizadas por modo batelada. Os resultados mostraram a importância da utilização de parâmetros de controle do algoritmo, quando se trabalha com problemas de grande escala. A utilização de dados reais de planta demonstrou que métodos de otimização e modelos para programação da produção podem ser utilizados como ferramentas no desenvolvimento de soluções práticas para o uso eficiente de recursos no processo produtivo, auxiliando no processo de tomada de decisão, quando aplicados para resolver diferentes cenários. Passos (2007) analisou através de experimentos as possibilidades de reúso de água nas etapas de ribeira.

Trabalhos anteriores feitos no LACOURO, como o de Aquim (2004), Priebe (2007) e Dettmer (2008) também contribuíram para estabelecer um processamento de couro menos agressivo ao meio ambiente. Aquim (2004) realizou um balanço de massa no processo de couro para um conhecimento da quantidade de produtos que estavam sendo adicionados em excesso e não estavam sendo aproveitados, bem como para um conhecimento da funcionalidade dos processos de transformação de pele em couro. Priebe (2007) partindo da avaliação do conteúdo de matéria graxa presente no resíduo de pré-descarne e do método de processamento, constatou a interdependência entre os fatores que determinam as características dos óleos obtidos. O autor faz uma avaliação do potencial de reaproveitamento dos seus constituintes (matéria graxa), como uma alternativa do ponto de vista econômico, reduzindo consideravelmente o impacto ambiental da indústria coureira. Dettmer (2008) que estudou a recuperação do cromo contido nas cinzas de incineração de resíduos de couro para voltar ao processo produtivo, minimizando ou praticamente anulando o seu impacto ambiental.

2.6 Legislação: cobrança pelo uso da água e limites para geração de efluentes

Órgãos federais e estaduais estabelecem padrões para emissão de efluentes que devem ser seguidos pelas indústrias e demais ramos de atividade. No Brasil, existem normas que estabelecem a classificação dos recursos hídricos de todo o território nacional, de acordo com as suas características e o uso a que se destinam. Também, há os padrões permitidos para o lançamento de efluentes que são fiscalizados para verificar se as regras estabelecidas estão sendo cumpridas (MIERZWA, 2002).

A Lei Federal 9433 de 1997 dispõe sobre a Política Nacional de Gerenciamento dos Recursos Hídricos, na qual são estabelecidos os procedimentos para a implantação de sistemas integrados de gerenciamento dos recursos hídricos e as questões relacionadas à outorga de direitos de uso racional e à cobrança dos recursos hídricos.

A outorga de direito de uso de recursos hídricos é um dos instrumentos da Política Nacional de Recursos Hídricos, estabelecidos no inciso III, do art. 5º da Lei Federal nº 9.433. Esse instrumento tem como objetivo assegurar o controle quantitativo e qualitativo dos usos da água e o efetivo exercício dos direitos de acesso à água. A outorga dá ao órgão gestor, condições de gerenciar a quantidade e qualidade desses recursos, e ao usuário a garantia do direito de uso da água. O poder outorgante (União e Estados) deve avaliar cada pedido de outorga, verificando se as quantidades existentes são suficientes, considerando os aspectos

qualitativos e quantitativos. Desta forma, a outorga ordena e regulariza os diversos usos da água em uma bacia hidrográfica. O usuário outorgado tem o reconhecimento legal do uso dos recursos hídricos (ANA, 2009b).

A outorga referente a corpos hídricos de domínio da União deve ser solicitada à Agência Nacional de Águas. Em corpos hídricos de domínio dos Estados e nos casos específicos de outorga para o uso de água subterrânea, a solicitação de outorga deve ser feita às respectivas autoridades outorgantes estaduais. De maneira resumida, os usos que dependem de outorga são: a derivação ou captação de parcela da água existente em um corpo d'água para consumo final, inclusive abastecimento público, ou insumo de processo produtivo; a extração de água de aquífero subterrâneo para consumo final ou insumo de processo produtivo; lançamento em corpo de água de esgotos e demais resíduos líquidos ou gasosos, tratados ou não, com o fim de sua diluição, transporte ou disposição final; uso de recursos hídricos com fins de aproveitamento dos potenciais hidrelétricos; outros usos que alterem o regime, a quantidade ou a qualidade da água existente em um corpo de água (Fiesp/ Ciesp, ANA, e DTC, 2009).

A cobrança pelo uso da água também é um dos instrumentos de gestão dos recursos hídricos instituídos pela Lei 9433/97, que tem como objetivo estimular o uso racional da água e gerar recursos financeiros para investimentos na recuperação e preservação dos mananciais das bacias. Este instrumento não pode ser confundido com um imposto, pois se trata de um preço público fixado a partir de um pacto entre os usuários de água, sociedade civil e poder público no âmbito do comitê de bacia, com o apoio técnico da Agência Nacional de Águas (ANA, 2009a).

A Agência Nacional de Águas vem desenvolvendo ações para implementação da cobrança pelo uso dos recursos hídricos no Brasil desde 2001, em conjunto com gestores estaduais e comitês de bacias, sendo implementada no Brasil há três anos (2006) com a aprovação deste mecanismo para os rios da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. No ano seguinte, foi a vez da cobrança pelo uso das águas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí. (ANA, 2007). Gusmão (2009) informa que o Comitê de Bacia do Rio São Francisco (CBSF) aprovou no dia 06/05/2009 a Resolução nº 40 que define a cobrança pelo uso das águas da referida bacia, mas segundo informações da Agência Nacional de Águas a cobrança será efetuada apenas em 2010.

De acordo com Resolução do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), o reconhecimento da água como um bem público limitado e dotado de valor econômico e a indicação para o usuário de seu real valor estão entre os objetivos fundamentais para estabelecimento dos mecanismos de cobrança. É também listado como objetivo fundamental o incentivo à racionalização do uso e sua conservação, recuperação e manejo sustentável. Segundo a resolução, a obtenção de recursos financeiros é vital para o financiamento de estudos, projetos, programas, obras e intervenções que promovem benefícios diretos e indiretos para a sociedade. Entre as possíveis utilizações dos recursos arrecadados neste tipo de cobrança, estão os investimentos em despoluição, reúso, proteção, conservação, e utilização de tecnologias limpas e poupadoras dos recursos hídricos (GUSMÃO, 2009).

Correia (2009) menciona que a cobrança pelo uso da água e pela rejeição de efluentes tem pelo menos dois objetivos distintos, mas complementares. O primeiro, e porventura mais nobre, consiste em induzir comportamentos adequados nos utilizadores. Com efeito, a cobrança pelo uso da água leva a uma utilização racional do recurso e à adoção de medidas de redução na fonte, permitindo, também, atrair os utilizadores para locais ou períodos do ano mais convenientes. O segundo, que não deve ser menosprezado em regiões carentes de investimento em infraestruturas hídricas, permite alavancar recursos significativos para prover às necessidades de investimento

As legislações ambientais são as principais motivadoras para a redução do impacto gerado pelas indústrias. Infelizmente, em sua maioria, as indústrias são reativas e não pró-ativas quanto à minimização dos impactos ambientais. As leis vêm sendo aprimoradas continuamente, pois cada vez mais existem necessidades de melhorá-las para minimizar o impacto no planeta. Algumas legislações que foram importantes e algumas que ainda prevalecem como padrões para descarte de efluentes líquidos são apresentadas na sequência.

A Resolução CONSEMA nº 01, de 20/03/1998 especifica condições e exigências para o sistema de auto monitoramento de atividades poluidoras industriais localizadas no Estado do Rio Grande do Sul, assim as empresas enviam o seu auto-monitoramento ao órgão ambiental competente através do preenchimento do SISAUTO - Sistema de Auto-monitoramento de Efluentes Líquidos Industriais da Portaria nº 01/85-SSMA de 29.07.85 que aprovou a Norma Técnica nº 01/85 - SSMA.

Atualmente, as leis que estão em vigor para o controle de efluentes são: Resolução CONAMA 357/2005 e a Resolução CONSEMA N ° 128/2006 (Anexo 1). A Resolução CONAMA 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. A Resolução CONSEMA N ° 128/2006 dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

O Rio Grande do Sul é o primeiro Estado brasileiro a normatizar os padrões e critérios para toxicidade de efluentes lançados em águas superficiais (RESOLUÇÃO CONSEMA N ° 129/2006). Além disso, revisa, em outra Resolução, os padrões de emissão de efluentes físicos e químicos, levando em conta a vazão do lançamento do efluente e a vazão de referência do rio. Quanto aos parâmetros a Resolução n.º 128, leva em consideração as vazões de referência dos corpos hídricos receptores para definição de padrões de emissão dos parâmetros físicos e químicos dos efluentes. Com isso, os lançamentos de efluentes de alta vazão terão padrões de emissão restritivos, quando lançados em corpos receptores de baixa vazão (FEPAM, 2007).

2.7 Reúso de água na indústria

O conceito de reúso de água começou a ser estudado efetivamente no início da década de 80. Estudos começaram a ser realizados para resolver o problema de Planejamento de Distribuição de Águas e Efluentes (WAP – Water/Wastewater Allocation Planning), que consiste na determinação de uma rede de interconexões de correntes de água dentro dos

processos, onde o consumo de água limpa é minimizado enquanto os processos recebem água de qualidade adequada (TAKAMA, *et al.*, 1980). Neste contexto, surgiu a idéia de minimizar a quantidade de efluentes gerados durante o processo e realizar o tratamento no ponto onde é gerado, conhecido como tratamento distribuído. Em geral, o custo do tratamento de misturas de correntes com características diferentes é maior do que o custo do tratamento das correntes individuais. Considerando estes argumentos, as indústrias têm mostrado um grande interesse na implementação de políticas de reciclo/reúso.

Dá-se o nome de integração mássica de processos as técnicas de reúso/ reciclo. Segundo El-Halwagi (1997), a integração mássica é baseada em princípios de engenharia química combinados com análise de sistemas usando ferramentas gráficas ou de otimização. No caso de identificar as possibilidades de reusar a água de todas as etapas do processo, o primeiro passo a ser tomado, ao usar técnicas de integração mássica, é o desenvolvimento de uma representação total da alocação de massa de todo sistema a partir do ponto de vista das espécies envolvidas. O autor menciona que existem estratégias que podem ser usadas para reduzir o desperdício industrial num processo químico. Compõem estas estratégias: redução na fonte, boas práticas, reúso/ reciclo (diretos ou com regeneração), segregação, tratamento e disposição.

Integração Mássica

Os métodos de integração de processos para reduzir a demanda de água e emissão de efluentes vêm sendo estudados há décadas (CHAKRABORTY, 2009). Na abordagem de síntese de redes de trocadores de massa proposta por El-Halwagi e Manousiouthakis (1989) a redução da água é feita integrando correntes que podem ser provenientes do próprio processo ou de fontes externas, logo é feita dispendo os equipamentos envolvidos na troca de massa.

A tecnologia de programação matemática é uma técnica na qual o engenheiro necessita de conhecimentos mais aprofundados para o julgamento da solução obtida. Exemplos de aplicações da programação matemática para integração são os estudos de: Savelski e Bagajewicz (2000) que apresentam as condições ótimas de utilização da água de refinarias e outras plantas com multicomponentes, e de Farenzena *et al.* (2005) que realizaram um trabalho de integração mássica através de programação matemática com um contaminante, também focado em curtumes. Os resultados foram em torno de 70% de redução do consumo de água, neste trabalho foram abordados todos os processos e os limites foram propostos sem experimentos.

Existem diversos métodos descritos na literatura para a resolução de problemas de síntese de redes de integração de mássica. Segundo Valle (2005) pode-se observar a existência de duas linhas de estudo distintas para a resolução de problemas de integração mássica de processos: a primeira aplica procedimentos heurísticoteóricos baseados em restrições termodinâmicas seguindo a linha da Metodologia Pinch, enquanto que a segunda desenvolve seus trabalhos utilizando a programação matemática.

Savelski e Bagajewicz (2000) investigaram as condições necessárias para reusar efluentes analisando um contaminante. Em 2004, Anantha *et al.* apresentaram uma

aproximação da programação matemática para analisar a praticidade da opção descarte zero de efluente líquido em diferentes indústrias. Os resultados mostraram que o custo da regeneração e o custo de água doce assim como a concentração da descarga do tratamento é o fator de determinação para se praticar o descarte zero.

Técnicas de Reúso e reciclo no processo do couro

Passos (2007) com intuito de preservar os recursos hídricos naturais, através da aplicação de técnicas/processos, que sejam menos nocivas ao ambiente no processo produtivo dos curtumes, testou o reúso de água em algumas etapas do processamento de peles. A pesquisa se mostrou satisfatória e foi comprovada a possibilidade de reúso direto das águas de lavagem de purga na desengalagem.

O tratamento convencional de efluentes de curtumes não gera uma água de boa qualidade para reúso no mesmo processo, para isso o estudo foi realizado a fim avaliar o tratamento eletroquímico do efluente de curtume. A oxidação foto- eletroquímica e a eletrodialise foram aplicados nestes efluentes. Os resultados obtidos indicaram uma eficiência notável da remoção de mais de 98,5% para todas as espécies (RODRIGUES *et al.*, 2008).

Cranston *et al.* (1997) desenvolveram um processo de recuperação e reciclo total dos efluentes contendo cromo na produção de couro wet-blue. Os autores propõem o reúso do cromo sem que seja necessária a precipitação deste, com isso há uma redução substancial do cromo no efluente para ser tratado na estação de tratamento. No processo desenvolvido, os banhos contendo cromo são coletados, passam por uma remoção de sólidos e graxas, seguindo para uma evaporação para redução do volume, resultando em um licor de cromo concentrado que é utilizado diretamente nas etapas de curtimento. O condensado da evaporação também é reusado em outras etapas do processamento de peles.

O que é realizado por alguns curtumes considerado tecnicamente viável é a reciclagem do cromo de banhos residuais de curtumes, que consiste na precipitação do cromo da operação de curtimento com regeneração, neste caso residual sob a forma de hidróxido de cromo III, com posterior sedimentação do precipitado formado. Depois disso, redissolve-se o precipitado com ácido sulfúrico, sob adição controlada, de forma a obter-se novamente o sulfato de cromo (ou sulfato de cromo monobásico). O licor recém preparado é reutilizado como agente curtente ou recurtente, sendo necessário dosar curtente adicional, bem como dosar novamente o sal NaCl (PACHECO, 2005).

Para precipitação do cromo, podem ser usados os seguintes agentes alcalinos: hidróxidos de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), de sódio (NaOH) e de amônio (NH_4OH), bem como óxido de magnésio (MgO) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3). Podem ser empregados dois processos para a separação do precipitado do hidróxido de cromo: por sedimentação, através de decantadores, atingindo-se um teor de matéria seca entre 4,0 e 5,0% ou por filtração, através de um filtro prensa, podendo-se atingir um teor de matéria seca de até 35%. É possível reciclar o banho de curtimento, se este passar por peneiramento; análise da solução do banho;

reposição dos insumos químicos consumidos pelas peles e aplicação do banho residual no lote seguinte (PACHECO, 2005).

Sundar, Raghava e Rao (2002), informam que mais de 90% da produção mundial de couro utiliza o cromo como curtente. Os autores propõem três técnicas para minimizar o impacto no curtimento: recuperação do cromo, curtimento de alto esgotamento e reciclo de cromo. Os autores aconselham que no reciclo seja feito um tratamento para não ocorrer acúmulo do sal. Os autores usavam 10% de oferta de cromo. Na atualidade, não são mais ofertadas essas quantidade altas de cromo.

O sistema de uma planta de reciclo industrial de cromo contido em banhos finais de curtimento, para ser empregado no píquel, foi testado em um curtume da Colômbia. O cromo presente nos banhos é precipitado como hidróxido e diluído com ácido sulfúrico para depois ser reutilizado no banho de píquel. O sistema gera economia de sulfato de cromo, cloreto de sódio, água, e formiato de sódio. A planta, em outubro de 2008, processava 500 couros diários. O autor assegura que esta tecnologia cumpriu os requisitos do processo como cor homogênea e clara, ausência de manchas, e concentração de óleos e graxas no couro menor que 0,5% (SALAZAR, 2008).

Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo, será explanada a metodologia da pesquisa que aborda três tópicos. O primeiro apresenta o estudo de diferentes processos de transformação de peles em couro. O segundo tópico é referente à realização de pesquisas que visam mapear a situação atual dos curtumes do Estado, pois para efetuar o trabalho de gestão dos recursos hídricos, houve a necessidade do conhecimento de como se encontra a indústria curtidora. Verificou-se ao longo desse estudo, o desconhecimento dos próprios curtumes em relação a este tema, conseqüentemente, esta etapa teve alta relevância no trabalho. O terceiro tópico aborda a implementação de tecnologias limpas, incluindo técnicas de reúso e mudanças que minimizam o impacto ambiental.

3.1 Estudo de diferentes processos de transformação de peles em couro

A gestão em curtumes com o uso integrado e eficiente da água é um desafio, contudo, as exigências do mercado internacional e dos órgãos ambientais fazem com que essa preocupação se torne realidade. Atendendo esses requisitos, a demanda dos consumidores por produtos "ecológicos" aumentou, e esta premissa, negligenciada antigamente, tem as vendas subjacentes, agora tornadas em um princípio válido, ditadas pela realidade do mercado. As empresas sabem que devem usar produtos que permitem a redução dos custos do tratamento ou purificação da água, pois assim se dará o aumento da produtividade e redução dos custos com menor impacto ambiental.

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, pesquisou-se quatro tipos de tecnologias de processamento de peles em couro e se comparou estas tecnologias em nível de demanda de água, custo e impacto ambiental. Essa avaliação tem suma importância, pois muitas vezes há desconhecimento da possibilidade de alternativas para otimizar o processo e insegurança para realizá-los.

As quatro possibilidades de processos de ribeira e curtimento estudadas foram: (A) convencional, (B) com algumas alternativas que minimizem o impacto ambiental e (C)

buscando o mínimo impacto ambiental e (D) alternativo, utilizando enzimas na etapa de depilação e caleiro para minimizar o impacto ambiental. A avaliação dos processos teve a colaboração da empresa química Basf, para os três primeiros processos e da empresa Buckman para o quarto processo. As indústrias químicas contribuíram emprestando espaço para os experimentos, doando produtos químicos e auxiliando, através de sua experiência, na escolha de produtos e montagem das formulações.

Foram avaliadas as etapas até o curtimento, as demais não entraram no estudo devido ao fato de existirem inúmeras formulações de acabamento molhado, e estas variarem muito de acordo com o produto final, tornando as formulações muito específicas para serem comparadas em nível de preços de produtos.

No estudo, foram avaliadas as quantidades de produtos químicos e os custos desses produtos, também, calculou-se o consumo e o custo da água dos processos. Os custos dos produtos químicos foram fornecidos no primeiro semestre de 2006. A avaliação do custo relacionado ao consumo de água foi baseada na fórmula de cobrança pelo uso da água da Bacia do Paraíba do Sul (Agência Nacional de Águas, 2006).

As formulações (A) e (B) elaboradas para calcular o consumo de água e de produtos químicos não foram testadas, devido ao fato de já terem sido empregadas em curtumes. A formulação (C) foi testada experimentalmente e o processo (D) foi executado também.

O processo (D) foi efetuado para verificar a qualidade do couro quando empregam-se enzimas no processo de depilação e caleiro, as enzimas são utilizadas em todos os processos na etapa de purga, além disso também pode ser utilizada no remolho como apresentado no processo (C). A depilação enzimática aumenta a área do couro, dando um melhor retorno financeiro, além de diminuir a quantidade necessária de água, bem como a contaminação do efluente, devido à minimização de produtos químicos adicionados. No processo (D), foi avaliada apenas a pele depilada e caleirada. Os banhos residuais não foram avaliados.

As quatro formulações estão apresentadas nas tabelas 3.1 para remolho e caleiro e 3.2 para desencalagem, purga, píquel e curtimento.

Tabela 3.1: Formulações de remolho e caleiro dos processos (A), (B), (C) e (D)

Processos	(A)		B		C		D	
	%	Produtos/ Atividade	%	Produtos	%	Produtos /Atividades/ Banhos Residuais	%	Produtos
Pré-remolho	200	Água	-	-				
	100	Água	-	-				
Remolho	200	Água	150	Água	100	Água- recuperada	100	Água
	0,10	Biocida	0,20	Biocida	0,25	(Na ₂ CO ₃)		
	0,30	(Na ₂ CO ₃)	0,30	Na ₂ CO ₃	0,20	Enzima		
	0,10	Tensoativo	0,20	Enzima	0,05	Tensoativo biodegradável		
	200	Água	0,10	Tensoativo		**		
		100	Água					
Depilação e Caleiro	30	Água		Banho residual da lavagem	72	Água/Reciclo	50	Água/ Reciclo
	0,60	Sulfeto de sódio	0,60	Auxiliar de depilação e caleiro sem sulfeto e sem amina	2	Auxiliar de Depilação e caleiro, mistura de agentes orgânicos redutores	0,30	Na ₂ CO ₃
	0,50	Cal hidratada	0,40	Sulfeto de sódio	0,50	Cal	0,04	Enzima (lipase)
	0,10	Tensoativo	0,10	Tensoativo	0,02	Tensoativo biodegradável	0,08	Agente dispersante
	0,80	Sulfeto de sódio	0,40	Cal hidratada	0,70	Cal	0,80	Cal
	0,70	Cal hidratada	0,50	Sulfeto de sódio	2	Auxiliar de Depilação e caleiro, mistura de agentes orgânicos redutores	0,06	(protease)
	0,70	Cal hidratada	0,80	Cal hidratada	0,05	Enzima proteolítica	0,50	Sulfeto de sódio (50%)
	0,80	Sulfeto de sódio	0,50	Sulfeto de sódio	0,70	Cal (Ca (OH)2)	0,60	Sulfeto de sódio (50%)
	30	Água	0,80	Cal hidratada	100	Água	0,60	Cal
	0,05	Tensoativo			0,05	Tensoativo biodegradável	20	Água
	1,80	Cal hidratada	140	Água	1,70	Cal (Ca (OH)2)	0,50	Cal
			140	Água			0,04	Enzima (protease)
			100	Reciclo do caleiro		**	100	Água
			0,10	Tensoativo			1,20	Cal
			1,60	Cal hidratada			0,30	Na ₂ CO ₃
							100	Água
							1,50	Cal
Lavagem					100	Água para lavar **		
*Recaleiro foi feito apenas no processo piloto					200	Água		
					0,50	Cal		
					0,20	Auxiliar de caleiro Policarboxílico melhora o atravessamento da cal* **		

(Na₂CO₃) -> Carbonato de Sódio -> nome utilizado nas formulações de curtime: Barrilha Leve

(Ca(OH)₂)-> nome utilizado nas formulações de curtime: Cal hidratada/ Cal

*Recaleiro-> apenas no processo piloto para avaliação do processo (C), ou seja, não foi utilizado para cálculos de demandas de água nem para custos.

** Nesta parte da formulação do processo C os banhos eram esgotados e coletados para análise.

Obs.: os percentuais são em relação à massa de peles (salgada ou verde) que serão processadas.

Tabela 3.2: Formulações de desengalagem, purga, píquel e curtimento dos processos (A), (B), (C) e (D)

	(A)		B		C		D	
Processos	%	Produtos/ Atividade	%	Produtos/Atividade	%	Produtos /Atividades/ Banhos	%	Produtos
Desengalagem	200	Água	100	Água tratada reúso	100	Água	100	Água (lavar)
	0,04	Tensoativo	0,10	Tensoativo	0,05	Tensoativo	100	Água
	0,30	Sulfato de amônio	0,30	Sulfato de amônio	0,10	Desengalante e **ácido de Piquelagem	0,05	Sulfato de amônio roda 20' e esgota
	1,50	Cloreto de amônio			0,20	Bissulfito de Sódio	20	Sobra LAVAGEM
	1,50	Sulfato de amônio			2	Desengalante	2,50	Sulfato de amônio
	0,10	Tensoativo					2	Cloreto de amônio
							0,10	(álcool graxo)
Purga							0,70	(ác.carboxílicos)
	30	Água	0,30	Desengalante e **ácido de piquelagem	30	Água	30	Água
	0,10	Tensoativo	1,50	Sulfato de amônio	0,05	Tensoativo	0,05	(alcohol graxo)
	0,05	Enzima	0,10	Tensoativo	0,05	Enzima	0,05	Enzima de purga
	400	Água lavar 2 x	0,20	Desengalante e ácido de piquelagem	150	Água recuperada	100	Água (lavar)
	40	Água	30	Água 28°C	150	Água recuperada	100	Água (lavar)
				Tensoativo				
Píquel e Curtimento			0,10	Enzima				
			400	água Lavar 2 x				
	5,5	Sal	40	Água tratada de reciclo de cromo	50	Água 25C	40	Água limpa
	0,6	Branqueador	1	Cloreto de sódio	3	Cloreto de sódio	4	Cloreto de sódio
	0,4	Ácido fórmico (diluído 1:10)	2,70	*mistura de ácidos arilsulfônicos	0,50	Formiato de Sódio	1	Ácido Fórmico
	1,10	Ácido sulfúrico (diluído 1:10)	0,60	Peróxido de hidrogênio desengalagem para alvejar	0,50	Ácido Fórmico	1,20	Ác. Orgânico
	0,50	Formiato de	5	Sulfato básico de cromo	1,40	Ácido Sulfúrico	6	Sulfato básico de cromo
	6	Sulfato básico de cromo	0,10	Fungicida	2	Curante de glutaraldeído	0,20	Busan 30L
	0,06	Fungicida	0,20	Neutralizante	1,50	Polímero com ação curante	0,25	Formiato de sódio
	0,43	Neutralizante	0,10	Fungicida	1	Agente curante Combinação de curante sintético e ácidos orgânicos	0,30	Basificante
	0,06	Fungicida			2	Formiato de Sódio		
				1,50	Bicarbonato de Sódio			
				5	Curantes à base de sulfona e ácidos sulfônicos			
				0,10	Fungicida			

*mistura de ácidos arilsulfônicos, constituídos à base de ácidos sulfônicos aromáticos, com efeito não intumescente, para uma piquelagem sem adição de sal e ácidos sulfúrico e fórmico

**ácido de piquelagem Mistura de ácidos dicarboxílicos alifáticos com agentes mascarantes

Obs.: os percentuais são em relação à massa de peles calcitradas que serão processadas.

O estudo do processo (C) foi necessário para validar o seu uso e verificar as concentrações do efluente gerado e a qualidade do couro formado, ou seja, garantir a possibilidade de processar o couro com menos impacto ambiental. Os banhos residuais desse processo foram caracterizados através de análises químicas dos contaminantes residuais.

A pele utilizada no experimento foi uma pele verde oriunda do curtume Bom Retiro com massa inicial de 27,8 kg. A pele foi utilizada logo após a esfolagem e possuía muito sangue, o qual poderia ser aproveitado para outros fins. Todavia, a pele verde era isenta de sal de conservação o que possibilita a ausência de cloretos, proveniente do remolho, no efluente.

A Figura 3.1 mostra a pele verde sendo remolhada, na qual pode ser verificada a grande quantidade de sangue na mesma. Já na figura 3.2, encontra-se a pele após sofrer a operação de depilação e caleiro, no mesmo fulão.



Figura 3.1: Operação de remolho da pele verde



Figura 3.2: Depilação e caleiro em fulão

A formulação de remolho, depilação e caleiro (C) apresenta algumas vantagens em relação às formulações convencionais. Essas vantagens estão destacadas a seguir.

A primeira vantagem é o remolho da pele em estado verde ou bruta, pois na maioria dos curtumes a pele que entra no processo é a conservada com sal, causando uma alta concentração de cloreto de sódio no efluente. Os cloretos no efluente são de difícil remoção e pode ser considerado um problema para curtumes, logo, ao processar a pele verde elimina-se um causador de impacto ambiental do processo.

O uso de enzima no processo de remolho é vantajoso, pois possibilita uma reidratação mais eficiente devido à abertura das fibras, o que proporciona também a melhor penetração de reagentes e limpeza da pele. As enzimas substituem produtos químicos agressivos, proporcionando melhora na qualidade do produto final. Ainda, fazem o processo industrial ser mais seguro para os técnicos, mais rápido, mais eficiente e ambientalmente correto.

Escolheu-se para formulação um tensoativo biodegradável. Outra importante vantagem é a realização da depilação sem sulfeto, pois praticamente todos os curtumes utilizam o sulfeto, devido à depilação cal-sulfeto ser a mais econômica e apresentar bons resultados. Contudo, o uso de sulfetos deve ser cada vez menor, pois segundo a Resolução CONSEMA N° 128/2006 (em anexo), os efluentes líquidos de fontes poluidoras somente podem ser lançados em corpos d'água superficiais, direta ou indiretamente, com concentração máxima de sulfeto de $0,2 \text{ mg S}^{-2}/\text{L}$.

Os processos de remolho e caleiro sofridos pela pele geraram três banhos residuais para serem analisados: de remolho, caleiro e lavagem de caleiro. Ao serem descartados estes banhos foram coletados para a realização de ensaios físicos e químicos. As medidas feitas foram: pH, condutividade e turbidez. As análises químicas foram DQO, nitrogênio, cálcio e sólidos totais.

A Figura 3.3 ilustra o banho residual de remolho, no qual pode ser visualizado o sangue oriundo da pele. A Figura 3.4 ilustra o banho residual de depilação e caleiro que possui coloração branca devido à presença de cálcio.



Figura 3.3: Banho residual de remolho da pele verde



Figura 3.4: Banho residual de depilação e calcário

A pele calcirada e depilada denominada de tripa foi levada ao curtume para ser dividida, a mesma retornou com espessura de 3,5 a 4,0 mm e foi pesada, resultando em 15,8 kg. Assim a pele calcirada dividida passou para as próximas operações do tratamento da pele até o curtimento. Como o processo de curtimento é “cromo-free” (isento de cromo) essa formulação vai dar origem a um couro denominado *wet-white*.

As operações seguintes que precedem o curtimento e o próprio curtimento geraram os seguintes banhos residuais para serem analisados: recalcário, lavagem, desencalagem e purga, lavagem 1 e lavagem 2. A Figura 3.5 apresenta o processamento e as figuras 3.6 e 3.7 mostram, respectivamente, o banho residual de desencalagem e o banho residual de purga. A coloração desses banhos é esbranquiçada devido à presença de compostos com cálcio. As análises às quais esses banhos foram submetidos, também são: pH, condutividade e turbidez, DQO, nitrogênio, sólidos totais e cálcio.

Este processo de píquel utilizado apresenta como vantagem, a redução da adição de sal, pois a operação que antecede o curtimento geralmente utiliza 5,5% de sal e nesse caso foi 3%.



