

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

**Reúso de água: uma proposta de redução
do consumo de água em curtumes**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Joana Baleeiro Passos

Porto Alegre

2007

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

Reúso de água: uma proposta de redução do consumo de águas em curtumes

Joana Baleeiro Passos

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração:

Orientador:

Prof. Dr. Mariliz Gutterres Soares

Co-Orientador:

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Porto Alegre

2007

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 Dissertação Reuso de água: uma proposta para redução do consumo de água em curtumes, elaborada por Joana Baleeiro Passos, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Profª. Dra. Andréa Moura Bernardes

Prof. Dr. Oscar Willian Perez Lopez.

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Agradecimentos

Várias foram as pessoas que me acompanharam durante a realização da presente dissertação, com as quais divido os méritos deste trabalho. Em especial, desejo agradecer:

Aos meus pais, que estão sempre presentes torcendo pelo meu sucesso.

À professora Mariliz Gutterres Soares pelo apoio, incentivo, amizade e principalmente pela dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu irmão Paulo, pela amizade, conselhos e críticas.

Aos amigos do grupo Lacouro, Guilherme Priebe, Ângelo Rozek, Samanta Pereira, Luciani Amaral, Patrice Aquim, Larissa Severo e Taís Espindola pelo apoio e amizade.

Aos bolsistas Rodrigo Serafini, Thiéli Mortari, Everton, Lucas e Neimar Barronio pelo auxílio profissional e amizade.

À CNPQ pelo apoio financeiro.

Ao curtume Couros Bom Retiro pela oportunidade de realização da parceria para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS, aos professores do PPGEQ e a todos os funcionários, especialmente Sirley Secchi, Fernando Schunck e Patrício Freitas.

À Gabriela Mottin, por sua amizade e colaboração nesse trabalho.

Resumo

A tendência de aumento do custo da água e o grande custo do tratamento dos efluentes devido às novas restrições de descarte no meio ambiente, têm induzido a necessidade de minimização do consumo de água nas indústrias e favorecido o desenvolvimento de novas metodologias para a otimização desse recurso natural. A atividade industrial de curtimento de couro é apontada como uma das responsáveis pela poluição do meio ambiente, principalmente de corpos hídricos. Nos curtumes, as fases de preparação para o curtimento e condicionamento e de transporte de substâncias curtentes e fixação, são realizadas em meio aquoso. Os processos são alimentados com correntes novas de águas, mesmo para banhos de lavagens, pois a água é usada como meio de transporte dos produtos químicos e de remoção de substâncias indesejáveis da pele no processamento da pele. Conseqüentemente, geram uma grande quantidade de efluentes líquidos que devem ser tratados, pois estes têm altas concentrações de contaminantes. A tecnologia do reúso busca uma solução para a utilização mínima de água em um processo produtivo e a máxima proteção ambiental como o menor custo possível. Esse trabalho tem como objetivo a minimização do consumo de água em curtumes buscando o reúso de água em algumas etapas do processamento de peles, ainda não praticadas pela indústria. Nesse estudo foram avaliadas as demandas de água de três curtumes, e foi escolhido um curtume para estudo de caso do reúso. Para testar as possibilidades de reúso foram estudados alguns parâmetros de contaminantes das águas residuais de processo em escala industrial. Em testes em escala piloto com meias peles, verificou-se ser possível o reúso dos banhos da primeira lavagem de purga, segunda lavagem de purga e lavagem da pré-desencalagem. Para os testes em escala industrial, foi escolhido um curtume. Em testes em escala industrial, realizados no curtume, testou-se o reúso de uma mistura das lavagens de purga na desencalagem/purga e na pré-desencalagem. Os parâmetros analisados nos banhos residuais do processo com reúso não apresentaram diferenças significativas quando comparados com aos processos convencionais, demonstrando a viabilidade de utilização do reúso na indústria do couro. Os couros obtidos nesses testes atenderam as especificações do curtume, não tendo ocorrido prejuízo de qualidade no wet-blue que foi obtido com reúso. O

trabalho demonstra que tecnologias do reúso de água podem ser empregadas de forma simples e eficaz e representam um avanço de conhecimento para a gestão do uso de águas em curtumes.

Abstract

The tendency to the raising of water costs and the high costs of effluent's treatment due to the new restrictions of discarding on the environmental have tempted to the necessity of minimization of water consumption by the industries and have promote even more the development of knew methodologies to provide the optimization of these resources. The industrial activity of leather tanning is pointed as one of the responsables for the pollution of the environment, mainly the pollution of hidrics bodies. In the tanneries, the phase of preparation for the tanning and conditioning and the phase of substance transportation and setting, are all carried out in watery surrounding. Each process receives more fresh water, even for cleaning bath because the water is used as a vehicle for chemical products during the processing of the skin. As a result of it, a huge amount of liquid effluents is provided, which shall be treated due to its high concentration of contaminants. The reuse technology pursuits a solution to reduce the consumption of water during productive process and to increase the enviromental protection with lower costs. The objetctive of the present study is provide the minimization of water consumption by the tanneries applying the reuse of water in some stages of the processing of skins. Alternatives for water reuse were evaluated through the analysis of the process's wastewater to estimate the concentration of some contaminant parameter. The parameters analyzed in the procedure's wastewater with reuse practice did not present any considerable difference when compared with the conventional process, evidencing that the reuse practice in leather industry is viable. The leather resulting of these tests attends to the specifications of the tannery, no modification in the quality of the wet-blue provided with the reuse technique was observed. In tests in scale pilot with half skins, it was verified the possibility of reuse the first and second bating washing and deliming/bat effluents. For the tests in industrial scale, a tannery was chosen. In tests in industrial scale, it was tested reuse in the pre-deliming and deliming stages, using 100% of the effluent from bating washing. This study is of great importance to the environmental and to tannery industry, because the reuse technology aims at a solution to water minimization that results in the maximum environmental protection and cost reduction.

Sumário

Introdução	1
1.1 Objetivos	3
1.2 Entidades Colaboradoras.....	3
1.3 Estrutura da Dissertação.....	4
Revisão Bibliográfica	5
2.1 Problemática da água	5
2.2 Gestão de Recursos Hídricos	6
2.3 Demanda de Água em Curtumes	10
2.4 Processamento de peles.....	11
2.5 Tratamento e reúso de água em curtumes	16
2.6 Qualidade da água necessária em cada etapa do processo.....	18
2.7 Caracterização das águas residuais	18
2.8 Caracterização das peles	20
Materiais e Métodos.....	23
3.1 Metodologia	23
3.2 Materiais.....	24
3.2.1 Pele.....	24
3.2.2 Água.....	24
3.2.3 Produtos químicos.....	24
3.3 Experimentos.....	24
3.3.1 Escala bancada	25
3.3.2 Escala piloto	27
3.3.3 Escala de produção.....	30
3.4 Controle dos Processos e Métodos Analíticos	32
3.4.1 Análises do wet-blue	32
3.4.2 Análises de banhos residuais.....	33
Resultados e Discussões.....	35
4.1 Avaliação das etapas e dos efluentes em diferentes curtumes	35
4.2 Testes de reúso de água em escala de bancada	37
4.3 Testes em escala piloto	39
4.3.1 Teste de reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem.....	39
4.3.1.1 Análise dos banhos residuais	39
4.3.1.2 Análise do couro wet-blue	44
4.3.2 Teste de reúso da 2º lavagem de purga na 1º lavagem de purga.....	45
4.3.2.1 Análise dos banhos residuais	45
4.3.2.2 Análise do couro wet-blue	50
4.3.3 Teste de reúso da 1º lavagem de purga na desencalagem/purga	51
4.3.3.1 Análise dos banhos residuais	51
4.3.3.2 Análise do couro wet-blue	55
4.3.4 Teste de reúso de uma mistura das lavagens de purga para pré-desencalagem e para desencalagem/purga em escala de produção.....	56

4.3.4.1 Análise dos banhos residuais	57
4.3.4.2 Análise do couro wet-blue	61
4.4 Redução do Consumo de Água.....	63
Conclusões e Sugestões.....	64
5.1 Conclusões	64
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	66
Referências	67
Anexo A	70
Apêndice A.....	82
A.1 Análises em pele.....	82
A.1.1 Teor de umidade (matéria volátil (MV)).....	82
A.1.2 Proteína, substância dérmica	83
A.1.3 Substâncias extraíveis com diclorometano	85
A.1.4 Cromo no wet-blue.....	87
A.1.5 Cálcio	89
A.2 Análises em águas residuais.....	90
A.2.1 Análise de óxido de cálcio	90
A.2.2 Análise de cromo.....	91
A.2.3 Determinação de sólidos totais, fixos e voláteis	93
Apêndice B.....	96
B.1 Wet-blue do processo piloto.....	96
B.2 Wet-blue do processo industrial.....	98

Lista de figuras

Figura 2.1: Fluxograma da produção de couro com indicação dos insumos químicos adicionados e caracterização dos contaminantes presentes nos efluentes.	12
Figura 3.1: Fluxograma dos testes realizados em escala de bancada	26
Figura 3.2: Fluxogramas dos testes realizados em escala piloto	27
Figura 3.3: Fulões piloto do curtume.....	28
Figura 3.4: Fluxograma do teste realizado em escala de produção	30
Figura 3.5: Fulão de caleiro da produção	31
Figura 3.6: Fulões da produção para desencalagens e etapas seguintes	31
Figura 3.7: Containers de armazenamento da mistura das lavagens de purga	32
Figura 4.1: Teor de sólidos dos banhos residuais do experimento de bancada	38
Figura 4.2: pH dos banhos residuais do experimento de bancada.....	38
Figura 4.3: Condutividade dos banhos residuais do experimento de bancada	39
Figura 4.4: Concentração de Óxido de cálcio nas águas residuais do teste de reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem em escala piloto ..	40
Figura 4.5: Concentração de Óxido de Cromo nas águas residuais do teste reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem em escala piloto	41
Figura 4.6: Concentração de Sólidos voláteis nas águas residuais do teste reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem em escala piloto.....	41
Figura 4.7: Concentração de Sólidos fixos nas águas residuais do teste reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem em escala piloto.....	42
Figura 4.8: Concentração de Sólidos totais nas águas residuais do teste reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem em escala piloto.....	42
Figura 4.9: pH nas águas residuais do teste reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem em escala piloto.....	43
Figura 4.10: Condutividade nas águas residuais do teste reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem em escala piloto.....	43
Figura 4.11: Turbidez nas águas residuais do teste reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem em escala piloto.....	44
Figura 4.12: Óxido de cálcio nas águas residuais do experimento de reúso da 2º lavagem de purga na 1º lavagem de purga em escala piloto	46
Figura 4.13: Óxido de Cromo nas águas residuais do experimento de reúso da 2º lavagem de purga na 1º lavagem de purga em escala piloto	47
Figura 4.14: Concentração de sólidos voláteis nas águas residuais do experimento de reúso da 2º lavagem de purga na 1º lavagem de purga em escala piloto.....	47
Figura 4.15: Concentração de Sólidos fixos nas águas residuais do experimento de reúso da 2º lavagem de purga na 1º lavagem de purga em escala piloto	48
Figura 4.16: Sólidos totais nas águas residuais do experimento de reúso da 2º lavagem de purga na 1º lavagem de purga em escala piloto	48
Figura 4.17: pH nas águas residuais do experimento de reúso da 2º lavagem de purga na 1º lavagem de purga em escala piloto.....	49
Figura 4.18: Condutividade nas águas residuais do experimento de reúso da 2º lavagem de purga na 1º lavagem de purga em escala piloto	49
Figura 4.19: Turbidez nas águas residuais do experimento de reúso da 2º lavagem de purga na 1º lavagem de purga em escala piloto	50

Figura 4.20:	Concentração de Óxido de cálcio nas águas residuais do experimento de reúso da 1º lavagem de purga na desengalagem/purga em escala piloto	52
Figura 4.21:	Concentração de óxido de cromo nas águas residuais do experimento de reúso da 1º lavagem de purga na desengalagem/purga	52
Figura 4.22:	Concentração de sólidos voláteis nas águas residuais do experimento de reúso da 1º lavagem de purga na desengalagem/purga em escala piloto	53
Figura 4.23:	Concentração de sólidos fixos nas águas residuais do experimento de reúso da 1º lavagem de purga na desengalagem/purga em escala piloto.....	53
Figura 4.24:	Sólidos totais nas águas residuais do experimento de reúso da 1º lavagem de purga na desengalagem/purga em escala piloto.....	54
Figura 4.25:	pH nas águas residuais do experimento de reúso da 1º lavagem de purga na desengalagem/purga em escala piloto	54
Figura 4.26:	condutividade nas águas residuais do experimento de reúso da 1º lavagem de purga na desengalagem/purga em escala piloto.....	55
Figura 4.27:	turbidez nas águas residuais do experimento de reúso da 1º lavagem de purga na desengalagem/purga em escala piloto	55
Figura 4.28:	Concentração de Óxido de cálcio nas águas residuais do experimento em escala de produção	58
Figura 4.29:	Cromo nas águas residuais do experimento em escala de produção.....	58
Figura 4.30:	Sólidos voláteis nas águas residuais do experimento em escala de produção.....	59
Figura 4.31:	Sólidos fixos nas águas residuais do experimento em escala de produção.....	59
Figura 4.32:	Sólidos totais nas águas residuais do experimento em escala de produção.....	60
Figura 4.33:	pH nas águas residuais do teste em escala industrial	60
Figura 4.34:	condutividade nas águas residuais do teste em escala industrial	61
Figura 4.35:	Wet-blue obtido nos testes em escla industrial	62
Figura 4.36:	Wet-blue obtido nos testes em escala industrial	63

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Requisitos para couro wet-blue.	16
Tabela 2.2: Parâmetros avaliados nas águas residuais de processos de ribeira e curtimento em processo Piloto.....	20
Tabela 2.3: Resultados da caracterização da pele do autor Priebe (2005).	22
Tabela 3.1: Formulação do processo em escala de bancada	26
Tabela 3.2: Formulação do processo em escala piloto e industrial	29
Tabela 4.1: Características dos banhos residuais do curtume A.....	36
Tabela 4.2: Características dos banhos residuais do curtume B.....	36
Tabela 4.3: Características dos banhos residuais do Curtume Couros Bom Retiro	36
Tabela 4.4: Análises dos banhos residuais de processo do experimento de reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem em escala piloto.....	40
Tabela 4.5: Resultados das análises dos couros wet-blue de processo do experimento de reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem em escala piloto.....	44
Tabela 4.6: Análises dos banhos residuais do experimento de reúso da 2º lavagem de purga na 1º lavagem de purga em escala piloto	45
Tabela 4.7: Resultados das análises dos couros wet-blue de processo do experimento de reúso da 2º lavagem de purga na 1º lavagem de purga em escala piloto.....	50
Tabela 4.8: Resultados das análises do experimento de reúso da 1º lavagem de purga na desencalagem/purga em escala piloto	51
Tabela 4.9: Resultados das análises dos couros wet-blue de processo do experimento de reúso da 1º lavagem de purga na desencalagem/purga em escala piloto	56
Tabela 4.10: Análises dos banhos residuais do experimento de reúso de uma mistura das lavagens de purga na pré-desencalagem e na desencalagem/purga em escala de produção	57
Tabela 4.11: Teor de água no wet-blue do teste em escala industrial	61

Capítulo 1

Introdução

Com o crescimento da conscientização ambiental, a valorização dos recursos naturais tem aumentado, e a constatação da necessidade de preservá-los é cada vez maior. Os problemas de escassez de água vivenciados na atualidade conduzem à necessidade do desenvolvimento de estratégias que possibilitem aprimorar o estágio de desenvolvimento de tecnologias e de gestão do uso da água.

A tendência de aumento do custo da água e o grande custo do tratamento dos efluentes, devido às novas restrições de descarte no meio ambiente, tem induzido a necessidade de minimização do consumo de água nas indústrias e favorecido cada vez mais o desenvolvimento de novas metodologias para a otimização desses recursos.

De acordo com a Agenda 21, documento desenvolvido a partir da Conferência das nações Unidas sobre Meio Ambiente (São Paulo – SMA, 1997), o consumo de água para fins domésticos, representa apenas 6% do volume total de água consumido, o consumo de água para irrigação pode chegar a 80%, enquanto que o consumo para uso industrial é próximo de 14%, muito embora esses valores sejam variados quando se considera cada país isoladamente.

A atividade industrial de curtimento de couro tem sido relacionada entre as que têm contribuído com a poluição do meio ambiente, principalmente de corpos hídricos. Os curtumes consomem grandes quantidades de água nos processos produtivos, empregam produtos tóxicos como sais de cromo e sulfetos e geram altas cargas de DBO₅ e DQO. 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.

Um curtume lança alternadamente águas residuais com diferentes concentrações de contaminantes. Segundo a Fundação Estadual de Proteção Ambiental – RS (FEPAM, 2001), os curtumes são considerados indústrias de alto potencial poluidor. Para qualificar os

potenciais poluidores das diversas atividades industriais são selecionados parâmetros que caracterizam os despejos de acordo com a sua origem.

O setor coureiro-calçadista, englobando todas as suas ramificações e atividades afins, constitui um expressivo segmento sócio-econômico brasileiro. Além de sua presença no atendimento do mercado interno, é no mercado externo que o setor de peles, couros e calçados vem demonstrando sua força, a ponto de ocupar posição destacada na pauta de manufaturados do País. Deste modo, o Brasil, durante as últimas décadas, desenvolveu muito o seu setor de curtimento. Durante este rápido crescimento, não foi dada à devida atenção à poluição gerada. Nestes processos, são gerados efluentes líquidos com elevada carga poluidora e consideráveis volumes de resíduos sólidos.

A transformação da pele em couro e o tratamento deste envolvem uma série de etapas de processamento e eliminação de subprodutos à base de proteínas. A diversificação dos itens: características da matéria-prima pele e do produto final desejado, e processo produtivo fazem com que as tecnologias de fabricação do couro sejam complexas e variadas.

Existem curtumes que processam as peles animais em todas as etapas de fabricação, partindo da matéria-prima pele, em estado fresco ou conservado, e gerando como produto final o couro acabado. É comum, no entanto, especialmente no Brasil, onde a indústria coureira está muito difundida a existência de curtumes que processam as peles em uma série consecutiva de etapas de processamento que não abrangem a totalização do processo.

O processo em curtume consiste em transformar a pele verde ou salgada em couro. A tecnologia de fabricação requer diversas etapas de processamento, com adições sequenciais de produtos químicos, intercalados por lavagens e processos mecânicos. As etapas de processamento da pele em couro podem ser agrupadas em: ribeira, curtimento, recurtimento e acabamento.

O estado do Rio Grande do Sul, segundo a ABQTIC (2005), 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 as operações até curtimento. Em torno de 45% desses, já recebem o couro na forma de wet-blue. E, apenas, 7,7% não fazem as operações em meio aquoso, que são os curtumes de acabamento.

A crescente demanda por água nos curtumes tem feito do reúso planejado de água um tema atual e de grande importância.

Deve-se considerar o reúso de água como parte de uma atividade mais abrangente de gestão integrada que é o uso racional e eficiente da água, o qual compreende também o controle de perdas e desperdícios, e a minimização da produção de efluentes e do consumo de água. A escassez de água como matéria-prima em processos produtivos e as crescentes exigências em relação à quantidade e qualidade dos efluentes, visando preservar o meio

ambiente, vêm aumentando significativamente os custos, tanto no seu suprimento como no seu descarte.

Devido ao grande consumo de água em curtume e a importância da minimização do consumo dessa água, surge a necessidade de um estudo aprofundado do processamento de couros visando a redução do consumo de água. Neste trabalho, foram analisadas algumas concentrações de contaminantes das águas residuais de amostras de curtume e de processo em escala piloto. E ainda, foram testadas algumas possibilidades de reúso no processamento piloto e industrial.

1.1 Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é a preservação dos recursos hídricos naturais através da aplicação de técnicas/processos, que sejam menos nocivas ao ambiente visando minimizar ou eliminar o impacto ambiental causado pelo processo produtivo dos curtumes.

Os objetivos específicos a serem atingidos nesse trabalho são:

- Caracterizar as águas residuais das etapas do processamento de peles e analisar a concentrações de contaminantes gerados ;
- Propor e testar o reúso de água em algumas etapas do processamento de peles em escala de bancada, piloto e industrial;

1.2 Entidades Colaboradoras

O trabalho foi realizado no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO), do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e teve principalmente a parceria do curtume COUROS BOM RETIRO para estudo de caso de reúso de água, além de outros dois curtumes cujas águas residuais foram analisadas.

O Grupo Couros Bom Retiro foi fundado em 1989 e tem buscado o aperfeiçoamento de sua equipe e de seus produtos. Atualmente o Grupo conta com 13 unidades produtivas, localizadas no Rio Grande do Sul e também em outros estados brasileiros, somando uma área construída superior a 100.000 m², com capacidade de industrializar 12.000 couros por dia de pele salgada a couro acabado e gera 3.500 empregos diretos.

Esse trabalho foi desenvolvido na Unidade da cidade de Roca Sales –RS. Essa unidade é um curtume completo com todas etapas de processamento e tem capacidade de produção de 140.000 m² por mês de couros destinados a artigos para calçados, artefatos e vestuário com flor integral ou corrigida em diversas estampas.

1.3 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação apresenta-se dividida em cinco capítulos e apêndices, conforme descrição a seguir:

O presente capítulo trata da introdução e relevância do tema a ser abordado na dissertação. No capítulo 2, é feita uma revisão bibliográfica, descrevendo a problemática da água, a gestão de recursos hídricos, a demanda de água em curtumes, o processo de fabricação do couro, o tratamento e o reuso de água em curtumes, a qualidade da água necessária para cada etapa do processo e os meios de caracterização de banhos e peles.

No capítulo 3, são apresentados os materiais e métodos experimentais utilizados no desenvolvimento do trabalho, assim como os métodos analíticos empregados. No Capítulo 4, são relatados os resultados e a discussão destes.

As conclusões no capítulo 5 mostram o resumo dos resultados e sua importância, além de sugestões para trabalhos futuros. No apêndice A estão detalhados os procedimentos analíticos adotados e adaptados a partir de modificações em métodos normalizados. No apêndice B apresenta os resultados e o desvio padrão de todas as análises realizadas. O anexo A consta a Política Nacional de Recursos Hídricos - Lei 9433 de 1997.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Este capítulo destina-se à fundamentação teórica e à revisão bibliográfica do trabalho. Nele será apresentada a descrição da problemática da água, a gestão de recursos hídricos, a demanda de água em curtumes, o processo de fabricação padrão do couro, o tratamento e o reuso de água em curtumes, a qualidade da água necessária para cada etapa do processo e os conceitos de caracterização de banhos e peles.

2.1 Problemática da água

A escassez de água com padrão aceitável de qualidade é uma das grandes preocupações modernas. Alguns chegam a afirmar que a humanidade sofrerá, no futuro, uma grande “crise de água” e que, em certos aspectos, ela será pior que as recentes crises do petróleo. Isto se dará porque apesar de três quartos da superfície da Terra serem cobertos pela água, somente 3,5% dos 1.390 milhões de quilômetros cúbicos existentes são de água doce e menos de 1% do total está disponível para o consumo humano imediato. O restante da água doce se encontra nas geleiras e nas calotas polares, além de uma pequena parte como vapor na atmosfera.

De maneira geral, existem duas razões pelas quais a alteração da relação entre disponibilidade hídrica e demanda de água pode ocorrer. A primeira delas se deve aos fenômenos naturais, associados às condições climáticas de cada região. A segunda razão está diretamente associada ao crescimento populacional, que acaba exercendo uma pressão cada vez mais intensa sobre os recursos hídricos, seja pelo aumento da demanda, ou então, pelos problemas relacionados à poluição destes recursos devido ao desenvolvimento de suas atividades.

Atualmente consome-se 54% das fontes disponíveis no mundo, segundo o Fundo das Nações Unidas para a População (FNUAP). No ritmo atual, chegaremos aos 70% em 2025. Mas, se o consumo de todos os países do planeta se equiparasse aos níveis das nações mais desenvolvidas, esse percentual seria de 90%. Se todas as pessoas do planeta diariamente consumissem água como um norte-americano, não haveria água potável para todos os habitantes do planeta. Todavia, se todos os cidadãos do mundo tivessem o consumo de um habitante de alguns países africanos, como Ruanda ou Burundi, sobraria muita água potável.

O crescimento das populações e da urbanização, a automação dos trabalhos domésticos, a expansão da agricultura irrigada e da pecuária são responsáveis pela aceleração do consumo de água.

A falta de água em anos mais secos, que ocorre em algumas regiões, tanto para a agricultura como para o abastecimento é muitas vezes fruto de uma falta de regularização e de programas preventivos para redução dos impactos das secas ocasionais.

A Agenda 21, documento desenvolvido durante a realização da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento, foi elaborada a partir de um esforço de várias Nações do Planeta, com o objetivo de integrar a proteção do meio ambiente ao desenvolvimento econômico visando, principalmente, a melhoria da qualidade dos seres humanos reforçando, desta forma, o conceito de desenvolvimento sustentável. Nela tornou-se consenso a percepção da água como recurso ambiental limitado e de valor econômico. O Capítulo 18 da Agenda 21 aponta para a necessidade do desenvolvimento de novas estratégias com relação ao gerenciamento dos recursos hídricos priorizando as atividades que melhorem o manejo integrado dos recursos disponíveis.

2.2 Gestão de Recursos Hídricos

Devido à crescente demanda de água para o desenvolvimento das diversas atividades humanas, foi necessário estabelecer normas que disciplinassem a utilização dos recursos hídricos pelos diversos segmentos da sociedade principalmente pelas indústrias. A legislação ambiental brasileira, desde a sua implantação, tem como principal objetivo minimizar os problemas de poluição, causados ao meio ambiente, devido à emissão de efluentes para corpos receptores.

A Constituição de 1988 estabelece que a água é um bem da União ou dos estados, ressaltando que o seu aproveitamento econômico e social deve buscar a redução de desigualdades. Com base na Constituição de 1988, foi elaborada a Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei 9.433 de 1997), que define a água como um bem de domínio público, dotado de valor econômico. A Política também estabelece diretrizes para o melhor aproveitamento.

Na Lei 9.433, o Capítulo IV trata dos instrumentos definidos para gestão dos recursos hídricos, como a outorga pelo direito de uso da água e a cobrança correspondente.

As normas desenvolvidas incorporam o conceito conhecido como comando e controle, ou seja, órgãos federais e estaduais estabelecem padrões para emissão de efluentes, os quais devem ser seguidos pelas indústrias e demais ramos de atividade, quando aplicáveis, sendo posteriormente feita uma fiscalização para verificar se as regras estabelecidas estão sendo cumpridas (MIERZWA, 2002).

No Brasil, existem normas que estabelecem a classificação dos recursos hídricos de todo o território nacional, de acordo com as suas características físicas, químicas e biológicas e

o uso a que se destinam, bem com estabelecem padrões para o lançamento de efluentes de qualquer natureza nestes recursos, tanto a nível Federal, quanto a nível Estadual (MIERZWA, 2002).

Além das normas de controle foi aprovada a nível federal a norma que dispõem sobre a Política Nacional de Gerenciamento dos Recursos Hídricos (Lei 9433 de 1997), na qual são estabelecidos os procedimentos para a implantação de sistemas integrados de gerenciamento dos recursos hídricos. Nela podem-se destacar as seções III e IV, que tratam das questões relacionadas à outorga de direitos de uso dos recursos hídricos e à cobrança do uso dos recursos hídricos, onde é estabelecido o conceito de usuário pagador.

Alguns conceitos relacionados ao desenvolvimento sustentável, amplamente defendidos na Agenda 21, referem-se ao uso racional dos recursos hídricos e ao reconhecimento dos recursos naturais como bens econômicos já foram integrados na Lei 9433.

O desenvolvimento e a aplicação de um Modelo de Gerenciamento de Águas e Efluentes nas indústrias é imprescindível para que essas possam dar a sua contribuição na busca pela melhoria na qualidade de vida dos seres humanos e na proteção do meio ambiente. Este modelo deverá abordar as questões relacionadas ao consumo de água e geração de efluentes nas indústrias, visando aprimorar os conceitos de minimização de perdas, uso racional, melhoria e alteração dos processos produtivos, utilização de água em cascata, minimização da quantidade e da toxicidade dos efluentes, alternativas de tratamento, reúso de efluentes tratados, além de aspectos relacionados aos efluentes para o meio ambiente.

O procedimento adotado para os efluentes consiste na coleta de todas as correntes geradas nos diversos processos industriais e encaminhamento das mesmas, por meio de tubulação, a um determinado local da indústria, a estação de tratamento de efluentes, no qual são utilizadas técnicas de tratamento que visem adequar as características desses efluentes aos padrões de lançamento estabelecidos em normas, sendo este conceito denominado de tratamento de fim de tubo, ou mais conhecido como “end-of-pipe treatment”.

Na indústria química, a abordagem tradicional para o controle da poluição está voltada para a utilização de tecnologias de tratamento de efluentes e tecnologias para controle de emissões (no descarte). Na última década, essas soluções tradicionais para o problema têm sido substituídas por soluções que priorizam a minimização da geração de efluentes. Independente do tipo de fornecimento, é preciso incentivar a utilização racional da água na unidade de processamento, pois a redução no consumo de água resulta em menor geração de efluentes líquidos industriais.

Pressionadas pela legislação cada vez mais restritiva, pela pressão do mercado consumidor e pela necessidade em se adaptar ao mundo globalizado, as indústrias vêm investindo no reúso e reciclo de água nos seus processos produtivos, que se revela como uma

forma de reduzir custos, ganhar produtividade e minimizar os impactos ambientais decorrentes da sua utilização desordenada. A seqüência “evitar – minimizar – reaproveitar – tratar – dispor” é a pauta das discussões, inclusive na própria legislação ambiental.

Além dos cuidados com o meio ambiente, o reúso e o reciclo trazem inúmeras vantagens econômicas, entre elas a redução de custos com água de make-up, em que se considera o direcionamento das águas já utilizadas para uma nova aplicação; a redução dos custos com tratamentos de efluentes, disposição de resíduos gerados nesses tratamentos e de riscos futuros de responsabilização por efluentes lançados; flexibilização da capacidade da planta de tratamento e a diminuição dos níveis e freqüência de monitoramento dos efluentes decorrente de um trabalho profundo realizado para as conclusões principais (MARTINS, 1999).

O reúso industrial de águas residuárias, favorece a economia do recurso hídrico natural, sendo que essas águas devem ser utilizadas o maior número de vezes, antes de, finalmente, serem descartadas no meio ambiente.

De acordo com Hespanhol (1999), os custos elevados da água industrial, associados às demandas crescentes, têm levado as indústrias a avaliar as possibilidades internas de reúso e a considerar ofertas das companhias de saneamento para a compra de efluentes tratados (água de utilidade).