Figura 3.5: Processo de desescalagem e purga



Figura 3.6: Banho residual de desescalagem



Figura 3.7: Banho residual de purga

A pele purgada é preparada para receber o agente curtente, no caso os curtentes são taninos vegetais e taninos sintéticos. O processo em questão origina um couro isento de cromo.

3.2 Pesquisas para mapear a situação dos curtumes do Estado

Há empresas curtidoras defasadas tecnologicamente quanto à gestão ambiental e aplicação de tecnologias limpas. Muitas sugestões dessas técnicas são apresentadas em guias e artigos, contudo a implementação dos curtumes é, em muitos casos, apenas reativa e as mudanças só ocorrem por pressão dos órgãos ambientais. Almejando mudar essa realidade, a tese busca aplicar e testar essas mudanças em escala industrial.

Para se realizar melhorias para minimizar o impacto ambiental em curtumes, foi necessário mapear a atual situação em que os curtumes se encontram. É uma etapa demorada e trabalhosa, principalmente em indústrias como curtumes, os quais muitos não dispõem de equipamentos automatizados e têm poucos dados e informações periódicas a respeito do processo. Para obter estas informações foram realizadas três pesquisas baseadas em questionários ou avaliações.

3.2.1 Demanda de água em curtumes

Dada a importância da água para o planeta bem como para indústria do couro, começou-se com mapeamento da demanda de água em curtumes. Para efetuar esta pesquisa, foram avaliados 6 curtumes de ribeira e curtimento denominados: (A), (B), (C), (D), (E) e (F); dos quais os quatro primeiros também responderam questões referentes ao acabamento molhado. Todos os curtumes da pesquisa estão localizados no estado do Rio Grande do Sul.

Para avaliação dos curtumes foi elaborado um questionário, que foi respondido por técnicos das empresas, além de terem sido realizadas visitas nos curtumes, para um melhor entendimento da avaliação e conhecimento dos curtumes. Essa pesquisa é inédita e muito importante para o setor de couros, uma vez que frequentemente os dados informados são de outros Países e não retratam nossa realidade. O questionário é apresentado no Apêndice A deste trabalho e questiona a demanda de água nos processos de ribeira, curtimento e acabamento molhado.

3.2.2 Avaliação denominada - IRGO

Foi desenvolvido um questionário que apresenta alternativas, entre as quais os técnicos dos curtumes apenas devem marcar a situação a qual se encontram. A presença destas alternativas tornou mais acessível e mais dinâmica a resposta dos curtumes. Foram abrangidas todas as operações do curtume até o acabamento molhado e a estação de tratamento.

Para avaliar a situação dos curtumes do Estado do Rio Grande do Sul no Brasil, foram formuladas perguntas que poderiam identificar os problemas de gestão com água e alternativas possíveis de respostas dos curtumes, baseadas em um largo estudo prévio dos curtumes. Essa avaliação, também, aponta para um caminho a ser trilhado para o curtume, uma vez que as alternativas partem da pior situação (1ª alternativa) para a situação menos impactante (4ª alternativa). Assim, o curtume, ao acabar de preencher, sabe a que distância está do curtume ideal e que providências devem ser tomadas para melhorar a realidade em que se encontram.

Foram estipuladas de duas a quatro alternativas de respostas representadas por letras, correspondentes a pesos e significados diferentes. Ao responder o questionário, os técnicos representantes dos curtumes, não tinham conhecimento dos significados para não serem induzidos às suas respostas, apesar de ser fácil a percepção de uma situação de crescente melhoria nas alternativas. A tabela 3.3 apresenta essas alternativas, com seus significados e pesos. A avaliação ficou denominada IRGO. Na mesma tabela, é informada a pontuação que o curtume atinge ao final da avaliação, por exemplo, para um curtume completo ideal (ótimo), o somatório de pontos deve ser igual a 124, pois são 31 questões multiplicadas pelo peso 4, já para o insuficiente deve estar em torno de 31, e assim sucessivamente.

Tabela 3.3: Avaliação IRGO

Letra	Significado	Peso	Pontuação para um curtume completo	Total de pontos para um curtume de Ribeira e Curtimento	Total de pontos para um curtume de Acabamento molhado
I	Insuficiente	1	31	23	12
R	Regular	2	62	46	24
G	Bom	3	93	69	36
O	Ótimo	4	124	92	48

O questionário está apresentado no Apêndice B desta tese, o mesmo está dividido em 7 partes que estão citadas a seguir:

- Parte I: referente ao estado no qual a pele chega ao curtume;
- Parte II: referente ao processo de remolho e suas lavagens;
- Parte III: referente ao processo de depilação e caleiro;
- Parte IV: referente às lavagens e aos processos de desencalagem e purga;
- Parte V: referente aos processos de píquel e curtimento;
- Parte VI: referente aos processos de acabamento molhado;
- Parte VII: referente às informações do efluente final.

Para aplicação do IRGO, foi solicitada uma parceria com a Associação das Indústrias de Curtume do Rio Grande do Sul (AICSul). Esta contou setenta curtumes do Estado (todos os associados da AICSul), dos quais, dez participaram desta avaliação, ou seja, 13%, dos quais sete eram curtumes completos, dois de acabamento molhado e um de ribeira e curtimento.

3.2.3 Avaliação seguindo a série Manuais de Produção Mais Limpa e Sistema de Gestão Ambiental

Também, foi elaborado um questionário baseado na Série Manual de Produção Mais Limpa: Sistema de Gestão Ambiental (Centro Nacional de Tecnologias Limpas SENAI-RS, 2003a). A avaliação em questão encontra-se no Apêndice C. Esse questionário é bem completo, pois considera todas as correntes de entradas e saídas de materiais (ou água) ao longo dos processos. Essa é uma ferramenta muito valiosa para determinar a situação na qual a empresa se encontra, as principais falhas e suas causas.

Essa avaliação foi efetuada em dois curtumes, que foram estudos de casos para aplicações de mudanças de gestão ambiental e tecnologias limpas. Os trabalhos realizados de implementação de mudanças são apresentados na sequência do trabalho.

3.3 Estudos de Caso

3.3.1 Estudo de caso 1: gestão e reúso de águas em um curtume completo com ênfase no reúso da operação de curtimento

O curtume em estudo foi o Bom Retiro que pertence a um grupo que possui curtumes distribuídos no Brasil. Atualmente, o Grupo conta com 13 unidades produtivas, somando uma área construída superior a 100.000 m², com capacidade de industrializar 12.000 couros por dia de salgado a acabado e gerando 3.500 empregos diretos. Os trabalhos de gestão de recursos hídricos foram executados na sua sede de Roca Sales no Estado do Rio Grande do Sul. Devido a sua alta produção, analisar a sua gestão e implementar mudanças é bastante significativo. Além disso, houve interesse e disposição do curtume em aplicar técnicas que diminuam o impacto causado ao meio ambiente.

Integração Mássica para os resultados experimentais de reúso na ribeira

Foi feito em paralelo um estudo de reúso de água no mesmo projeto, o qual gerou uma dissertação de mestrado (Passos, 2007). A autora analisou os banhos residuais do processo industrial e realizou testes de reúso de uma mistura das lavagens de purga, sem tratamento prévio nas etapas de pré-desencalagem e de desencalagem/purga.

Com os resultados experimentais de Passos (2007), foi efetuada a integração mássica através da programação matemática, na qual a função objetivo era minimizar o uso de água limpa através da integração dos processos. Para resolução do problema de minimização do uso de água utilizou-se o software GAMS 22.2 que teve a sua solução com o *solver* MINOS. A programação matemática utilizada está apresentada no Apêndice D.

Para aplicação da integração mássica foram escolhidos os processos de: pré-desencalagem, lavagem de pré-desencalagem, desencalagem/purga, 1ª lavagem purga e 2ª lavagem purga. As etapas de curtimento e suas lavagens não foram consideradas devido a intenção de não misturar água contendo cromo.

O principal contaminante destas etapas é o cálcio que deve ser retirado nestas operações, logo é interessante que este seja o contaminante avaliado. Para a primeira integração considerou-se que em cada uma das etapas pudesse entrar o contaminante na concentração que este saiu da mesma. Na segunda integração foi utilizado apenas as concentrações de reuso testadas experimentalmente, que foram as misturas das lavagens reusadas na pré-desencalagem e desencalagem e purga.

Após as integrações com contaminante cálcio, fez-se considerando os sólidos voláteis como contaminante, para verificar se esta opção, que representa a parte orgânica era mais restritiva. Nos testes de integração mássica considerou-se que as espécies não interagem entre si e processo contínuo.

Reúso na operação de curtimento

O grande foco deste trabalho na implantação de tecnologias limpas no curtume Bom Retiro foi o estudo da possibilidade de reúso dos banhos residuais de curtimento. Isso se deu devido à preocupação com o contaminante cromo para o meio ambiente.

Foram realizados testes em escalas piloto e industrial. Os testes pilotos foram avaliados no fulão ilustrado na Figura 3.8 com sistema de aquecimento com vapor, a parte (a) da figura corresponde a vista externa e a (b) a vista interna. As peles eram processadas sempre cortadas ao meio para proporcionar maior atrito, prática usual em curtumes. A ilustração do equipamento industrial onde foram feitos os experimentos pode ser conferida na Figura 3.9.



Figura 3.8: Ilustração do fulão de testes



Figura 3.9: Processo de curtimento industrial

Nos experimentos pilotos com reúso, utilizou-se ao invés de água fresca no início do processo o banho residual de curtimento da pele integral, que é mostrado na Figura 3.10. Antes dos banhos serem reusados foram medidos o valor de pH, a concentração de Cr_2O_3 e o teor de óleos e graxas. O reúso piloto foi realizado uma vez, pois depois de reutilizado este ficava bastante diluído quando comparado ao que entrou.



Figura 3.10: Banho residual de curtimento integral para ser reusado.

O tanque de armazenamento dos banhos de reuso do experimento industrial foi construído pelo curtume, pois uma das sugestões de implantação de tecnologias mais limpas foi separar o efluente contendo cromo. Sendo assim, este tanque armazena juntamente os banhos residuais de curtimento dos processos de pele dividida e integral e as lavagens destes. Para fazer o reuso, seria acoplada uma bomba para retorno dos banhos ao processo após passarem por uma peneira. O tanque de armazenamento (b), assim como a peneira (a) pode ser vistos na ilustração da Figura 3.11.

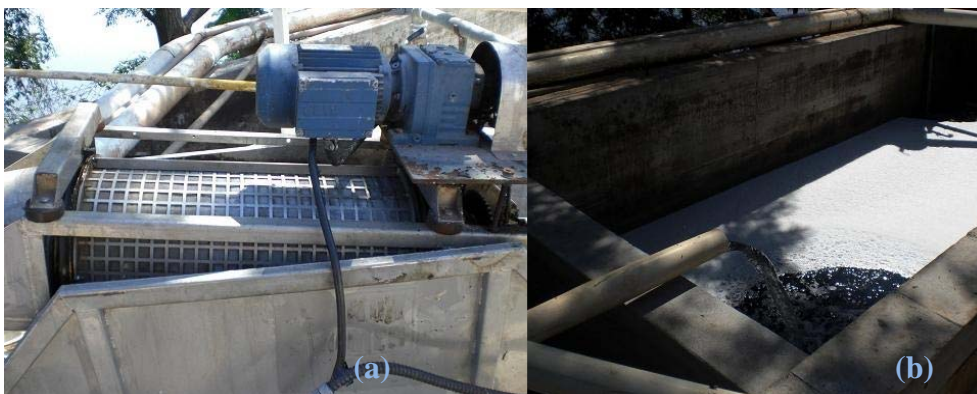


Figura 3.11: Tanque de armazenamento dos banhos de reuso e a peneira

O primeiro passo foi efetuar avaliações nos processos do curtume em escala industrial para couros dividida e integral, as suas formulações estão apresentadas na Tabela 3.4. No processo de couro integral não é efetuada a operação de divisão da pele após o caleiro, conseqüentemente o couro apresenta uma maior espessura.

Como o processo da pele integral gerava um banho residual com mais cromo esse banho foi escolhido para os testes de reúso. Para verificar a reprodutibilidade da concentração de cromo foram coletadas amostras de nove banhos residuais em produção para serem analisadas.

Durante os experimentos foram realizados controles de processo destacados a seguir:

- pH: este parâmetro deve ser controlado durante a maior parte do processo, pois cada etapa tem particularidades que permitem uma faixa de pH bem restrita para melhor tratamento da pele.

- Grau Baumé (°Bé): é uma medida de massa específica dos banhos residuais feita com densímetros de Baumé (areômetros). É pouco precisa (erro $\pm 2\%$), mas prática e rápida para ser efetuada em campo. Na realização da medida, coloca-se a amostra em uma proveta transparente de tamanho adequado e insere-se o areômetro na proveta, que deve flutuar sob a água sem tocar as paredes e o fundo da proveta, sendo que a medida é lida em °Bé. Para converter o valor de °Bé para g.cm^{-3} (ρ), basta usar a equação 3.1 de conversão apresentada a seguir (BRAND GMBH):

$$\rho = \frac{144,3}{144,3 - \text{°Bé}} \quad (3.1)$$

- Indicadores ácido-base para pele: nas peles desencalada e purgada, é feito um corte em toda espessura da pele e adicionam-se gotas de indicador ácido-base.

- Temperatura de Retração: o colagênio que compõe a pele possui uma forma estrutural bem definida devido às interações moleculares. Estas interações podem ser rompidas em presença de água e sob aumento da temperatura, fazendo as cadeias de colagênio assumirem formas indefinidas. O efeito macroscópico deste fenômeno é a retração da pele que é dependente da etapa de processo e do tipo de curtimento. A retração é uma medida que se faz para conferir o grau de curtimento do couro, pois uma pele curtida não deve retrair em água fervente, por um período de 2 minutos, devido à estabilidade hidrotérmica que o curtimento deve conferir ao couro, as especificações detalhadas deste método são encontradas na norma NBR 13335 - Couro - Determinação da temperatura de retração (AQUIM, 2004).

Tabela 3.4: Formulação de curtimento para pele dividida e integral

Processos industriais convencionais do curtume	Formulações
Industrial da pele dividida	<p><i>Píquel e curtimento:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • 50% água • 5,5% cloreto de sódio(verificar se o grau Baumé está entre 6,2-6,7) • alvejante, ácido fórmico, e complexante (verificar o pH da pele está entre 3,0-3,2 com VBC e o do banho entre 4,1-4,4, a temperatura menor que 29°C e baumé maior que 5,5) • 5,5% sulfato básico de cromo • Bactericida, formiato de sódio (ver pH entre 3,6-3,8) <p><i>Basificação:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • 30% água • Basificante, fungicida (fazer o teste de retração) <p><i>Lavagem</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • 60% água • 60% água • Fungicida
Industrial da pele integral	<p><i>Píquel e curtimento:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • 50% água • 6% cloreto de sódio • alvejante, ácido sulfúrico, ácido fórmico, formiato de sódio, desengraxante e complexante • 6% sulfato básico de cromo • Formiato de sódio <p><i>Basificação:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Basificante, fungicida <p><i>Lavagem</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • 100% água • 100% água • Fungicida

Depois de avaliado o processo industrial, partiu-se para os testes pilotos. Nos testes realizados, foram alteradas as adições de água, cloreto de sódio e sulfato básico de cromo utilizados na formulação, estes estão em negrito na Tabela 3.4. Os experimentos realizados estão apresentados na Tabela 3.5, estes foram experimentos convencionais (semelhante ao industrial, mas com menos água), um com reduções de cromo, cinco com reuso do banho residual do curtimento de pele intregal e redução da oferta de cromo, além de um semelhante mas com adição de ácido no banho a ser reusado e um apenas com reuso.

Nos testes pilotos foram utilizadas de uma a quatro peles para representar melhor o processo industrial. Foi possível reduzir a oferta de sal (cloreto de sódio) nos testes de reuso, para não haver um inchamento da pele e o controle efetuado foi a medição do Grau Baumé (°Bé) que ficou entre 6,2-6,7°Bé. Como os banhos de reuso já contém uma certa quantidade de sal, este Baumé foi atingido com adição de 3 a 4,5% de cloreto de sódio em relação a massa de pele, diferente do convencional que utiliza 5,5% de cloreto de sódio.

Tabela 3.5: Experimentos de curtimento pilotos em peles dividida

Experimento	Característica	Formulação
I	Convencional	<i>Píquel e Curtimento: Convencional</i> *30% água limpa 5,5% cloreto de sódio Alvejante, ácido fórmico e complexante 5,5% sulfato básico de cromo Fungicida, formiato de sódio <i>Basificação</i> 50% água Basificante, não foi feita a lavagem
II	Redução de sulfato básico de cromo	Igual a formulação convencional, exceto a adição de: *4% sulfato básico de cromo
III	Redução de sulfato básico de cromo e reúso de banhos residuais de curtimento de pele integral	Igual a formulação convencional, exceto a adição de: *30% água de reúso *3% cloreto de sódio *4% sulfato básico de cromo
IV	Redução de sulfato básico de cromo e reúso de banhos residuais de curtimento de pele integral	Igual a formulação convencional, exceto a adição de: *30% de água de reúso *3% de cloreto de sódio *4,5% sulfato básico de cromo
V	Redução de sulfato básico de cromo e reúso de banhos residuais de curtimento de pele integral	Igual a formulação convencional, exceto a adição de: *30% de água de reúso *3,5% de cloreto de sódio *4,5% sulfato básico de cromo
VI	Redução de sulfato básico de cromo e reúso de banhos residuais de curtimento de pele integral	Igual a formulação convencional, exceto a adição de: *30% de água de reúso *4% de cloreto de sódio *5% sulfato básico de cromo
VII	Redução de sulfato básico de cromo e reúso de banhos residuais de curtimento de pele integral	Igual a formulação convencional, exceto a adição de: *30% de água de reúso *4% de cloreto de sódio *5,1% sulfato básico de cromo
VIII	Redução de sulfato básico de cromo e reúso de banhos residuais de curtimento de pele integral e com adição de ácido	Igual a formulação convencional, exceto a adição de: *30% de água de reúso +0,05% de ácido sulfúrico baixando o pH de 4,35 para 3,46. *3% de cloreto de sódio *4,5% sulfato básico de cromo
IX	Apenas com reúso de banhos residuais de curtimento de pele integral	Igual a formulação convencional, exceto a adição de: *30% de água de reúso

*Percentual adicionado diferente do convencional.

Sabe-se que existem diferenças entre os processos pilotos e industriais, em função da baixa carga de peles o processo piloto ocasiona menos atrito entre as mesmas e baixa ação mecânica em virtude do menor tamanho do fulão. Por esta razão, após os testes pilotos, fez-se um *scale up* e foram efetuados quatro experimentos industriais conforme apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Experimentos de curtimento Industrial em peles divididas

Experimento	Característica	Formulação
I	Convencional	<i>Piquel e curtimento:</i> Convencional *50% água *5,5% cloreto de sódio alvejante, ácido fórmico, formiato de sódio e complexante *5,5% sulfato básico de cromo Formiato de sódio <i>Basificação:</i> 30% água Basificante, fungicida <i>Lavagem</i>
II	Convencional	Igual a I
III	Redução de sulfato básico de cromo e reúso de banhos oriundos do tanque de armazenamento que contém banhos residuais de processos: integral, dividido e lavagens de curtimento	Igual a formulação convencional, exceto a adição de: *50% de água de reúso *4% de cloreto de sódio *5,1% sulfato básico de cromo
IV	Apenas com reúso de banhos oriundos do tanque de armazenamento que contém banhos residuais de processos: integral, dividido e lavagens de curtimento	Igual a formulação convencional, exceto a adição de: *50% de água de reúso

*Percentual adicionado diferente do convencional.

Para validar o reúso de água para os curtumes foram coletadas amostras de couro *wet-blue* e banhos residuais dos processos piloto e industrial. Pois, um couro *wet-blue* que obedece aos parâmetros indicados em suas características químicas, dificilmente apresentará problemas nas etapas seguintes do processo. Assim ao avaliar o *wet-blue* produzido, podem-se comparar com os respectivos requisitos, de acordo com a norma, apresentados na Tabela 3.7. Os banhos residuais também foram analisados, para verificar se haveria maior concentração de cromo ou este ficaria retido no couro com o reúso. As análises feitas estão colocadas na Tabela 3.8.

Tabela 3.7: Alguns requisitos para couros *wet-blue*

Análise	Especificação	Método
pH do extrato aquoso	Mínimo 3,5	NBR 11.057
Cifra diferencial	Máximo 0,7	NBR 11.057
Teor de óxido de cromo (%)	Mínimo 3,5	NBR 11.054
Teor de cálcio (%)	*	NBR 13.732
Substâncias extraíveis em Diclorometano (%)	Máximo 0,5	NBR 11.030

* Ainda não há uma especificação definida para este parâmetro, porém certas instituições indicam como valor orientativo 0,2%. Fonte: MK News, 2003.

Tabela 3.8: Requisitos para descarte do efluente

<i>Análise</i>	<i>Especificação para descarte ***</i>	<i>Método utilizado na análise</i>
Cromo total	0,5mg/L	ABNT NBR 13341-Banho residual de curtimento e recurtimento - Determinação do teor de óxido de cromo III
pH	entre 6,0 e 9,0	pHmetro (Digimed)
Teor de óleos e graxas	Óleos e Graxas: Mineral \leq 10 mg/L; Óleos e Graxas: Vegetal ou Animal \leq 30 mg/L	extração em soxhlet

***Conforme a RESOLUÇÃO CONSEMA N^o 128/2006 (Anexo 1) que dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

A principal variável avaliada nos testes foi a oferta de cromo, ou seja, a adição desse que normalmente é em torno de 5,5% sobre a massa da pele sem reúso de água, a sua concentração no banho e o seu percentual fixado no couro.

3.3.2 Estudo de caso 2: minimização de insumos químicos e água em processo de acabamento molhado

O estudo de caso 2 foi feito em um curtume de acabamento, que recebe os couros em *wet-blue* e os transforma em couro acabado.

Neste curtume, foi feito um estudo de otimização de acabamento molhado, por meio da avaliação da formulação que representava 40% de sua produção total. Esse consistiu em acompanhar uma formulação de acabamento molhado e coletar amostras de todos os banhos residuais do processo em estudo.

Este *case* começou com uma caracterização do efluente do processo de acabamento molhado do curtume, através de análises químicas, para obter uma estimativa do impacto ambiental causado pelo efluente.

A formulação inicialmente utilizada, denominada por “Experimento 1A”, demandava: 3200% de água, 0,3% de tensoativo; 0,5% de ácido oxálico, 6% de cromo, 8,2% de óleos diversos, 3,5% de corantes, 17 % de taninos, 22,2 % de resinas, 1% de dipropilenoglicol, 1,2% de formiato de sódio, 4,5% de fixante e 6% de penetrante e 0,3% de fungicida. Os percentuais são sobre a massa do couro, ou seja, se fossem processados 200 kg de pele se utilizaria 6400L de água (3200%).

No decorrer do processo foi adicionada e descartada a água em 12 momentos, gerando 12 banhos residuais. Estes banhos foram analisados em laboratório para quantificar pH, turbidez, condutividade, DQO, cromo, NTK, sólidos totais, fixos e voláteis e gordura extraível em hexano. Também, foram feitas análises de substância dérmica e cromo no couro produzido.

Após acompanhar o processo de acabamento molhado e efetuar a análise de todos os banhos residuais, foram propostas algumas melhorias visando à minimização do impacto ambiental. Utilizou-se como base para redução de produtos os resultados das análises químicas e conhecimento de formulações da academia e do curtume debatidos em reuniões. Com o escopo de realizar a minimização da quantidade de efluente gerado pelo processo e a redução no impacto ambiental causado, foi proposta uma nova formulação de acabamento molhado.

A nova formulação com redução, “denominada por Experimento 1B”, foi efetuada em escala de teste com cinco couros para verificar se essa redução acarretaria algum dano nas propriedades do couro.

A formulação reduzida demandou: 1850 % de água, 0,4% de ácido oxálico, 0,2% de tensoativo, 4% de cromo, 7,51% de óleos, 1,26% de corantes, 15,25% de taninos, 16,7% de resinas, 0,9% de dipropilenoglicol, 1,2% formiato de sódio, 3,1%, fixante e 0,3% de fungicida.

Como o teste com os cinco couros mostrou-se satisfatório, foi desenvolvida a formulação em escala industrial, coletando - se os banhos residuais e o couro para análises, como feito no experimento 1A. Ao término, esses resultados foram comparados para verificar as vantagens do processo proposto.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Nesta seção, serão apresentados os resultados e discussões dos trabalhos realizados. Iniciou-se com a comparação de diferentes processos e identificação dos resultados do processo que causa um menor impacto ambiental e origina um couro de boa qualidade. Na sequência, são expressos os resultados das pesquisas realizadas em curtumes do Estado do Rio Grande do Sul. E para finalizar são expostas as aplicações de minimização do impacto ambiental de dois estudos de casos.

4.1 Estudo de diferentes processos de transformação de peles em couro

Foram estudadas quatro tecnologias para processar a pele em couro. O diferencial desta pesquisa, é que avalia formulações químicas diferentes e seus custos relativos, o que possibilitou uma comparação entre os processos e aprovação de um processo de menor impacto ambiental.

4.1.1 Diferenças entre os Processos

Processo (A)

O processo realiza a depilação com cal (hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2)) e sulfeto de sódio em escamas (Na_2S) e curte com sulfato básico de cromo (Cr(OH)SO_4), resultando na geração de compostos tóxicos (cromo e sulfeto) que requerem tratamento para minimizá-los e ou eliminá-los do efluente antes do descarte.

É o mais utilizado pelos curtumes até os dias atuais, com poucas alternativas voltadas para proteção do meio ambiente, apenas com reciclo parcial do processo de depilação e caleiro e com tratamento de efluentes.

O reciclo do caleiro foi solicitado pelo órgão ambiental, na década de 80, e teve certa resistência pelos curtumes no início de sua implementação. Hoje, é aceito pelos mesmos como um grande beneficiador devido à economia de água e produtos químicos. Percebeu-se que o reciclo trouxe benefícios financeiros comprovados pelo setor econômico da indústria. Contudo, ainda existe resistência de mudanças nos demais processos.

Processo (B)

É um processo misto, que utiliza algumas alternativas ambientalmente corretas. Neste é realizado o reciclo no processo de depilação e caleiro e reciclo parcial do banho de curtimento após tratamento e já introduz o uso de enzimas na sua formulação.

O percentual utilizado de sal de cromo é reduzido de 6% do processo (A) para 5%, e diminui, também, o sal (cloreto de sódio) empregado no píquel, de 5,5% para 1%, por meio de emprego de ácido não inchante.

Este processo é uma espécie de “degrau”, uma alternativa intermediária para uma transição para processos ambientalmente corretos. E já mostra que as técnicas requerem investimentos, porém, trazem muitos benefícios.

Processo (C)

Busca ser ambientalmente correto e faz uso de produtos menos impactantes ao meio ambiente. No processamento da pele verde é feita a depilação sem sulfeto, são utilizadas enzimas e o curtimento é realizado sem cromo.

Este processo, como já mencionado, foi testado em escala piloto, para poder caracterizar o efluente através de análises nos banhos residuais e comprovar a qualidade do couro produzido, uma vez que não é uma formulação praticada em curtumes da região.

Processo (D)

Este processo também foi avaliado, e pode-se perceber uma diminuição do volume de efluente gerado em relação aos processos (A) e (B). Empregaram-se enzimas na realização de remolho, de depilação (o que possibilitou a redução do sulfeto de sódio) e purga (onde já é convencionalmente usada).

A avaliação do processo (D) foi em função da qualidade da pele formada, através da avaliação de rede de fibras por MEV (microscopia eletrônica de varredura) e testes de resistência mecânica que constataram que o processo (D) forma um couro de qualidade semelhante ao convencional.

A Figura 4.1 apresenta a abertura das fibras que o processo de depilação enzimática proporciona, importante para a etapa de curtimento e recurtimento, para que os insumos sejam melhores absorvidos. A Figura 4.2 mostra as amostras de peles que sofreram o caleiro convencional e enzimático, percebe-se que aberturas são semelhantes.