O reúso da água surge atuando-se nos dois aspectos:

- É um instrumento para redução do consumo de água (controle da demanda)
- A água de reúso pode ser considerada um recurso complementar, a ser utilizada em algumas aplicações, possibilitando a disponibilização das águas de melhor qualidade para fins mais nobres.

Em função dessas características, o reúso vem sendo difundido de forma crescente no Brasil, impulsionado pelos reflexos financeiros associados aos instrumentos trazidos pela Lei 9433 de 1997, que visam a implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos: a outorga e a cobrança pelo uso dos recursos hídricos.

Segundo Rodrigues (2005), o reúso pode ser classificado conforme é realizado, ou seja, considerando se há ou não o descarte das águas nos corpos hídricos, antes do próximo uso, ou seja:

Reúso Indireto: ocorre quando a água utilizada é descartada nos corpos hídricos superficiais ou subterrâneos, sendo então diluída, e depois captada para um novo uso, a jusante.

Reúso Direto: é, assim como define a Minuta de Resolução do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), o uso planejado de água de reúso, que é conduzida do local de produção ao ponto de utilização, sem lançamento ou diluição prévia em corpos hídricos superficiais ou subterrâneos.

O Estado do Rio Grande do Sul como um todo sofre com o déficit hídrico. Durante anos diversos municípios declaram estado de calamidade no verão, não tendo o aporte mínimo de água para saciar a sede de populações e animais. Só no ano de 2004 um percentual de 85% dos municípios declararam estado de calamidade pela falta de água (CODEMA, 2005).

A segunda Pesquisa Meio Ambiente e Indústrias do Rio Grande do Sul, realizada pelo Conselho de Meio Ambiente da Federação das Indústrias do Estado do Rio Grande do Sul mostrou que em 17 das 71 empresas pesquisadas conseguiram obter, entre 2003 e 2005, uma redução superior a 10% no consumo relativo de água no processo industrial. Essa queda no consumo se torna ainda mais importante se considerar que as duas principais fontes de abastecimento das indústrias pesquisadas são a rede pública e os poços artesianos (CODEMA, 2005).

As indústrias gaúchas vêm investindo grandes somas em sistemas e tecnologias que permitam mais do que apenas a purificação dos efluentes antes de devolvê-los à natureza, conforme aconselha a legislação. A Gerdau Aços Finos Piratini, em Charqueadas possui quase 100% de recirculação da água de uso industrial, deixando de descartar cerca de 4,7 bilhões de litros de água por mês que retornam ao processo. A planta da siderúrgica também investe na captação de água da chuva para reaproveitamento no processo produtivo. Em consequência desses sistemas adotados, o impacto em efluentes também foi positivo e permitiu reduzir a emissão em aproximadamente 90% (CODEMA, 2005).

Del Grande (2004) discute e avalia alternativas para o reúso da água na indústria de celulose. No trabalho, são apresentados conceitos que apóiam a gestão ambiental na indústria, tais como sistema de gestão ambiental baseado na norma ISO 14001, produção mais limpa e oportunidades de melhoria na gestão ambiental, como tecnologias limpas, fechamento de circuitos e redução de efluentes na fonte. O estudo propiciou a identificação de soluções com custos inferiores a R\$ 200.000,00 e retorno sobre o investimento menor que um ano (ambos estimados), a implantação de um sistema de monitoramento contínuo qualitativo e quantitativo dos principais contribuintes ao efluente final e o aumento da conscientização ambiental.

Martins e Almeida (1999) propõem o reúso de todo volume de água residuária gerada na unidade produção de licor de óxido de titânio, podendo ser reutilizada, em todas as etapas do processamento de dióxido de titânio. Reutilizando todo volume dessa água residuária a empresa estará preservando os corpos hídricos, deixando de captar e descartar cerca de 704.412 m³/ano de água.

Cecchin (2003) apresenta um modelo de redução do consumo de água industrial através de reúso de água no processo produtivo. A autora implantou este modelo em uma indústria de vestuário o que resultou numa redução significativa do consumo de água. O modelo proposto se mostra como uma ferramenta extremamente simples, podendo auxiliar o gerenciamento dos recursos hídricos em uma organização.

2.3 Demanda de Água em Curtumes

Os curtumes caracterizam-se por consumir grande quantidade de água devido às muitas etapas de tratamento da pele que se realizam em fase aquosa e em regime de bateladas. A fase de preparação para o curtimento e condicionamento e a fase de transporte de substâncias e fixação, são todas realizadas em meio aquoso. A maior parte das etapas do processo é alimentada com novas correntes de água até mesmo nas lavagens, 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.

Drault (2006) fez uma análise do ciclo de vida em um curtume. O trabalho identificou alguns pontos críticos do desempenho ambiental no processamento de couro. Entre esses pontos indicados, encontra-se o alto consumo de água nas etapas de ribeira, sendo recomendada a minimização desse consumo.

Ramirez et al. (2003), ao fazerem 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 se utilizar em média 40 a 75 % de excesso de produtos químicos em processos tradicionais, ou seja, em 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 os seguintes consumos de água para processar uma tonelada de peles: remolho = 9-12 m³, caleiro = 4-6 m³, desencalagem 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 nestas etapas. Segundo os autores, a indústria do couro emprega cerca de 30- 40 L água por kg de pele processada.

Aquim et al. (2006) avaliaram a demanda de água em curtumes localizados no estado do Rio Grande do Sul. Nesse trabalho os autores concluíram que as quantidades de água empregadas nos curtumes são elevadas, e muitas vezes superiores ao necessário. A água utilizada tem excelente qualidade, pois, na maioria das operações são utilizadas águas limpas, oriundas de poços artesianos, açudes ou rios. Também foi verificado nesse trabalho que os consumos de água são: para as etapas de ribeira, de pré-remolho ao caleiro, de 4 a 6 L/kg de pele salgada; para as etapas que precedem o curtimento, de 4,5 a 9,3 L/kg de pele caleirada e

para as etapas de recurtimento a adição de água é de 2,5 a 12,5 L/kg de wet-blue. O consumo total que vai de 11 a 27,8 L/kg de pele salgada.

O Brasil detém cerca de 11% da produção mundial de couros (AICSUL, 2004). Só o que é gasto de água pelos curtumes no Brasil por ano, supriria a cidade de São Paulo por aproximadamente 10 dias. Aliado ao elevado consumo de água, considerável quantidade de substâncias químicas também são gastas. Estas substâncias podem ser recuperadas e minoradas em seus gastos, se forem aplicadas técnicas de reciclo/ reúso/ regeneração. Mediante a aplicação destas técnicas, é possível reduzir, consideravelmente, a emissão de efluentes líquidos (FERREIRA et al., 2004).

Gutterres (2003) sugere algumas medidas para minimizar o uso da água e trabalhar dentro do conceito de desenvolvimento sustentável em curtumes. A autora apresenta a necessidade de se fazer controle da qualidade da água de alimentação de acordo com as exigências pertinentes a cada etapa individual e de se fazer segregação das correntes de águas para tratamento/reciclo e reúso das águas utilizadas e das águas de lavagem, além de implementação de meios de tratamentos especiais das águas por filtração, processos de separação por membranas e outros para reutilização em sistema de circuito fechado.

2.4 Processamento de peles

O processo de produção de couro realizado em curtumes consiste em transformar a pele natural (chamada pele verde) ou salgada em couro. Sua tecnologia de fabricação requer diversas etapas de processamento, com adições seqüenciais de produtos químicos, intercaladas por lavagens e processos mecânicos. Esse processo está dividido em quatro fases de trabalho: a ribeira, o curtimento, o recurtimento e o acabamento. Neste trabalho foram avaliadas apenas as fases de ribeira e curtimento, as quais serão descritas na seqüência.

A fase de ribeira é um conjunto de operações mecânicas e processos químicos cujo objetivo é efetuar uma limpeza na pele, eliminando os constituintes que não formarão o produto final e preparando a estrutura fibrosa do colagênio para a posterior etapa de curtimento. Por esses motivos as etapas de ribeira são grandes consumidoras de água, pois para remoção dos materiais não formadores do couro são efetuadas lavagens com água e alguns auxiliares. A ribeira é constituída por etapas consecutivas, que vão do remolho ao píquel.

Após as operações de ribeira, a pele apresenta-se preparada para receber o agente curtente, o qual proporciona a estabilização da estrutura e a pele passa a ser denominada couro. Quando o curtimento é feito com cromo, o couro é chamado de "wet-blue" devido a sua umidade e coloração.

Na Figura 2.1 está demonstrado o fluxograma do processamento de couros.

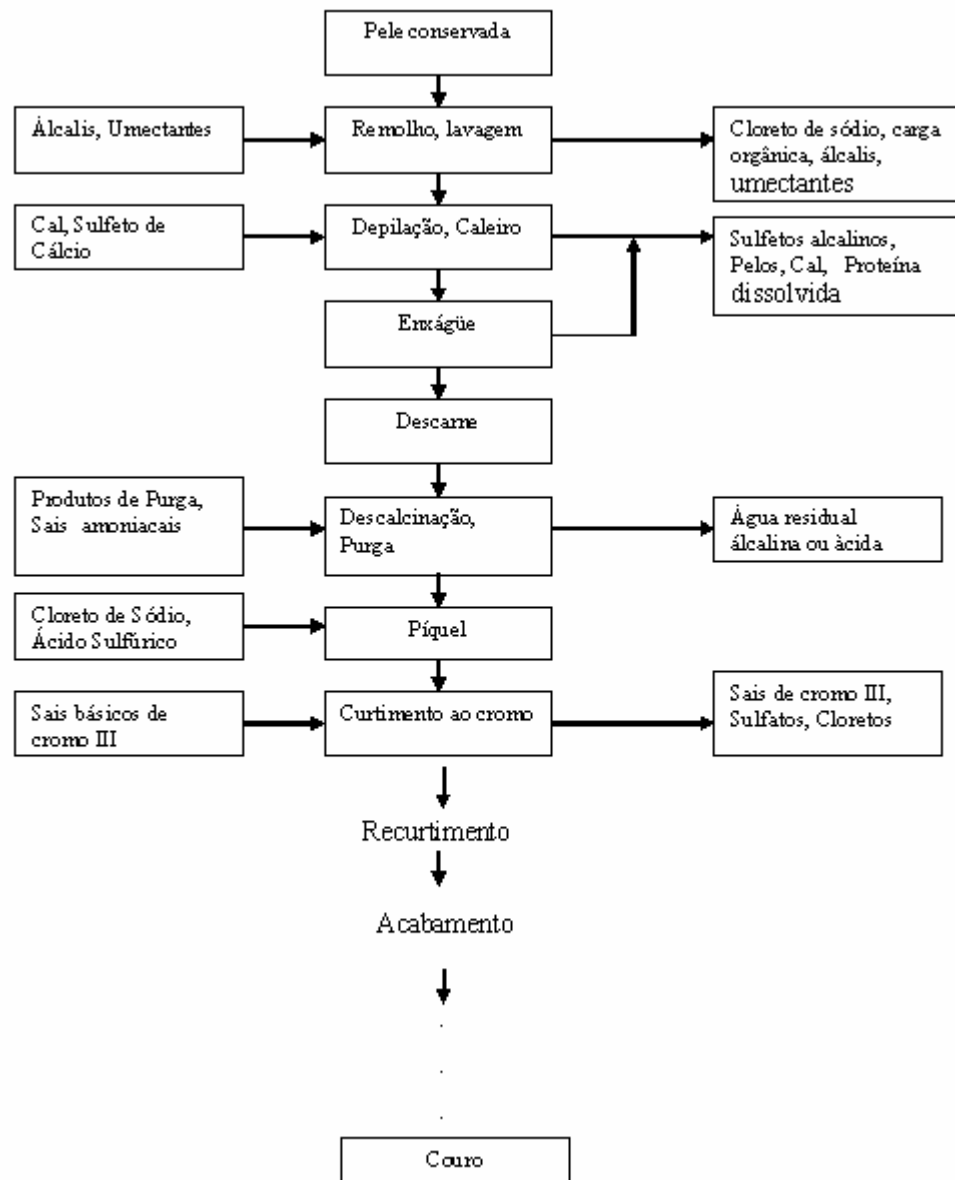


Figura 2.1: Fluxograma da produção de couro com indicação dos insumos químicos adicionados e caracterização dos contaminantes presentes nos efluentes.

A seguir são explicadas as etapas individuais.

Pré-remolho: as peles passam por processos de conservação geralmente salga ou secagem evitando que entrem em decomposição e para possibilitar o transporte dessas. Para que as peles possam ser processadas em estado de pele fresca, é feito o pré-remolho, que tem como finalidade repor a umidade perdida na conservação e remover o sal, no caso de peles salgadas.

A pele é colocada em fulão com água para retirar parte das sujidades, do sal e sofrer uma primeira hidratação. O pré-remolho é importante para que o pré-descarne seja realizado com a pele úmida sem sofrer danos.

Pré-descarne: o pré-descarne tem por objetivo uma prévia eliminação dos materiais aderidos ao carnal, como o tecido adiposo, sendo realizado em máquina descarnadeira. Algumas das vantagens de realizar o pré-descarne são a facilidade de manuseio, a penetração mais rápida e uniforme dos produtos químicos e a possibilidade de padronizar a ribeira, obtendo-se uma maior valorização dos subprodutos sebo e proteína da hipoderme.

Remolho: o remolho é um processo de limpeza e reidratação das peles. Os principais objetivos do remolho são: interromper a conservação da pele e restaurar, o máximo possível, o 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 principal agente do remolho é a água, mas também são adicionados ácidos, álcalis, sais neutros e tensoativos.

Os controles realizados nesta etapa são: o pH da pele e do banho, a temperatura e a concentração salina do banho (grau Baumé). Além destes são realizados testes práticos como o teste de flexão da pele (teste do arame), a verificação da perda de pêlos (a perda já no remolho indica decomposição protéica indesejável da pele). O pH do remolho deve estar entre 6,5 e 9,5.

Sander (2001), avaliou a etapa de remolho usando o grau Baumé como controle. No trabalho foram realizadas várias lavagens no remolho sempre controlando o grau Baumé até atingir o equilíbrio de sal na pele e no banho. No momento do equilíbrio, o banho deve ser trocado permitindo a saída do sal da pele no banho novo, sem sal, até que retorne o equilíbrio salino do conjunto, que será mais baixo. Quando se alcança o valor mínimo de grau Baumé a pele começa a distender-se, distensionando-se, perdendo rugas, amaciando, ficando maior, retornando o tamanho original quando no estado verde.

O volume de água necessário nessa etapa depende do estado da matéria-prima. Assim peles excessivamente sujas, desidratadas ou secas, necessitam de maior quantidade de água. O emprego de quantidade insuficiente de água dificulta a abertura das fibras e, por consequência, a execução eficaz das etapas seguintes. Por outro lado, o excesso de água acarreta um considerável desperdício. O volume de água empregado nestas etapas corresponde a um valor significativo do volume total utilizado no curtume.

Depilação/ caleiro: os objetivos da etapa de depilação e caleiro são retirar o pêlo da pele, remover a epiderme, intumescer e separar as fibras e fibrilas do colagênio, continuar o desengraxe que tem início no remolho e modificar as moléculas de colagênio, transformando alguns grupos reativos e algumas ligações entre as fibras.

O sistema mais usado e conhecido é o sistema cal sulfeto, no qual são utilizados hidróxido de cálcio, sulfeto de sódio e outros auxiliares.

Nessa etapa são realizados alguns controles como medida de pH, grau Baumé e temperatura do banho e a avaliação visual da pele, que verifica se essa se encontra suficientemente depilada e inchada para as etapas seguintes. Nessa etapa o pH encontrado é alcalino, entre 11,5 e 12,5.

A quantidade de água neste processo tem dois efeitos de grande importância: a concentração dos produtos no banho e o inchamento da pele. Quanto ao inchamento da pele, este pode ser controlado através do volume de água empregado, de forma que elevada concentração de produtos químicos é desejável no início do processo, porque se obtém uma rápida depilação. Entretanto o inchamento é insuficiente, o que determina um aumento da quantidade de água, após a prévia depilação.

Descarne e divisão: o descarne é uma operação mecânica que tem por objetivo remover a parte inferior da pele, a fim de eliminar a carnaça, rica em gordura.

Desencalagem: a principal finalidade da desencalagem é a remoção do cálcio que foi incorporado à pele, tanto a quantidade que está quimicamente combinada, quanto a que não está ligada à estrutura. Para esse fim, são utilizados produtos desencalantes, como sais amoniacais e sais ácidos.

A fim de se controlar o processo adequadamente e de realizar a etapa de purga no banho de desencalagem é necessário o controle do pH da pele e do banho, através de indicadores como a fenolftaleína, ou o azul de bromotimol.

Geralmente o processo de desencalagem inicia com grande volume de banho para a primeira parte e, após, esgota-se o banho e se agrega pouca quantidade de água para a desencalagem química. Se a purga for adicionada no banho da desencalagem, agrega-se mais água quente com a adição da purga, para facilitar a atuação enzimática desta.

Purga: os objetivos da purga são completar o afrouxamento e promover a peptização da textura fibrosa da pele e a eliminação do inchamento alcalino por meio do emprego de enzimas específicas. As purgas empregadas no curtume podem ser obtidas, geralmente, de pâncreas de animais, de cultura de fungos e de bactérias.

Em geral o processo é executado com uma quantidade de banho de aproximadamente 100% sobre a massa da pele, considerando o volume do banho da desencalagem.

Os testes visuais e tácticos mais empregados para avaliar a condução do processo de peles bovinas são: a impressão do polegar sobre a flor, o estado escorregadio da flor e o afrouxamento da rufa. Como a etapa da desencalagem é concluída, normalmente, na purga verifica-se ainda o pH do banho e da tripa.

Píquel: o píquel tem por objetivo preparar as fibras colágenas para uma fácil penetração do curtente cromo. Para tal, o píquel deve acidificar a pele. Nesta etapa, também ocorre a complementação da desengalagem e a interrupção da atividade enzimática devido a acidez do banho, no qual a pele se encontra.

Após a lavagem que conclui o processo de purga, adiciona-se água, sais neutros, e ácidos para dar início ao píquel.

A fim de se controlar o processo adequadamente é necessário o controle do pH da pele (com a solução do indicador verde de bromocresol - VBC) e do banho. Além destes controles deve-se controlar a temperatura final do banho e o estado geral da tripa piquelada.

Palop (2004) usou a análise de grau Baumé para identificar a redução da salinidade nas etapas de píquel e curtimento. O autor sugere um processo completo de píquel e curtimento sem a utilização de sal obtendo um couro com melhores características físico-químicas e banhos residuais com baixa condutividade.

Curtimento: No curtimento, a estrutura da pele é estabilizada, tornando-se imputrescível. A reticulação das cadeias do colagênio pelos agentes curtentes confere características importantes ao couro, como aumento na temperatura de retração e estabilização frente aos microorganismos.

Nesta etapa, ocorre o aumento da estabilidade de todo o sistema do colagênio e diminui a sua tendência ao inchamento. Devido à grande variedade de couros, é fácil supor que são muitos os tipos possíveis de curtimento existentes, sendo o mais utilizado o curtimento ao cromo. As etapas que envolvem o processo de curtimento ao cromo são duas, pela ordem: a difusão e a fixação do curtente.

A abertura das tripas no caleiro, a remoção do íon Ca^{+2} na etapa de desengalagem, a limpeza resultante das enzimas de purga, e a redução da reatividade do cromo com a pele resultante do píquel são decisivas para distribuição e fixação do curtente. Assim, processos deficientes de remolho, depilação e caleiro, desengalagem, purga e píquel, conduzem a curtimentos deficientes.

Os controles realizados durante o processo são a verificação do pH da pele piquelada com indicador verde de bromocresol e do banho. No início do processo o pH da pele piquelada, deve se apresentar amarelo atravessado em todo o corte e o pH do banho deve ser próximo a 3,0. Ao final do curtimento o pH do banho deve estar, preferentemente, entre 3,7 – 4,0. Além do controle do pH é feito o teste de retração do couro curtido em água fervente durante dois minutos, antes de descarregá-lo do fulão. Neste teste é medido o comprimento da amostra antes e depois da amostra ser submetida à água fervente. É desejável que a amostra de couro não apresente encolhimento, apresentando-se nas mesmas condições anteriores ao teste.

Para aceitação, o couro wet-blue deve atender os parâmetros fixados pela norma NBR 13.525 de acordo com os testes especificados a seguir.

Tabela 2.1: Requisitos para couro wet-blue.

Parâmetro	Método de análise	Especificação
pH do extrato aquoso	NBR 11057	Mínimo 3,5
Cifra diferencial (CD)	NBR 11057	Máximo 0,7
Teor de óxido de cromo (% Cr ₂ O ₃)	NBR 11054	Mínimo 3,5
Substâncias extraíveis em DCM (%DCM)	NBR 11030	Máximo 0,5
Matéria volátil (% MV)	NBR 11029	50 a 60
Substância couro (% SD)	NBR 11039	65 a 70

Fonte: MK NEWS, 2003.

2.5 Tratamento e reúso de água em curtumes

Os curtumes do estado, geralmente, não possuem certificações ambientais, apenas licença operacional do órgão ambiental local, Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM). Existe uma Portaria do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA que estabelece padrões de emissão para lançamento de efluentes líquidos em corpos d'água para uma série de parâmetros. A resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005 é que estabelece estes padrões e a Resolução 01 de 20/03/1998 do Conselho Estadual do Meio Ambiente fixou novas condições e exigências para o Sistema de Automonitoramento de Atividades Poluidoras – SISAUTO referentes ao sistema de automonitoramento de Efluentes Líquidos das Atividades Poluidoras Industriais Localizadas no Estado do Rio Grande do Sul – SISAUTO.

A FEPAM realiza vistorias, coleta de amostras do efluente periodicamente e medições de vazões de descarte, apenas, nas vistorias. Os curtumes devem fazer um auto-monitoramento do efluente e enviar essas planilhas ao órgão ambiental.

Para cumprir com as exigências ambientais, os curtumes foram requisitados a instalar estações de efluentes (ETE). A ETE de um curtume pode ser dividida em quatro tratamentos: preliminar, primário, secundário e terciário.

No tratamento preliminar, são separados os materiais grosseiros e gordura evitando entupimentos na tubulação. Consiste de um peneiramento grosseiro, um peneiramento fino, a homogeneização do efluente e a retirada de areia e desengorduramento.

O tratamento primário irá proporcionar uma grande redução da toxidez que caracteriza o efluente bruto homogeneizado, e vai permitir ao tratamento biológico operar em condições mais favoráveis ao desenvolvimento de microorganismos depuradores de matéria orgânica. Nessa etapa, o efluente sofre uma equalização, seguida por ajuste de pH. Após, passa por uma coagulação, uma floculação e uma clarificação seguindo para uma decantação primária removendo o lodo primário.

O tratamento secundário, aeróbio ou biológico baseia-se na atividade aeróbica da população bacteriana heterotrófica que utiliza a substância orgânica como fonte de carbono. Nesta etapa, ocorre a biodegradação da matéria orgânica através do ar (O₂). O tratamento

compõe-se de um tanque de oxidação e outro de sedimentação. O desenvolvimento de bactérias acontece no tanque de oxidação e deve-se garantir a oxigenação do efluente por meio de ventiladores, bem como a presença de certa quantidade de bactérias. O lodo secundário é gerado no sedimentador secundário. Esse lodo é constituído de material orgânico com baixos índices de toxidez.

O tratamento terciário pode ser empregado para remoção de determinados grupos de substâncias que não são removidas nos sistemas de tratamento convencionais. A maioria dos curtumes do estado do Rio Grande do Sul não realiza essas operações terciárias (remoção do nitrogênio e do fósforo, adsorção por carvão ativo, filtração, cloração, e/ou estabilização).

Aloy et al. (1997) testaram a nanofiltração em efluentes de curtume. Ela foi utilizada para a recuperação de cromo trivalente dos efluentes de curtimento. O autor testou dois tipos de efluentes de curtimento. Nos dois casos os resultados foram positivos, mas especificamente no banho residual contendo cromo quase 100% do cromo contido no banho ficou retido na membrana dos testes realizados em laboratório.

Dahlqvist et al (1993) desenvolveram para uma planta de fabricação de gelatina, que apresenta alta DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e alto teor de amônia nas águas residuais, o uso de oxigênio puro no tratamento biológico para remoção de DBO e amônia. Nesse estudo conseguiu reduzir em 95% a DBO e 97% o teor de amônia.

Muitos curtumes utilizam o reúso da água proveniente da etapa do caleiro, visando reduzir o consumo de insumos químicos e ocasionando uma diminuição da carga orgânica e tóxica do efluente final. Esse reciclo e reúso também reduz o consumo de água fresca nessa etapa e devem ser expandidas para outras operações.

Nazer et al. (2006) propõem modificações na etapa de depilação/caleiro, na qual os banhos residuais dessa etapa são reusados, diminuindo a quantidade de produtos químicos e água utilizados. O método proposto pelos autores usa água fresca 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 novo reduz os custos econômicos e ambientais.

Rao et al. (2003) apresentam possibilidades de reciclo e reúso de água em cada etapa do curtimento do couro, buscando a minimização do consumo dessa. Segundo os autores, a indústria do couro emprega cerca de 30- 40 L água por kg de pele processada, sendo 35% consumido nas lavagens e 57% nas etapas de pré-curtimento e curtimento.

Cranston et al. (1997) desenvolveram um processo de recuperação e reciclo total dos efluentes contendo cromo na produção do wet-blue. Os autores propõem o reúso do cromo sem que seja necessária a precipitação desse, 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.

Maioli e Silva (2000) fizeram um estudo reutilizando banhos residuais dos processos de recurtimento através de filtração com serragem de couro da operação de rebaixamento. Os couros obtidos com esses banhos tiveram características semelhantes aos processados com água pura. Os autores atribuem a economia na captação de água e na emissão de efluentes como resultado do reaproveitamento desses banhos.

Vedaraman et al. (2003), preocupados com a grande quantidade de água usada pelos curtumes, estudaram o uso de água do mar para o processamento de peles. No trabalho foi desenvolvido um pré-tratamento na água do mar para uma posterior utilização em determinadas etapas do curtimento de couros.

2.6 Qualidade da água necessária em cada etapa do processo

Em cada etapa do processo de ribeira e curtimento de peles é necessário que a água empregada possua uma qualidade que favoreça o seu tratamento sem causar danos ao couro.

No remolho, a água deve estar isenta de matéria orgânica e bactérias para não favorecer o desenvolvimento bacteriano. A água a ser empregada nesta etapa, também deve apresentar dureza de, no máximo, 4 a 5 °Ha (1°Ha= grau Alemão = 17,9 p.p.m.= 1 parte de CaO em 100000 partes de água). Os íons que conferem dureza à água são capazes de reagir com as fibras colagênicas causando intumescimento indesejável e, também, reagir com a gordura da pele formando precipitados resultantes de sabões insolúveis.

Na desencalagem, a água deve estar isenta de carbonatos, pois, do contrário, se produziriam carbonatações na camada flor. Esta carbonatação provoca o aparecimento de manchas na pele de difícil eliminação (HOINACKI, 1989; BASF,2005).

No caso do píquel e do curtimento, o pH do banho deve ser ácido e a temperatura em torno de 40 a 50°C. Segundo Basf (2005), a água dura é inofensiva para as operações de píquel e curtimento ao cromo.

2.7 Caracterização das águas residuais

Para o reúso de águas residuárias numa indústria, faz-se necessário o conhecimento das características físico-químicas das mesmas, de modo a definir novas utilizações, atendendo os parâmetros pré-definidos no processo produtivo. Isto posto, as análises das águas residuárias tornam-se imprescindíveis, a fim de se avaliar a sua qualidade logo após o descarte e a necessidade de tratamento antes da sua reutilização.

Uma composição dos efluentes líquidos de curtumes, mais detalhada, é apresentada por Reetsma (1991):

- Componentes orgânicos: proteínas, oriundas do colágeno, dos pelos e dos acabamentos à base de caseína e albumina; gorduras, advindas do remolho e dos óleos de engraxe; taninos vegetais dos tipos acácia e quebracho e taninos sintéticos fenólicos e naftalenosulfônicos; resinas acrílicas, poliuretânicas, uréicas e melamínicas; tensoativos: aniônicos, não-iônicos e catiônicos; solventes: hidrocarbonetos alifáticos, etilglicol, etanol, isopropanol, acetatos de etila e butila, metil-etil-cetona e outros; aminas e aminoálcoois; corantes: ácidos, básicos e complexados com metais; ácidos: oxálico, fórmico, acético, cítrico e láctico; fungicidas e/ou bactericidas: fenóis, fenóis halogenados e derivados tiazólicos;

- Componentes minerais: agente de salga tipo cloreto de sódio; desencalantes à base de cloreto e sulfato de amônio; basificantes tipo formiato de sódio e de cálcio, bicarbonato e carbonato de sódio, óxidos de cálcio e magnésio; alvejantes de clorito, hipoclorito, bissulfito e metabissulfito de sódio, peróxido de hidrogênio; curtentes e recurtentes de sais de cromo, alumínio e zircônio; ácidos sulfúrico, fosfórico e outros.

Na maioria dos casos, os seguintes parâmetros são analisados nas águas residuais das etapas do processo: pH, condutividade, turbidez, cloretos, sulfetos, cromo, cálcio, sólidos totais, NTK (nitrogênio total com Kjeldahl), DBO₅ (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio).

Prados et al. (2002) testaram um processo de desencalagem isento de sais amoniacaís, visando uma diminuição de nitrogênio nos banhos residuais. Essa redução é muito importante para curtumes em função de respeitar as legislações ambientais. Nesse estudo o autor usou os seguintes indicadores para caracterizar os efluentes: teor de nitrogênio, teor de cromo e teor de cálcio. Para caracterizar, foram feitas análises rápidas, para comprovar a qualidade final do couro. Com os resultados obtidos, os autores propõem algumas reutilizações que diminuem o volume de efluente a ser tratado.

Gupta (2000) trata sobre atingir a efetividade da produção e aumentar a competitividade nos negócios através da tecnologia mais limpa. O autor, ao escrever sobre o impacto ambiental da indústria do couro, apresentou as seguintes características gerais do efluente de curtume: pH=7,5-8,5, DBO₅ (mg.L⁻¹)= 1200-2500, cloretos (mg.L⁻¹)= 4500-6500, sólidos totais (mg.L⁻¹) = 17000-25000, sulfetos (mg.L⁻¹) = 20- 40 e cromo total (mg.L⁻¹) = 80-250. Ele comenta que, na Índia, são descartados por curtumes 60000 m³ de água por dia.