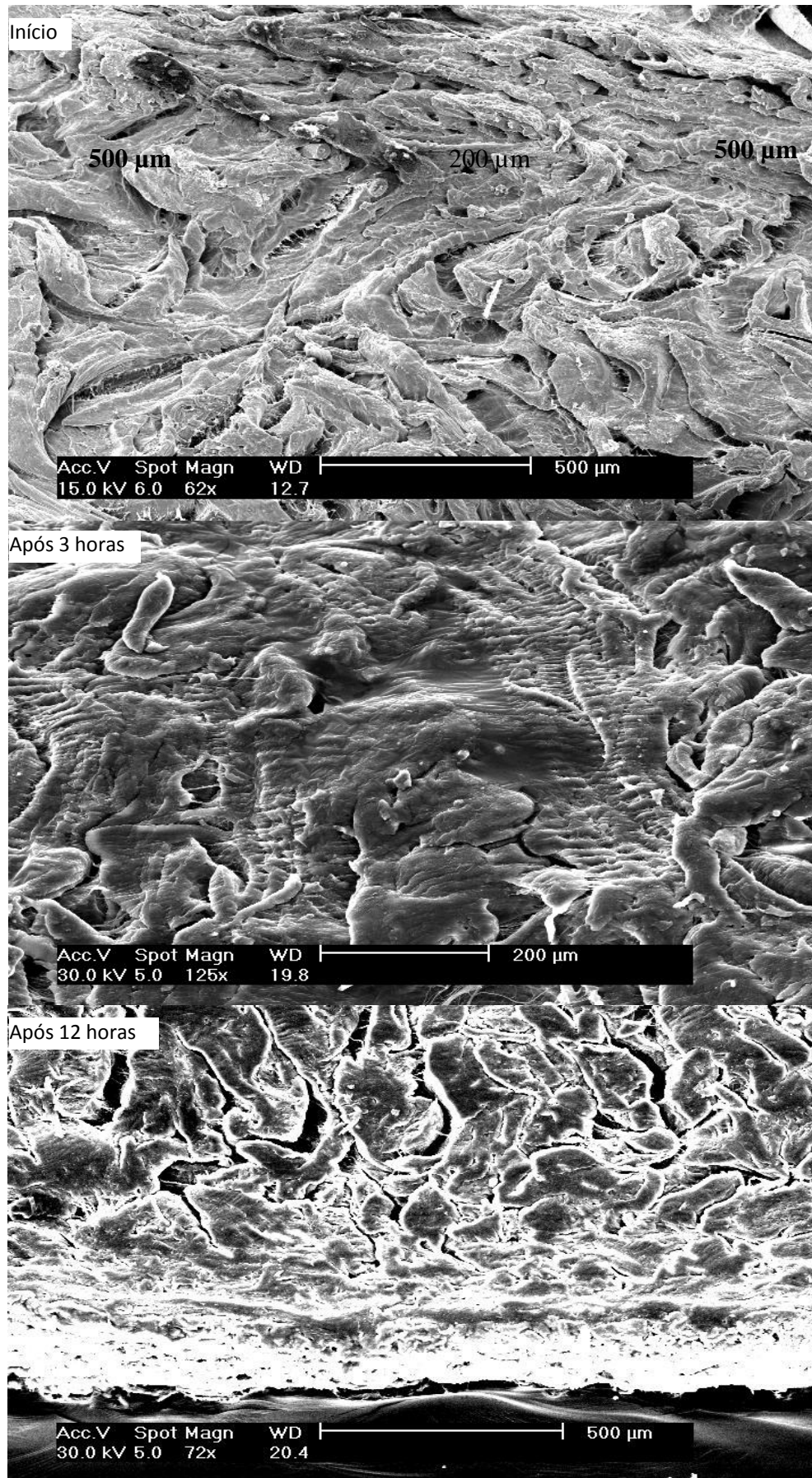


Figura 4.1: Amostras de pele durante o processo de depilação enzimático

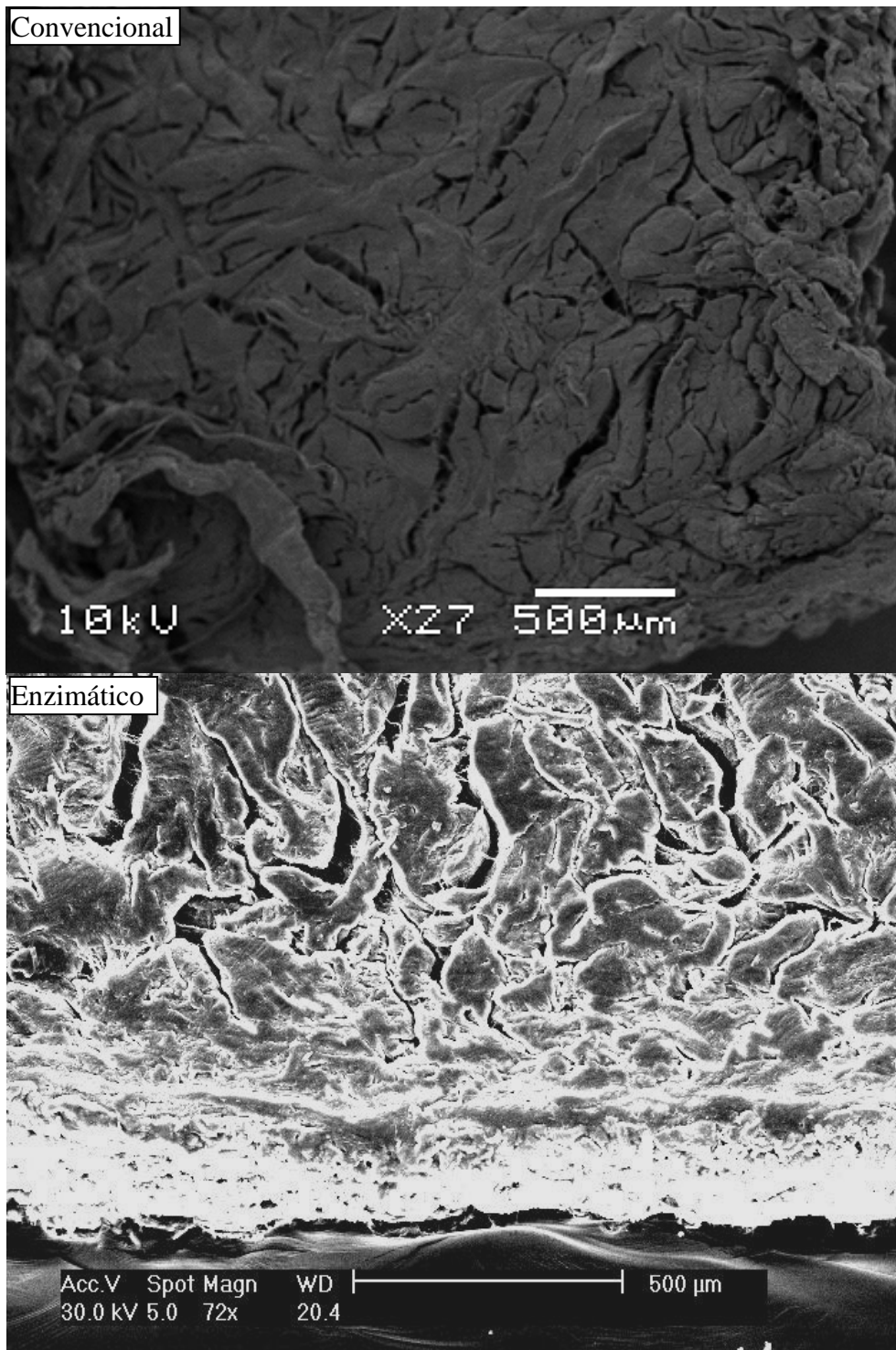


Figura 4.2: Amostras de pele após o calceiro convencional e enzimático

Os testes físicos de tração de pele calceirada, ao final do processo, mostraram que não há diferença significativa entre as amostras dos processos convencionais e enzimáticos. As tensões de ruptura, de uma pele que sofreu o processo convencional e uma que sofreu o enzimático são respectivamente, 42,12 MPa e 39,00 MPa, o que indica que não há perdas de

resistência mecânica do material no processo enzimático, os resultados de resistência MEC[^]nica podem ser conferidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Ensaio de tração da amostra de pele caleirada do processo convencional e do processo enzimático

	Corpo de prova	Espessura (mm)	Comprimento Base (mm)	Força (N)	Tensão (N)	Def. específica (%)
Convencional	Média de 6 provas	4,13	44,17	1187	42,12	51,91
	Desvio padrão	0,29	0,98	185,41	5,46	4,75
Enzimático	Média de 6 provas	4,41	43,50	1172,02	39,00	49,98
	Desvio padrão	0,59	0,84	72,75	2,95	6,09

4.1.2 Consumo de água

Para calcular o volume de água em nível industrial, considerou-se que para cada processo seriam processadas 3 toneladas de peles, este valor foi determinado por ser a capacidade do fulão de um dos curtumes de médio porte, visitados durante o trabalho. Os consumos de água limpa e de reúso de água tratada ou de reciclo nos processos são apresentados na Tabela 4.2. Percebe-se que os processos diferem entre si, e que além da minimização na fonte, técnicas de reciclo e reúso, são importantes para reduzir a demanda de água.

Tabela 4.2: Os consumos de água limpa e de reúso de água tratada ou de reciclo

Processo	Consumo de água limpa para processar 3 toneladas de peles (L)	Água tratada de reúso e ou reciclada para processar 3 toneladas de peles (L)	Total
A	42000	900	42900
B	28800	7200	36000
C	11400	14160	25560
D	23700	1500	25200

4.1.3 Custos dos processos com base no emprego de produtos químicos e da água

Os custos dos processos avaliando os produtos químicos das formulações apresentadas para processar 3 toneladas de pele seriam: R\$ 1448,34 no (A), R\$1.520,49 no (B) e R\$ 3.382,10 no (C). Esses valores foram fornecidos pela indústria química e são relativos ao ano de 2006.

Quanto aos custos dos produtos químicos do processo D, foi repassado que o custo para processar 1 kg de pele verde na ribeira era de U\$0,0098/kg e para o curtimento ao cromo

era de U\$ 0,0508/kg de tripa descarnada, considerando apenas os produtos da empresa química parceira, estabelecimento onde foi feito o processo.

Para comparar os quatro processos, considerou-se o dólar valendo R\$ 2,00 reais, logo o valor por kg de pele seria: U\$ 0,24/kg para o (A), U\$ 0,25/kg para o (B), U\$ 0,56 para o (C) e para o (D), somando os valores fornecidos pela indústria mais os produtos químicos convencionais também utilizados nos outros processos estimou-se em U\$ 0,34.

A tabela 4.3 apresenta como ficaria a situação de cobrança da água para os curtumes (A), (B), (C) e (D) caso fosse cobrado o uso da água conforme critérios estabelecidos para a bacia hidrográfica do Paraíba do Sul (05/2006). Foi considerado $K_1=K_2=K_3=0,5$. A tabela informa, também, as parcelas de cobrança para os quatro processos de curtime processando 3 toneladas/dia e processando as 3 toneladas /dias no período de 20 dias.

Tabela 4.3: Cobrança pelo uso da água em reais

Processo	Consumo de água por dia para 3 toneladas de peles	Consumo de água por 20 dias (mês)
A	42000	840000
B	28800	576000
C	11400	228000
D	23700	474000
1ª parcela = Q cap X Ko X PPU		
	Para 3 t (um dia) R\$	Para 60 t (20 dias) R\$
Processo A	R\$ 0,34	R\$ 6,72
Processo B	R\$ 0,23	R\$ 4,61
Processo C	R\$ 0,09	R\$ 2,78
Processo D	R\$ 0,19	R\$ 3,79
2ª parcela= Q cap X K1 X PPU		
Processo A	R\$ 0,42	R\$ 8,40
Processo B	R\$ 0,29	R\$ 5,76
Processo C	R\$ 0,11	R\$ 3,48
Processo D	R\$ 0,24	R\$ 4,74
3ª parcela= Q cap X (1-K1) X (1-K2K3) X PPU		
Processo A	R\$ 0,32	R\$ 6,30
Processo B	R\$ 0,22	R\$ 4,32
Processo C	R\$ 0,09	R\$ 2,61
Processo D	R\$ 0,18	R\$ 3,56
Somatório		
Processo A	R\$ 1,07	R\$ 21,42
Processo B	R\$ 0,73	R\$ 14,69
Processo C	R\$ 0,29	R\$ 8,87
Processo D	R\$ 0,60	R\$ 12,09

Onde:

K_0 : expressa o multiplicador de preço unitário para captação (inferior a 1,0 e definido pelo CEIVAP). Foi estabelecido R\$ 0,40.

K_1 : expressa o coeficiente de consumo para a atividade do usuário em questão, ou seja, o índice correspondente à parte do volume captado que não retorna ao manancial.

K_2 : expressa o percentual do volume de efluentes tratados em relação ao volume total de efluentes produzidos.

K_3 : expressa o nível de eficiência de redução de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) na Estação de Tratamento de Efluentes.

PPU: é o Preço Público Unitário correspondente à cobrança pela captação, pelo consumo e pela diluição de efluentes, para cada m³ de água captada (R\$/m³). Segundo CEIVAP O PPU para saneamento e indústria é de R\$ 0,02. Avaliação do custo relacionado ao consumo de produtos químicos

A Tabela 4.4 retrata o somatório dos custos considerados. Verifica-se que o processo (C) é o mais caro, entretanto a demanda por processos menos impactantes é uma tendência de necessidade mundial, e quando houver uma grande procura destes produtos químicos pelo mercado, provavelmente os custos irão baixar associados à produção em maior escala.

Tabela 4.4: Custos Totais

Para processar 3 t	A -> Consumo de água = 42000L	B-> Consumo de água = 28800L	C-> Consumo de água = 17400L	D -> Consumo de água = 23700L
Custo com processo (R\$)	1448,34	1520,49	3382,10	2040,00
Gasto com a água (R\$)	1,07	0,73	0,29	0,60
Somatório (R\$)	1449,41	1521,22	3382,39	2040,60
Para processar 60 t (R\$)	173929,32	182546,93	405886,28	244872,52

4.1.4 Vantagens do processo (C) e caracterização dos seus banhos residuais

O processo (C) surgiu como uma alternativa para minimizar o impacto dos curtumes. A proposta de formulação deste processo utiliza produtos de custo mais elevado, mas apresenta vantagens como um menor volume de água fresca consumida, entre outras apresentadas na seqüência.

A formulação de remolho é para pele verde, ao passo que na maioria dos curtumes a pele que entra no processo é a conservada com sal, causando uma alta concentração de cloreto de sódio no efluente, curtumes que processam a pele verde já estão evitando esse problema. Foram usadas, também, enzimas e tensoativos biodegradáveis. Outra importante alteração é a realização da depilação sem sulfeto, pois praticamente todos os curtumes utilizam o sulfeto, devido à depilação cal e sulfeto ser a mais econômica e apresentar bons resultados. Contudo, o uso desses impossibilita a utilização desse efluente para outros fins, por exemplo, o solo do estado do Rio Grande do Sul necessita de cálcio presente no lodo destes efluentes que poderia muito ser usado como corretivo de solos, caso não fosse a presença de sulfeto. Os processos de remolho e caleiro sofrido pela pele geraram três banhos residuais que foram analisados em laboratório: o de remolho, caleiro e lavagem de caleiro.

A pele caleirada e depilada denominada de tripa foi levada ao curtume para ser dividida, a mesma retornou com 15,8 kg de massa. Assim a pele caleirada dividida passou para as próximas operações do tratamento da pele até o curtimento. Como o processo de curtimento é “cromo-free”, curtimento isento de cromo, essa formulação vai dar origem a um couro denominado *wet-white*. Esses processos geraram mais 6 banhos residuais para serem analisados.

As análises realizadas nos banhos residuais do processo (C) são colocadas a seguir nas tabelas 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8. Os valores de pH são similares ao do processo convencional, estudos preliminares onde foram realizados controles de pH por Aquim (2004) e Passos (2007), apresentaram valores de pH variando de 8,0 a 8,5 para remolho, 12,0 a 12,35 para o caleiro, de 11,5 a 12,0 para lavagens de caleiro, em torno de 8,0 para purga e 4,0 para curtimento, ou seja comprovaram que em termos de pH, o processo (C) permanece semelhante aos convencionais.

Na análise de condutividade, já começam a aparecer algumas vantagens do processo (C), por exemplo, remolhos convencionais apresentam condutividade variando de 12,7 mS/cm a 30 mS/cm e no (C), devido à ausência de sal de conservação esse valor baixa para 5,92 mS/cm. Nas demais etapas, não foram verificadas reduções.

A turbidez do remolho resultou em coloração vermelho pastosa devido à grande presença de sangue da pele. Outro fato observado, foi que devido a manter o emprego de cal, não foi observado à diminuição da turbidez.

Tabela 4.5: Análises físicas dos banhos residuais do processo (C)

Banho Residual	Processo	pH	Condutividade mS/cm a 25°C	Turbidez (NTU)
1	Remolho	8,49	5,92	vermelho pastoso
2	Depilação e Caleiro	12,05	11,13	branco leitoso
3	Lavagem de Caleiro	11,95	7,90	447
4	Recaleiro	11,97	8,82	387
5	Lavagem	11,82	6,00	335
6	Desencalagem e Purga	8,74	10,92	450
7	Lavagem 1	8,68	3,73	61,30
8	Lavagem 2	8,53	1,83	6,50
9	final de curtimento	4,30	41,50	9,85

As concentrações de nitrogênio e DQO, também mostraram uma alta redução se comparadas com processos utilizados frequentemente por curtumes. Em estudo feito por Aquim (2004), os resultados de NTK foram: remolho = 0,51g/L, caleiro = 3,01g/L. Esta é uma redução importantíssima, tendo em vista que o nitrogênio causa eutrofização nos corpos d'água, além da exigência de uma concentração menor que 20mg/L de NTK constante na resolução 128 do CONSEMA (2006). As análises de DQO feitas por Aquim (2004) de processos convencionais deram valores mais elevados: para remolho = 11968mg/L, para o caleiro = 46464mg/L e para o curtimento >50000.

Tabela 4.6: Análises de nitrogênio e DQO dos banhos residuais do processo (C)

Banho Residual	Processo	Nitrogênio (mg/L)	DQO (mg/L)
1	Remolho	2,0	10276
2	Depilação e Caleiro	2,1	14776
3	Lavagem de Caleiro	0,5	7356
4	Recaleiro	0,8	7240
5	Lavagem	0,4	6065
6	Desencalagem e Purga	2,3	9770
7	Lavagem 1	1,1	22833
8	Lavagem 2	1,7	417
9	Curtimento	1,0	19070

As análises de cálcio mostraram que ainda existe excesso, mas esse poderia ser reutilizado. Nos banhos, o cálcio encontra-se como hidróxido, cloretos e sulfatos de cálcio, mas é determinado como óxido de cálcio. A maior concentração foi na lavagem, o que significa que no final foi bem removido. O banho residual de depilação e caleiro, também apresentou um valor semelhante. Os testes, em processo convencional, mostraram valor semelhante de 2,76 g/L para o caleiro e menor para lavagem, de 1,45 g/L (AQUIM, 2004).

Tabela 4.7: Análises de cálcio dos banhos residuais do processo (C)

Banho Residual	Processo	Cálcio (g/L)
2	Depilação e Caleiro	2,80
3	Lavagem de Caleiro	1,10
4	Recaleiro	1,37
5	Lavagem	3,00

As análises mostraram que houve redução de sólidos no processo (C), quando comparado com processo convencional. A maior diferença entre os processos foi no remolho, principalmente no teor de sólidos fixos, devido à presença do sal.

Tabela 4.8: Comparação das análises de sólidos dos banhos residuais do processo (C) e do convencional

Banho Residual	Processo	SDT (mg/L) (C)	SDT (mg/L) Convencional*	SDF (mg/L) (C)	SDF (mg/L) Convencional*	SDV (mg/L) (C)	SDV (mg/L) Convencional*
1	Remolho	15074	52644	3086	49118	11988	3526
2	Depilação e Caleiro	29110	85358	8584	45008	20526	40350
3	Lavagem de Caleiro	6596	18826	2320	11884	4276	6942
4	Recaleiro	7092	-	3006	-	4086	-
5	Lavagem	3898	-	1482	-	2416	-
6	Desencalagem e Purga	6538	49240	2506	16564	4032	32676
7	Lavagem 1	3294	19260	1370	6648	1924	12612
8	Lavagem 2	1366	-	286	-	1080	-
9	curtimento	74548	78912	63792	68570	8636	10342

* Os resultados dos testes convencionais foram retirados do trabalho de (Passos, 2007), que realizou na mesma escala de trabalho (piloto).

Outro importante fato é que em processos semelhantes ao (A) a concentração de óxido de cromo no banho residual de curtimento é em torno de 1,22 g/L (AQUIM, 2004). Já o processo (C) é totalmente isento de cromo.

4.2 Pesquisas para mapear a situação dos curtumes do Estado

Esta parte da tese é referente às pesquisas de demanda de água, de avaliação dos processos e de tecnologias limpas feitas em curtumes do Estado do Rio Grande do Sul. A Tabela 4.9 apresenta as características dos curtumes que participaram das avaliações.

Tabela 4.9: Características e porte dos curtumes pesquisados

Letra	Questionário (s) respondido	Matéria prima	Processos	Produção diária	Artigos
A	Demanda de água e IRGO	Bovino	Curtimento/ recurtimento	3000 unidades de couros	Wet-blue/ raspas/ semi-acabado raspa/ flor/ semi-acabado flor
B	Demanda de água	Bovino	Curtimento/ recurtimento/ acabamento	1000 unidades de couros	Napas / vernizes/ box
C	Demanda de água e IRGO	Bovino	Curtimento/ recurtimento/ acabamento	800 unidades de couros	Napas / raspas/ semi cromo
D	Demanda de água	Bovino	Curtimento/ recurtimento/ acabamento	2500 unidades de couros	Napas / raspas/ tapetes
E	Demanda de água	Bovino	Curtimento/ recurtimento/ acabamento	800 m ² couros	Napas / semi cromo
F	Demanda de água e Tecnologias limpas	Bovino	Curtimento/ recurtimento/ acabamento	10000 unidades de couros	Couro <i>wet-blue</i> / napas / raspas/ semi cromo/ tapetes
G	IRGO	Bovino/ bezerro/ ovino/ caprino/ mestiço/ porco	Curtimento	30 toneladas peles	Couro <i>wet-blue</i>
H	IRGO		Recurtimento	5000 m ² unidades de	Napas
I	IRGO	Suíno	Curtimento/ recurtimento/ acabamento	1000 unidades de couros	Camurça/ napas /verniz/ flor /raspa
J	IRGO	bovino	Curtimento/ recurtimento/ acabamento	2500 unidades de couros	Napas / raspas/ semi cromo
K	IRGO	Bovino	Curtimento/ recurtimento/ acabamento	7000 m ² de couro	Napas
L	IRGO	Bovino e suíno	Curtimento/ recurtimento/ acabamento	500 unidades de couros bovinos e 1000 unidades de couros de suínos	Napas / raspas/ nubuk/camurça
M	IRGO	Bovino	Curtimento/ recurtimento/ acabamento	2500 unidades de couros	Napa/ raspa/vegetal/ tapete
N	IRGO	Bovino/ caprino	Recurtimento/ acabamento	1500 unidades de couros	Napa/ semi cromo/ esportivos/brancos
O	Tecnologias limpas	Bovino/ ovino/ caprino	Curtimento/ recurtimento/ acabamento	6000 unidades de couros caprinos e 1000 unidades de couros bovinos	Napa/ pelica/ Camurça/wet blue/couro acabado

4.2.1 Demanda de água em curtumes

A pesquisa da demanda de água em 6 curtumes (de A a F), dos quais os quatro primeiros (A, B, C e D), além de respostas sobre a ribeira, também disponibilizaram de respostas sobre acabamento molhado será apresentada a seguir.

Inicialmente foram avaliadas as operações que removem o sal (cloreto de sódio), hidratam e depilam a pele, denominadas de remolho, depilação e caleiro e lavagens. A tabela 4.10 apresenta a demanda de água por etapas para processar 12000 kg de peles e a procedência da água empregada.

Tabela 4.10: Demanda de água nas etapas de Ribeira

Demanda de água (L) para processar 12000 kg de pele salgada						
Curtume	A	B	C	D	E	F
Pré-remolho	24000	36000	12000	12000	12000	0
Remolho	24000	12000	24000	12000	24000	0
Lavagem de remolho	24000	12000	18000	0	18000	12000
Depilação e caleiro	0	0	0	12000	10800	0
Lavagem	12000	12000	10800	12000	12000	24000
Total	84000	72000	64800	48000	76800	36000
L de água por kg de pele	7	6	5,4	4	6,4	3
Origem da água empregada	Açude	Riacho	Açude	Açude	Açude	Açude

Ao observar os valores da tabela 4.10, verifica-se a existência da discrepância no consumo de água dos curtumes (D) e (F). Com isso, foi verificado que o curtume (D) é o mais otimizado em relação à demanda de água, e no caso do (F), ele recebe a pele verde, logo esse não demanda água para as duas primeiras operações. Uma maneira de reduzir o consumo é reduzir a quantidade de sal nas peles antes de começarem as operações aquosas. Há um equipamento específico para esta função o batedor de sal. Pois, a diferença da demanda de água pode ser explicada pela diferença na quantidade de sal que a pele contém quando entra no fulão de pré-remolho e remolho, uma vez que os curtumes estão processando a mesma quantidade de peles.

Uma maneira mais eficiente de realizar essas etapas seria processar a pele verde e não a conservada com sal. Ao processar a pele verde, a demanda de água para remover o sal conservante não ocorreria, além de não serem gerados altos teores de cloretos na água residual. Para eliminar a conservação das peles e processá-las imediatamente após o abate, teria que existir uma boa logística e/ou matadouros e frigoríficos localizados próximos aos curtumes, além da adoção de sistemas de preservação de curta duração.

Para minimizar o impacto causado pelo sal conservante, existem possibilidades de substituição do sal (NaCl), que o modo de conservação mais usado, por outros produtos menos agressivos. Bailey (1995) sugere o uso de KCl para substituir o NaCl, pois o KCl pode ser aplicado no solo como fertilizante, após ser usado para conservação, contudo seu custo é

superior ao NaCl. Também, há a possibilidade de refrigerar as peles, mas teria que avaliar o impacto causado por este tipo de conservação.

Os valores iguais à zero na tabela 4.10, nas etapas de depilação e caleiro, representam o reciclo total da etapa em questão. Os demais curtumes fazem reciclos parciais. Ao comparar com o consumo do caleiro estudado por RAO *et al.* (2003), que foi de 4-6 litros por quilograma de pele e nos casos estudados com reciclo total e parcial, verifica-se que esse consumo foi de 1-2 litros por quilograma de pele. O reciclo dessa operação tem grande importância para o meio ambiente, além de economias no uso de produtos empregados nessa operação.

O reciclo dos banhos de Depilação e Caleiro já foi um avanço em tecnologias limpas, pois esse banho residual possui altas concentrações de DBO, devido à remoção da epiderme e dos pelos da pele, e de sulfetos. Ainda há como recurso para essa etapa, a possibilidade de não destruir o pelo e reaproveitá-lo para compostagem ou fabricação de pincéis. O reciclo de depilação e caleiro é típico dos curtumes do Sul do Brasil.

Nos processos de ribeira, busca-se, também, a substituição parcial ou total da cal e do Na_2S para diminuir a agressão ao meio ambiente. Existem, também, novas tecnologias mais favoráveis ao meio ambiente como depilação enzimática, contudo há resistência para mudanças e necessidade de pesquisas que comprovem as vantagens de novos produtos.

Seguindo o processo, a Tabela 4.11 apresenta as demandas de águas para as etapas que vão desde desencalagem até o curtimento. Percebe-se a variabilidade entre os curtumes em estudo, o que mostra a possibilidade de reduzir o consumo de água empregado. O maior problema dessas operações é o cromo residual advindo do curtimento. Estudos mostram que mudanças variáveis físicas no curtimento, como tempo e temperatura, aumentam a ligação do cromo com o colagênio (pele), elevando o aproveitamento do cromo adicionado, segundo Aquim (2004) o alto controle destas variáveis pode elevar até em 2% o percentual de cromo no couro. Outros problemas, dessas etapas, são os sais amoniacais usados como emprego de agentes desencalantes que aumentam a concentração de nitrogênio no efluente e o sal (NaCl) que é usado no píquél. Existem produtos comerciais para substituí-los, como compostos orgânicos de ésteres (ésteres cíclicos) ou com misturas de ácidos carboxílicos com compostos orgânicos de ésteres, e no píquél produtos comerciais à base de ácidos aromáticos não inchantes.

O curtume B dá um bom exemplo, pois realiza reuso parcial do banho do curtimento para curtir as raspas. Também, existem possibilidades de reciclo para essa operação. Para reutilizar o banho residual de curtimento, precipita-se o sal de cromo com produtos álcalis (cal, soda, carbonato de sódio etc.) e faz-se posterior decantação ou desaguamento em filtro-prensa. De posse do sal de cromo precipitado, efetua-se a acidificação ou redissolução com ácido sulfúrico para o mesmo ser usado novamente no processo.

Tabela 4.11: Demanda de água nas etapas de pré-curtimento e curtimento

Demanda de água (L) para processar 5000 kg de pele em tripa caleirada						
Curtume	A	B	C	D	E	F
Desencalagem	7500	1000	15000	1500	8000	10000
Lavagem	10000	10000	15000	5000	5000	5000
Purga	7500	0	0	2500	5000	5000
Lavagem	10000	15000	15000	5000	5000	10000
Píquel	4000	1500	1500	5000	1500	2500
Curtimento	4000	0	0	4000	0	0
Lavagem	0	5000	0	5000	0	5000
Total	43000	32500	46500	28000	24500	37500
L de água por kg de pele	8,6	6,5	9,3	5,6	4,9	7,5
Origem da água empregada	Açude	Riacho	Poço/ Açude	Açude	Açude	Poço

Os processos de acabamento molhado são de difícil comparação, pois são mais específicos, uma vez que esses já levam a formulação conforme o produto final, para obter couros, com características específicas de cor, maciez, espessura, enchimento, brilho, resistência etc. Por exemplo, se o couro será usado em vestuário provavelmente na sua formulação deve haver uma composição de óleos de engraxe que proporcionem maciez. Buscou-se ater-se na demanda de água e os curtumes optaram por colocar o consumo da água para a formulação mais usada. A Tabela 4.12 apresenta demandas de água nos processos de acabamento molhado ou recurtimento.

Tabela 4.12: Demanda de Água no Acabamento Molhado

Demanda de água no acabamento molhado (L) para processar 2500 kg de couro <i>wet-blue</i>				
Curtume	A	B	C	D
Lavagem	2500	0	5000	0
Neutralização	2500	2500	5000	5000
Lavagem	2500	7500	3750	15000
Recurtimento	2500	2500	8750	5000
Tingimento	2500	750	5000	1500
Engraxe	2500	3000	3750	6000
Total	15000	16250	31250	32500
L de água por kg de pele	6	6,5	12,5	13
Origem da água empregada	Poço	Riacho	Poço	Poço

O emprego de água, no acabamento molhado, dos curtumes "A" e "B" é pequeno comparado com os demais. Com isso, os curtumes deveriam verificar as possibilidades de redução desse emprego de água, pois nessas etapas objetiva-se fazer com que os produtos

químicos penetrem na pele, logo quanto mais concentrado for o banho maior será a difusão do produto contido nele para pele.

O consumo total de água para as operações em estudo para cada curtume processar 12000 kg de pele salgada, 5000 kg de pele caleirada e 2500 kg de couro *wet-blue*, está apresentado na Tabela 4.13. Embora exista um enorme volume de água empregado nos processos de curtume, ao comparar os valores da pesquisa com dados da literatura, já mencionados, que variam de 15 a 40L por kg de pele, esses curtumes estão na média do emprego de água nos processos.

As pressões ambientais estão cada vez mais severas com essa indústria. Até o momento, o que se tem exigido no Rio Grande do Sul é que essa água seja descartada de acordo com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA 357/ 2005 e a Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente- CONSEMA n ° 128/2006. Contudo, isso não basta, a busca por minimização do consumo de água e por novas tecnologias deve ser incansável para as empresas que pretendem continuar no mercado nos próximos anos.

Tabela 4.13: Volume total de água empregado para as etapas de Ribeira, Curtimento e Acabamento molhado.

Curtime	A	B	C	D	E	F
Demanda de água (L) para processar 12000 kg de pele salgada						
Total	84000	72000	64800	48000	76800	36000
L de água por kg de pele	7	6	5,4	4	6,4	3
Demanda de água (L) para processar 5000 kg de pele em tripa caleirada						
Total	43000	32500	46500	28000	24500	37500
L de água por kg de pele	8,6	6,5	9,3	5,6	4,9	7,5
Demanda de água (L) para processar 2500 kg de couro <i>wet-blue</i>						
Total	15000	16250	31250	32500	-	-
L de água por kg de pele	6	6,5	12,5	13	-	-

Os curtumes estudados não possuem certificações ambientais, apenas licença operacional do órgão ambiental local, Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM). A FEPAM faz vistorias, coleta de amostras do efluente periodicamente e medições de vazões de descarte, apenas, quando fazem as vistorias. Os curtumes devem fazer um auto-monitoramento do efluente e enviá-lo ao órgão ambiental.

Para cumprir com as exigências ambientais, os curtumes possuem estações de tratamento de efluentes (ETE). A ETE de um curtume pode ser dividida em 4 tratamentos: preliminar, primário, secundário e terciário.

No tratamento preliminar, são separados os materiais grosseiros e gordura evitando entupimentos na tubulação. No tratamento primário, o efluente sofre uma equalização, seguida por ajuste de pH. Após, passa por uma floculação e por uma decantação primária removendo o lodo primário. Na seqüência, passa-se o efluente para o tratamento secundário ou aeróbio, no qual ocorre a biodegradação da matéria orgânica através do ar (O₂), posteriormente tem-se o decantador secundário gerando o lodo secundário. Finalmente,

chega-se ao tratamento terciário, a maioria dos curtumes do Estado não realiza as operações do terciário (remoção do nitrogênio e do fósforo, a adsorção por carvão ativo, filtração, cloração e depois a estabilização).

Seria cabível controlar a captação de água e ou a vazão de descarte constantemente. Pois só assim, os curtumes buscariam mais alternativas para minimizar o consumo de água do processo e não focariam apenas no tratamento *end-of-pipe*.

Além disso, devido ao nível de exigência da sociedade atual, aos selos ecológicos e às exigências das legislações, muitos produtos empregados nesse processo, em um futuro não muito distante, serão proibidos. Exemplos desses produtos são: cromo III e sulfetos. E quando essas exigências forem impostas, essa indústria terá que estar preparada com novas tecnologias.

Uma importante medida a ser tomada, para redução do consumo de água em curtumes, é utilizar as estratégias que servem para reduzir o desperdício industrial num processo químico. Compõem estas estratégias: redução na fonte, boas práticas, reúso/ reciclo (diretos ou com regeneração), segregação, tratamento e disposição. Adicionalmente, a possibilidade de distribuir o tratamento ao longo das várias correntes poluídas pode trazer bons resultados.

4.2.2 Avaliação IRGO

Os resultados obtidos, através da avaliação aplicada em dez curtumes, serão apresentados a seguir.

A Tabela 4.14 apresenta os resultados referentes ao estado no qual a pele chega ao curtume (Parte I do questionário). Percebe-se que a maioria recebe a pele conservada com sal e que nenhuma matéria prima é adquirida sem as aparas e apêndices (partes da pele que devem ser eliminadas) ou já lavadas para retirada de sangue. Os curtumes poderiam entrar em acordo com os frigoríficos para que estes retirassem aparas e apêndices. Assim, além de reduzir o custo da matéria prima, os resíduos já seriam eliminados na fonte com outras possibilidades de aproveitamento (fabricação de gelatina, ração animal, etc).

Tabela 4.14: Informações referentes ao estado que os curtumes recebem as peles

Alternativas	% de curtumes que escolheram esta opção
I - conservada com sal e sem retirada de aparas	67
R - conservada com sal e com retirada de aparas no frigorífico matadouro	0
G - verde sem retirada de aparas e muito sangue	33
O - verde com retirada de aparas e pouco sangue	0

Os percentuais de água são expressos em relação à massa de pele a ser processada, ou seja, 200% significam que para 1000 kg de pele processadas serão adicionados 2000 L de água.

Os resultados da Parte II (processo de remolho e suas lavagens) podem ser averiguados na Tabela 4.15. A maioria dos curtumes está em situação considerada boa, não utilizam quantidades exorbitantes de água para removerem sujidades. Os curtumes que se encontram na situação de ótimo são os que processam pele verde, comprovando o primeiro benefício de adquirir a matéria prima sem necessidade de emprego de agentes conservantes e de aplicação de água e tempo de processo para reidratar a pele. Grande parte deles, já consegue aplicar água de reúso para essa lavagem inicial, normalmente oriunda do tratamento de efluentes. Há uma tendência de todos usarem tensoativos biodegradáveis. Infelizmente a maioria apresenta concentrações significativas de cloretos em seus banhos devido ao sal usado na conservação, principalmente devido à logística e garantia de suprimento de matéria-prima disponível no mercado pois, sempre que há oferta de peles esses curtumes acumulam estoque. A cultura *just in time* é difícil de ser inserida em uma cadeia de suprimento com diversos fornecedores.

Tabela 4.15: Informações da pesquisa para os processos de remolho e suas lavagens

Alternativas	% de curtumes que escolheram
Demanda de água nas operações de remolho e lavagens	
I - >=400%	0
R - 300%	25
G - 200%	50
O - <=100%	25
% da água utilizada no remolho e nas lavagens esta sendo utilizada pela segunda vez	
I- Reúsa 0%	38
R - Reúsa 25%	37
G - Reúsa 50%	25
O - Reúsa 100%	0
Tipo de tensoativo empregado	
I - Não biodegradável	12
O – Biodegradável	88
Banho residual de Remolho (cloretos)	
I - com cloretos	50
R - com alguma medida para redução de cloretos	25
G - com baixo teor de cloretos até 250 mg/L	12
O - Isento de cloretos	12

Seguindo a ribeira a Tabela 4.16 apresenta os resultados da Parte III (depilação e caleiro). Esta etapa ficou caracterizada por ser a etapa com mais reciclo, pois a maioria das empresas encontra-se na situação ótima. A maior parte dos curtumes faz uma depilação cal/sulfeto/amina e geram banho residual contendo sulfeto e nitrogênio. O nitrogênio advém de pelos e epiderme da pele do animal, da amônia liberada pela pele e de produtos químicos com aminas. Devido à lei para descarte com nitrogênio no Estado ser bastante rigorosa para controlar problemas de eutrofização em corpos receptores de água, é importante minimizar o uso de produtos que o contenham, além de salientar a importância do reciclo desta etapa. Apesar do reciclo, o uso do sulfeto por curtumes libera gases com forte odor, mas em virtude do baixo custo estes apenas diminuíram suas quantidades e não o eliminaram do processo.

Tabela 4.16: Informações da pesquisa para os processos de depilação e caleiro

Alternativas	% de curtumes que escolheram esta opção
Demanda de água	
I - >=300%	0
R - 200%	25
G - 100%	38
O - <=50%	37
% de Reciclo de água residual na mesma etapa	
I - Recicla 0%	0
R - Recicla 50%	28
G - Recicla 75%	29
O - Recicla 100%	43
Tipo de Depilação	
I - Cal sulfeto	0
R - Cal sulfeto e amina	78
G - Cal, sulfeto e auxiliares de depilação	22
O - Auxiliar e enzimas	0
Banho residual de Depilação e Caleiro (sulfetos)	
I - > 4000 mg/L	12
R - Entre 2000 e 4000 mg/L	25
G - < 2000 mg/L	63
O - isento	0

A Parte IV (dados de lavagens, desencalagem e purga), com resultados ilustrados na Tabela 4.17, mostra que a maioria dos curtumes está conseguindo uma demanda aceitável de água, mas o reúso nessas etapas está pouco explorado. A maioria dos curtumes ainda utiliza os desencalantes à base de sais de amônia, apesar das pressões ambientais para redução da concentração de nitrogênio no efluente.

Tabela 4.17: Informações da pesquisa para o processo de Desencalagem

Alternativas	% de curtumes que escolheram esta opção
Demanda de água	
I - >=700%	13
R - 600%	0
G - 500%	37
O - <=400%	50
% Reúso de água residual	
I - Reúsa 0%	87
R - Reúsa 50%	13
G - Reúsa 75%	0
O - Reúsa 100%	0
Tipo de desencalante	
I - sais amoniacaais	62
O - desencalantes especiais sem amônia	38

Os próximos resultados da avaliação são referentes à Parte V (píquel e curtimento), indicados na Tabela 4.18, essa etapa tem grande relevância, pois apesar da demanda de água não ser alta, o efluente descartado contém cromo, curtente de excelente resultado tecnológico, mas com alto impacto ambiental. Todos curtumes utilizam sal no píquel, o que provoca mais cloretos no efluente. Sabe-se que o cromo com poder curtente é o cromo III, embora não seja descartada a hipótese de esse vir a oxidar e formar o cromo VI que é cancerígeno e perigoso no meio ambiente. Antigamente, era comum, os curtumes reduzirem o Cr VI ao III para utilizarem no curtimento. Há a produção de couros sem cromo, contudo está é pequena quando comparada com o curtimento ao cromo. Atualmente, nenhum dos curtumes realiza mais essa técnica, uma vez que, na maioria dos casos, deixa traços de Cr VI.

Tabela 4.18: Informações da pesquisa para os processos de píquel e curtimento

Alternativas	% de curtumes que escolheram esta opção
Demanda de água	
I - >=100%	25
R - consumo de 50%	37,5
G - consumo de 25%	37,5
O - consumo de 0%	0
% de Reúso de água	
I - reúsa 0%	62
R - reúsa 50%	25
B - reúsa 75%	13
O - reúsa 100%	0
Píquel com Sal	
I - Com sal	100
O - Sem sal	0
Tipo de curtente	
I - Com cromo	89
O - Sem cromo	11
O curtume faz a redução do cromo hexavalente?	
I – Sim	0
O – Não	100
Tem algum controle de inspeção produto que chega para verificar se há cromo hexavalente?	
I – Não	63
O - Sim	37
Banho residual de píquel e curtimento (cromo)	
I - Não avalia a concentração de cromo desse banho residual	25
R - Avalia, mas a concentração é elevada (>1mg /L), e nada é feito para mudar	0
G - Avalia e apesar da concentração ser elevada (>1mg /L) estão estudando mudanças para diminuir	38
O - Avalia e a concentração é relativamente baixa (< 0,5mg/L)	37

A Parte VI da avaliação, Tabela 4.19, discute alguns produtos e questões importantes do acabamento molhado. As avaliações dessas operações são mais difíceis, uma vez que existem inúmeras formulações de acordo com o artigo de couro a ser formado. Essa

diversidade ocorre porque o mercado da moda, um dos maiores clientes da indústria coureira, está mudando cada vez mais em menos tempo. Diferente das operações anteriores que se queria remover sujidades, gordura e pelo, as operações de acabamento molhado querem incorporar produtos químicos no couro.

Procurou-se avaliar essa etapa, preocupando-se com alguns produtos usados na formulação e que estão sendo restritivos pela legislação. Por exemplo, os produtos que contêm nitrogênio e outros bastantes perigosos que devem sair de circulação como resinas aromáticas e resinas de formaldeído, embora os corantes azóicos por clivagem redutora, de um ou mais grupos azóicos, sob certas condições, podem-se reduzir e formar aminas aromáticas carcinogênicas. O formaldeído possui como pré-requisitos na etiqueta ECO níveis especificados de no máximo 150 ppm em couro, para o setor automotivo, o nível atual de exigência é menor que 10 ppm (Reineking *et al* ,2005). A pesquisa mostrou que não são utilizadas resinas aromáticas nem resinas de formaldeído pelos curtumes pesquisados.

Tabela 4.19: Informações da pesquisa para os processos de acabamento molhado

Alternativas	% de curtumes que escolheram esta opção
% Demanda de água em relação a massa de couro <i>Wet-blue</i>	
I - >=1300%	25
R - 800%	50
G - 400%	25
O - <=200%	0
% de Reúso de água	
I - Reúsa 0%	67
R - Reúsa 25%	22
G - Reúsa 50%	11
O - Reúsa 100%	0
Rendimento dos óleos de engraxe: qual o percentual de óleo adicionado que penetra no couro	
I - Não possui essa informação	22
R - < 60%	0
G - Entre 61 e 95%	67
O - > 95%	11
Rendimento dos corantes: qual o percentual de corante adicionado que penetra no couro	
I - Não possui essa informação	22
R - < 60%	0
G - Entre 61 e 95%	67
O - > 95%	11
Recurtimento com cromo	
I - Com cromo	50
O - Sem cromo e de alto esgotamento	50
Banho residual de recurtimento (cromo)	
I - Não avalia a concentração de cromo desse banho residual	22
R - Avalia, mas a concentração é elevada (>1mg /L), e nada é feito para mudar	0
G - Avalia e apesar da concentração ser elevada (>1mg /L) estão estudando mudanças para diminuir	33
O - Avalia e a concentração é relativamente baixa (< 0,5mg/L)	45
Faz uso de resinas aromáticas? Tem alguma lei interna a qual está proibido uso dessas resinas?	
I - Sim, não	0
G - Não, não	56
O - Não, sim	44
São usadas resinas com formaldeído, ou formaldeído como agente auxiliar e de fixação?	
I - Não possui essa informação	0
R - Sim, mas pretende-se trocar esses produtos.	11
O - Não, está proibida a compra desses produtos dentro do curtume	89

A Etapa VII (referente ao efluente) constatou conforme revelado na Tabela 4.20 que a maior parte dos efluentes possui DQO entre 159 e 400 mg/l. Os curtumes descartam concentrações de cromo dentro das normas do Estado, contudo a maioria não separa o

efluente com cromo o que ocasiona uma diluição do mesmo facilitando a diminuição da concentração.

Tabela 4.20: Informações da pesquisa para estação de tratamento de efluentes

Alternativas	% de curtumes que escolheram esta opção
Reúso de água final tratada: quanto por cento da água tratada retorna ao processo	
I - Reúsa 0%	45
R - Reúsa 25%	44
G - Reúsa 50%	11
O - Reúsa 100%	0
Efluente final: cromo	
I - >0,5mg/L	0
R - 0,3-0,5 mg/L	44
G - < 0,3 mg/L	56
O - Isento de cromo	0
Efluente final: DQO	
I - com DQO > 700mg/L ou não sabe informar	0
R - com DQO entre 400e 700	0
G - com DQO entre 150 e 400 mg/L	89
O - com DQO <150 mg/L	11
Efluente final: Nitrogênio Total.	
I - > 1g/L	56
R - Entre 0,02 e 1g/L	22
G -Entre 0,01 e 0,02 g/L	11
O - < 0,01g/L	11

Após as sete partes da avaliação respondidas, a pontuação IRGO atingida pelos curtumes pode ser aferida nos gráficos da Figura 4.3 para os curtumes completos, o de ribeira e curtimento e os de acabamento molhado. Verificou-se que a maioria dos curtumes do Estado está entre regular e bom.

Para melhorar suas pontuações, as principais recomendações quanto às medidas que esses poderiam tomar seriam:

- Retirar aparas e apêndices da pele antes de adquiri-las ou processá-las;
- Quando a logística permitir, processar a pele verde evitando a pele conservada com sal;
- Minimizar a adição de produtos químicos como, por exemplo, verificar possibilidades de redução do emprego de cromo;
- Substituir produtos químicos com alto poder impactante por produtos menos nocivos, trocar os sais amoniacaís por desencilantes especiais sem amônia e efetuar o píquél sem sal;

- Investir em técnicas de redução e reúso /reciclo de água.

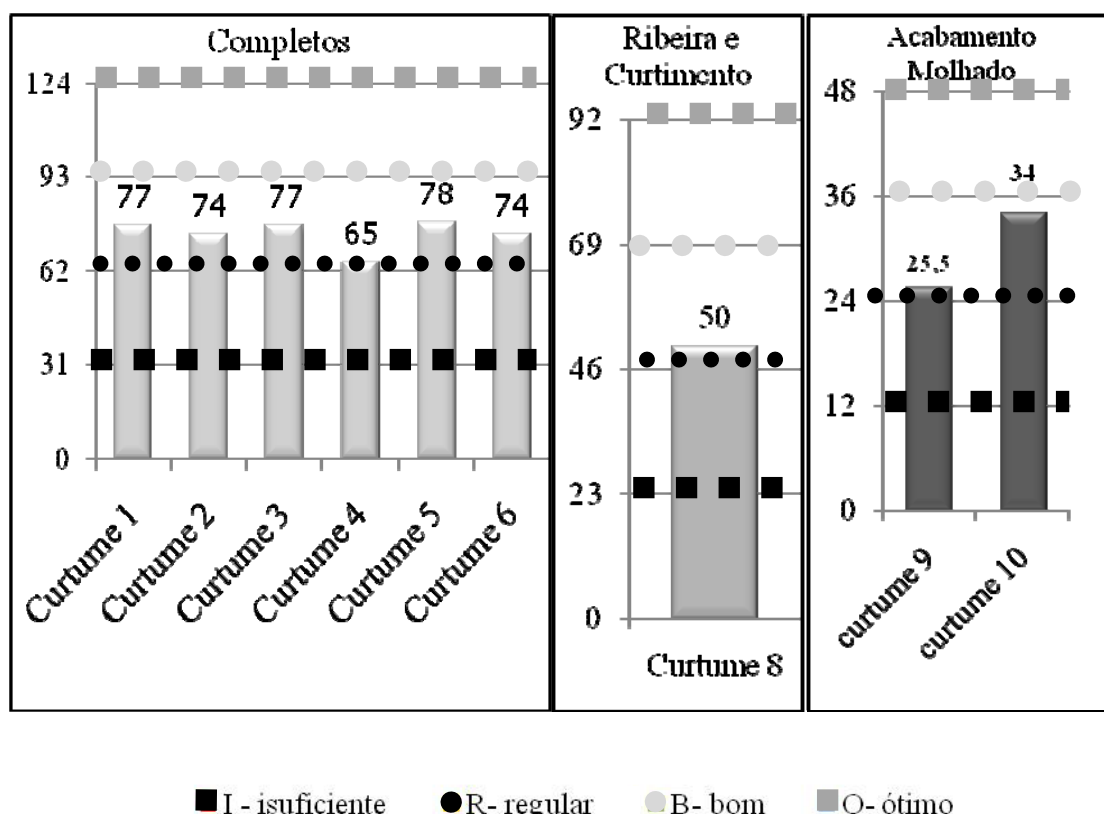


Figura 4.3: Informações da pesquisa pelos curtumes do Estado

4.3 Estudos de Caso

Foi iniciada uma avaliação seguindo a Série: Manuais de Produção Mais Limpa: Sistema de Gestão Ambiental. Essa avaliação mostrou-se muito detalhada e de difícil resposta, pois muitas indústrias necessitavam realizar muitas das medições pedidas. Certamente por esse motivo foi tão demorada à resposta e tão trabalhosa para os curtumes efetuarem. Apesar disso, através desta avaliação pode-se perceber mudanças que minimizem o impacto ambiental.

Dois curtumes apresentaram interesse em responder, devido a ser informações que divulgam muitos dados industriais as respostas da avaliação não serão apresentadas. Mas através destas avaliações surgiram dois estudos de casos de aplicação de tecnologias limpas, apresentados na seqüência.

4.3.1 Estudo de Caso 1: gestão e reúso de águas em um curtime completo com ênfase no reúso da operação de curtimento

Integração Mássica para os resultados experimentais de reúso na ribeira

Os dados de restrições das concentrações de entrada e de saída foram obtidos de valores dos dados industriais de Passos (2007), para processar 4200 kg de pele salgada, sendo que o

processo convencional demanda 25200 L de água limpa nos processos avaliados. Os resultados obtidos dos testes industriais com e sem reúso estão apresentados na Tabela 4.21.

Tabela 4.21: Análises dos banhos residuais com e sem reúso de Passos (2007)

	Cálcio ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		Sólidos voláteis ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
	Sim	Não	Sim	Não
Reúso de água				
Pré-desencalagem	1.38	0.75	11374	5948
Lavagem Pré-desencalagem	0.75	0.56	5280	5580
Desencalagem/ Purga	0.92	0.64	15376	13118
1ª lavagem Purga	0.57	0.53	6492	5990
2ª lavagem Purga	0.33	0.30	3956	2118
Mistura das lavagens de Purga	-	0.43	-	4668

Os valores dos limites de concentração do contaminante cálcio estão apresentados na Tabela 4.22. A mesma integração foi feita utilizando sólidos voláteis como contaminante, contudo, os valores do cálcio foram mais restritivos.

Tabela 4.22: Informações do componente cálcio no processo utilizadas para resolver a integração mássica

Processo	Massa de contaminante do processo (kg)	Limite de concentração para entrar no processo (kg/m^3)	Limite de concentração para entrar no processo (kg/m^3)	Limite da concentração de saída do processo (kg/m^3)
		1ª Integração	2ª Integração	
Pré-desencalagem	5,80	0,75	0,01	1,38
Lavagem Pré-desencalagem	3,15	0,56	0,43	0,75
Desencalagem/ Purga	7,73	0,64	0,43	0,92
1ª lavagem Purga	2,39	0,53	0,01	0,57
2ª lavagem Purga	1,39	0,3	0,01	0,33

A integração foi resolvida pelo solver MINOS e os resultados da economia de água limpa, considerando os contaminantes: cálcio e sólidos voláteis podem ser contemplados na Tabela 4.23.

Tabela 4.23: Economia de água após a integração avaliando o cálcio e os sólidos voláteis

Contaminante	Processo original Quantidade água (L)	Processo integrado Quantidade água (L)	Economia (%)
Cálcio- 1ª Integração	25200	17.184	31,81
Cálcio- 2ª Integração	25200	18.733	25,66
Sólidos Voláteis	25200	10.114	59,86

O cálcio, além de limitante, é o contaminante com maior influência, logo os resultados da integração dos principais reúsos, considerando este contaminante, são representados na Figura 4.4.

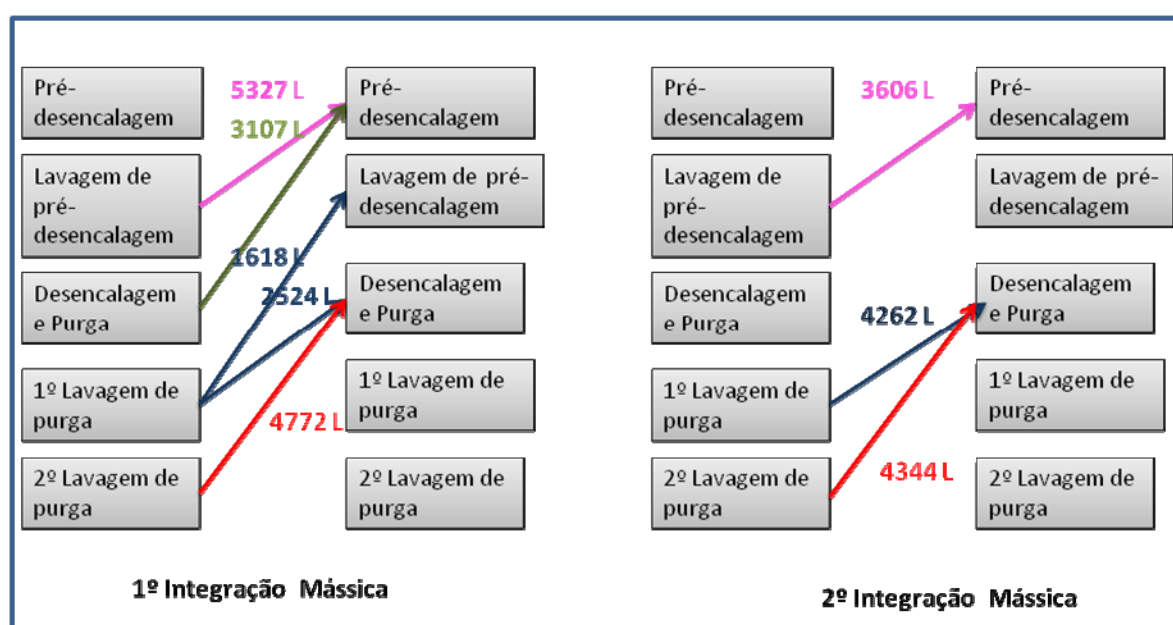


Figura 4.4: Resultados da 1ª e 2ª integração mássica considerando o contaminante cálcio

Nos testes experimentais de Passos (2007) foi possível reduzir em até 30% do consumo da água nas etapas de ribeira. Confirmando que a integração mássica, quando há o conhecimento do processo, é uma interessante ferramenta para integrar processos.

Reúso de água na operação de curtimento

Conforme mencionado na metodologia, no princípio foram feitas avaliações nos processos industriais de pele dividida e integral para aferir as concentrações de cromo nos banhos residuais e no couro. A Tabela 4.24 apresenta esses resultados que mostram uma alta concentração de cromo residual no processo da pele integral, e devido a estas altas concentrações os testes de reúso de água piloto foram feitos com banhos residuais de curtimento de pele integral. Assim foram avaliados nove banhos residuais deste processo para

ver se havia muita variabilidade, as concentrações destes nove banhos são exibidas na Tabela 4.25.

Tabela 4.24: Concentrações de cromo nos banhos residuais e no couro para processos industriais

Processo	Concentração de Cr ₂ O ₃ g/l nos banhos residuais	% cromo no couro
Pele Dividida	1,78	4,68
Pele Integral	4,49	4,29

Tabela 4.25: Concentrações de cromo nos banhos residuais de processos industriais da pele integral

Processos	Concentração de Cr ₂ O ₃ g/L nos banhos residuais
1	3,72
2	3,75
3	3,90
4	3,86
5	2,46
6	3,46
7	2,00
8	2,53
9	3,02
Desvio padrão	0,71
Média	3,19

Apesar da média do banho residual ser de $3,19 \pm 0,71$ g/L de Cr₂O₃, no decorrer do trabalho foram identificados banhos com teores mais elevados de cromo.

Resultados dos testes pilotos

O teste I foi convencional, era importante ter um parâmetro em escala piloto; o experimento II, no qual foi proposta reduções não foi satisfatório; os experimentos de III ao VIII mostraram a possibilidade do reuso para diminuir o impacto ambiental e o experimento IX foi realizado para verificar se era possível apenas reusar sem modificar a formulação.

Controles dos processos

Os controles de temperatura e pH do banho e da pele foram obedecidos em todos experimentos conforme indicados na formulação do Capítulo 3.

Quanto ao controle de concentração de sais, no início do curtimento, o banho deve ter uma quantidade de sal que resulte em um Grau Baumé (°Bé) de 6,2-6,7 para que não haja o

inchamento da pele. Foi possível reduzir a oferta de sal (cloreto de sódio) nos testes de reúso, como os banhos de reúso já continham certa quantidade de sal, a concentração entre 6,2-6,7°Bé era atingida com adição de 4 a 4,5% de cloreto de sódio em relação à massa de pele e o processo convencional utiliza 5,5% de cloreto de sódio. Esta redução do cloreto de sódio adicionado foi a primeira vantagem do reúso.

Em todos os experimentos foi realizado o teste de retração, para aferir se o couro está bem curtido, o controle mostrou-se satisfatório para maioria dos testes. No teste da retração que foi feito para o experimento II, o couro reduziu significativamente de tamanho conforme apresenta Figura 4.5. Todavia, o banho residual deste experimento mostrou-se bem esgotado, segundo o resultado na Tabela 4.27 e sua ilustração que pode ser averiguada Figura 4.6. O que confirma que o motivo do couro estar mal curtido é a baixa oferta de cromo.

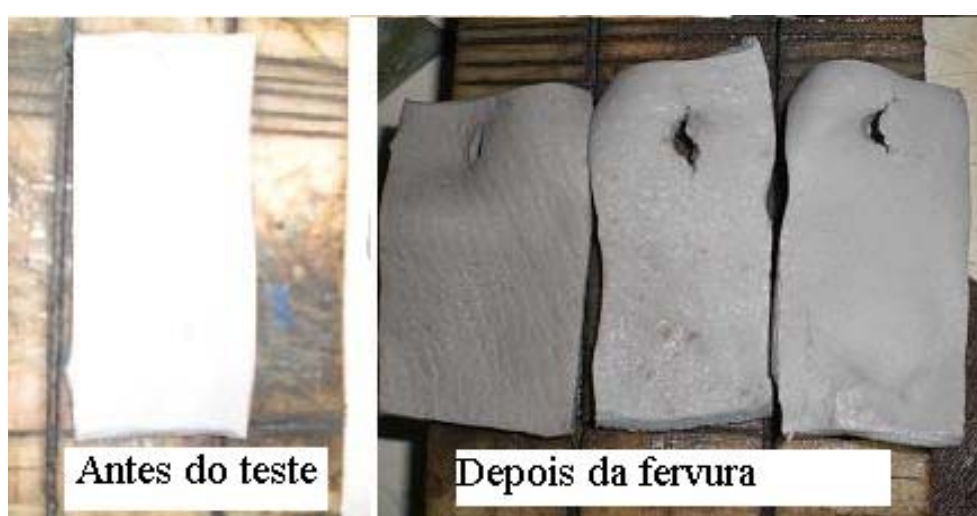


Figura 4.5: Teste de retração do couro realizado com a formulação com redução do experimento II



Figura 4.6: Banho residual de curtimento do experimento II

Análises dos couros formados nos experimentos

A Tabela 4.26 apresenta os resultados das características dos couros *wet-blue*. De acordo com os resultados dos experimentos pode-se explicar que, conforme as especificações exigidas, os couros formados nos testes pilotos apresentaram bons resultados em suas características, exceto nas análises de substâncias extraíveis que apresentaram valores elevados, mas o teste piloto I, convencional, também apresentou este problema. O teor de cromo no couro ficou satisfatório para todos, ou seja, o reúso não prejudicou as ligações do colagênio com o cromo.

Tabela 4.26: Características dos couros wet-blue nos experimentos pilotos

Experimento	% Óxido de cromo III Mínimo 3,5 NBR 11.054	pH IUC 11 mín 3,5 max 3,6 e mín 3,5 NBR 11.057	Cifra IUC 11 e NBR 11.057 máx 0,7	Substâncias extraíveis Máximo 0,5 NBR 11.030	Óxido de cálcio máximo 0,2%
I	4,24±0,17 (**)	3,40±0,04 (**)	0,61±0,02 (**)	1,27±0,14 (**)	0,08±0,02 (**)
II	3,39	3,81	0,51	-	-
III	4,12	3,62	0,35	0,80	0,15
IV	3,77	-	-	-	-
V	4,15± 0,13 (***)	3,60± 0,01 (***)	0,40± 0,05 (***)	1,10± 0,07(***)	0,05± 0,01 (***)
VI	4,04± 0,08 (*)	3,87± 0,04 (*)	0,38± 0,01 (*)	0,64± 0,01 (*)	0,14(*)
VII	4,61	3,59	0,43	0,83	0,06
VIII	4,50	-	-	-	-
IX	4,39±0,11 (***)	3,57±0,02 (***)	0,43±0,01 (***)	1,13±0,26 (***)	0,09±0,01 (***)
	* Duplicata	**triplicata	***Quadruplicata		

Análises dos banhos residuais gerados nos experimentos e nos banhos reusados

A Tabela 4.27 apresenta o resultado das características dos banhos residuais e dos banhos de reúso. Os resultados das análises dos banhos residuais foram surpreendentes, pois eram adicionados os banhos residuais do curtimento da pele integral mais os produtos conforme formulação e estes saíam mais lípidos do que entraram, conforme apresenta a Figura 4.7. As análises de teor de óleos e graxas mostraram que o reúso não aumentou a concentração de óleos. As análises de pH foram importantes, pois temia-se que houvessem manchas no couro formado, em caso do pH ficar alto, mas os pHs mais elevados foram de 4,46 e 4,35 e não houve manchas nos couros formados.