Aquim (2004) efetuou um estudo no qual apresenta um balanço de massa nos processos de ribeira e curtimento. Nesse trabalho a autora analisou as concentrações de contaminantes para realizar o balanço de massa dos processos de ribeira e curtimento em curtume. Os valores encontrados nesse trabalho para um processo piloto (com uma pele) estão apresentados na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Parâmetros avaliados nas águas residuais de processos de ribeira e curtimento em processo Piloto

Amostra (Banho residual)	NTK (g.L ⁻¹)	DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	S.T.%	PH	Cloretos (g.L ⁻¹)	CaO (g.L ⁻¹)	Cr ₂ O ₃ (g.L ⁻¹)	Sulfetos (g.L ⁻¹)
Pré-Remolho	0,34	-	-	19,05	6,23	115,24	-	-	-
Remolho	0,51	-	-	3,79	8,53	35,68	-	-	-
Lavagem de Remolho	-	-	-	1,12	8,4	11,85	-	-	-
Caleiro	3	13500,00	46464,00	4,90	12,8	-	10,59	-	0,38
Desencalagem	-	-	-	1,27	8,29	-	1,13	-	0,04
Purga I	-	-	-	1,14	8,3	-	1,06	-	-
Lavagem de Purga I	-	-	-	0,26	8,34	-	0,24	-	-
Purga II	-	-	-	0,38	8,38	-	0,43	-	-
Lavagem de Purga II	-	-	-	0,10	8,08	-	0,12	-	-
Píquel	0,07	-	-	0,93	3,06	-	-	-	-
Curtimento	0,28	-	-	3,66	4,02	-	-	1,19	-
Pré-remolho +Remolho	-	2500,00	11968,00	-	-	-	-	-	-

No trabalho de Gutterres et al. (2004) foram analisados os seguintes parâmetros nas águas residuais das etapas do processo: cloretos, cromo, sólidos totais, NTK (nitrogênio total com Kjeldhal), DBO₅ (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio). A concentração de óxido de cromo encontrada para a água residual de curtimento foi de 1,297 g.L⁻¹, na neutralização foi 0,939 g.L⁻¹ e no recurtimento final foi 0,033 g.L⁻¹. Foi determinado o teor de sólidos totais para todas as águas residuais do processo. Os autores destacam que no início do processo, a água residual apresenta um alto valor de sólidos totais, ocasionado pelo sal de conservação e pelas sujidades que são removidas da pele, depois percebe-se um aumento de sólidos totais no caleiro, que é justificado pela remoção dos pêlos da pele para o banho. Observa-se que os teores de DQO são muito elevados é que o efluente é concentrado em matéria orgânica. Todos os valores são nitidamente elevados, devido a isso, a maioria dos curtumes utiliza o tratamento secundário de efluentes para eliminar a elevada carga orgânica.

2.8 Caracterização das peles

A pele é composta por água, substância dérmica, gordura e cinzas. Segundo Gutterres (2005), a composição da pele varia com tipo, raça, idade, sexo e condições de vida do animal. O conteúdo de água da pele fresca situa-se entre 60 e 70 %. Segundo a autora, a grande capacidade da pele de absorver e reter água está associada à ação termorreguladora no corpo do animal. A água deve, também, estar disponível em quantidade suficiente como meio solvente para efetuar intercâmbio dos materiais, o qual ocorre essencialmente em solução. Parte da água existente na pele, não ligada quimicamente, encontra-se nos espaços entre fibras e nas próprias fibras (água capilar, água interfibrilar), outra parte é quimicamente ligada ao colagénio (água estrutural, água de hidratação). A deposição da água na estrutura fina de

colagênio ocorre por meio de ligações nos grupos básicos e ácidos das cadeias laterais dos aminoácidos e, também, nos grupos hidroxilas e nos grupos peptídicos.

Hoinacki (1989) apresentou a composição da pele: proteínas (35%), lipídeos (2%), glicídeos (1%), sais minerais (1%), água (61%) e outras substâncias (1%).

A percentagem de substância dérmica é muito importante, pois este é o componente da pele formador do couro. Para Aquim (2004), é fundamental realizar a análise de nitrogênio total com Kjeldahl para determinar a perda desta substância formadora do couro nas operações do processo. A perda de nitrogênio indica a degradação da estrutura protéica e a conseqüente diminuição da resistência do couro. Esta degradação pode ser devida à má conservação, inadequada condução do processo e excessiva presença de ácido forte.

Após a etapa de caleiro, o hidróxido de cálcio incorporado à pele deve ser eliminado totalmente, pois sua presença é indesejável, já que o cálcio dificulta a ação dos curtentes, recurtentes, corantes e engraxantes (MK News, 2003).

O pH é a medida da quantidade de ácidos presentes no interior do couro. No caso específico do wet-blue, uma quantidade excessiva de ácido indica que o couro não recebeu hidroxilas suficientes para um processo de basificação adequado, ou seja, a fixação do cromo à estrutura protéica não se completou totalmente, resultando em cromo não fixado (MK News, 2003).

Um dos parâmetros mais importantes de um couro curtido ao cromo é justamente a quantidade de compostos de cromo, calculados como óxido de cromo. Esse valor orienta o curtidor sobre a absorção de cromo pelo couro (MK News, 2003).

Priebe (2005) mostra o emprego de alguns métodos para realizar uma análise da composição da pele em função de cada etapa de processamento de um curtume. Alguns resultados do autor encontram-se na tabela 2.3.

Tabela 2.3: Resultados da caracterização da pele (Priebe ,2005)

Etapa	% Água	% Gordura	% NTK	% Cloretos	% Cálcio	% Cromo
Pré-remolho	52,1	2,17	6,38	6,2	-	-
Remolho	67,59	0,29	5,49	0,52	-	-
Depilação/Caleiro	73,33	0,14	4,5	-	0,24	-
Desencalagem	68,16	0,25	4,98	-	0,19	-
Purga	68,16	0,13	5,78	-	0,15	-
Píquel	66,06	0,11	5,78	-	0,15	-
Curtimento	73,37	0,33	4,91	-	0,13	2,02
Acabamento	15,7	2,7	-	-	-	4,94

O teor de substâncias extraíveis em diclorometano indica o conteúdo de óleos e graxas no couro wet-blue. O teor de matéria volátil está relacionado, quase na sua totalidade, à

umidade do couro. O teor de cinzas irá identificar o teor de substâncias minerais presentes no couro, basicamente sais e os óxidos minerais curtentes.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo é apresentada a metodologia usada para a realização deste trabalho.

3.1. Metodologia

Inicialmente, foram realizadas visitas em três curtumes com o intuito de averiguar as diferentes etapas e as diversas formas de processamento de peles. Nesta etapa, foram coletadas amostras de peles e águas residuais para testar os procedimentos analítico-químicos e para avaliar as características de cada etapa. Essa parte do trabalho foi a fundamental para a definição das etapas a testar o reúso de água.

O trabalho de pesquisa foi realizado em três escalas de experimentos: 1) bancada – testes de reúso de água em pedaços de peles realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente da UFRGS; 2) piloto- testes de reúso em meias peles no curtume Couros Bom Retiro; 3) industrial- testes de reúso em partida com 4200 kg de peles no curtume Couros Bom Retiro.

Considerando os aspectos ambientais de contaminação da água e os padrões de qualidade do couro wet-blue, foram selecionadas as análises químicas para esse trabalho. As análises escolhidas são importantes, pois diversas substâncias químicas vão sendo adicionadas e outras são extraídas da pele nos processos de ribeira e curtimento. Para caracterizar as águas residuais dos processos os seguintes parâmetros foram analisados: pH, condutividade, turbidez, cálcio, sólidos totais, fixos e voláteis e cromo. Para caracterizar o wet-blue foram realizadas as seguintes análises: substância dérmica, matéria volátil, extraíveis em diclorometano (gordura), cromo e cálcio. As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente.

Depois de realizadas as amostragens e análises preliminares, partiu-se para os testes realizados em escala de bancada, piloto e industrial, nos quais foram analisadas as

possibilidades de reúso de água adotadas, seguindo a metodologia de amostragem e de análises químicas.

3.2. Materiais

Os materiais que foram utilizados durante a realização desta pesquisa estão apresentados neste item: as peles, principal componente do processo; a água, principal insumo para a realização do processamento de peles, usada em grandes quantidades; e os produtos químicos, utilizados para a transformação da pele em couro.

3.2.1 Pele

A pele, matéria-prima utilizada nesse trabalho, é um produto natural e único com particularidades decorrentes das condições de criação, idade, alimentação e meio ambiente do animal, o que dificulta a comparação. Para minimizar o erro, a alternativa encontrada foi utilizar meios gêmeos para os testes, sendo metade da pele testada com reúso e a outra metade sem reúso.

3.2.2 Água

A maior parte dos processos em curtume é realizada em meio aquoso. A água funciona como um meio de transporte, tanto para solubilizar e remover os componentes indesejáveis da pele e sujidades, como para introduzir os produtos químicos. A água usada no processo piloto e no processo industrial é da concessionária local de abastecimento de águas da região onde se encontra o curtume. A do processo em escala de bancada é da concessionária local de abastecimento de águas da região onde se encontra a Universidade.

3.2.3 Produtos químicos

Para a transformação da pele em couro, os produtos químicos têm funções específicas de fundamental importância. Os produtos que antecedem a adição do curtente preparam a pele para curtir, eliminando todas as espécies não formadoras do couro, além de preparar a pele para facilitar a penetração do agente curtente, pois este se liga ao colagênio da pele, garantindo a durabilidade do produto final - o couro.

Existe uma grande diversidade destes produtos, os quais são oferecidos pela indústria química. Para a formulação dos processos testados seguiram-se os procedimentos adotados no curtume, onde os produtos químicos são fabricados por diversas indústrias.

3.3. Experimentos

Os testes experimentais, organizados em três níveis, são detalhados a seguir.

Foram realizados os controles dos processos para verificar a execução eficiente de cada etapa, por meio de medições de pH e de avaliações visuais para verificar os efeitos principais de cada etapa como reidratação da pele (remolho), inchamento (caleiro), eliminação do pelo (depilação), reversão do inchamento (desencalagem), limpeza da pele (purga) e atravessamento do curtente.

3.3.1 Escala bancada

A realização de experimentos em escala de bancada foi feita visando verificar o comportamento da pele usando o reúso de água e para buscar a melhor metodologia para a análise da água de reúso em algumas etapas.

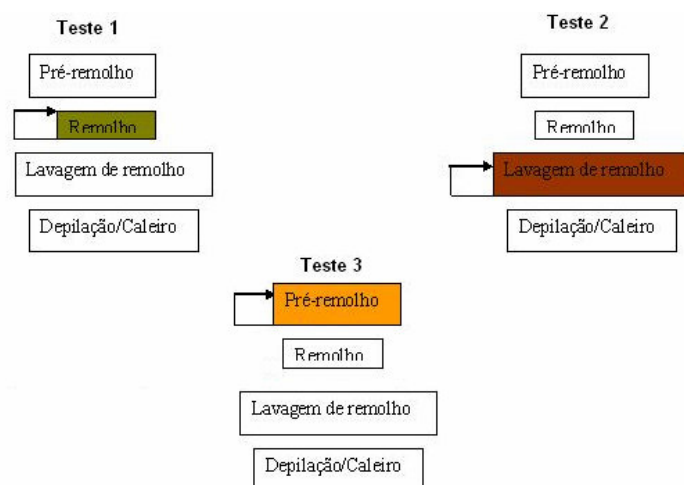
Os experimentos foram feitos cada um deles com três amostras, de 15x15 cm, retiradas de um mesmo grupão da pele submetidas aos processos em um fulão (reator de vidro de diâmetro de 24 cm e 14 cm de largura com sistema de agitação rotacional). As amostras salgadas passaram por pré-remolho, remolho, lavagem de remolho, depilação/caleiro, desencalagem, purga, lavagem de purga, píquel e curtimento. Em cada etapa, antes do descarte da água foram recolhidas amostras das águas residuais.

A formulação seguida no processo está apresentada na Tabela 3.1. Esta é baseada no uso de produtos e quantidades habitualmente usadas na indústria do couro. Os produtos químicos foram pesados com precisão de 0,01 g e as peles foram pesadas em uma balança com precisão de 0,01g. Na formulação, é apresentada a seqüência dos processos de ribeira e curtimento do processo, assim como as percentagens em relação à pele salgada e pele caleirada (tripa) dividida, usadas para calcular a massa dos produtos químicos e água adicionados.

Tabela 3.1: Formulação do processo em escala de bancada

Processo	% (mássica adicionada)	Agente de processo
Pré remolho	100	Água Rodar 15min, esgotar;
Remolho	200	Água Esgotar
	0,45	Tensoativos, Álcalis Sais, rodar 13h, esgotar;
Lavagem de remolho	150	Água Esgotar
Depilação/caleiro	90	Água
	1,5	Cal hidratada
	0,1	Tensoativo
	2	Sulfeto de sódio, rodar 25h, esgotar.
Lavagem caleiro	150	Água Esgotar
Desencalagem	100	Água
	3	Sais amoniacais, rodar 2h, esgotar;
Purga	40	Água
	0,04	Enzimas pancreáticas rodar 30min, esgotar;
Lavagem de purga	300	Água Esgotar
Píquel	30	Água
	3	agente de píquel de ácidos aromáticos sulfônicos rodar 30min
Curtimento	6	Sulfato básico de cromo rodar 12 h neutralizante óxido de magnésio rodar 7h, esgotar

Foram feitos experimentos em duas etapas: primeiro foi feito um teste sem reúso para coleta de banhos e comparação de resultados e depois foram realizados três testes com reúso de água, conforme mostrado no fluxograma mostrado na Figura 3.1.

**Figura 3.1: Fluxograma dos testes realizados em escala de bancada**

Para testar o reúso da água, os banhos coletados foram diluídos com água nova (da torneira), separadamente a 50%, e utilizados como alimentação dos seus respectivos processos de pré-remolho, remolho e a lavagem de remolho.

3.3.2 Escala piloto

Nesta fase do trabalho foi estabelecida uma parceria para estudo de caso no Curtume Couros Bom Retiro seguindo formulação sugerida pelos técnicos da empresa. Os testes realizados em escala piloto seguem o fluxograma mostrado na Figura 3.2. Houve adaptação das correntes de reúso de água, uma vez que o curtume recebe como matéria-prima peles verdes e, portanto não faz o remolho das mesmas. As etapas identificadas como potencialmente viáveis para reúso de água foram baseadas nos estudos de Aquim 2004, que apresenta um balanço de massa dos processos de ribeira e curtimento em curtume.

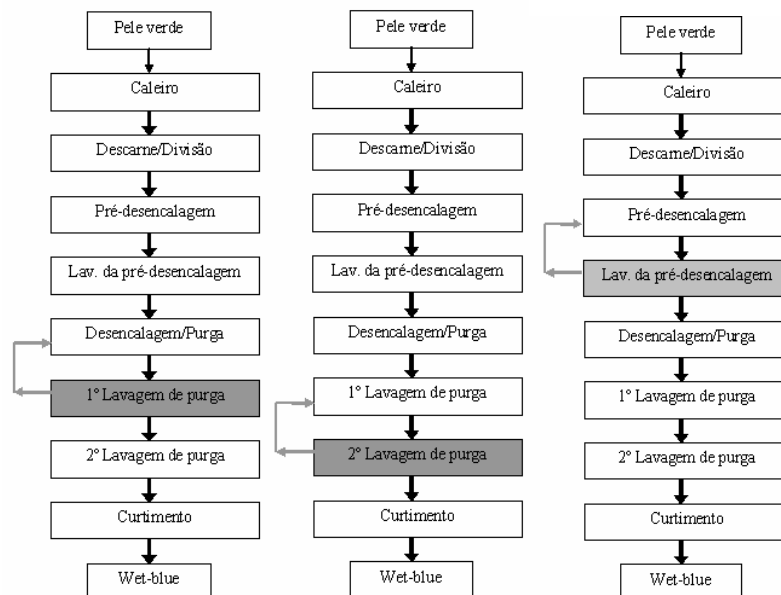


Figura 3.2: Fluxogramas dos testes realizados em escala piloto

Os experimentos feitos nessa etapa tiveram duração de 2 dias, durante os quais foram feitas as primeiras etapas de ribeira em fulão industrial e as etapas de descarne e divisão também foram feitas em máquinas do curtume. As operações seguintes ao caleiro, em meio aquoso, foram realizadas em um fulão piloto nas instalações do curtume. Os fulões pilotos utilizados para o processo estão apresentados na Figura 3.3. São construídos de madeira e possuem capacidade para processar 100 kg de pele.