Com o objetivo de aumentar o aproveitamento do cromo advindo do banho de reúso, adicionou-se ácido no banho antes de ser reusado, assim o pH baixo poderia aumentar a difusão do cromo, contudo, não houve melhora na absorção, logo não houve a necessidade da prévia acidificação no reúso.



Figura 4.7: Comparação do banho de reúso antes e depois de ser reusado.

Tabela 4.27: Características dos banhos residuais de curtimento nos experimentos pilotos e dos banhos de reuso oriundo do curtimento industrial da pele integral

Experimento	Característica	Banhos	Teor de óleos e graxas g/l	pH	Cr2O3 g/l
I	Convencional	Residual I	0,40±0,05*	3,39	2,03±0,01*
II	Redução de sulfato básico de cromo	Residual II	-	4,01	0,59
III	Redução de sulfato básico de cromo e reuso de banhos residuais de curtimento de pele integral	Reusado no III	0,62±0*	3,92	6,46±0,13*
		Residual III	0,18±0,3*	3,56	0,89±0,01*
IV	Redução de sulfato básico de cromo e reuso de banhos residuais de curtimento de pele integral	Reusado no IV	0,36±0,01*	4,35	3,08±0,02*
		Residual IV	0,19±0,6*	3,92	2,06±0,01*
V	Redução de sulfato básico de cromo e reuso de banhos residuais de curtimento de pele integral	Reusado no V	0,36	4,35	3,08
		Residual V	0,37	3,59	1,27
VI	Redução de sulfato básico de cromo e reuso de banhos residuais de curtimento de pele integral	Reusado no VI	0,44±0,03*	4,12	4,12±0,04*
		Residual VI	0,64±0,03*	3,65	0,8±0,01*
VII	Redução de sulfato básico de cromo e reuso de banhos residuais de curtimento de pele integral	Reusado no VII	0,14±0*	3,55	4,05±0*
		Residual VII	0,12	3,58	1,52
VIII**	Redução de sulfato básico de cromo e reuso de banhos residuais de curtimento de pele integral e com adição de ácido	Reusado no VIII	0,43	3,46**	2,9
		Residual VIII	0,26	4,03	1,72
IX	Apenas com reuso de banhos residuais de curtimento de pele integral	Reusado no IX	0,36	4,35	3,08
		Residual IX	0,42	3,62	2,22

* Duplicata

** O pH para realizar o curtimento deve ser ácido, pois o pH elevado pode gerar um sobre curtimento nas das camadas mais exteriores da pele, o que dificultaria a difusão do curtente nas camadas mais internas. Por este motivo adicionou-se ácido no banho a ser reusado, mas ao adicionar ácido no banho a ser reusado o curtimento não apresentou melhores resultados.

Cromo ofertado no curtimento através do sulfato básico de cromo e do banho de reuso

Como as quantidades de cromo ofertadas pelos banhos de reuso são muito pequenas, essas não aparecem nos resultados das análises químicas, no entanto a Tabela 4.28 mostra os resultados evidenciando as correntes de entrada e saída do cromo nos curtimentos dos experimentos. Também, observa-se que quanto maior a oferta de cromo na forma de sulfato básico de cromo maior a ligação deste com o colagênio. Nos processos que eram ofertados 4% e 4,5% de sulfato básico de cromo sobre a massa de pele, a quantidade de óxido de cromo ficou significativamente menor que dos processos que ofertam 5,5% (habitual do curtime).

Tabela 4.28: Correntes dos compostos com cromo no curtimento com reúso para uma pele de 15kg

Experimento	Oferta de Sulfato Básico de cromo%	¹ Massa de Cr ₂ O ₃ (g) ofertada	Concentração de Cr ₂ O ₃ do banho de reúso usado (g/L)	Massa Cr ₂ O ₃ no banho reusado (g)	Σ Entrada (g)	² % Cr ₂ O ₃ no couro em base seca (análise)	³ Massa de Cr ₂ O ₃ (g) base seca para MV-67* e 70	Concentração de Cr ₂ O ₃ no banho (g/L)	Massa residual de Cr ₂ O ₃ (g)	Σ Saída (g)	Erro%
I	5,5	222,75	0	0	222,75	4,24	209,88*	2,03	9,14	219,02	1,68
II	4	162	0	0	162	3,39	152,55	0,59	2,66	155,21	4,19
III	4	162	6,46	29,07	191,07	4,12	185,4	0,89	4,01	189,41	0,87
IV	4,5	182,25	3,08	13,86	196,11	3,77	186,61*	2,06	9,27	195,89	0,11
V	4,5	182,25	3,08	13,86	196,11	4,15	186,75	1,27	5,72	192,47	1,86
VI	5	202,5	4,12	18,54	221,04	4,04	199,98*	0,8	3,60	203,58	7,90
VII	5,1	206,55	4,05	18,23	224,77	4,61	207,45	1,52	6,84	214,29	4,66
VIII	4,5	182,25	2,9	13,05	195,3	4,5	202,5	1,72	7,74	210,24	7,65
IX	5,5	222,75	3,08	13,86	236,61	4,39	217,30*	2,22	9,99	227,30	3,94

¹ Massa adicionada de Cr₂O₃ (27% de óxido de cromo no sulfato básico de cromo comercial para massa de pele =15kg= %oferta x 15000g x0,27

² Resultado analítico

³ Massa de óxido de cromo no couro considerando a massa da pele em base seca de matéria volátil = 67* e as demais 70%.

Para verificar o aproveitamento do couro a equação (4.1), apresenta o balanço de massa para o óxido de cromo no curtimento. A seguir nas equações (4.2), (4.3) e (4.4) são apresentados os balanços para os experimentos I, VII e IX, evidenciando as vantagens do reúso também para o aproveitamento do cromo residual para uma pele com massa de 15 kg. Estes foram exemplificados por serem o convencional, o com uma oferta menor que a do curtume, mas que ainda forma um couro com mais cromo e o com reúso sem modificações.

$$m_e = m_s$$

$$m_{\text{produtoquímico}} + m_{\text{reúso}} = m_{\text{incorporadaocouro}} + m_{\text{banhoresidual}} + \text{erro}$$

$$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3\text{adicionada}} + m_{\text{Cr}_2\text{O}_3\text{contidanobnhodereús}} = m_{\text{Cr}_2\text{O}_3\text{ incorporadaocouro}} + m_{\text{Cr}_2\text{O}_3\text{banhoresidual}} \quad (4.1)$$

$$222,7 \text{ g} + 0 \text{ g} = 209,88 \text{ g} + 9,14 \text{ g} + 3,74 \text{ g} \quad (4.2)$$

$$206,55 \text{ g} + 18,23 \text{ g} = 207,45 \text{ g} + 6,84 \text{ g} + 10,49 \text{ g} \quad (4.3)$$

$$217,30 \text{ g} + 13,05 \text{ g} = 202,5 \text{ g} + 7,74 \text{ g} + 9,32 \text{ g} \quad (4.4)$$

Resultado dos testes industriais

Foram efetuados experimentos convencionais, os testes I e II, para verificar os resultados no curtume e comparar com os experimentos de reúso. O teste III foi feito com redução da oferta de sulfato básico de cromo e cloreto de sódio e com reúso de banhos oriundos do tanque de armazenamento que contém banhos residuais de processos: integral, dividido e lavagens de curtimento. E por fim o IV- convencional também com reúso de banhos oriundos do tanque de armazenamento.

Controles dos processos

Todos os controles efetuados durante os processos foram satisfatórios. Foi possível no experimento III reduzir a oferta de cloreto de sódio e atingir o grau Baumé exigido.

Análises nos couros produzidos

Os resultados do couro também foram satisfatórios. A Tabela 4.29 apresenta as características dos couros *wet-blue* nos experimentos industriais, mostrando que o *scale up* também resultou em sucesso para o reúso.

Tabela 4.29: Características dos couros wet- blue nos experimentos industriais

Experimento	% Óxido de cromo III Mínimo 3,5 NBR 11.054	pH IUC 11 mín 3,5 max 3,6 NBR 11.057	Cifra IUC 11 e NBR 11.057 máx 0,7	Substâncias extraíveis Máximo 0,5 NBR 11.030	Óxido de cálcio máximo 0,2%
I	4,60	3,50	0,50	0,47	0,15
II	4,68	3,44	0,51	0,91	0,07
III	4,20	3,50	0,50	-	-
IV	4,54	3,56	0,41	0,77	0,07

Análises nos banhos residuais e banhos de reúso

Na Tabela 4.30 podem ser observadas as características dos banhos residuais e de banhos do tanque para serem reusados. Estas características mostraram que a concentração final também foi menor que a do experimento original do III, confirmando que além da redução na demanda de água limpa teve-se um banho residual menos concentrado, comprovando a vantagem ambiental do reúso, já para o IV o banho residual ficou mais concentrado.

Tabela 4.30: Características dos banhos residuais de curtimento nos experimentos industriais e dos banhos de reuso oriundos do tanque de armazenamento

Experimento	Característica	Banho	Cr ₂ O ₃ g/l	Teor de óleos e graxas g/l	pH
I	Convencional	Residual I	1,61±0,02	0,67±0,01	3,86
II	Convencional	Residual II	1,42	0,2	3,66
III	Redução de sulfato básico de cromo e reuso de banhos residuais do tanque de armazenamento	Reusado no III	0,89±0,04	0,59±0,07	4,02
		Residual III	1,02±0,02	0,42±0,08	3,7
IV	Apenas com reuso de banhos residuais do tanque de armazenamento	Reusado no IV	1,09	0,29	5,36
		Residual V	2,13	0,17	3,73

Aproveitamento do cromo ofertado e do Reuso

A Tabela 4.31 apresenta o aproveitamento do couro no processo industrial para 4200 kg de pele.

Tabela 4.31: Correntes de cromo no couro do curtimento industrial para 4200 kg de pele

Experimento	Oferta de Cromo%	Massa de Cr ₂ O ₃ (g)	Concentração de Cr ₂ O ₃ do banho de reuso usado (g/L)	Massa Cr ₂ O ₃ no banho reusado (g)	Σ Entrada (g)	% Cr ₂ O ₃ no couro (análise)	Massa de Cr ₂ O ₃ (g) base seca no couro	Concentração de Cr ₂ O ₃ no banho (g/L)	Massa residual de Cr ₂ O ₃ (g)	Σ Saída (g)	Erro %
I	5,5	62370	0	0	62370	4,6	57960	1,61	3381	61341	1,65
II	5,5	62370	0	0	62370	4,68	58968	1,42	2982	61950	0,67
III	5,1	57834	0,89	1869	59703	4,2	52920	1,02	2142	55062	7,77
IV	5,5	62370	1,09	2289	64659	4,54	57204	2,13	2289	59493	7,99

Para finalizar este capítulo, a Tabela 4.32 apresenta as diferenças dos processos para o processo ribeira e pré-curtimento convencional e com as redes integradas com reuso, assim como o de curtimento sem e com o reuso.

O consumo de água foi feito em relação a duas massas de peles: para um fulão (4200 kg) e para todos os fulões do curtume em estudo (45000 kg). Foram considerados os valores

de custo de água e de produtos químicos (cloreto de sódio e sulfato básico de cromo, considerados no item 4.3.2 dessa tese.

Tabela 4.32: Vantagens do reúso na ribeira e no curtimento

	Ribeira (4200 kg peles)		Curtimento (4200 kg peles)	
	Antes	Depois	Antes	Depois
Volume de água (L)	25200	17183,88	7980	4620
Custo da água R\$	0,64	0,44	0,20	0,12
*Custo do produto químico (R\$)	Não avaliada	Não avaliada	1018,71	902,28

	Ribeira (45000 kg peles)		Curtimento (45000 kg peles)	
	Antes	Depois	Antes	Depois
Volume de água (L)	270000	184113	85500	49500
Custo da água R\$	6,89	4,69	2,18	1,26
*Custo do produto químico R\$	Não avaliada	Não avaliada	10.914,75	9.667,35

*considerando cloreto de sódio e sulfato básico de cromo

4.3.2 Estudo de Caso 2: melhoria do processo de acabamento molhado de um curtume

Conforme mencionado na metodologia, para avaliar o processo de acabamento molhado foram coletadas amostras dos banhos residuais e analisadas em laboratório.

Processo convencional: Experimento (a)

Primeiramente avaliou-se o processo utilizado, que apresenta alguns aspectos importantes:

- Tempo total de 10 horas e 30 minutos;
- Consumiu 32 L de água por kg de pele;
- Foram adicionados 0,71 kg de produto/kg de pele;
- Foi realizado em escala industrial;
- A formulação representa cerca de 40% da produção do curtume;
- Foram coletadas amostras de todos os banhos residuais do processo, inclusive das lavagens.

A figura 4.8 ilustra os banhos residuais de acabamento molhado. Na ilustração consegue-se pressupor as altas concentrações dos banhos residuais. Através da figura, também, pode-se perceber a turbidez presente nos banhos: 1, 3, 6, 7, 8 e 9.

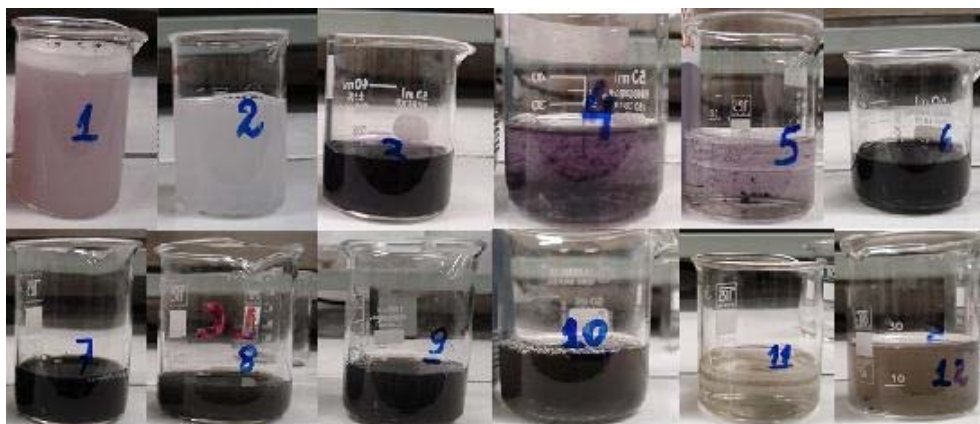


Figura 4.8: Banhos residuais de 1 a 12 do acabamento molhado convencional

A tabela 4.33 apresenta os resultados obtidos das análises realizadas em laboratório nos banhos residuais coletados em um total de 12.

Tabela 4.33: Resultados analíticos do experimento convencional (Experimento (a))

Banhos Residuais	pH	Turbidez (NTU)	Condutividade (mS/cm)	DQO (mg/L)	NTK (mg/L)	Cr2O3 (mg/L)	Sólidos totais (mg/L)	Sólidos totais fixos (mg/L)	Sólidos totais voláteis (mg/L)	Substâncias extraíveis em hexano (mg/L)
1	2,65	>1999	7,50	2288,70	157,99	5	4986	2002	2984	N.D.
2	2,75	8,74	4,20	688,08	16,65	3	2554	1128	1426	N.D.
3	3,70	14,20	13,30	2377,10	244,77	200	16420	12230	4190	568
4	3,77	14,30	5,34	1024,00	635,28	61	4866	3740	1126	474
5	3,79	4,83	2,85	604,28	169,07	30	1822	1214	608	4104
6	4,23	>1999	10,84	8646,70	1980,64	0	17784	8780	9004	21825
7	4,26	>1999	6,50	7028,40	125,04	0	10228	4732	5496	15257
8	3,86	>1999	4,85	8646,70	388,71	0	11300	3824	7476	542
9	3,68	218	2,30	3478,40	347,93	0	2462	1178	1284	175
10	3,36	163	1,98	1744,40	421,33	-	2144	742	1402	345
11	3,71	4,10	0,43	0	239,21	-	1172	132	1040	261
12	2,97	31,90	1,38	0	184,84	-	738	286	452	192

N.D.= não detectada

Analisando os resultados do experimento convencional (a), foi proposta uma nova formulação, na qual se reduziu a quantidade de água e de produtos utilizados, bem como foi feita a substituição de alguns produtos na formulação por produtos menos contaminantes ao meio ambiente.

Processo com redução: Experimento (b)

A tabela 4.34 apresenta os valores em percentual sob a massa do couro que entra no processo atual e com redução. Percebe-se que há uma significativa redução no processo (b).

Tabela 4.34: % de Insumos adicionados as formulações

Insumo	% insumos químicos sobre a massa de couro Experimento (a)	% insumos químicos sobre a massa de couro Experimento (b)
Água	3200	1850
Óleos	8,20	7,51
Cromo	6	4
Tensoativo	0,30	0,20
Acido oxálico	0,50	0,40
Formiato de sódio	1,20	1,20
Dipropilenoglicol	1	0,90
Fixante	4,50	3,10
Corante	3,50	1,30
Tanino	17	15,25
Resina	22,20	16,70
Fungicida	0,30	0,03

Alguns aspectos importantes do processo com redução (Experimento (b)) que se diferenciaram do processo (a) foram:

- Consumiu 18,5 L de água por kg de pele;
- Foram adicionados 0,50 kg de produto/kg de pele;
- Substituição de alguns produtos;
- Foi realizado em escala industrial;
- A formulação representa cerca de 40% da produção do curtume;
- Foram coletadas amostras de todos os banhos residuais do processo, inclusive das lavagens.

Os banhos residuais do experimento podem ser conferidos na figura 4.9. Observa-se que os banhos residuais parecem estar menos concentrados.



Figura 4.9: Banhos residuais do acabamento molhado com redução

Os resultados das análises efetuadas nos banhos residuais do processo realizado com as reduções sugeridas estão apresentados na tabela 4.35 a seguir.

Tabela 4.35: Resultados analíticos do experimento com redução (Experimento (b))

Banhos Residuais	pH	Condutividade (mS/cm)	Turbidez (NTU)	Cr ₂ O ₃ (mg/L)	DQO (ppm)	Concentração de NTK(g/L)	Sólidos totais (mg/L)	Sólidos totais fixos (mg/L)	Sólidos totais voláteis (mg/L)	Matéria Solúvel em Hexano (MSH) (mg/L)
1	2,66	13,50	>1999	N.D	>5000	162,7	20754	9004	11750	417
2	2,82	10,36	>1999	N.D	2574,60	301,	10536	4274	6262	65
3	3,78	11,35	2,25	81	3252,19	206,7	17616	12588	5028	3534
4	3,80	7,17	0	54	1928,43	247,	8832	6408	2424	2512
5	3,83	4,85	7,16	40	1253,88	360,5	5324	3218	2106	5510
6	3,58	9,32	22,10	N.D	>5000	292,8	17322	7902	9420	5100
7	3,58	5,92	138	-	>5000	148	8748	3228	5520	12932
8	3,40	3,95	80,80	-	>5000	108,2	5606	2136	3470	7611
9	3,44	0,81	16,90	-	1822,08	197,7	1706	692	1014	3725
10	3,35	1,14	19,80	-	2434,33	135,9	1996	882	1114	1079

N.D não detectado

Comparação dos Experimentos (a) e (b)

Para discutir os resultados do experimento (b) será feita uma comparação com o experimento (a). A primeira parte que deve ser enfatizada é a redução de água e produtos químicos. A Figura 4.10 ilustra a redução obtida. A fórmula com redução foi efetuada em escala piloto com 5 peles para verificar que nenhum dano iria ser causado, logo foi verificado que o couro aparentemente não apresentou nenhum problema visível então partiu –se para escala industrial.

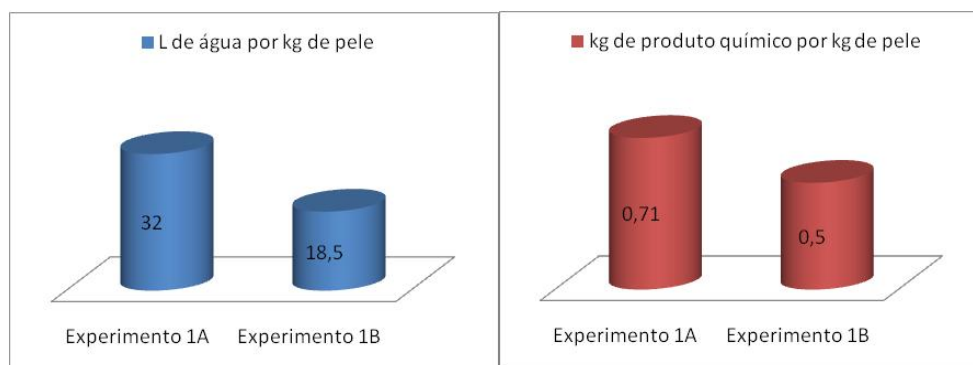


Figura 4.10: Comparação do consumo de água e produtos químicos dos experimentos (a) e (b)

A tabela 4.36 apresenta os resultados das análises de pH, turbidez e condutividade do Experimento (a) e (b) evidenciando os valores que deram maior ou menor (no caso do pH) que o permitido para descarte.

Tabela 4.36: Análises de pH, turbidez e condutividade do Experimento (a) e (b)

Banho residual	pH		Turbidez (NTU)		Condutividade (mS/cm)	
	Exp.A	Exp. B	Exp. A	Exp. B	Exp. A	Exp. B
1	2,65	2,66	>1999	>1999	7,50	13,50
2	2,75	2,82	8,74	>1999	4,20	10,36
3	3,70	3,78	>1999	2,25	13,30	11,35
4	3,77	3,80	14,30	0	5,34	7,17
5	3,79	3,83	4,83	7,16	2,85	4,85
6	4,23	3,58	>1999	22,10	10,84	9,32
7	4,26	3,58	>1999	138	6,50	5,92
8	3,86	3,40	>1999	80,8	4,85	3,95
9	3,68	3,44	218	16,90	2,30	0,81
10	3,36	3,35	163	19,80	1,98	1,14
11	3,71	-	4,10	-	0,43	-
12	2,97	-	31,90	-	1,38	-

Todos os banhos apresentam baixos valores de pH tanto do experimento (a) como no (b), principalmente os banhos 1, 2 e 12 do experimento (a) e os banhos 1 e 2 do experimento (b). Uma vez que o efluente só pode ser descartados com pH entre 6 e 9 (RESOLUÇÃO CONSEMA N ° 128/2006), esses baixos valores devem ser considerados.

Quanto à turbidez verifica-se que os banhos do experimento (b) são menos turvos, uma justificativa para essa diminuição da turbidez é em virtude da diminuição de produtos que eram colocados em excesso. Os limites de turbidez são de até 100 NTU, conforme a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. No experimento (a), os banhos 1, 3, 6, 7 e 8 apresentaram valores mais elevados do que o equipamento permitia ler, ou seja, foram maior do que 1999 NTU. Além disso, os banhos: 9 e 10 apresentaram valores consideráveis, ou seja, acima do permitido. Já no experimento (b), apenas os dois primeiros ultrapassaram a leitura do aparelho e apenas o 7 e o 8 não poderiam ser descartados devido a esse parâmetro.

A condutividade indica a presença de sais condutores. No experimento (a), percebe-se que os maiores são: 1, 2, 3 e 6. Já no experimento (b), têm se os quatro primeiro banhos e o banho 6 com os maiores valores.

O gráfico representado na figura 4.11 apresenta os resultados de Demanda Química de Oxigênio (DQO) em parte por milhões (mg/L) dos dois experimentos. No experimento (a), os valores de DQO mais significativos são os dos banhos: 6, 7, 8, 11 e 12, mas os do experimento (b) são superiores, a vantagem do (b) perante o (a) é que possui dois banhos a menos com valores de DQO muito elevados. Mas se for avaliar pelo limite permitido de descarte todos são superiores ao permitido, pois o curtume em estudo, segundo a Resolução CONSEMA N ° 128/2006 para DQO deve atender o limite de 330 mg/L de DQO, uma vez que a faixa de vazão da empresa corresponde a vazão entre 100 e 500 m³/d. O método não detectava DQO superior a 5000 mg/L, logo os resultados que constam 5000, considera superior a 5000 mg/L.

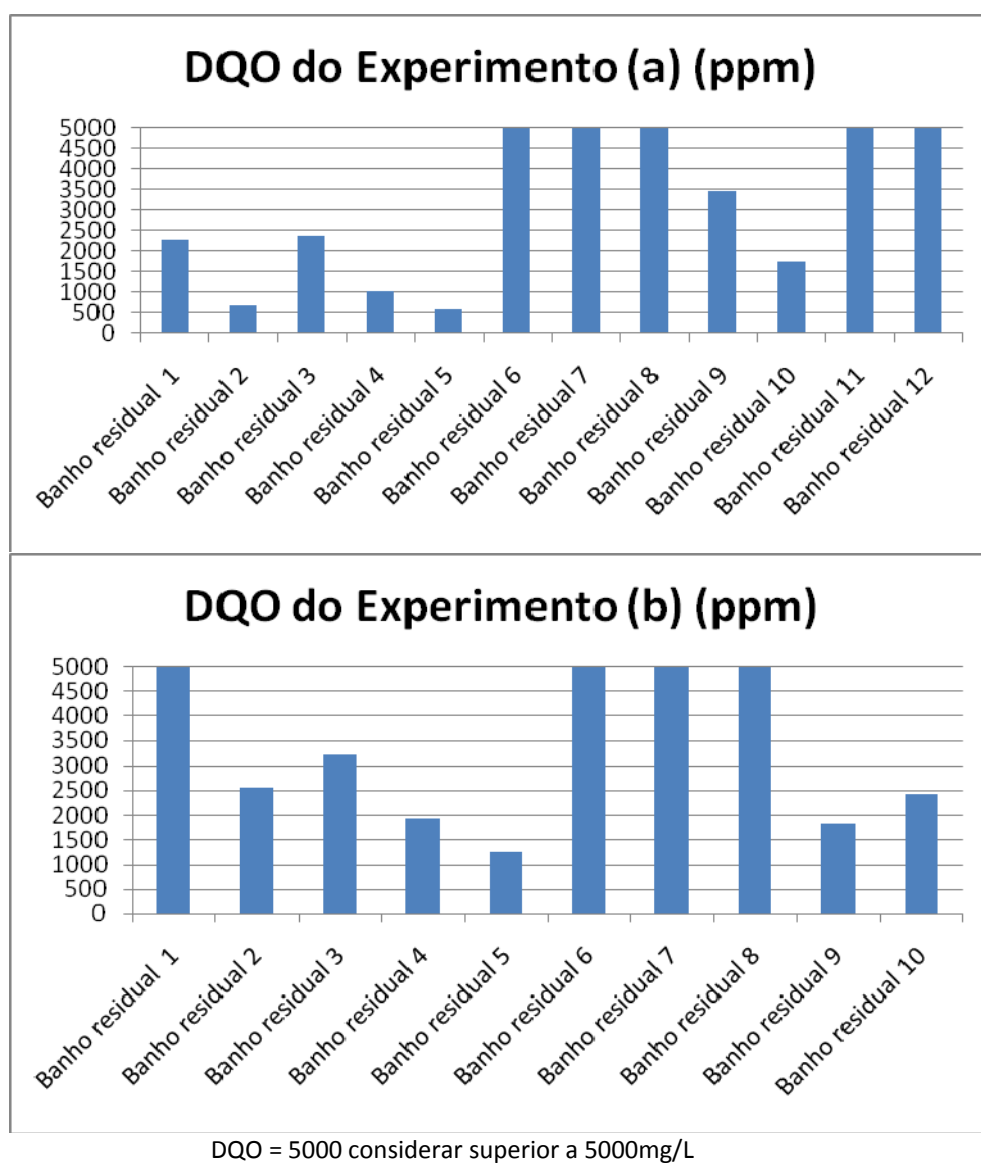


Figura 4.11: Resultado de DQO dos experimentos (a) e (b)

As análises de NTK dos banhos residuais podem ser verificadas no gráfico da figura 4.12. A avaliação da concentração de nitrogênio é a nova preocupação dos curtumes, pois a

maioria dos banhos possui altas concentrações de NTK, uma vez que além do nitrogênio contido nos produtos empregados ainda existe o nitrogênio do próprio couro. As concentrações foram significativamente reduzidas no experimento (b), reduzindo-se mais que a metade.