Figura 3.3: Fulões piloto do curtume

A pele verde foi descarregada do fulão de depilação/caleiro da produção do curtume. A pele caleirada (ou tripa) foi descarnada com o objetivo de eliminar os materiais aderidos ao carnal (tecido subcutâneo e adiposo) e de facilitar a penetração dos produtos químicos aplicados em etapas posteriores. A máquina de descarne consiste em passar a pele por meio de um cilindro de borracha e outro de lâminas helicoidais. A pele é transportada em sentido contrário a este último cilindro, que está ajustado para pressionar a pele, de forma a assegurar o corte (ou eliminar definitivamente) o tecido subcutâneo (gordura e/ou carne) aderido a ela.

Após essa etapa, a pele foi dividida ao meio e levada para dois fulões pilotos. Para cada teste, utilizou-se meia pele para o reúso e a outra meia pele para processamento normal. Para o reúso, foi utilizado 100% de água proveniente de etapas do processo. Ao final de cada etapa foram recolhidas amostras dos banhos.

A formulação seguida no processo piloto está colocada na Tabela 3.2. Esta metodologia, sugerida pelo curtume, é baseada no uso de produtos e quantidades habitualmente usadas na indústria do couro. Os produtos químicos foram pesados com precisão de 0,01 g e as peles foram pesadas em uma balança com precisão de 20 g. Na formulação, é apresentada a seqüência dos processos de ribeira e curtimento do processo piloto, assim como as percentagens em relação ao peso da pele caleirada, usadas para calcular a massa dos produtos químicos e água adicionados.

Tabela 3.2: Formulação do processo em escala piloto e industrial

Processo	% (mássica adicionada)	Agente de processo
Pré-desencalagem	100	Água
	0,8	Sulfato de amônio Rodar 30 min, esgotar
Lavagem da pré desencalagem	100	Água Rodar 15 min, esgotar
Desencalagem/purga	100	água
	1,5	Sais desencalantes Rodar 40 min
	100	água
	0,3	Desengraxante
	0,04	Enzimas pancreáticas Rodar 40 min, esgotar
1º Lavagem de purga	100	Água Rodar 15 min, esgotar
2º lavagem de purga	100	Água Rodar 15 min, esgotar
Curtimento	50	água
	5,5	Sal
	0,8	Formiato de sódio Rodar 15 min
	1,5	Ácido sulfúrico Rodar 180 min
	5,5	Sais de cromo Rodar 240 min
	0,1	Neutralizante Rodar 180 min, esgotar
Lavagem de curtimento	100	Água Rodar 10 min, esgotar

3.3.3 Escala de produção

Os testes realizados em escala de produção seguem o fluxograma representado na Figura 3.4. Para esse teste também foram utilizadas peles verdes.

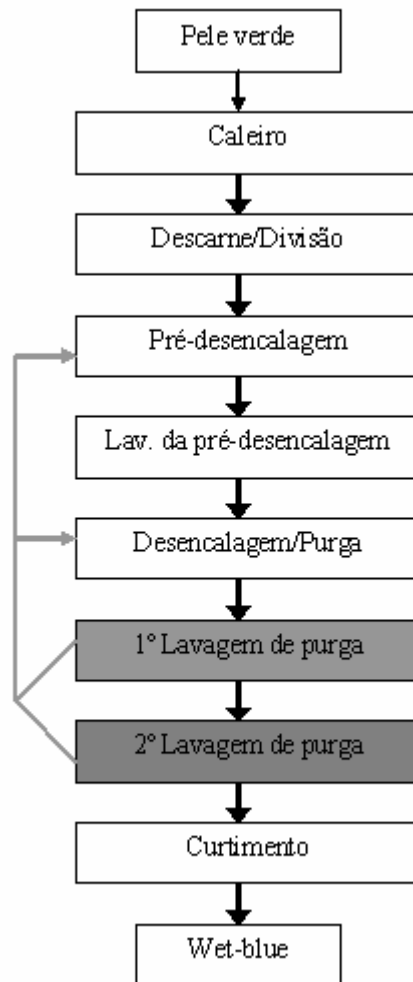


Figura 3.4: Fluxograma do teste realizado em escala de produção

A pele verde foi processada no fulão de depilação/calheiro da produção do curtume cuja fotografia está apresentada na Figura 3.5. Este fulão tem capacidade para processar 15000 Kg de pele, com rotação entre 3 e 4 rpm.



Figura 3.5: Fulão de caleiro da produção

A tripa ou pele caleirada foi descarnada. Após essa etapa as peles seguiram para fulões onde são realizadas as etapas da desencalagem até o curtimento. Esse fulões tem capacidade para processar 4200 Kg de pele e a rotação destes é entre 7 e 8 rpm (figura 3.6).



Figura 3.6: Fulões da produção para desencalagens e etapas seguintes

Para o reúso foi utilizado 100% de água proveniente das lavagens de purga. Essa mistura dos banhos das lavagens de purga foi armazenada em containers plásticos, como está

demonstrado na Figura 3.7. Na realização do experimento, ao final de cada etapa foram recolhidas amostras dos banhos.



Figura 3.7: Containers de armazenamento da mistura das lavagens de purga

A formulação seguida no processo industrial foi a mesma colocada na Tabela 3.2.

3.4 Controle dos Processos e Métodos Analíticos

Os controles após execução de cada etapa de processo foram: avaliação visual da pele, indicadores ácido-base, pH, grau Baumé e temperatura, enquanto que no wet-blue resultante foi realizado o controle analítico para verificar seus padrões de qualidade. Os métodos analíticos utilizados são específicos para couros. Através de análises químicas foram determinados os teores de substâncias presentes no wet-blue e nos banhos.

As amostras dos wet-blue foram retiradas do grupão e armazenadas sob refrigeração. As amostragens dos banhos residuais foram feitas conforme a ABNT NBR 13336 (1995), tendo as amostras sido armazenadas a 4°C. O pH, a condutividade e a turbidez foram determinados imediatamente.

3.4.1 Análises do wet-blue

Matéria Volátil

A metodologia empregada na realização das análises de teor de umidade foi desenvolvida a partir da NBR 11029 –Peles e couros – Determinação do teor de matéria volátil (2001) – da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). A norma de couros

considera este teor de umidade a matéria volátil que é a quantidade de substância evaporada a $102\pm 2^\circ\text{C}$ até massa constante.

Proteína, substância dérmica (SD)

As análises do percentual de proteína (Nitrogênio Total Kjeldhal) e substância dérmica foram baseadas na norma ASTM D 2868 – 96 – Standard Test Method for Nitrogen Content (Kjeldahl) and Hide Substance in Leather - da ASTM.

Substâncias extraíveis com diclorometano (gordura)

Análises do teor de substâncias extraíveis (gordura) foram baseadas nas normas NBR 11030 – Couro – Determinação de Substâncias Extraíveis em Diclorometano (1997) – da ABNT e ASTM D 3495-83 – *Test Method for Hexane Extraction in Leather* – da ASTM;

Cálcio

O cálcio é adicionado no processo para alcalinizar o banho e abrir a estrutura da pele provocando um inchamento que facilita a limpeza da mesma. Após a pele estar limpa, o cálcio deve ser removido. A metodologia executada segue a norma ABNT NBR13732 (1996).

Cromo

É necessário descobrir a porcentagem de cromo presente no produto após o curtimento e averiguar se houve um curtimento homogêneo em toda extensão do couro.

A determinação do óxido crômico em pele foi baseada na ABNT NBR 11054 (1999). A norma é aplicável a todos os couros contendo sais de cromo. O método determina os compostos de cromo presentes no couro, expressos em óxido crômico.

3.4.2 Análises de banhos residuais

Análise de óxido de cálcio

O cálcio está no efluente na forma de sais solúveis em água, sendo analisado também com o fim de verificar o andamento do processo de tratamento das peles. O método determina o teor em óxido de cálcio, de acordo com a norma ABNT NBR 13343 (1995).

Cromo

A análise do teor de cromo em banhos, na forma de óxido de cromo, controla a quantidade de cromo residual após o curtimento, verificando assim o rendimento do processo. A metodologia empregada foi baseada na norma ABNT NBR 13341 (1995)

Sólidos totais, fixos e voláteis

Foram determinados sólidos totais, através da norma ABNT NBR 14550 .- (2000), para todas as águas residuárias do processo.

Turbidez

A turbidez pode ser definida como a redução da transparência da água devido à presença de matéria em suspensão. O método é baseado na comparação da intensidade de luz espalhada pela amostra em condições definidas, com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão considerada padrão. Quanto maior a intensidade da luz espalhada, maior será a turbidez da amostra analisada.

O turbidímetro é o aparelho utilizado para a leitura, constituído de um nefelômetro, que consta de uma fonte de luz para iluminar a amostra e um detector fotoelétrico com um dispositivo para indicar a intensidade da luz espalhada em ângulo reto ao caminho da luz incidente.

A turbidez é expressa em unidades nefelométricas de turbidez (NTU – Nefelometric Turbidity Unit). Define-se 1 NTU como sendo a medida fotométrica de feixe de luz refletida a 90° por uma suspensão de 1 mg/L de formazina medida em nefelômetro normalizado (POLICONTROL).

As medidas de turbidez foram efetuadas no Turbidímetro AP 2000, marca Policontrol.

Condutividade

A condutividade eletrolítica é o recíproco da resistência elétrica de uma solução existente entre dois eletrodos que tem uma área de 1cm² e são separados 1cm um do outro. A substância não pode ser identificada medindo a condutividade eletrolítica da solução, mas a quantidade aproximada de sais dissolvidos na solução pode ser determinada.

Um eletrodo de platina com dois pólos é imerso na amostra. Uma corrente alternada (AC) é aplicada através dos dois pólos. Medindo a corrente elétrica fluindo através dos pólos descobre-se a resistência da solução (R) e em seguida sua condutividade eletrolítica (k). Como a condutividade eletrolítica varia dependendo da temperatura da solução, ela é convertida àquela a 25°C usando um elemento de compensação da temperatura.

pH

A análise é simples e rápida, porém deve ser feita com muito cuidado para a obtenção de resultados confiáveis. Coloca-se o eletrodo combinado (de vidro e de referência, com compensação de temperatura), na amostra. A diferença de pH entre a amostra e a solução no interior do eletrodo irá gerar uma força eletromotriz na membrana de vidro (do eletrodo), que será comparada com o potencial constante do eletrodo de referência e será medida uma diferença de potencial (ddp). O equipamento automaticamente converte a ddp medida para valor de pH.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

No presente capítulo, estão apresentados inicialmente, os resultados de testes preliminares em três curtumes distintos para a avaliação dos efluentes parciais e para a adequação das análises químicas.

Na seqüência, estão os resultados analíticos obtidos dos banhos do processo de bancada com reuso e sem reuso e dos banhos e dos wet-blue dos processos piloto e produção com reuso e sem reuso, bem como é feita uma comparação destes. O trabalho experimental é focado em um estudo aplicando uma formulação e condições de trabalho do curtume escolhido como estudo de caso

4.1 Avaliação das etapas e dos efluentes em diferentes curtumes

Para melhor conhecimento das etapas e dos efluentes foi feita uma avaliação em três curtumes distintos. Os curtumes A e B recebem as peles salgadas e por esse motivo fazem a etapa de pré-remolho e remolho, já o curtume Couros Bom Retiro parte da pele verde e não são necessárias as etapas de pré-remolho e remolho. Existem algumas diferenças quanto ao número de lavagens após o caleiro e a purga.

Os resultados da caracterização dos efluentes do curtume A estão apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Características dos banhos residuais do curtume A

Etapa	pH	Turbidez (NTU)	Condutividade (mS/cm)	ST (mg/l)	SF (mg/l)	SV (mg/l)
Pré-remolho	6,2	20,9*	55,5	136597	127525	9072
Remolho	8,3	175	27,2	31177	25495	5682
1° Lavagem de caleiro	11,6	45,3	10,9	17507	11432	6075
Pré-desencalagem	9,4	165	25,1	44560	22242	22317
Desencalagem/Purga	8,6	22	29,7	38475	9850	28625
Tratamento final	7,1	8,16	11,2	9230	8475	755

Os resultados da caracterização dos efluentes do curtume B estão apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Características dos banhos residuais do curtume B

Etapa	pH	Turbidez (NTU)	Condutividade (mS/cm)	ST (mg/l)	SF (mg/l)	SV (mg/l)
Remolho	8,1	62,9	0,49	52644	49118	3526
Caleiro	12,3	95,7	30,8	85358	45008	40350
Lavagem de caleiro	9,6	45,7	14,2	18826	11884	6942
Desencalagem/purga	8,1	101	35,8	49240	16564	32676
Lavagem de purga	6,4	266	17,1	19260	6648	12612
Curtimento	3,9	5,8	35,6	46472	37836	8636

Os resultados da caracterização dos efluentes do curtume Couros Bom Retiro estão apresentados na tabela 4.3, neste caso com análises de óxido de cálcio e óxido de cromo também.

Tabela 4.3: Características dos banhos residuais do Curtume Couros Bom Retiro

	pH	Condutividade (mS/cm)	Turbidez# (NTU)	ST (mg/l)	SF (mg/l)	SV (mg/l)	CaO (g/L)	Cr ₂ O ₃ (g/L)
Caleiro	12,2	12,7	19,6	34114	11846	22268		
Pré-desencalagem	11,1	7,7	5,46	12040	6092	5948	0,75	
Lavagem da pré-desencalagem	11,1	6,3	4,2	10100	4520	5580	0,56	
Desencalagem/Purga	8,8	14,4	3,4	21482	8364	13118	0,64	
1 Lavagem de purga	9,6	10,4	3,4	9684	3694	5990	0,53	
2° Lavagem de purga	9,5	6,9	1,8	3496	1378	2118	0,30	
Curtimento	3,7	37,3	2,3	78912	68570	10342	*	1,22
Lavagem de curtimento	3,7	24,8	2,3	37196	31788	5408	*	0,63

* não detectado # diluição 2:100

Os três curtumes apresentam banhos residuais com características semelhantes. Os valores de pH estão relacionados com as alterações realizadas para condicionamento do meio reacional e seu acerto é feito por meio da adição de ácidos ou álcalis nas etapas do processo

de acordo com a tecnologia química empregada. A pele apresenta caráter anfótero e sua carga total varia com o pH do banho. No início de cada etapa exige-se um determinado valor para que ocorra a transformação desejada da pele.

Os valores de turbidez são mais elevados nas etapas iniciais devido às sujidades da pele e na pré-desencalagem quando são acrescentados produtos químicos para eliminar o cal retido na pele durante o caleiro.

A presença de substâncias com carga iônica nas amostras líquidas é detectada pela medida de condutividade. Soluções que apresentam grande quantidade de compostos inorgânicos conduzem eletricidade, enquanto que substâncias orgânicas não dissociadas conduzem pobremente a corrente elétrica. Sendo assim, a análise de condutividade auxilia na avaliação da presença de sais nos processos estudados. Nos banhos de pré-remolho e remolho esse valor é alto devido à presença de Cloreto de Sódio empregado para a conservação da pele. Na desencalagem, esse valor elevado deve-se aos produtos desencalantes (sais amoniacaais) que são utilizados e dos sais de cálcio formados. Nas outras etapas há presença ainda destas substâncias e outros sais em menor quantidade.

Elevado teor de sólidos fixos (SF) significa efluente com elevada carga inorgânica, enquanto elevado teor de sólidos voláteis (SV) está relacionado à alta carga orgânica no efluente.

4.2 Testes de reúso de água em escala de bancada

O teste realizado em escala de bancada foi feito para verificar a modificação da pele tratada em cada etapa usando o reúso e para testar e definir a metodologia para a análise da água. Para a caracterização dos resultados foram analisados os seguintes parâmetros: sólidos totais, fixos e voláteis, condutividade, turbidez e pH. Os resultados estão apresentados nos itens a seguir.

-Sólidos totais, fixos e voláteis

Foram determinados os teores de sólidos totais, fixos e voláteis para as etapas testadas com reúso e sem reúso. Os resultados estão apresentados na figura 4.1. Observa-se que no início do processo, a água residual apresenta um alto valor de sólidos totais, ocasionado pelo sal de conservação e pelas sujidades que são removidas da pele. Nas etapas testadas com reúso das águas de remolho, pré-remolho e lavagem de remolho o teor de sólidos foi maior que nas etapas sem reúso, isso devido à concentração de sólidos já existentes nos banhos utilizados para reúso.

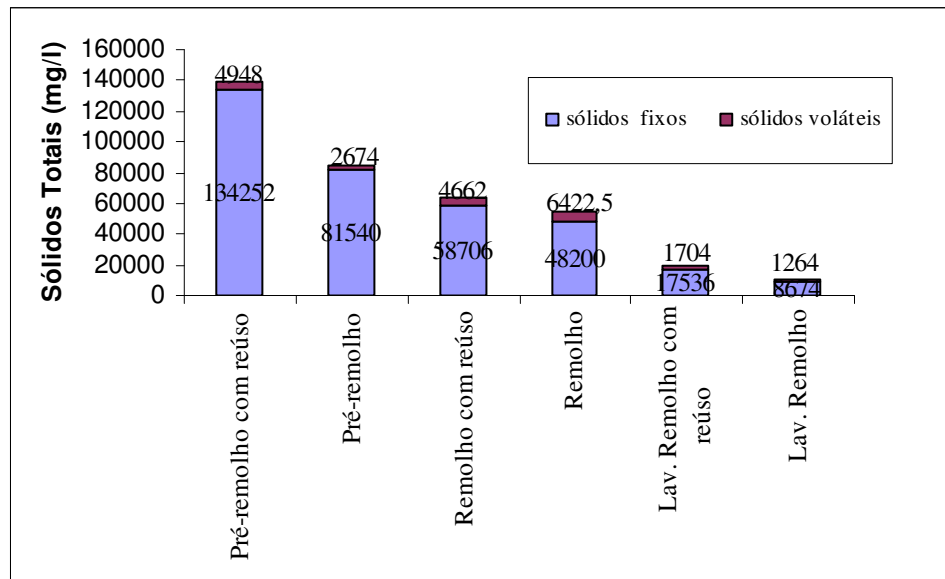


Figura 4.1: Teor de sólidos dos banhos residuais do experimento de bancada -pH e condutividade

O pH é um parâmetro importante durante as operações de ribeira e curtimento. A maioria das etapas de ribeira mantém o pH alcalino. Como se observa na Figura 4.2, os valores de pH dos banhos com reúso são semelhantes aos valores dos banhos sem reúso. Não foi necessário ajuste de pH, além daquele previsto por meio da adição dos produtos constantes na formulação de processamento.

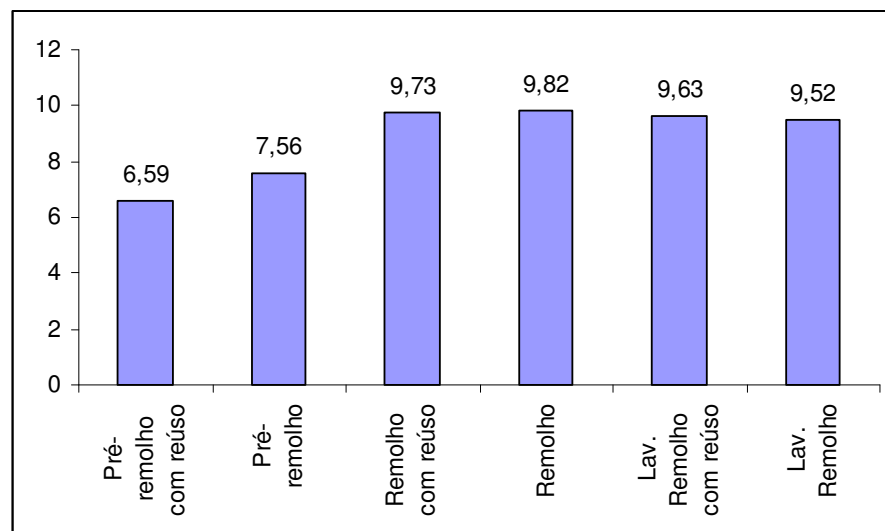


Figura 4.2: pH dos banhos residuais do experimento de bancada

A condutividade avalia a presença de substâncias inorgânicas. Essa análise auxilia na avaliação da presença de sais dos processos estudados. Os valores encontrados nessa análise estão representados na figura 4.3. Nos banhos sem reúso e com reúso a condutividade é semelhante.

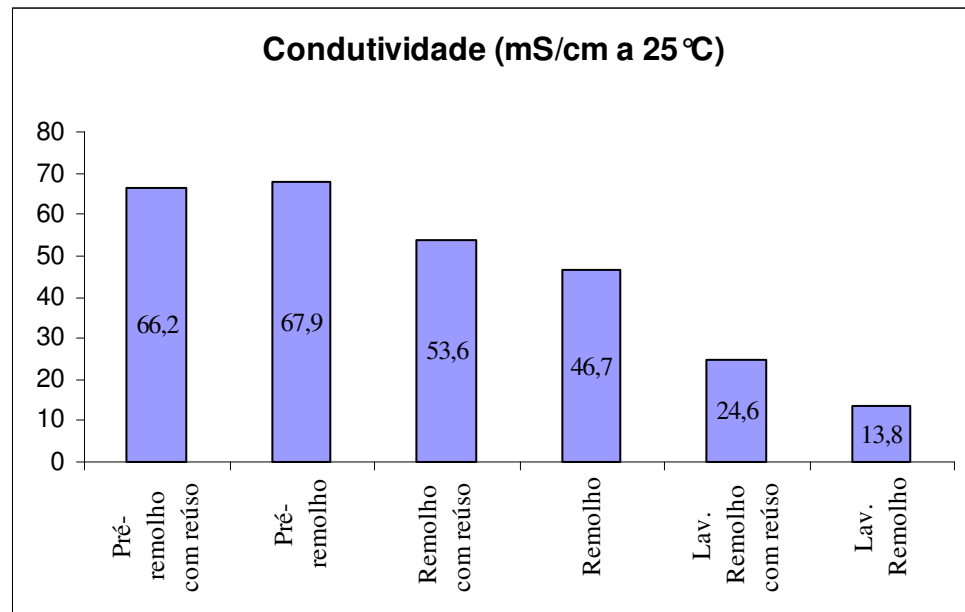


Figura 4.3: Condutividade dos banhos residuais do experimento de bancada

Os resultados encontrados foram satisfatórios para o teste realizado em escala de bancada. As peles seguiram o comportamento esperado para cada etapa em que foi experimentado o reuso.

4.3 Testes em escala piloto

Os testes realizados em escala piloto foram feitos para verificar a aceitação de um meio de pele em cada etapa usando o reuso e fazer uma comparação entre meios gêmeos com e sem reuso. Para a caracterização dos resultados foram analisados os seguintes parâmetros: sólidos totais, fixos e voláteis, condutividade, turbidez, pH, óxido de cálcio e óxido de cromo. Os resultados estão apresentados nos itens a seguir.

4.3.1 Teste de reuso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem

No experimento foi testado o reuso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem. O banho utilizado para reuso foi proveniente da produção do curtume. Para avaliar esse processo foram realizadas as seguintes análises nas águas residuais: pH, condutividade, turbidez, sólidos totais, fixos e voláteis, óxido de cálcio e óxido de cromo. No wet-blue foram avaliadas: o teor de óxido de cromo, de cálcio, substância dérmica e matéria volátil. Simultaneamente foi realizado um teste com a outra metade da pele sem reuso. Foram realizadas as mesmas análises do experimento com reuso.

4.3.1.1 Análise dos banhos residuais

Os resultados destas análises estão apresentados nos itens seguintes.

Tabela 4.4: Análises dos banhos residuais de processo do experimento de reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem em escala piloto

Teste 1	pH		Condutividade (mS/cm a 25°C)		Turbidez (NTU)*		Cálcio (g/l)		ST (mg/l)		SF (mg/l)		SV (mg/l)		Cr ₂ O ₃ (g/l)	
	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso
Pré-desencalagem	9,75	9,71	6,11	4,31	8,94	5,35	0,55	0,40	9956	6064	4028	2840	5928	3224	-	-
Lav. Pré-desencalagem	9,68	9,6	3,70	2,38	4,16	2,4	0,23	0,12	4776	2660	1134	996	3642	1664	-	-
Desenc/Purga	8,13	8,05	11,99	11,85	3,65	3,24	0,68	0,50	11702	10934	4098	4048	7604	6886	-	-
1ª lav. Purga	8,13	8,05	8,56	6,97	1,97	1,8	0,42	0,27	6214	4766	2236	1676	3978	3090	-	-
2ª lav. Purga	8,12	8,07	4,80	4,28	1,29	1,27	0,22	0,12	3506	2512	1426	1088	2080	1424	-	-
Curtimento	3,66	3,8	22,00	24,80	0,31	0,36	-	-	22834	28312	19628	24952	3206	3360	0,016	0,022

* diluição 2:100

- Análise de óxido de cálcio dos banhos residuais

Os resultados encontrados nas análises de óxido de cálcio nas águas residuais são mostrados na Figura 4.4. As maiores concentrações de óxido de cálcio foram encontradas no banho residual de pré-desencalagem e de desencalagem/purga, devido à remoção e solubilização do cálcio da pele para o banho. No teste com reúso a quantidade de cálcio encontrada é um pouco maior, uma vez que é o banho que reusado já contém cálcio. Pode-se constatar que o objetivo de eliminar o cálcio foi alcançado, pois no curtimento dos dois meios a presença de cálcio não foi detectada.

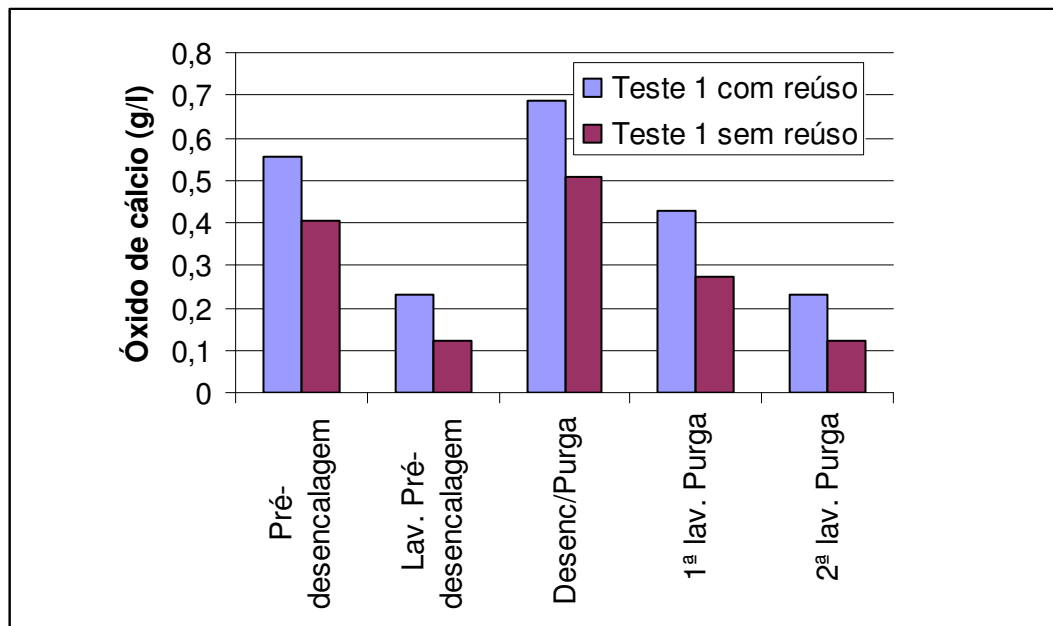


Figura 4.4: Concentração de Óxido de cálcio nas águas residuais do teste de reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem em escala piloto

- Análise de óxido de cromo das águas residuais

Os resultados de óxido de cromo do teste de reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem estão apresentados na tabela 4.5. Os valores encontrados foram muito baixos, significando que grande parte do cromo ofertado ficou ligado à pele.

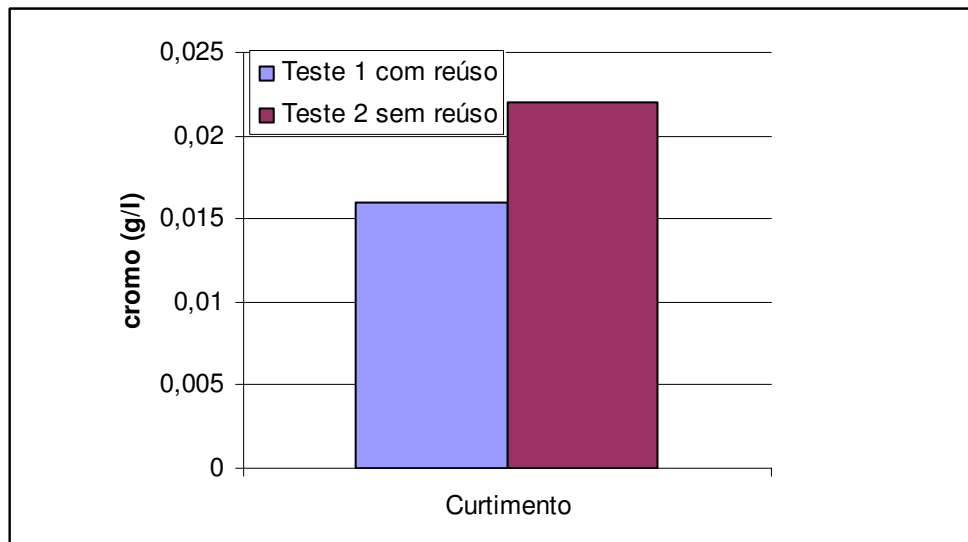


Figura 4.5: Concentração de Óxido de Cromo nas águas residuais do teste reúso da lavagem da pré-desencalagem em escala piloto

- Determinação de sólidos totais, fixos e voláteis das águas residuais

Nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8 observam-se os resultados das análises de sólidos. No experimento no qual foi testado o reúso os valores são mais elevados do que o teste em que não houve reúso.