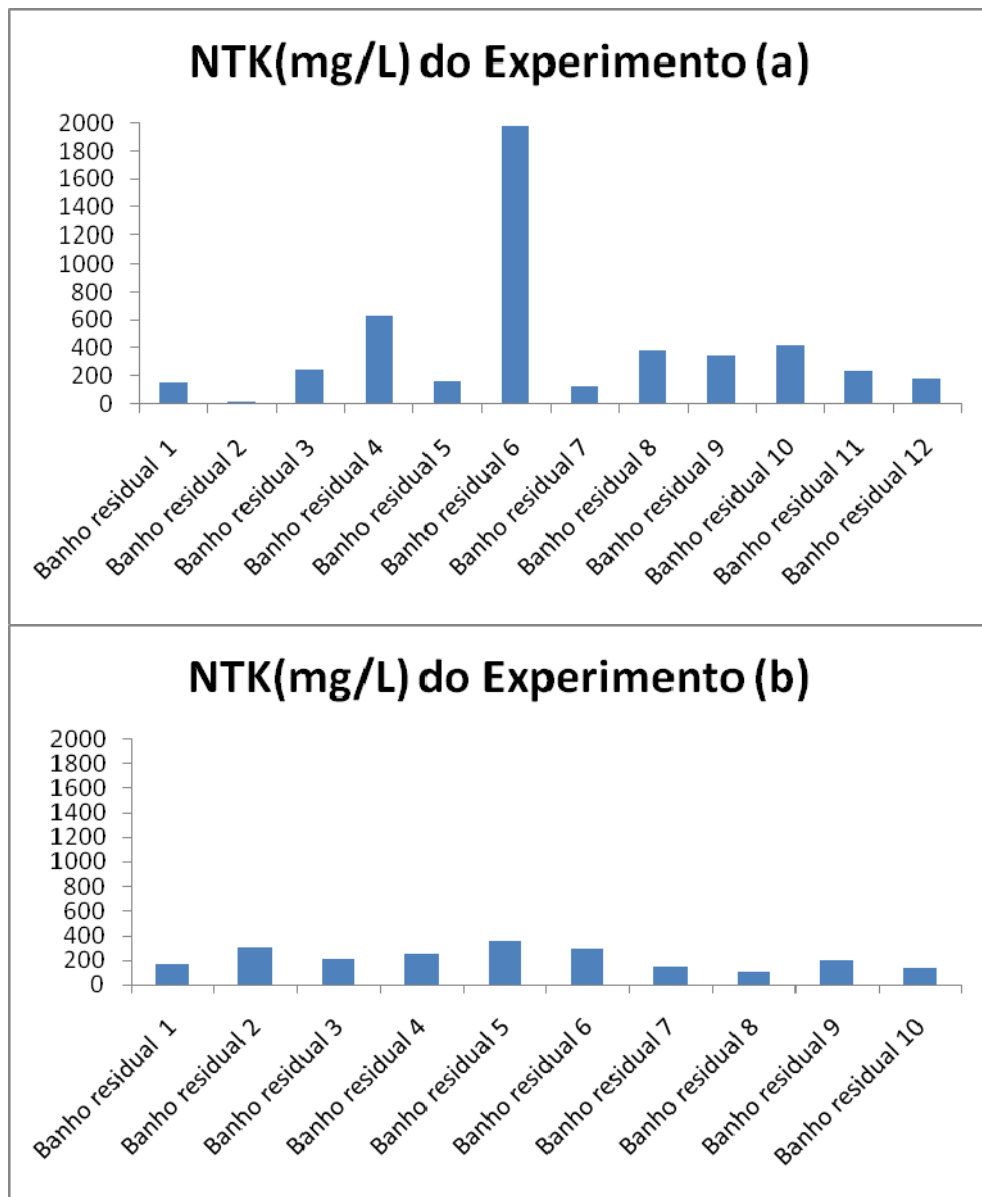


Figura 4.12: Resultado de NTK dos experimentos (a) e (b)

Para evidenciar a redução da concentração de NTK a seguir é apresentada a Tabela 4.37 de comparação entre os resultados do processo atual e com redução. Estão grifadas todas as operações, nas quais houve redução.

Tabela 4.37: Análises de Concentração de NTK(g/L) dos Experimentos (a) e (b)

Banhos residuais	Concentração de NTK(mg/L) no experimento convencional	Concentração de NTK(mg/L) no experimento com redução
1	158,00	162,70b
2	16,60	301,00
3	244,80	206,70
4	635,30	247,00
5	169,10	360,50
6	1980,60	292,80
7	125,00	148,00
8	388,70	108,20
9	347,90	197,70
10	421,30	135,90
11	239,20	Não existe
12	184,80	Não existe
Somatório	4911,30	2160,50

O resultado das análises de cromo nos banhos residuais dos experimentos pode ser verificado no gráfico da figura 4.13. A análise do teor de cromo em banhos, na forma de óxido de cromo, controla a quantidade de cromo residual após o curtimento e recurtimento, verificando assim o rendimento do processo. A concentração permitida para descarte é de 0,0005g/L (RESOLUÇÃO CONSEMA N ° 128/2006). Estes valores se mostraram significativamente menor que dos experimentos atuais.

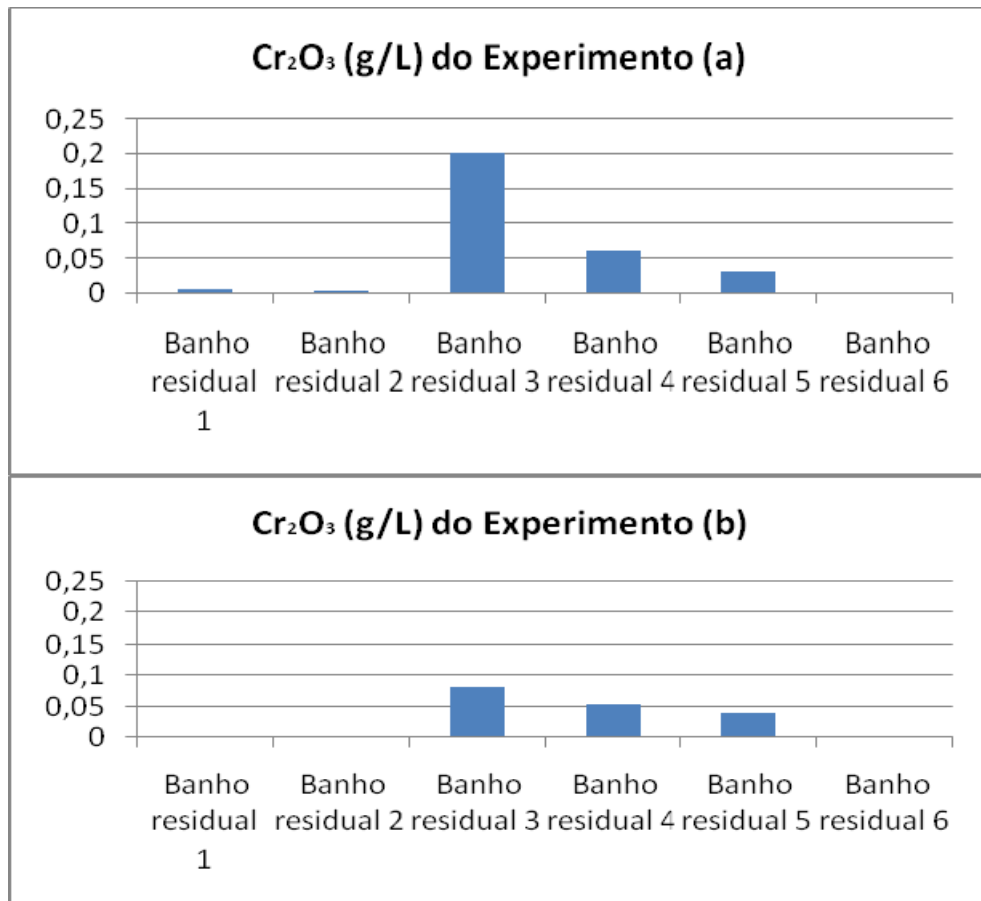


Figura 4.13: Resultado de Cr_2O_3 dos experimentos (a) e (b)

Outro importante parâmetro analisado foi o teor de extraíveis em hexano, esse valor é importante porque no processo é adicionado óleo para ser incorporado ao couro e as formulações adicionam esse produto em excesso para garantir a penetração do mesmo. O fato de haver residuais de óleo atesta alguma ineficiência no processo. Os valores dos experimentos estão ilustrados na figura Figura 4.8.

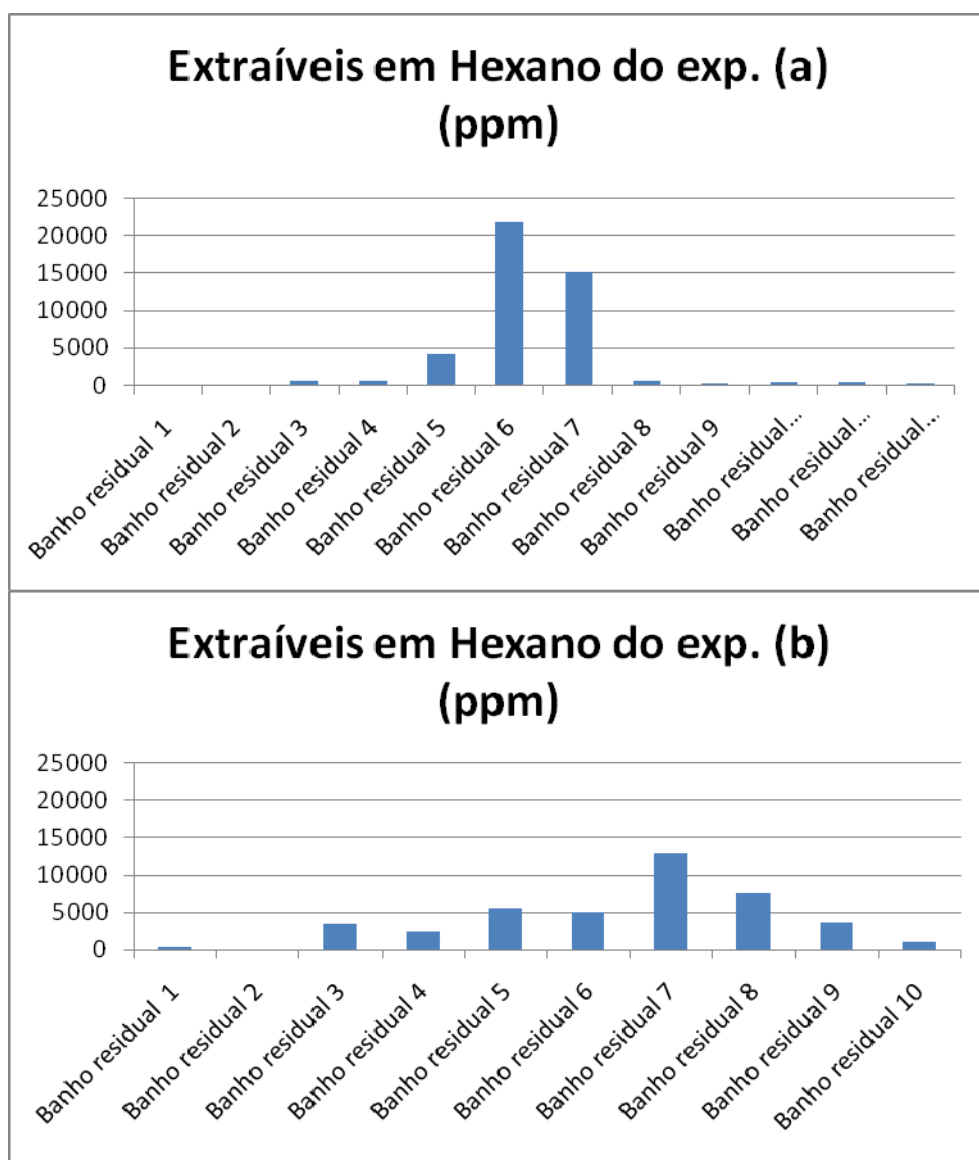


Figura 4.14: Substâncias extraíveis em hexano nos banhos residuais dos experimentos (a) e (b)

Conseguiu-se uma redução de 2,88% de óleos nos banhos residuais e a qualidade do couro avaliada por especialistas foi a mesma.

Foram, também, avaliados os teores de sólidos dos experimentos (figura 4.15). Observa-se uma maior quantidade de sólidos no experimento (b), uma explicação para esse fato é a redução de água que fez com que aumentasse a concentração de sólidos.

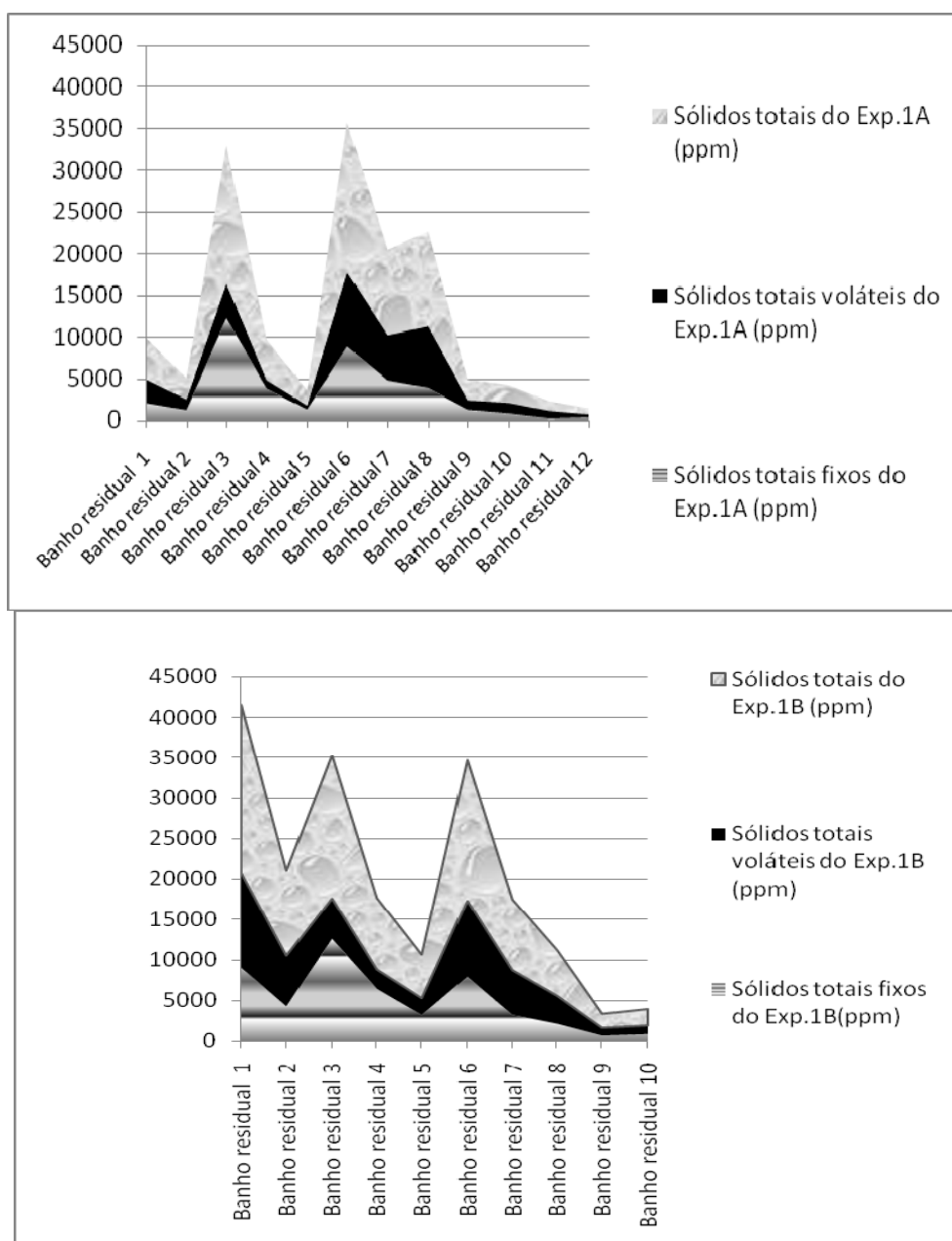


Figura 4.15: Teores de sólidos nos banhos residuais dos experimentos (a) e (b)

Para validar o experimento, também foram feitas análises nos couros. As análises efetuadas foram de % substância dérmica (SD) e % cromo. Os resultados estão na Tabela 4.38.

Tabela 4.38: Análises realizadas do couro do Experimento (a) e (b)

Amostra	N, base seca (%)	Substância Dérmica (base seca)	Teor de Cromo(%) (base seca)
Couro do experimento A	10,67	59,99	2,81
Couro do experimento B	7,73	43,47	3,27

O couro gerado na formulação reduzida apresentou resultados motivadores para o teor de cromo, como podem ser vistos a seguir. O fato de o couro ter maior percentual de cromo

pode ser explicado pelo alto esgotamento do banho, uma vez sendo a quantidade de água menor, o produto adicionado está concentração maior no banho, o que facilita sua passagem para o interior do couro.

Um importante resultado em termos de custo foi a redução na compra de produtos químicos. Considerando apenas esse indicador foi economizado R\$ 1,11/m² por couro produzido, ou seja, R\$ 6660,00 por mês. Se contabilizasse a redução do volume e concentração do efluente o lucro seria ainda maior.

Outro resultado foi a alta redução após a mudança implementada, da concentração do nitrogênio no efluente após o tratamento final. Esses valores foram fornecidos pelo curtume e podem ser conferidos na Tabela 4.39.

Tabela 4.39: Análises de NTK do efluente após o tratamento final

Resultado antes do uso da nova formulação	
Dias	Concentração de NTK do efluente após o tratamento
1	79,80 mg/L
2	112 mg/L
3	85 mg/L
4	86,60 mg/L
Resultado após o uso da nova formulação	
Dias	Concentração de NTK do efluente após o tratamento
1	54,80 mg/L
2	46,80 mg/L
3	44,70 mg/L
4	37,40 mg/L
5	38,60 mg/L
6	40,50 mg/L

Capítulo 5

Conclusões

A gestão ambiental, através do conhecimento do processo, da redução na fonte, da aplicação de tecnologias mais limpas e do reúso de água em curtumes, foi um desafio que no princípio parecia estar distante da realidade. No entanto, com o decorrer da pesquisa, percebeu-se que a indústria curtidora, que transforma o subproduto dos frigoríficos em couro para variados fins por meio de um processo que causa um alto impacto ambiental é um processo químico que demanda investimentos, pesquisas e tecnologias que minimizem essa imagem.

Embora o processo de couros seja antigo e muitas vezes conservador, há demanda por inovações que permitam a maximização do processo em termos de rendimento e redução do impacto ambiental. E foi com o propósito de satisfazer esta necessidade que esta tese foi elaborada e atingiu resultados motivadores.

As conclusões desta pesquisa que propôs mudanças que venham minimizar o impacto causado ao meio ambiente, como a redução do consumo de água e da concentração do efluente formado, estão apresentadas na sequência.

Estudo de diferentes processos de transformação de peles em couro

Ao pesquisar as possibilidades de processos, verificaram-se pontos positivos e negativos nesses. O processo (A) é o mais utilizado pelos curtumes, é um processamento que vem sendo utilizado há tempos e tem seu custo menor quando comparado com os demais, contudo demanda mais água limpa e emprega produtos químicos que tem um alto impacto ambiental. O processo (B) já apresentou algumas vantagens perante o (A) como redução e substituição de alguns produtos químicos, assim como, diminuiu o consumo de água através de minimização e reciclos. O processo (D) informa que as enzimas além de não impactarem o meio ambiente formam um couro de qualidade similar aos demais.

O processo (C), que foi uma proposta menos impactante ao meio ambiente, mostrou que um couro pode apresentar boa qualidade com determinadas mudanças da formulação convencional, desde que esta seja elaborada com o conhecimento do processo e previamente testada. Apesar da possibilidade de realização do processo ecológico, existe a barreira cultural, que deve ser vencida através de muitas pesquisas que mostrem a viabilidade destas novas técnicas de processo. A possibilidade de redução do consumo de água limpa e a melhoria do efluente a ser tratado no processo (C) ficaram evidentes.

Infelizmente os custos dos processos foram inversamente proporcionais ao menor impacto ambiental. Os custos dos produtos químicos do processo (C) são mais elevados. Contudo, se estes produtos forem produzidos em larga escala seus custos provavelmente iriam diminuir.

O instrumento de gestão dos recursos hídricos de cobrança pelo uso da água é uma ferramenta que, ainda é realizada em poucos lugares e possui um custo relativamente baixo. Entretanto, as indústrias devem ter a responsabilidade de preservar os recursos hídricos, pois a importância da preservação e do uso consciente da água é indispensável para o equilíbrio e o futuro do nosso planeta.

Pesquisas para mapear a situação dos curtumes do Estado

As pesquisas são ferramentas importantes, pois através delas pode-se conhecer a situação real dos processos de transformação de peles em couros. Os questionários são de grande valia para identificação de falhas e de pontos com maior impacto ambiental nos curtumes.

A primeira importante verificação, através de questionários, avaliou a quantidade de água utilizada para cada etapa e se já era feito algum tipo de reciclo ou reúso. Também foram verificadas as operações efetuadas na estação de tratamento de efluentes dos curtumes.

Foi mostrado que existe uma grande demanda de água pelos curtumes, uma vez que seus processos ocorrem em meio aquoso. As quantidades empregadas de água nos curtumes são muitas vezes superiores ao necessário. Dentro dessa realidade, verificou-se a importância da pesquisa, nesse setor, para encontrar maneiras de minimizar o emprego de águas e a contaminação do efluente.

Com o estudo feito em curtumes do Estado, foi verificado que os consumos de água vão de 3 à 7 L/(kg de pele) na ribeira, de 4,9 à 9,3 L/(kg de pele tripa) no pré –curtimento e curtimento e de 6 à 13 L/(kg de *wet-blue*) no recurtimento. Os processos de recurtimento são de difícil comparação, uma vez que são muito particulares e variam de acordo com o artigo final. Mas é importante saber que o objetivo dessa etapa é que os produtos químicos penetrem no couro, então quanto mais concentrado, menor volume de água, maior será a passagem do produto químico da água para o couro.

Se comparado com valores da literatura, percebe-se que os curtumes do Estado demandam um menor volume de água. Contudo, devido à importância de preservarmos a água, um bem natural e precioso do planeta que deve ser usado com consciência, cabe constatar que ainda há muitas providências que esses devem tomar para consumirem menores quantidades de água limpa.

Também, foi verificado que muitas técnicas, já existentes, de implementação de tecnologias limpas têm eficiência na redução da demanda da água, um exemplo simples de redução é o processamento da pele verde. As técnicas de reúso e reciclo não podem passar despercebidas, embora ainda tenham que ser feitos muitos estudos, pois “uma água nunca deve ser descartada antes de esgotar todas suas possibilidades de reúso e reciclo”. Para comprovar este raciocínio o grande avanço dos curtumes no Rio Grande do Sul é o reciclo parcial de caleiro, o qual aplicava água limpa anteriormente.

A avaliação IRGO foi a pesquisa que apresentou melhor retorno, mostrou-se mais dinâmica e eficiente. Por via de regra, a facilidade de apresentar as alternativas de resposta torna o questionário mais atraente para os curtumes. Além disso, o fato de ter respostas em ordem crescente de melhoria leva os mesmos a pensarem nestas alternativas que muitas vezes podem ser implementadas.

Não raro, muitos processos caem na rotina e em função da alta carga de trabalho os técnicos não percebem que pequenas mudanças podem ser feitas para maximizar o processo e diminuir o impacto. O curtume, ao responder o IRGO, avalia onde está e onde deve chegar em termos de processos com cuidados ambientais. Apesar dos resultados mostrarem que os curtumes do Estado apresentaram uma situação regular se encaminhando para o bom, ainda há muitas providências a serem tomadas.

Aplicação de tecnologias limpas nos estudos de casos

- Caso 1: Gestão de águas no curtume Bom Retiro

Mostrou que técnicas de reúso, quando bem avaliadas, podem ser inseridas nas indústrias. Deve-se sempre partir de estudos que analisem se a qualidade da água reusada não danifica o produto, mas passando por estas análises o reúso torna-se uma ferramenta promissora para redução da água. Para as etapas de ribeira e pré- curtimento foi feita a integração mássica através da programação matemática após testes experimentais, a ferramenta achou a melhor solução de redes de reúso de água dos processos analisados com uma economia de aproximadamente 32% em relação ao processo sem reúso de água.

No estudo de reúso de água no curtimento, não foi feita a integração, pois não se tinha interesse em misturar os banhos residuais com o cromo dos demais para que este não contamine outras águas, logo a melhor solução foi reusá-los nas etapas que necessitam de cromo. A proposta de reusar os banhos contendo cromo diretamente teve resultados surpreendentes que proporcionaram a efetivação do seu reúso em testes pilotos e industriais sem danificar a qualidade do couro formado.

É importante salientar que devido a particularidades dos processos é importante que outras indústrias que queiram aplicar esta técnica executem os testes preliminares conforme feito neste trabalho e só depois coloquem em produção, pois qualquer variação de formulação ou pH pode interferir na qualidade do couro.

Além da redução de demanda de água, o reúso do curtimento reaproveita o cromo do banho residual. Embora seja uma quantidade pequena, este banho seria descartado para natureza após um tratamento para adequá-los aos limites de descarte.

- Caso 2: Melhoria do processo de recurtimento de um curtume

Embora tenha sido um caso específico de redução de impacto ambiental e custos de um processo mantendo a qualidade do produto, firmou-se a importância de estudar o processo através de análises químicas que possam retificar excesso de adições de produtos químicos, e venham por conseguinte reduzir os mesmos na fonte.

Outra conclusão que merece consideração é o acesso a informação do produto adicionado, pois isso possibilita trocá-lo quando este for muito impactante. Além desta informação, é importante verificar que muitos produtos são utilizados em excesso permanecendo nos banhos residuais que vão para a estação de tratamento de efluentes para serem eliminados. Seguindo o mesmo escopo pode-se, em muitos casos como este, reduzir o custo do processo através da adição de menos produtos químicos sem danificar o produto final.

Referências Bibliográficas

- Adzet, A. Masanella, G. E., Escudero, R. L., Font, C. P. et al.. Química –Tecnica de Teneria, Barcelona, 1985.
- AICSul- Associação das Indústrias de Curtume do Rio Grande do Sul. Disponível on line em junho de 2009: http://www.fenac.com.br/fimec2009/download/presskit_fimec2009_port.pdf, 2009.
- ANA (Agência Nacional de Águas). Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2009 / Agência Nacional de Águas. -Brasília: ANA, 204 p.: II, 2009a.
- ANA (Agência Nacional de Águas). Gerência de outorga. Disponível *on line* em 30/05/2009: <http://www.ana.gov.br/gestaoRecHidricos/Outorga/default2.asp>, 2009b.
- ANA- Agência Nacional de Águas. Disponível *on line* em 05/11/2007: <http://www.ana.gov.br/GestaoRecHidricos/CobrancaUso/default2.asp>, 2007.
- Anantha, P. R. Koppol, Miguel J. Bagajewicz, Brian J. Dericks, Mariano J. Savelski. On zero water discharge solutions in the process industry. *Advances in Environmental Research*, Volume 8, Issue 2, Pages 151-171, January 2004.
- Aquim, P. M.. Balanço de Massa: uma ferramenta para otimizar os processos de ribeira e Curtimento. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS, 2004.
- Aquim, P. M.; Gutterres, M. S., Trierweiler, J. O., Nascimento, L. F.. A demanda de água e o impacto ambiental em curtumes. In: V Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental: Gestão Integrada do Ambiente, 2006, Porto Alegre. V Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental: Gestão Integrada do Ambiente, 2006.
- Bailey, D. G.. KCl for preservation. *Anais do XXIII International Union Leather Technologists and Chemists Societies Congress*", Friedrichshafen, 1995.
- Barros, M. A. S. D., Arroyo, P. A., Aguiar, E. F. S., García, P. A. Processamento de Peles. Programa CYTED (Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo): C/ Amantel, 4 28015 Madrid, España Ediciones CYTED I Edición: 2001 ISBN: 84-931538-4-2, 2001.O Processamento de Peles , capítulo IV –Disponível em 2008 em: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capituloiv.pdf>, 2001

- Baumgarten, S., Buer, T. O. Scholz, W. Erfahrungen mit Membranverfahren in unterschiedlichen Prozess-stufen der Lederherstellung. Freiburger Kpllagensymposium, 23. Und 24., Filk Freiberg, september, 2004.
- Belavsky, E.. O Curtume no Brasil. Oficinas Gráficas da Livraria do Globo S. A. Porto Alegre- Brasil, p 22-23, p. 74, 1965
- Brito, André Luiz Fiquene. A Inovação Tecnológica Na Indústria de Curtume Brasileira. Campina Grande: Monografia(Especialização) - Universidade Federal da Paraíba.Campus II.PRAI/CCT/DEQ,1997.
- Buljan, J.. Raw hide, trade and preservation. Anais do XXIII International Union Leather Technologists and Chemists Societies Congress", Friedrichshafen, 1995.
- Cassano A.; Molinari R.; Romano M.; Drioli E. " Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes. A review", J. of Membrane Science, 181, 111 – 126, 2001.
- Chakraborty, A. A globally convergent mathematical model for synthesizing topologically constrained water recycle networks. Computers & Chemical Engineering, Volume 33, Issue 7, Pages 1279-1288, July 2009.
- Claas, I. C. e Maia, R. A. M.. Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes, SENAI/RS, Porto Alegre, 1994.
- Correia, Francisco Nunes ALGUMAS REFLEXÕES SOBRE OS MECANISMOS DE GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS E A EXPERIÊNCIA DA UNIÃO EUROPEIA. IST, Lisboa, Portugal, disponível em maio de 2009 online: <http://www.eclac.cl/samtac/noticias/documentosdetrabajo/5/23385/InBr02305.pdf>, 2009.
- Cranston, R.W., Glesiner, R.W., Macoun, R.G., Simpson, C.M., Cowey, S.G., Money, C.A.. The total recycling of chromium and salts in tanning liquors. In: Proceedings of the XXIV International Union of Leather Technologists and Chemists Societies Congress, London, pp. 224–229, 1997.
- Dalprá, A.; Santos,W. L. C.; Maia, R. A. M. ; Chiot, J. A.. Fuga Couros Jales e a Busca da Qualidade Ambiental. Prêmio Fiesp De Mérito Ambiental, 2006.
- Dettmer, Aline. Recuperação do cromo das cinzas do tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista visando o curtimento de peles. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – PPGEQ) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

- Drault, N. , Ing.. Análisis del Ciclo de vida de uma curtiembre. XVI Congreso FLAQTIC. Pag. 105-178. Buenos Aires 6-8 Outubro, 2004
- El-Halwagi, M. M.. “Pollution Prevention through Process Integration: Systematic Design Tools”, Academic Press, San Diego, 1997.
- El-Halwagi, M.M.; Manousiouthakis, V. Synthesis of Mass Exchange Networks. AIChE Journal, v. 35, i. 8, p. 1233-1244, 1989.
- Farenzena, Marcelo; Ferreira, Luciane da Silveira; Trierweiler, Jorge Otávio; Aquim, Patrice Monteiro de. Tanneries: from waste to sustainability. Braz. arch. biol. technol;48(spe):281-289, June 2005.
- FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler). Disponível on line em dezembro de 2007: http://www.fepam.rs.gov.br/noticias/noticia_detalle.asp?id=108, 2007.
- FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental) – RS. Diagnóstico da Poluição Hídrica Industrial na Região Hidrográfica do Guaíba, Porto Alegre, 2001.
- Fiesp/ Ciesp, ANA – Agência Nacional de Águas, CIRRA – Centro Internacional de Referência em Reúso de Água, e DTC Engenharia. Manual de Conservação e Reúso de Água Para a Indústria. Disponível on line in 2009: <http://www.fiesp.com.br/publicacoes/pdf/ambiente/reuso.pdf>
- Floqi, Tania; Vezi, Daut; Malollari, Ilirian. Identification and evaluation of water pollution from Albanian tanneries. Disponível em: www.sciencedirect.com. Desalination 213. Pages 56–64, 2007.
- Font, C. P. Aguas Residuales de Teneria. Adzet, A. Masanella, G. E., Escudero, R. L., Font, C. P. et al.. Química –Tecnica de Teneria, Barcelona, 1985.
- Fontana, Daniela. “Recuperação de águas de processo- Desenvolvimento de um Problema Padrão”, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2002.
- Fundação de Economia Estatística (FEE), disponível on line em junho de 2009: http://www.fee.rs.gov.br/sitefee/pt/content/estatisticas/pg_pib_estado_desempenho.php, 2009.
- Garda, J. L.. Sustentabilidad, El Gran Desafio. XVI Congreso FLAQTIC (Latino Americano Ed Químicos Y Tecnicos De La Industria Del Cuero), Buenos Aires, ARGENTINA, p. 280-303, 2004.

- Gratacos, E., Boleda, J., Potavella, M., Adzet, J. M., Lluch, G.. Tecnología Química del Cuero, Barcelona, 1962, p13, p87, p.121, 1962.
- Guia Brasileiro do Couro 2005. Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro. Estância Velha, RS, Brasil, 2005.
- Guia Brasileiro do Couro 2008. Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro. Estância Velha, RS, Brasil, 2008.
- Guía para el control y la Prevención de la contaminación industrial de Curtiembres – Comisión Nacional del medio ambiente - Región Metropolitana- Santiago de Chile - Junio 1999.
- Guia Técnica de Producción más Limpia para Curtiembres. Programa de Cooperación Danesa al Sector de Medio Ambiente. Centro de Promoción de tecnologías Sostenibles Camara Nacional de Industrias. Bolivia, 2002.
- Gusmão, Suelene. Revista Digital Envolverde. Disponível em Maio de 2009: <http://envolverde.ig.com.br/?edt=10>, 2009.
- Gutterres, M. . A Ciência rumo à Tecnologia do Couro. 1. ed. Porto Alegre: Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais, v. 1, 505 p., 2008.
- Gutterres, M. . Desenvolvimento Sustentável em Curtumes. Tecnicouro, Novo Hamburgo, v. 25, n. 9, p. 108-120, 2004.
- Heidemann, E. Fundamentals of Leather Manufacturing. Eduard Roether KG, Darmstadt, 1993.
- Hintermeyer et. al., Eficacia de los procesos de precipitación, ósmosis inversa y adsorción para separar el cromo(III) disuelto en un líquido residual de curtido. Revista Tecnología del Cuero .Volumen 20 - N° 67 p.8-19. Buenos Aires– Argentina Septiembre 2008.
- Hoinacki, E., Moreira, M.V., Kiefer, C.G.; Manual Básico de Processamento do Couro, Porto Alegre: SENAI/RS, 402p, 1994.
- Hoinacki, E.. Peles e Couros Origens, defeitos, industrialização. Senai, RS, 2ª edição, p.320, 1989.
- Ipea (Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada) e Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Objetivos de Desenvolvimento do Milênio – Relatório nacional. de acompanhamento. – Brasília : Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada- Ipea, Setembro de 2004.

- Morera, Josep M.; Bacardit, Anna; Ollé, Lluís; Bartolí, Esther; Borràs, Maria D.. Minimization of the environmental impact in the unhairing of bovine hides. *Chemosphere*, Volume 72, Issue 11, Pages 1681-1686, August 2008.
- Maravelias, C. T.; Grossmann, I. E.. New general continuous-time state –task network formulation for short-term scheduling of multipurpose batch plants. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(13), 3056-3074, 2003.
- Marsal, Augustin Marsal. Reunion del Subprograma VIII en Habana Tecnologia de Materiales. Programa Cyted (ciencia y tecnologia para el desarrollo).Coopreación Iberoamericana, 2002.
- Mierzwa, J. C.. O uso racional e o reúso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria. Estudo de caso da Kodak Brasileira. 399 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- MK News. Controle de qualidade em couros wet-blue. Ano 6, nº 26, julho de 2003.
- Morera JM, Bacardit A, Ollé L, Bartolí E, Borràs MD.. Minimization of the environmental impact of chrome tanning: A new process with high chrome exhaustion. Igualada Technical Engineering School (EUETII), Technical University of Catalonia (UPC), Plac,a del Rei, 15, 08700 Igualada, Spain, 2007.
- Nazer, Dima W.; Al-Sa'ed, Rashed M.; Siebel, Maarten A.. Reducing the environmental impact of the unhairing-liming process in the leather tanning industry. *Journal of Cleaner Production*. 14, 65-74, 2006
- Nunes, José Alves. Tratamento Físico Químico de Águas Residuárias Industriais/. 2º edição revista e complementada-Aracaju: Grafica Editora J. Andrade, 1996.
- Pacheco, José Wagner Faria. Curtumes - São Paulo : CETESB. 76 p. (1 CD) : il. ; 30 cm. - - (Série P + L). Disponível em : <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>.ISBN, 2005.
- Passos, J. B.. REÚSO DE ÁGUA: UMA PROPOSTA DE REDUÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA EM CURTUMES. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS, 2007.
- Priebe, G. P. S.; Produção de oleína extraída do tecido subcutâneo de peles bovinas. 137f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – PPGEQ) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- Rajamani, S., Streit, K., Casey, P.. Environmental update on world leather sector from International Union of Environment (iue) Commission of IULTCS. In: XVIII Congresso Latino-Americano dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2008, Rio de Janeiro. Anais do Congresso da FLAQTIC, 2008.

- Ramirez, P.H., Hernandez, J.F., Paasche, J., Quiroz, F., Weiss, R.. *Proceso de Ribeira: Revisión a los Procesos Químicos. XXVII Congreso IULTCS (International Union of leather technologists and Chemists Societies), Cancún, México, 2003.*
- Ramos, S. M.. *Composting of Tannery Effluent with Cow Manure and Wheat Straw. Bioresource Technology, 2004.*
- Rao, J. Raghava; Chandrababu N. K.; Muralidharan C.; Unni Balachandran Nair, Rao P. G., Ramasami T.. *Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing. Journal of Cleaner Production. 11, 591-599, 2003.*
- Reineking, C., Walker, M., Ma, S.. *Clariant Internacional, Formaldeído em couro – ocorrências e soluções. XVII National Meeting of Chemistries and Technician of the Industry of the Leather, Gramado, Brazil., 2005.*
- Rodrigues, M A S ; Amado, Franco Dani Rico ; Xavier, Jose Luis ; Streit, Katia ; Bernardes, A. M. ; Zoppas-Ferreira, J. . *Application of Photoelectrochemical-Electrodialysis Treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. Journal of Cleaner Production, v. 16, p. 605-611, 2008.*
- Salazar, Juan Manuel A. *Experiencias de la Operación de una Planta de Reciclaje Directo de Baños Finales de Curtición de Cromo, Americana de Curtidos Ltda. Y CIA SCA, In: XVIII Congresso Latino-Americano dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2008, Rio de Janeiro. Anais do Congresso da FLAQTIC, 2008.*
- Saravanabhavan, Bhirud, Kaul. *Single step post tanning process for water and pollution reduction in tannery: A real life study. In: XVIII Congresso Latino-Americano dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2008, Rio de Janeiro. Anais do Congresso da FLAQTIC, 2008.*
- Savelski, Mariano, Bagajewicz, Miguel *Design of water utilization systems in process plants with a single contaminant. Waste Management, Volume 20, Issue 8, Pages 659-664, December 2000.*
- Scapini, Luciana. *Avaliação do desempenho da osmose reversa e da troca iônica para tratamento de efluente de curtume (Aimoré Couros Ltda – encantado) visando a reutilização da água, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Sistemas e Processos Industriais – Mestrado, Área de Concentração em Instrumentação, Sistemas de Medição e Tratamento de Dados, Universidade de Santa Cruz do Sul, 2007.*
- SENAI/RS. *Implementação de Programas de Produção mais Limpa. Porto Alegre, Centro Nacional de Tecnologias Limpas SENAI-RS/ UNIDO/INEP, 42 p. il., 2003a.*

- SENAI/RS. Produção mais Limpa no processamento de couro vacum. Porto Alegre, UNIDO, UNEP, Centro Nacional de Tecnologias Limpas SENAI (Série Manuais de Produção mais Limpa), 2003b.
- Severo, L.. MODELO DE PROGRAMAÇÃO DA PRODUÇÃO APLICADO A CURTUMES. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS, 2007.
- Sindicouro (Sindicato Patronal dos Curtidores de Couros do Estado de São Paulo). Disponível on line em dezembro de 2006: <http://www.sindicouro.org.br/>, 2006.
- Springer, Hugo. A produção mais limpa no contexto do desenvolvimento sustentável da indústria do couro. XVII Encontro Nacional de Químicos e Técnicos da Indústria do Couro do Brasil, 2006.
- Sreeram, K. J.; Ramasami, T.. Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium, *Resources Conservation & Recycling*, 38, 185 – 212, 2003.
- Streit A, C; J.L.N.; Gondran, E.; Rodrigues, M. A. S.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z.. Reciclagem de água de processos de curtimento. Disponível on line em agosto de 2007: <http://www.aaqtic.org.ar/congresos/brasil2005/pdf/Reciclagem.pdf>, 2007.
- Sundar, V., Raghava. J., Rao, C. Muralidharan. Cleaner chrome tanning — emerging options. *Journal of Cleaner Production*, Volume 10, Issue 1, Pages 69-74. February 2002.
- Takama, N.; Kuriyama, T.; Shiroko, K.; Umeda, T.. Optimal water allocation in a petroleum refinery. *Computers & Chemical Engineering*, Volume 4, Issue 4, Pages 251-258, 1980.
- Thanikaivelan, P.; Rao, J. R.; Nair, B. U.; Ramasami, T. Progress and recent trends in biotechnological methods for leather processing. *Trends em Biotchenology*. V. 22, nº 4. Abril de 2004.
- Thorstensen, T. Pollution Prevention and Control for Small Tanneries. *JALCA*, Vol. 92, p.245-255, 1997.
- Vade- mécum Bayer: Curtir, Teñir, Acabar, 6 ° edição , Alemanha, 1987.
- Vade- mécum do Curtidor BASF. Vade- mécum do Curtidor. 4º edição, revisada e ampliada, abril 2004.
- Valle, E. C. Minimização de Água e Efluentes com Considerações Econômicas e Operacionais via Programação Matemática, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

Anexo 1

RESOLUÇÃO CONSEMA N º 128/2006



ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL
SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE
CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – CONSEMA

RESOLUÇÃO CONSEMA N º 128/2006

Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul

O CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – CONSEMA, no uso das atribuições que lhe confere a Lei Estadual nº 10.330, de 27/12/1994:

Considerando a necessidade de preservar a qualidade ambiental, de saúde pública e dos recursos naturais, quanto ao lançamento de efluentes líquidos em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul;

Considerando a necessidade de readequação da forma de controle e fiscalização das atividades geradoras de efluentes líquidos, levando em conta a natureza da atividade e a condição atual das águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul;

Considerando a readequação da forma de controle e fiscalização das atividades geradoras de efluentes líquidos, não limitada a padrões de concentração;

Considerando a necessidade de promover o controle do lançamento de efluentes, priorizando os poluentes mais significativos;

Considerando os aspectos cumulativos pelos quais se caracterizam determinados poluentes;

Considerando o contínuo desenvolvimento tecnológico e a identificação de novas substâncias tóxicas que conferem periculosidade à saúde pública e ao meio ambiente;

Considerando a necessidade de redução progressiva da carga poluidora lançada nos recursos hídricos do Estado do Rio Grande do Sul;

Considerando a Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005, a qual dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências;

Considerando a LEI ESTADUAL Nº 11.520, de 03 de agosto de 2000, que institui o CÓDIGO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE, e

Considerando a necessidade de reavaliação da Norma Técnica SSMA nº 01/89, aprovada pela Portaria nº 05/89/SSMA, que dispõe sobre critérios e padrões de efluentes líquidos a serem observados pelas fontes poluidoras,

RESOLVE:

Art. 1º Fixar novos critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

Art. 2º Os empreendimentos e demais atividades poluidoras que na data da publicação desta Resolução tiverem Licença de Instalação ou de Operação, expedida e não impugnada, tem prazo de até três anos, contados a partir de sua vigência, para se adequarem às condições e padrões mais rigorosos e/ou não previstos na Resolução CONAMA 357/2005.

Art. 3º Para os efeitos desta Resolução, são adotadas as seguintes definições:

I – *Águas costeiras*: águas de superfície que se localizam entre a terra e uma linha cujos pontos se encontram a uma distância de uma milha náutica, na direção do mar, a partir do ponto mais próximo da linha de base a de delimitação de águas territoriais, estendendo-se, quando aplicável, até o limite exterior das águas de transição;

II – *Águas de transição*: massas de águas de superfície junto a foz dos rios, que têm um caráter parcialmente salgado em resultado da proximidade de águas costeiras, mas que são significativamente influenciadas por cursos de água doce;

III – *Águas interiores*: todas as águas lênticas ou correntes à superfície do solo e todas as águas subterrâneas que se encontram entre terra e a linha de base a partir da qual são marcadas as águas territoriais;

IV – *Ambiente lêntico*: ambiente que se refere a água parada, com movimento lento ou estagnado;

V – *Águas subterrâneas*: todas as águas que se encontram abaixo da superfície do solo na zona de saturação e em contato direto com o solo ou com o subsolo;

VI – *Águas superficiais*: são as águas interiores, com exceção das águas subterrâneas e das águas costeiras;

VII – *Alíquota*: volume de efluente líquido coletado proporcional à vazão de lançamento dos efluentes líquidos, naquele instante, em intervalos pré-estabelecidos e num período determinado de tempo, para compor uma amostra composta;

VIII – *Amostragem composta*: volume de efluente líquido composto pelas alíquotas coletadas;

IX – *Amostragem simples*: volume de efluente líquido coletado ao acaso, num determinado instante, também chamada de amostragem instantânea;

X – *Carbamatos*: compostos derivados do ácido carbâmico, mais particularmente do ácido N-metilcarbâmico;

XI – Coliformes Termotolerantes: subgrupo das bactérias do grupo coliforme que fermentam a lactose a $44,5 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ em 24 horas; tendo como principal representante a *Escherichia coli*, de origem exclusivamente fecal;

XII – Compostos organoclorados: compostos orgânicos formados por átomos de carbono, cloro, hidrogênio e, algumas vezes, oxigênio, incluindo um número variável de ligações C-Cl, excluindo-se desta definição compostos do tipo dioxinas (PCDDs e PCDFs)

XIII – Compostos organofosforados: compostos orgânicos formados por átomos de carbono, hidrogênio e fósforo;

XIV – Corpo hídrico receptor: qualquer coleção de água superficial que recebe o lançamento de efluentes líquidos;

XV – Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5): quantidade de oxigênio consumida, em 5 (cinco) dias a 20°C , na oxidação biológica da matéria orgânica;

XVI – Demanda Química de Oxigênio (DQO): quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria oxidável através de um agente químico;

XVII – Efluentes líquidos de fontes poluidoras: despejo líquido oriundo de atividades industriais, de drenagem contaminada, de mineração, de criação confinada, comerciais, domésticas, públicas, recreativas e outras;

XVIII – Efluentes líquidos domésticos: despejo líquido resultante do uso da água para higiene e necessidades fisiológicas humanas;

XIX – Efluente líquido industrial: despejo líquido resultante de qualquer atividade produtiva, oriunda prioritariamente de áreas de transformação de matérias-primas em produtos acabados;

XX – Ensaio de Toxicidade: ensaio utilizado para avaliar a capacidade inerente da amostra em produzir efeitos deletérios nos organismos-teste;

XXI – *Escherichia coli*: bactéria do grupo coliforme que fermenta a lactose e manitol, com produção de ácido e gás a $44,5 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ em 24 horas, produz indol a partir do triptofano, oxidase negativa, não hidroliza a uréia e apresenta atividade das enzimas β galactosidase e β glucoronidase, sendo considerada o mais específico indicador de contaminação fecal recente e de eventual presença de organismos patogênicos;

XXII – Estação de Tratamento de Efluentes: conjunto de unidades implantadas com a finalidade de reduzir a carga poluidora e conseqüente enquadramento nos padrões de emissão fixados;

XXIII – Faixa de vazão: intervalo de vazões de lançamento de efluentes líquidos, utilizado para enquadramento das fontes, considerando as vazões máximas em 24 horas, visando a fixação de padrão de emissão;

XXIV – Nitrogênio Total Kjeldahl: soma dos parâmetros nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal;

XXV – Organismo-teste: organismo utilizado em ensaios de toxicidade, para avaliação da amostra;

XXVI – Padrão de emissão: valor máximo permitido, atribuído a cada parâmetro passível de controle, para lançamento de efluentes líquidos, a qualquer momento, direta ou indiretamente, em águas superficiais ;

XXVII – Poluentes Orgânicos Prioritários: parâmetros para os quais são definidos padrões de qualidade das águas, de acordo com a Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005, bem como parâmetros contemplados na Portaria nº 518/GM de 25 março de 2004 que aprova a Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano, inclusive os compostos organoclorados, organofosforados e carbamatos, e outros parâmetros considerados relevantes, como contaminantes de águas, a critério do órgão ambiental competente;

XXVIII – Toxicidade: propriedade potencial que uma amostra possui de provocar efeito adverso em consequência de sua interação com organismo-teste;

XXIX – Vazão: volume de líquido lançado por unidade de tempo;

XXX – Vazão de referência: vazão do corpo hídrico utilizada como referência (disponibilidade hídrica) para a distribuição dos direitos de usos da água, tanto para captação quanto para o lançamento de efluentes e outras interferências no corpo de água, que possam alterar condições de qualidade, quantidade e regime;

XXXI – Virtualmente ausentes: que não é perceptível pela visão, olfato ou paladar, ou seja, aparentemente ausente;

XXXII – Carga lançada: quantidade de determinado poluente lançado em um corpo hídrico receptor, expressa em unidade de massa por tempo;

XXXIII – Carga de choque: propriedade de um efluente capaz de causar efeitos ecológicos negativos em um corpo hídrico receptor, decorrentes de uma súbita alteração da qualidade do mesmo (corpo receptor);

Art. 4º Esta Resolução aplica-se a todas as atividades geradoras de efluentes líquidos e que contemplem o lançamento dos mesmos em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul, excluindo lançamentos no mar e infiltrações no solo, que serão objetos de avaliações independentes no licenciamento pelo órgão ambiental competente.

Art. 5º Os padrões de emissão estabelecidos nesta Resolução se referem tanto a coletas de efluentes realizadas por amostragem simples quanto por amostragem composta.

Art. 6º O sistema de automonitoramento de atividades poluidoras industriais referendado pela Resolução CONSEMA nº 01/98, estabelecendo condições e exigências para o enquadramento de fontes poluidoras não isenta a necessidade de atendimento aos padrões fixados nesta Resolução por amostragem simples.

Art. 7º A vazão dos efluentes líquidos deve ter uma relação com a vazão de referência do corpo hídrico receptor de modo que o seu lançamento não implique em qualidade do corpo hídrico receptor inferior àquela estabelecida para a classe na qual ele está enquadrado.

§ 1º A vazão de referência do corpo receptor deverá ser definida pelo respectivo Comitê de Bacia no âmbito do seu plano de recursos hídricos. Para os corpos hídricos não enquadrados a vazão de referência será definida quando do licenciamento ambiental, pelo órgão ambiental competente.

§ 2º Para os corpos hídricos receptores já enquadrados pelo respectivo Comitê de Bacia no âmbito do seu plano de recursos hídricos, a relação entre a vazão de referência do corpo hídrico receptor (Q_{chr}) e a vazão do efluente (Q_e) é no mínimo o maior valor resultante das razões entre o valor do padrão estabelecido nesta Resolução para cada parâmetro contido no efluente e o valor do padrão do respectivo parâmetro estabelecido para a Classe na qual o corpo hídrico receptor se enquadra, assim:

$$\frac{Q_{chr}}{Q_e} \geq \frac{\text{Padrão concentração Resolução}}{\text{Concentração na Classe}}$$

§ 3º Caso a relação entre as vazões seja inferior (menor) que a relação entre a concentração padrão de emissão da norma e a de qualidade ambiental, para o parâmetro de razão mais elevada, o valor do padrão estabelecido pela presente Norma Técnica, para cada um dos parâmetros avaliados, não se aplica, devendo ser calculado um novo valor pelo órgão ambiental competente.

§ 4º Caso o corpo hídrico receptor não apresente o enquadramento pelo respectivo Comitê de Bacia no âmbito do seu plano de recursos hídricos, a concentração na classe a ser considerada na equação acima será Classe 2.

Art. 8 O ponto de lançamento de efluentes industriais em corpos hídricos receptores será obrigatoriamente situado à montante do ponto de captação de água do mesmo corpo hídrico receptor utilizado pelo usuário, ressalvados os casos de impossibilidade técnica, que devem ser avaliadas pelo órgão ambiental competente.

Art. 9 Os efluentes líquidos de que trata esta Resolução devem atender aos padrões de toxicidade estabelecidos em resolução específica sobre a matéria ou conforme exigências do órgão ambiental competente, definidos caso a caso, até que a mesma esteja em vigor.

Art. 10 Os efluentes líquidos de fontes poluidoras somente podem ser lançados em corpos d'água superficiais, direta ou indiretamente, atendendo aos seguintes padrões de emissão:

Alumínio Total	10 mg Al/L
*Arsênio total	0,1 mg As/L
Bário total	5,0 mg Ba/L
Boro total	5,0 mg B/L
*Cádmio total	0,1 mg Cd/L
*Cianeto total	0,2mg CN ⁻ /L
Cobalto total	0,5 mg Co/L
*Cobre Total	0,5mg Cu/L
Cor	não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor.
*Cromo hexavalente	0,1 mg Cr ⁺⁶ /L
*Cromo total	0,5 mg Cr/L
*Chumbo total	0,2mg Pb/L
Espumas	virtualmente ausentes
Estanho total	4,0 mg Sn/L
Fenóis total (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,1 mg/L
Ferro Total	10 mg Fe/L
Fluoreto	10 mg F ⁻ /L
Lítio total	10 mg Li/L
Manganês Total	1,0 mg Mn/L
Materiais flutuantes	ausentes
*Mercúrio total	0,01 mg Hg/L
Molibdênio total	0,5 mg Mo/L
Níquel total	1,0 mg Ni/L
Odor	livre de odor desagradável.
Óleos e Graxas: Mineral	≤ 10 mg/L
Óleos e Graxas: Vegetal ou Animal	≤ 30 mg/L
pH	entre 6,0 e 9,0
Prata total	0,1 mg Ag/L
*Selênio total	0,05 mg Se/L
Sólidos Sedimentáveis	≤ 1,0 ml/L em teste de 1 (uma)

	hora em Cone Imhoff
Substâncias tenso-ativas que reagem ao azul de metileno	2,0 mg MBAS/L
Sulfeto	0,2 mg S ⁻² /L
Temperatura	< 40° C
Vanádio total	1,0 mg V/L
Zinco total	2,0 mg Zn/L

Art. 11 O órgão ambiental competente, mediante parecer técnico circunstanciado, poderá fixar padrões de emissão para outros parâmetros não previstos na presente resolução, em função do contínuo desenvolvimento de novas substâncias tóxicas, bem como a alteração do enquadramento de substância/elemento tido por não tóxico para tóxico.

Art. 12 As fontes poluidoras que apresentem vazão igual ou superior a 100 m³/dia, terão a aplicação de um fator mínimo de 0,8 sobre as concentrações arroladas nos itens indicados com (*), para fixação do padrão de emissão.

Art. 13 Não podem ser lançados em corpos d'água superficiais, direta ou indiretamente, efluentes líquidos que contenham quaisquer dos poluentes orgânicos persistentes, listados abaixo, originários da manipulação ou descontaminação de passivos ambientais, incluindo remediação de áreas degradadas:

Aldrin
Bifenilas Policloradas (PCBs)
Clordano (cis + trans)
DDT (4,4'DDT+4,4'DDE+4,4'DDD)
Dieldrin
Endrin
Heptacloro e Heptacloro epóxido
Hexaclorobenzeno
Mirex (Dodecacloro Pentaciclodecano)
Toxafeno

Art. 14 Devem ser implementadas pelas fontes potencialmente geradoras de Dibenzo-p-dioxinas Policloradas (Dioxinas) e Dibenzofuranos Policlorados (Furanos), a melhor tecnologia disponível visando a redução desta emissão até a completa eliminação.

Art. 15 Para o caso de contaminação de efluentes líquidos com poluentes orgânicos prioritários, fica o órgão ambiental competente responsável por fixar padrão, quando do licenciamento ambiental da atividade

Art. 16 No processo de licenciamento, o empreendedor deve informar todas as substâncias que podem estar presentes nos efluentes, sob pena de anulação da licença expedida.

Art. 17 Podem ser estabelecidos critérios mais restritivos, pelo órgão ambiental competente, para fixação dos padrões de emissão constantes nesta norma em função dos seguintes aspectos do corpo hídrico receptor: características físicas, químicas e

biológicas; características hidrológicas; usos da água e enquadramento legal, desde que apresentada fundamentação técnica que os justifique.

Art. 18 Pode ser viabilizado, pelos titulares pela concessão do serviço de esgotamento sanitário dos municípios, a medida em que venham sendo implementadas as estações de tratamento de efluentes líquidos domésticos, a possibilidade de ser complementado, junto a estas estações, o tratamento de efluentes, exclusivamente para redução de DBO, DQO, Sólidos Suspensos, Nitrogênio Amoniacal, Fósforo e Coliformes Termotolerantes ou *Escherichia coli*, oriundos de empreendimentos privados, assegurando o cumprimento dos padrões finais de lançamento estabelecidos. Os demais parâmetros devem atender aos padrões fixados nesta norma para o recebimento nas estações de tratamento de efluentes líquidos domésticos.

Art. 19 Para efeito de controle das condições de lançamento, não é permitida a mistura de efluentes com águas de melhor qualidade, antes do seu lançamento, tais como as águas de abastecimento, do mar e de sistemas abertos de refrigeração sem recirculação, com a finalidade de diluição.

Art. 20 Ficam estabelecidos os seguintes padrões de emissão em função da vazão:

§ 1º Para *Efluentes líquidos de fontes poluidoras, exceto efluentes líquidos domésticos* fica estabelecida a variação dos padrões de emissão para DBO₅, DQO e SS, conforme as faixas de vazão abaixo referidas:

Faixa de vazão (m ³ /d)	DBO ₅ (mg O ₂ /L)	DQO (mg O ₂ /L)	SS (mg/L)
Q < 20	180	400	180
20 ≤ Q < 100	150	360	155
100 ≤ Q < 500	110	330	125
500 ≤ Q < 1000	80	300	100
1000 ≤ Q < 3000	70	260	80
3000 ≤ Q < 7000	60	200	70
7000 ≤ Q < 10000	50	180	60
10000 ≤ Q	40	150	50

I – Pode ser fixado pelo órgão ambiental competente um valor para concentração a maior dos valores estabelecidos no quadro anterior, uma vez comprovada a redução de vazão do empreendimento, sendo mantida, no mínimo, a média histórica da carga lançada.

II – Qualquer alteração de concentração a ser fixada, diferente dos valores referidos, não pode implicar em carga de choque sobre corpos d'água superficiais, cabendo esta avaliação ao órgão ambiental competente, dentro de cada processo de licenciamento ambiental, em função do corpo hídrico receptor dos efluentes a serem lançados.

III – Fica estabelecida a variação dos padrões de emissão para os parâmetros Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), Fósforo e Coliformes Termotolerantes ou *Escherichia coli*, devendo atender aos valores de concentração estabelecidos ou operarem com a eficiência mínima fixada em função das faixas de vazão abaixo referidas:

Faixa de vazão (m ³ /d)	Nitrogênio Total Kjeldahl			Fósforo		Coliformes Termotolerantes	
	Concentração (mg NTK/L)	Eficiência NTK(%)	Nitrogênio Amoniacal (mgNam./L)	Concentração (mg P/L)	Eficiência (%)	Máximo permissível (NMP/100mL)	Eficiência (%)
Q < 100	20	75	20	4	75	10 ⁵	95
100 ≤ Q < 1000	20	75	20	3	75	10 ⁴	95
1000 ≤ Q < 10000	15	75	20	2	75	10 ⁴	95
10000 ≤ Q	10	75	20	1	75	10 ³	99

IV – Para o caso da opção por atendimento à eficiência mínima fixada para remoção de Nitrogênio Total Kjeldahl, deve ser atendido, concomitantemente, o limite máximo de 20 mg/L para Nitrogênio Amoniacal, para qualquer vazão de lançamento.

V – A *Escherichia coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro coliformes termotolerantes e a proporção de correlação entre eles definida pelo órgão ambiental competente.

§ 2º Para efluentes líquidos domésticos devem ser observados os seguintes padrões de emissão para os parâmetros DBO₅, DQO, Sólidos Suspensos (SS), em função da vazão de lançamento:

Faixa de vazão (m ³ /d)	DBO ₅ (mg O ₂ /L)	DQO (mg O ₂ /L)	SS (mg/L)
Q < 20	180	400	180
20 ≤ Q < 100	150	360	160
100 ≤ Q < 200	120	330	140
200 ≤ Q < 500	100	300	100
500 ≤ Q < 1000	80	260	80
1000 ≤ Q < 2000	70	200	70
2000 ≤ Q < 10.000	60	180	60
10.000 ≤ Q	40	150	50

Art. 21 Fica estabelecida a variação dos padrões de emissão para os parâmetros Fósforo e Coliformes Termotolerantes ou *Escherichia coli*, devendo atender aos valores de concentração estabelecidos ou operarem com a eficiência mínima fixada, em função das faixas de vazão abaixo referidas:

Faixa de vazão	Fósforo Total	Coliformes Termotolerantes
----------------	---------------	----------------------------

(m ³ /d)	Concentração (mg P/L)	Eficiência (%)	Concentração (NMP/100 mL)	Eficiência (%)
Q < 200	-	-	-	-
200 ≤ Q < 500	-	-	10 ⁶	90
500 ≤ Q < 1000	-	-	10 ⁵	95
1000 ≤ Q < 2000	3	75%	10 ⁵	95
2000 ≤ Q < 10.000	2	75%	10 ⁴	95
10.000 ≤ Q	1	75%	10 ³	99

§ Único A *Escherichia coli* poderá ser determinada em substituição ao parâmetro Coliformes termotolerantes e a proporção de correlação entre eles definida pelo órgão ambiental competente.

Art. 22 Para qualquer vazão de lançamento deve ser atendido o padrão de 20mg/L para Nitrogênio Amoniacal.

Art. 23 Para vazões de lançamento inferiores a 200m³/d, o órgão ambiental competente poderá, excepcionalmente, autorizar o lançamento acima de 20mg/L para Nitrogênio Amoniacal, desde que observados os seguintes requisitos:

- comprovação de relevante interesse público, devidamente motivado;
- atendimento ao enquadramento dos corpos receptores e às metas intermediárias e finais, progressivas e obrigatórias do mesmo;
- realização de Estudo de Impacto Ambiental- EIA, às expensas do empreendedor responsável pelo lançamento;
- estabelecimento de tratamento e exigências para este lançamento; e
- fixação de prazo máximo para o lançamento excepcional.

Art. 24 O órgão ambiental competente pode exigir condições especiais para o lançamento de efluentes líquidos domésticos, independente das já referidas no art. 20, § 2º e no art. 21, incluindo outros parâmetros, entre eles o controle de metais pesados e compostos organoclorados.

Art. 25 Revoga as disposições da Portaria 05/89 SSMA que dispõe Norma Técnica SSMA N° 01/89 - DMA publicada no DOE em 29 de março de 1989.

Porto Alegre, 24 de novembro de 2006.

Valtemir Bruno Goldmeier
Presidente do CONSEMA

Anexo 2

Publicações

Os trabalhos publicados relacionados com a presente tese estão listados a seguir.

Artigos publicados

Internacional

- Gutterres, M. ; AQUIM, P. M. ; Passos, J. B. ; Trierweiler ; SEVERO, L. . Reduction of Water Demand and Treatment Cost in Tanneries through Reuse Technique. The Journal of the American Leather Chemists Association, 2007.

Nacional

- Aquim, P. M. ; Marcelo Pereira ; Kliemann Neto, Francisco José ; Gutterres, M. ; Trierweiler . Custos Ambientais: Adaptação ao Sistema de Custos de uma Empresa. Revista do Couro, v. XXXII, p. 68-74, 2007.
- Gutterres, M. ; AQUIM, Patrice Monteiro ; Passos, Joana Baleeiro . Demandas de água e caracterização de águas residuais parciais em curtumes. Revista do Couro, Estância Velha, v. XXXI, n. 186, p. 117-121, 2006.
- Aquim, P. M. ; Gutterres, M. S. ; Trierweiler . Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da Água Reduzindo o Consumo de Águas em Curtumes. Revista do Couro, Estância Velha, n.176, p. 86 - 87, 01 maio 2005.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

Internacional

- Gutterres, M.; Aquim, P. M.; Passos, J. B.; Trierweiler J.; Severo, L. . Reduction of Water Demand and Treatment Cost in Tanneries through Reuse

Technique. In: XXIX Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, 2007, Washington. XXIX Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, 2007. v. 1. p. 1-10.

- Aquim, P. M; Gutterres, M.; Trierweiler, J. O.; Pereira, M.; Kliemann Neto, F. J. Costos Ambientales: Adaptación al Sistema de Costos de la Empresa. In: XXII Interamerican Congress of Chemical Engineering V Argentinian Congress of Chemical Engineering, 2006, Buenos Aires. XXII Interamerican Congress of Chemical Engineering V Argentinian Congress of Chemical Engineering, 2006. v. 1. p. 1-20.
- Aquim, Patrice M; Gutterres, M.; Trierweiler, Jorge; Nascimento, L. F.. A Demanda de Água e o Impacto Ambiental em Curtumes. In: V Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental: Gestão Integrada do Ambiente, 2006, Porto Alegre. V Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental: Gestão Integrada do Ambiente, 2006.

Resumo enviado para congresso Internacional

- Aquim, P. M; Gutterres, M.; Trierweiler, J. O.; XXX IULTCS Congress Oct. 11-14, 2009. Beijing, China. Water use in tanneries in the Rio Grande do Sul State.

Nacional

- Patrice Monteiro de Aquim, Mariliz Gutterres, Flavia Mancopes, Jorge Otávio Trierweiler. Avaliação Ambiental e econômica de tecnologias de e processamento de peles em couros. XVII Congresso Latino-Americano dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2008, Rio de Janeiro. Anais do Congresso da FLAQTIC, 2008.
- Patrice Monteiro Aquim; Flavia Mancopes; Mariliz Gutterres. Emprego de enzimas como processo alternativo de ribeira na produção de couro. XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), 2008, Recife.
- Aquim, Patrice M; Gutterres, M.; Trierweiler, Jorge. Quanto Custa a Tecnologia Limpa em Processamento de Couros? XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2006, Santos. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2006.

Artigos publicados em livro

Livro

Gutterres, M. . A Ciência rumo à Tecnologia do Couro. 1. ed. Porto Alegre: Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais, 2008. v. 1. 505 p.

Artigos

- Patrice Monteiro de Aquim¹, Marcelo Luiz Pereira²; Francisco José Kliemann Neto, Mariliz Gutterres¹; Jorge Otávio Trierweiler. Custos Ambientais: Adaptação ao Sistema de Custeio da Empresa. P136-145
- Mariliz Gutterres; Patrice Monteiro de Aquim; Joana Baleeiro Passos; Larissa S. Severo; Jorge. O. Trierweiler. Redução de Demanda de Água e Custos de Tratamento em Curtumes através da Técnica de Reúso. p.173-181
- Patrice Monteiro de Aquim; Mariliz Gutterres; Guilherme P. S. Priebe; Letícia Melo dos Santos. Propostas para Implementação de Tecnologias Limpas em Curtumes. p. 270-279

Artigos em avaliação para serem publicados

Internacional

- Mariliz Gutterres, Joana B. Passos, Patrice M. Aquim, Jorge O. Trierweiler. Water reuse in beamhouse process in tannery.
- Aquim, Patrice Monteiro, Gutterres, Mariliz, Trierweiler, Jorge. Water Management Assessment in Tanneries: State of *Rio Grande do Sul* Case.

Apêndice A

**Questionário aplicado aos curtumes em
relação à demanda de água**

A.1- Dados da Empresa

Nome da empresa: _____
Nome fantasia: _____
Endereço: _____
Endereço: _____
Fone/fax: _____
E-mail: _____
Principais produtos ou serviços: _____
Nº de funcionários próprios: _____
Nº de funcionários terceirizados: _____
Certificações: _____
Licenças ambientais: _____
Contato na empresa: _____
Período de atuação na empresa: _____

A.2- Dados do Processo

Assinalar a alternativa:

- a) Processos efetuados no curtume. Caso exista alguma particularidade, descreva-a ao lado.
- () Ribeira
() Curtimento com cromo
() Outro curtimento. Qual? _____
() Recurtimento
() Acabamento
- b) Estado da pele/couro que recebe no curtume
- () Verde
() Salgada
() Wet- Blue
() Outro. Qual?

Informar a produção de couros pelo curtume:

Quantidade de couros dia, mês ou ano _____

Preencher as tabelas: A.1, A.2 e A.3 de acordo com o curtume. Na tabela A.3 sobre o recurtimento, pode ser usada a formulação mais utilizada no curtume.

Tabela A.1: Informações sobre a formulação de Ribeira

Massa (kg) total de peles por fulão=		
Processo	% de água empregada em relação à massa de peles	Origem da água a ser empregada: açude, poço, reciclo, reúso, outro
Pré-remolho		
Remolho		
Lavagem de remolho		
Depilação e caleiro		
Lavagem		

Tabela A.2: Informações sobre a formulação de pré-curtimento e curtimento

Massa (kg) total de peles por fulão=		
Processo	% de água empregada em relação à massa de peles	Origem da água a ser empregada: açude, poço, reciclo, reúso, outro
Desencalagem		
Lavagem		
Purga		
Lavagem		
Píquel		
Curtimento		

Tabela A.3: Informações sobre a formulação de recurtimento

Massa (kg) total de couros por fulão=		
Processo	% de água empregada em relação à massa de peles	Origem da água a ser empregada: açude, poço, reciclo, reúso, outro
1- _____		
2- _____		
3- _____		
4- _____		
5- _____		

A.3- Informações sobre a ETE:

Assinalar a alternativa da seguinte forma: no primeiro parêntese marque as operações existentes e no segundo a ordem de operação:

- a) Processos preliminares.
 Tanque de equalização
 Gradeamento
 Medição de vazão
 Sedimentação de sólidos grosseiros, caixa de areia
- b) Tratamento Físico-químico
 Adição de coagulantes,. Qual(S)?
 Floculação
 Decantador primário
- c) Tratamento Biológico
 Sistema aeróbio
 Sistema anaeróbio
 Nitrificação/ desnitrificação
 Sistema de aeração. Qual?

A.4- Informações sobre tratamentos segregados

Bater sal

- sim não

Reciclo de caleiro

- sim não
 Separação de gorduras
 Peneiramento
 Oxidação de sulfetos
 Outro. Qual

Observações sobre o reciclo do caleiro:

Reúso do banho de curtimento

- sim não
 Precipitação do cromo
 Redissolução do cromo
 Outro. Qual

Observações sobre o reúso do curtimento:

Outro Tratamento segregado

- não sim
qual?

Apêndice B

Questionário IRGO

B.1 Dados do Curtume

Nome da empresa: _____

Nome fantasia: _____

Endereço: _____

Fone/fax: _____

E-mail: _____

Nº de funcionários próprios: _____

Nº de funcionários terceirizados: _____

Certificações: _____

Licenças ambientais: _____

Contato na empresa: _____

Período de atuação na empresa: _____

Data de preenchimento deste: _____

O questionário é dividido em sete partes. As partes são respectivamente relacionadas à conservação da pele, ao processo de remolho, ao processo de depilação e caleiro, aos processos de lavagens, desencalagem e purga, aos processos de píquel e curtimento depois o de recurtimento e por fim do efluente final após o tratamento.

B.2 Avaliação IRGO

Marque um x, na situação a qual o curtume se encontra:

Parte I: A primeira observação é referente ao estado no qual a pele chega ao curtume:

1 Estado no qual a pele chega ao curtume

- 1 I conservada com sal e sem retirada de aparas
- 2 R conservada com sal e com retirada de aparas no frigorífico ou no matadouro
- 3 G verde sem retirada de aparas e muito sangue
- 4 O verde com retirada de aparas e pouco sangue

Parte II: A segunda parte da avaliação se refere ao processo de remolho e suas lavagens

2 Consumo de água: refere-se ao percentual da demanda de água nas operações de remolho e lavagens em relação à massa de pele. Os curtumes utilizam o percentual em relação à massa das peles, por exemplo, se as peles que serão processadas têm 300 kg e esse utiliza 100% de água, quer dizer que estão adicionando 300L de água.

- 1 I $\geq 400\%$
- 2 R 300%
- 3 B 200%
- 4 O $\leq 100\%$

2 Reúso de água: quanto por cento da água utilizada no remolho e nas lavagens é oriunda de outra operação ou esta sendo utilizada pela segunda vez.

- 1 I 0%
- 2 R 25%
- 3 G 50%
- 4 O 100%

3 Tipo de tensoativo

- 1 I Não biodegradável
- 3 G Biodegradável

5 Banho residual de remolho (cloretos)

- 1 I com cloretos
- 2 R com alguma medida para redução de cloretos
- 3 G com baixo teor de cloretos até 250 mg/L
- 4 O Isento de cloretos

Parte III: Seguindo o processo de ribeira a próxima parte da avaliação se refere ao processo de depilação e caleiro.

6 Consumo de água.

- 1 I $\geq 300\%$
- 2 R 200%
- 3 G 100%
- 4 O $\leq 50\%$

7 Reúso de água.

- 1 I 0%
- 2 R 50%
- 3 G 75%
- 4 O 100%

8 Tipo de depilação.

- 1 I Cal sulfeto
- 2 R Cal sulfeto e amina
- 3 G cal e auxiliares de depilação
- 4 O Enzimas

9 Banho residual de depilação e caleiro: sulfetos.

- 1 I > 4000 mg/L
- 2 R Entre 2000 e 4000 mg/L
- 3 G < 2000 mg/L
- 4 O isento

Parte IV: Os dados de lavagens, desencalagens e purga serão avaliados a seguir

10 Consumo de água.

- 1 I $\geq 700\%$
- 2 R 600%
- 3 G 500%
- 4 O $\leq 400\%$

11 Reúso de água

- 1 I 0%
- 2 R 50%
- 3 G 75%
- 4 O 100%

12 Tipo de desencalante.

- 1 I sais amoniacais
- 4 O desencalantes especiais sem amônia

Parte V: Píquel e curtimento

13 Consumo de água.

- 1 I $\geq 100\%$
- 2 R 50%
- 3 G 25%
- 4 O 0%

14 Reúso de água.

- 1 I 0%
- 2 R 50%
- 3 G 75%
- 4 O 100%

15 Píquel com sal.

- 1 I Com sal
- 4 O Sem sal

16 Tipo de curtente.

- 1 I Com cromo
- 4 O Sem cromo

17 O curtume faz a redução do cromo hexavalente?

- 1 I Sim
- 4 O Não

18 Tem algum controle de inspeção produto que chega para verificar se há cromo hexavalente ?

- 1 I Não
- 4 O Sim

19 Banho residual de píquel e curtimento (cromo)

- 1 I Não avalia a concentração de cromo desse banho residual
- 2 R Avalia, mas a concentração é elevada ($>1\text{mg/L}$), e nada é feito para mudar
- 3 G Avalia e apesar da concentração ser elevada ($>1\text{mg/L}$) estão estudando mudanças para diminuir
- 4 O Avalia e a concentração é relativamente baixa ($<0,5\text{mg/L}$)

Parte VI: As demais informações são à respeito do recurtimento

20 Consumo de água.

- 1 I $\geq 1300\%$
- 2 R 800%
- 3 G 400%
- 4 O $\leq 200\%$

21 Reúso de água.

- 1 I 0%
- 2 R 25%
- 3 G 50%
- 4 O 100%

22 Rendimento dos óleos de engraxe: qual o percentual de óleo adicionado que penetra no couro.

- 1 I Não possui essa informação
- 2 R $< 60\%$
- 3 G Entre 61 e 95%
- 4 O $> 95\%$

23 Rendimento dos corantes: qual o percentual de corante adicionado que penetra no couro.

- 1 I Não possui essa informação
- 2 R $< 60\%$
- 3 G Entre 61 e 95%
- 4 O $> 95\%$

24 Tipos de recurtentes.

- 1 I Com cromo
- 4 O Sem cromo e de alto esgotamento

25 Banho residual de recurtimento (cromo).

- 1 I Não avalia a concentração de cromo desse banho residual
- 2 R Avalia, mas a concentração é elevada ($> 1\text{mg/L}$), e nada é feito para mudar
- 3 G Avalia e apesar da concentração ser elevada ($> 1\text{mg/L}$) estão estudando mudanças para diminuir
- 4 O Avalia e a concentração é relativamente baixa ($< 0,5\text{mg/L}$)

26 Faz uso de resinas aromáticas? Tem alguma lei interna a qual está proibido uso dessas resinas?

- 1 I Sim, não
- 3 G Não, não
- 4 O Não, sim

27 São usadas resinas com formaldeído, ou formaldeído como agente auxiliar e de fixação?

- 1 I Não possui essa informação
- 3 R Sim, mas pretende-se trocar esses produtos.
- 4 O Não, está proibida a compra desses produtos dentro do curtume

Parte VII: As demais informações são à respeito do efluente final

28 Reúso de água tratada: quanto por cento da água tratada retorna ao processo.

- 1 I 0%
- 2 R 25%
- 3 G 50%
- 4 O 100%

29 Efluente final: cromo.

- 1 I >0,5mg/L
- 2 R 0,3-0,5 mg/L
- 3 G < 0,3 mg/L
- 4 O Isento de cromo

30 Efluente final: DQO.

- 1 I DQO > 700mg/L ou não sabe informar
- 2 R DQO entre 400e 700
- 3 G DQO entre 150 e 400 mg/L
- 4 O DQO <150 mg/L

31 Efluente final: Nitrogênio Total.

- 1 I > 1g/L
- 2 R Entre 0,02 e 1g/L
- 3 G Entre 0,01 e 0,02 g/L
- 4 O < 0,01g/L

Apêndice C

Proposta de avaliação do processo de curtumes

A avaliação em questão foi toda baseada no guia brasileiro de produção mais limpa do Centro Nacional de Tecnologias Limpas (SENAI/RS, 2003a).

C.1- Dados da Empresa

Nome da empresa: _____

Endereço: _____

Localização geográfica¹: _____

Fone/fax: _____

Home page: _____

Ramo de atividade: _____

Principais produtos: _____

Nº de funcionários próprios: _____

Nº de funcionários terceirizados: _____

Regime de trabalho: _____

Certificações: _____

Faturamento anual: _____

Mercado: _____

Licenças ambientais: _____

Contato na empresa: _____

e-mail: _____

Período de atuação na empresa: _____

¹ (Cidade e região – nº habitantes e características da região);

Informações Adicionais:

Informações que julgar necessárias para descrever a Empresa.

Legislação

C.2 Dados de Processo

1.1. Fluxograma do Processo Produtivo*

Descrever em forma de Diagrama de Blocos todas as etapas, evidenciando entradas e saídas no processo.

A numeração das etapas do processo serão sempre utilizadas e referidas na descrição dos Estudos de Caso.

Entradas	→	Operações – Etapas	→	Saídas
		1.		
		2.		
		3.		
		4.		
		5.		
		6.		
		7.		
		8.		
		9.		
		10.		
		11.		

* Utilizar um fluxograma para cada processo produtivo.

1.2. Lay out das instalações

Inserir o lay out dos principais processos produtivos da Empresa.

Resíduos sólidos

Resíduos sólidos oriundo da etapa	Massa de resíduo gerado por batelada	Destino do resíduo	Impacto Ambiental
TOTAL			

C.5 Custos do processo

1.4. Custos de entrada

1.4.1. Principais matérias-primas e auxiliares

Nº	Matérias-primas, insumos, auxiliares e utilidades	Custo Unitário por kg (R\$)	Nº	Matérias-primas, insumos, auxiliares e utilidades	Custo Unitário por kg (R\$)
1-			13-		
2-			14-		
3-			15-		
4-			16-		
5-			17-		
6-			18-		
7-			19-		
8-					
9-					
10-					
11-					
12-					

TOTAL

Custos dos resíduos sólidos, Subprodutos e emissões

Principais subprodutos, resíduos, efluentes e emissões

Nº	Subprodutos, resíduos, e emissões	Quantidade e por batelada*	Custo da matéria-prima	Custo do resíduo associado a matéria-prima	Custo armazenagem	Custo tratamento	Custo transporte	Valor de venda	Custo Disposição	Custo total (R\$)	Destino
1.											
2.											
3.											
4.											
5.											
6.											
7.											
8.											
9.											
10.											
11.											
12.											

* Utilizar preferencialmente kg ou t, listando em ordem quantitativa decrescente.

Resíduos sólidos

Nº	Produto ou Serviço	Quantidade Anual	Unidade*
1.	Análises físico-químicas exigidas pela legislação vigente		
2.	Certificações ambientais		
3.	Mão de obra especializada		
4.			
5.			
6.			
7.			

* Utilizar preferencialmente kg ou t, listando em ordem quantitativa decrescente.

Somatório dos custos ambientais

Custo com a estação de tratamento+ custo com os resíduos sólidos+ custos de multas

C.8 Sugestões de melhorias

Alternativas para minimização de subprodutos, resíduos, efluentes e emissões

	Alternativas para minimização
	Modificação de tecnologia
Processo e tecnologia	Modificação no processo envolvendo a inclusão ou exclusão de etapas ou sistemas
	Ajustes de lay out de processo
	Automação de processos
HOUSEKE EPING	Otimização de parâmetros operacionais
	Padronização de procedimentos
	Melhoria do sistema de compras
	Melhoria no sistema de informações
MATÉRIA S-PRIMAS, INSUMOS E PRODUTO S	Substituição de matéria-prima ou de fornecedor
	Melhoria no preparo da matéria-prima
	Substituição de embalagens
TÉCNICAS DE TRATAME NTO	Logística associada a subprodutos e resíduos
	Reuso e reciclagem interna
	Reuso e reciclagem externa
	Técnicas de fim de tubo

C.11 Avaliação do processo produtivo

A partir da análise dos dados referentes aos processos produtivos, devem ser estabelecidas prioridades e estratégias de atuação. Então:

Oportunidades de produção mais limpa

Processo	Oportunidades e ou problemas	Plano de ação, estratégias ou opções

C.10 Demanda por tecnologias Limpas

Motivos que levam uma a indústria a buscar essas tecnologias

1		7	
2		8	
3		9	
4		10	
5		11	
6		12	

Vantagens e desvantagens ao implementarem essas tecnologias

Vantagens

Desvantagens

Por que existe resistência ao empregar tecnologias limpas

1		7	
2		8	
3		9	
4		10	
5		11	
6		12	

Apêndice D

Programação matemática para integração mássica

D.1 Introdução

Este apêndice expõe a programação matemática utilizada, conforme trabalhos anteriores de Fontana (2002), Aquim (2004) e Farenzena et al (2005), para integração mássica em processos de ribeira.

D.2 Programação Matemática

As técnicas de otimização matemática são ferramentas efetivas para minimizar objetivos, como o consumo de água ou geração de efluentes, sujeita a restrições relacionadas às variáveis operacionais dos processos. A construção da superestrutura deve contemplar todas as possíveis unidades e conexões entre as unidades que são candidatas a um projeto ótimo. Inicialmente, configurações redundantes podem estar incluídas na superestrutura, para garantir que as configurações que fazem parte da solução ótima não sejam perdidas.

O projeto da superestrutura é formulado como um problema de programação matemática com equações e variáveis de projeto. As equações de projeto correspondem aos modelos das unidades e suas especificações às restrições do problema. As variáveis de projeto são de dois tipos: contínuas e discretas. As variáveis contínuas descrevem cada uma das unidades (vazão, composição, temperatura e pressão), seu tamanho (volume, área de troca térmica, etc.), bem como custos ou lucros associados a cada unidade. As variáveis discretas definem a estrutura do fluxograma do processo, descrevendo a existência ou não de uma unidade em particular ou de uma conexão. Uma vez que o problema é formulado matematicamente, a solução é obtida através da utilização de um algoritmo de otimização. Quando uma variável discreta assume valor nulo, como resultado da otimização, a característica correspondente a esta variável é removida da superestrutura, reduzindo a complexidade da mesma. Assim, a superestrutura inicial é otimizada até reduzi-la a seu projeto final. Uma representação típica dos problemas de otimização apresenta a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \min \quad & z = f(x, y) \\ & h(x, y) = 0 \\ & g(x, y) \leq 0 \\ & x \in X \subseteq \mathbb{R}^n \\ & y \in Y \subseteq \mathbb{Z}^m \end{aligned}$$

onde:

$f(x, y)$ = função objetivo;

$h(x, y)$ = restrições de igualdade;

$g(x, y)$ = restrições de desigualdade

Na representação acima, “z” representa o critério de otimização minimizado, neste caso; “x” representa as variáveis contínuas e “y” representa as variáveis discretas.

Um problema de otimização em que a função objetivo e todas suas restrições são lineares é classificado como programação linear (LP), caso contrário, se uma delas for não-linear, é classificado como programação não-linear (NLP). Os tipos de variáveis de otimização envolvidas na formulação também afetam na classificação dos problemas de otimização. Uma otimização que apresenta variáveis contínuas e variáveis discretas é chamada de programação mista inteira (MIP).

Dependendo da linearidade ou não-linearidade dos MIPs, estes são designados como programação mista inteira linear (MILPs) e programação mista inteira não-linear (MINLPs).

Com o intuito de se obter todas as alternativas possíveis a um projeto ótimo da rede de integração mássica, a superestrutura para recuperação de água de processos, empregada neste trabalho, foi sintetizada seguindo as etapas listadas a seguir.

- 1º Um nó é adicionado na saída de cada uma das unidades (fontes), para a divisão da corrente de saída;
- 2º Um nó é adicionado na entrada de cada uma das unidades, para a mistura de todas as correntes que, possivelmente, serão alimentadas nos sumidouros (consumidores de efluente líquido e de água);
- 3º O número de correntes de saída de cada unidade é igual ao número de possíveis sumidouros mais uma corrente para a purga do sistema;
- 4º Um nó é adicionado aos nós fontes, representando a água limpa que possivelmente será adicionada em cada um dos processos.

A representação da superestrutura (Figura 1) mostra uma representação esquemática da superestrutura contendo todas as possíveis alternativas, considerando apenas reuso das correntes.

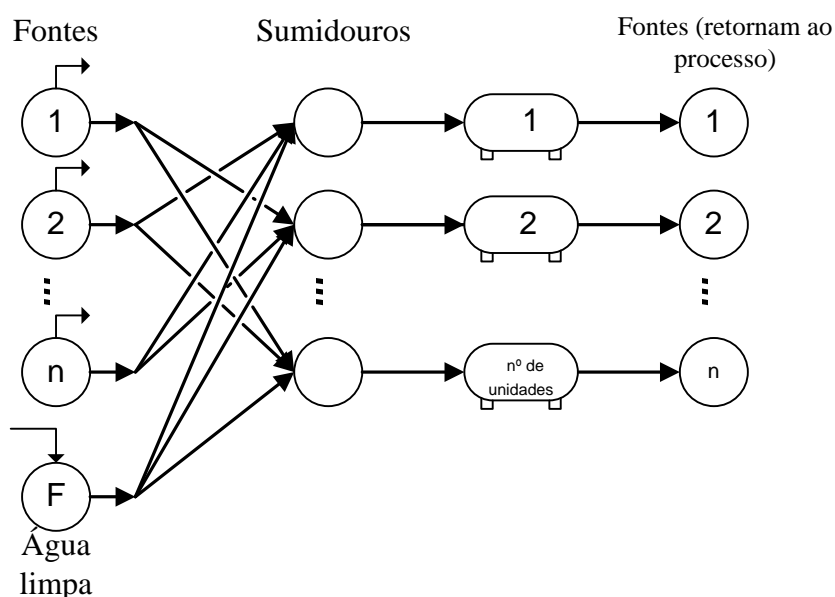


Figura 1: Esquema da superestrutura.

A representação da Figura 1 contém em potencial todas as configurações de interesse que permitem que cada fonte seja segregada, misturada, alocada numa unidade, e reutilizada no processo. A tarefa da otimização é encontrar as vazões e composições de cada corrente, enquanto considera as equações de balanço de massa para incorporar as interações entre as unidades e correntes. As unidades representadas nos blocos da Figura 1 correspondem aos processos que fazem uso de água. Cabe salientar que normalmente os processos atuam como fontes.

A seguir será mostrada a formulação que será empregada neste trabalho, na síntese de redes de integração mássica, com a finalidade de recuperação da água dos processos. Esta apresentação está baseada no trabalho de FONTANA (2002), e visa reduzir a quantidade de efluentes em curturmes.

D.3 Formulação do tipo NLP

Na maioria dos trabalhos disponíveis na literatura, a formulação natural de problemas para recuperação de água de processos com o objetivo de minimizar a demanda de água é do tipo NLP. A não-linearidade associada a este tipo de problema deve-se, essencialmente, ao fato das restrições provenientes do balanço de massa dos componentes serem bilineares em relação à vazão e à concentração.

Com o objetivo primordial de reduzir o consumo de água em sistemas contendo “NoC ” unidades que fazem uso de água e “NoP ” tipos de poluentes contidos no efluente é proposta a seguinte formulação:

$$\min F = \sum_{i \in \{C\}} F_i \quad (1)$$

Sujeita às seguintes restrições:

a) Balanço de massa global:

$$\sum_{i \in \{C\}} F_i = \sum_{i=1}^{NoU} W_i - \left(\sum_{i \in \{C\}} \sum_{j=1}^{NoP} \dot{M}_{i,j} \right) \quad (2)$$

onde:

F, vazão mássica de água fresca para *reposição*;

W, vazão mássica de efluente líquido (*wastewater*);

M, carga ou vazão mássica de poluente que entra nos processos;

NoU, número total de unidades;

{C}, conjunto das unidades que fazem uso de água;

b) Balanço de massa em torno de cada unidade:

$$L_{out,i} = \sum_{j=1}^{NoP} \dot{M}_{i,j} + L_{in,i} \quad (3)$$

com:

$$\dot{M}_{i,j} = 0, \text{ para } i \in \{R\} \text{ e } j = 1, \dots, NoP$$

onde:

L_{in}, vazão mássica de entrada;

L_{out}, vazão mássica de saída.

c) Balanço de massa em torno de cada nó de mistura de correntes:

$$F_k + \sum_{i \neq k}^{NoU} L_{k,i} = Lin_k \quad (4)$$

onde $L_{k,i}$ é a vazão mássica de reciclo/reúso que sai da unidade i e entra na unidade k .

d) Balanço de massa em torno de cada nó de divisão de corrente:

$$W_k + \sum_{i \neq k}^{NoU} L_{i,k} = Lout_k \quad (5)$$

onde $L_{i,k}$ é a vazão mássica de reciclo/reúso que sai da unidade k e entra na unidade i .

e) Balanço de massa por componente em torno de cada nó de mistura de correntes:

$$XF_j \cdot F_k + \sum_{i \neq k}^{NoU} Xout_{i,j} \cdot L_{k,i} = Xin_{k,j} \cdot Lin_k \quad (6)$$

onde:

XF , fração mássica de poluente na água fresca de *reposição*;

X_{in} , fração mássica de poluente na entrada das unidades;

X_{out} , fração mássica de poluente na saída das unidades.

f) Balanço de massa por componente em torno de cada unidade:

$$Xout_{i,j} \cdot Lout_i = \dot{M}_{i,j} + Xin_{i,j} \cdot Lin_i \quad (7)$$

g) Restrições de entrada de cada unidade que faz uso de água:

$$Xin_{i,j} \leq Xin_{i,j}^{máx}, \text{ para } i \in \{C\} \text{ e } j = 1, \dots, NoP \text{ e}$$

$$Lsup_i = Lin_i, \text{ para } i \in \{C\}$$

O limite superior da concentração de poluentes indica que as unidades podem operar até um limite aceitável de poluentes na sua alimentação. Outra consideração importante feita neste tipo de modelagem foi que as espécies envolvidas não interagem entre si. Não interagir entre si significa não sofrer reações químicas entre as espécies ou não sofrer alterações químicas e/ou físicas. No caso em que há interações entre as espécies essa formulação pode ser seguida, desde que se altere o equacionamento, inserindo as taxas de consumo e produção das espécies. As hipóteses do modelo são sumarizadas a seguir:

- toda a água fresca de *make-up* sai do sistema na forma de efluente líquido;
- processo contínuo;
- as espécies envolvidas não interagem entre si.

A busca de um mínimo consumo de água é importante para critérios econômicos, pois quanto menor a demanda de água no sistema, mais baixo será o custo operacional. Além de minimizar o

consumo de água, a quantidade de efluente líquido a ser tratada e descartada é menor, acarretando uma redução do impacto ambiental.

Para resolução do problema de minimização do uso de água utilizou-se o software GAMS 22.2.