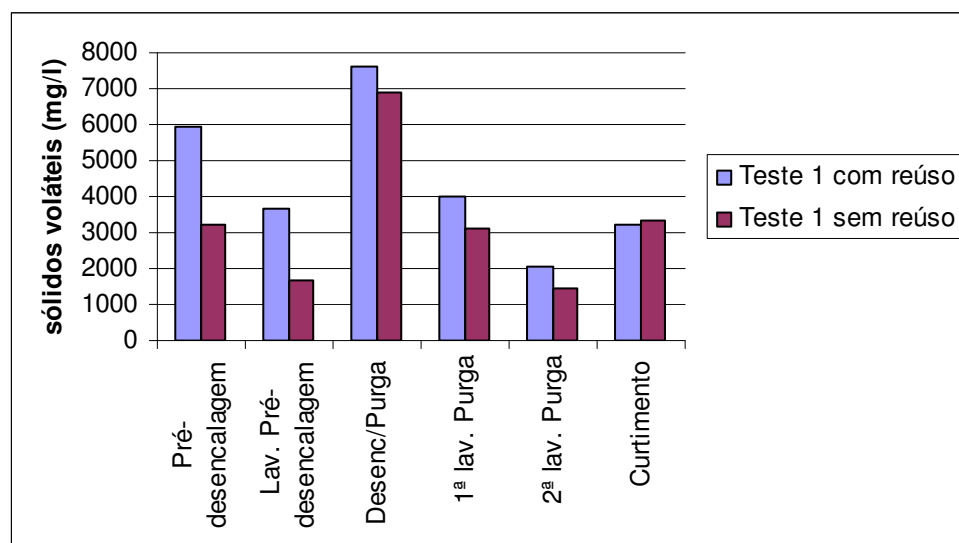


Figura 4.6: Concentração de Sólidos voláteis nas águas residuais do teste reúso da lavagem da pré-desencalagem em escala piloto

Quanto aos sólidos fixos (SF), nos testes com reúso os valores encontrados foram muito próximos, exceto uma pequena diferença a mais no curtimento.

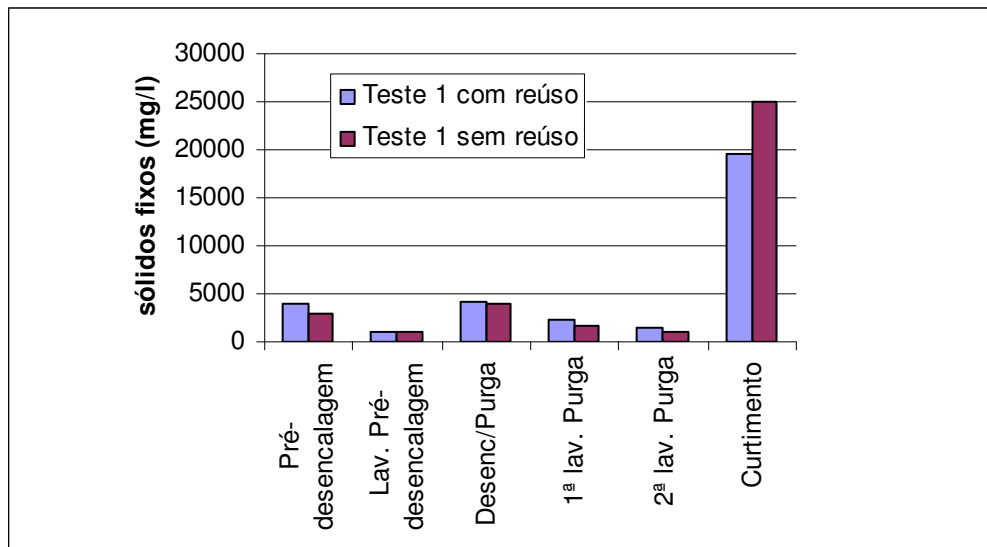


Figura 4.7: Concentração de Sólidos fixos nas águas residuais do teste reúso da lavagem da pré-desescalagem na pré-desescalagem em escala piloto

O teor de sólidos totais é o somatório dos sólidos fixos com os sólidos voláteis. Logo, no teste com reúso o valor apresentado é um pouco mais elevado que o teste sem reúso, devido aos sólidos voláteis.

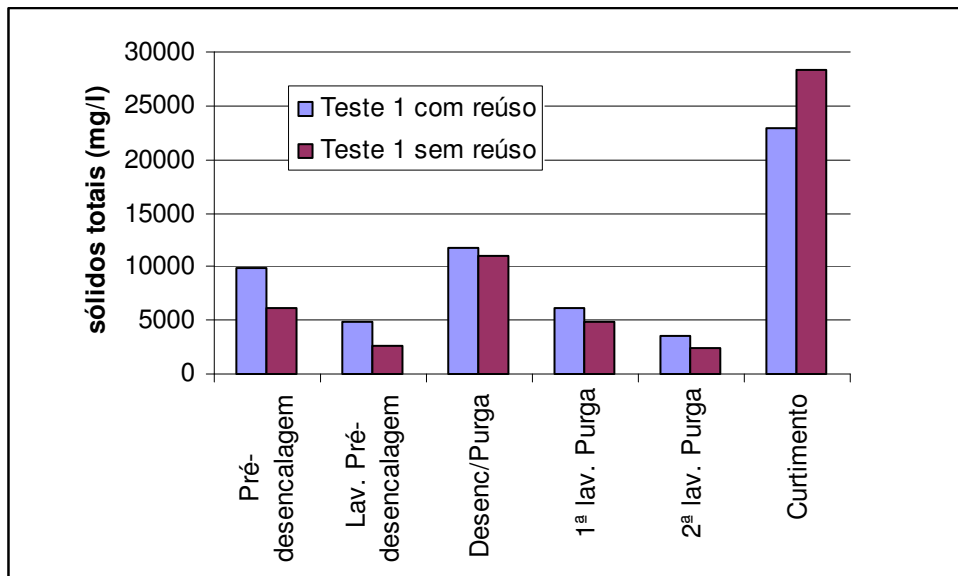


Figura 4.8: Concentração de Sólidos totais nas águas residuais do teste reúso da lavagem da pré-desescalagem na pré-desescalagem em escala piloto

- Determinação do pH, condutividade e turbidez das águas residuais

Na Figura 4.9 pode-se observar que os valores de pH dos banhos com reúso são semelhantes aos valores dos banhos sem reúso. Para que ocorram as transformações desejadas em cada etapa é importante que os valores sejam controlados, pois caso o valor de pH não seja o esperado na etapa deve-se corrigi-lo.

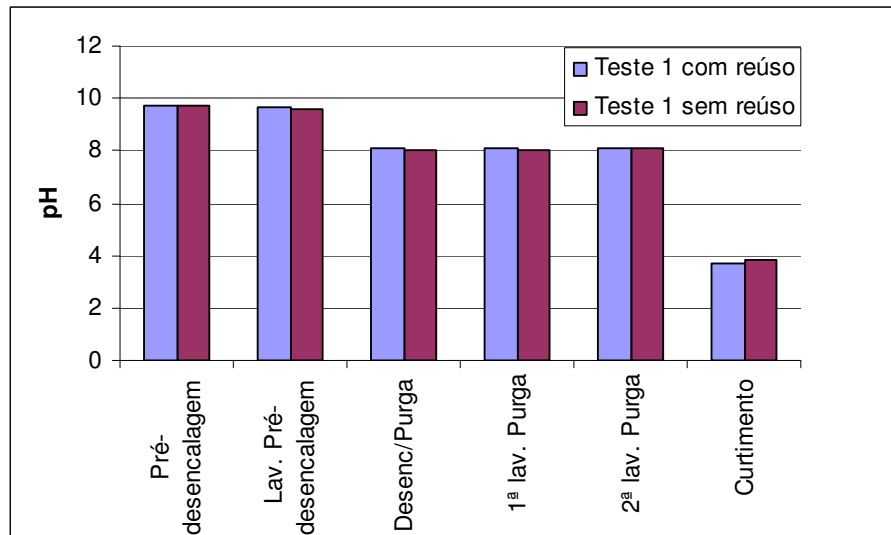


Figura 4.9: pH nas águas residuais do teste reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem em escala piloto

Os valores encontrados para a análise de condutividade estão representados na figura 4.10. A condutividade está relacionada com os sólidos fixos, pois representa compostos salinos nos efluentes. Logo, os resultados seguem a mesma tendência desses sólidos. Nos banhos sem reúso e com reúso, a condutividade encontrada foi semelhante.

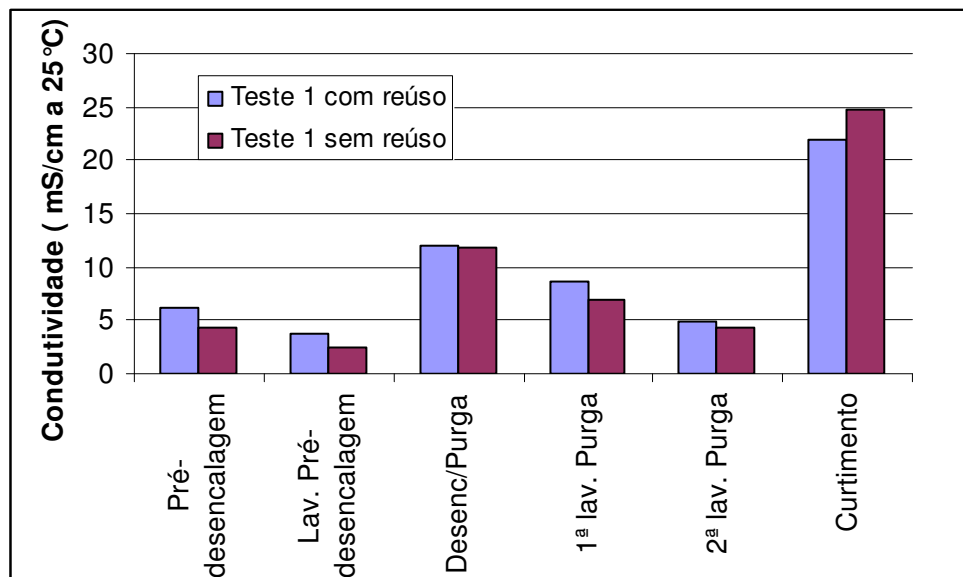


Figura 4.10: Condutividade nas águas residuais do teste reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem em escala piloto

A turbidez pode estar relacionada tanto com a matéria orgânica como com os sais dissolvidos. Os resultados seguem as mesmas tendências dos sólidos totais. Na pré-desencalagem a diferença entre os meios com reúso e sem reúso é maior devido ao reúso que foi feito na pré-desencalagem. Nas etapas seguintes essa diferença diminui.

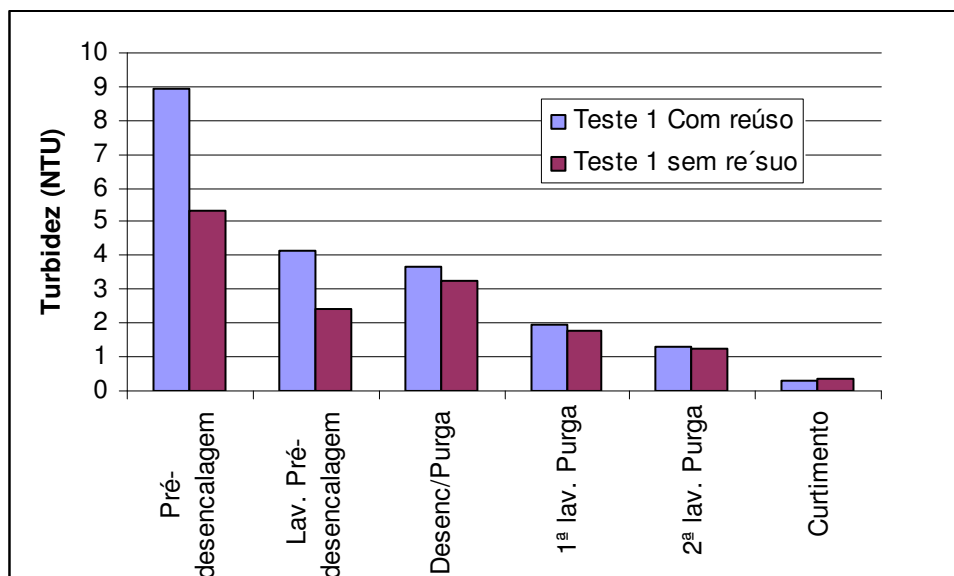


Figura 4.11: Turbidez nas águas residuais do teste reúso da lavagem da pré-desencalagem em escala piloto

4.3.1.2 Análise do couro wet-blue

As análises do couro wet-blue são feitas para determinar os teores das substâncias presentes no mesmo, pois desta forma é possível verificar a qualidade do processamento.

Tabela 4.5: Resultados das análises dos couros wet-blue de processo do experimento de reúso da lavagem da pré-desencalagem em escala piloto

Wet-blue	%de água	%SD (base seca)	%subs extraíveis com DCM (base seca)	%Cr ₂ O ₃ (base seca)	%Cálcio (base seca)
Pele 1E com reúso	66,2	86,7	0,41	4,45	*
Pele 1D sem reúso	66,9	88,7	0,34	4,38	*
Especificações do curtume			Máximo 0,7	≥ 3,8	-

* não detectado

Os valores de água nos dois meios (com e sem reúso) são semelhantes. O alto teor de água encontrado no wet-blue pode ser explicado por a pele estar praticamente isenta de outros materiais, permanecendo apenas substância dérmica, cromo e água.

O valor da substância dérmica (SD) tem grande importância no experimento, pois retrata o aproveitamento da pele no processo, uma vez que esta é o componente da pele que forma o couro. Na pele em que foi feito o reúso, o teor de substância dérmica foi um pouco inferior ao da pele sem reúso, mas essa diferença foi muito pequena o que pode estar dentro do erro experimental.

O teor de substâncias extraíveis com diclorometano do experimento piloto de reúso da lavagem da pré-desencalagem na pré-desencalagem para os dois testes as peles apresentam resultados dentro das especificações do curtume.

A quantidade de cálcio contida nos couros wet-blue não é detectada pela análise que foi realizada, pois é muito pequena ou nula. Essa análise foi fundamental para avaliar os testes realizados. Os banhos de reúso utilizados possuíam uma quantidade de cálcio que poderia dificultar a remoção do mesmo da pele (adicionado na etapa de caleiro), mas os resultados comprovaram que o cálcio foi removido sem grandes dificuldades, ou seja, sem aumento de tempo de processo ou de maiores adições de agentes químicos desencalantes.

O cromo é o agente curtente que se liga à substância dérmica para promover a estabilização irreversível da pele originalmente suscetível à putrefação. Por este motivo, a sua quantidade mínima no couro segundo a norma ABNT deve ser de 3,5% esse presente no couro é relevante. Como se pode observar, os resultados encontrados nas análises encontram-se dentro das especificações do curtume. Não ocorreu nenhuma alteração no couro wet-blue que foi obtido com reúso.

4.3.2 Teste de reúso da 2ª lavagem de purga na 1ª lavagem de purga

No experimento foi testado o reúso da 2ª lavagem de purga na 1ª lavagem de purga. Para avaliar esse processo foram realizadas as seguintes análises nas águas residuais: pH, condutividade, turbidez, sólidos totais, fixos e voláteis, óxido de cálcio e óxido de cromo. No wet-blue foram avaliados: o teor de óxido de cromo, de cálcio, de substância dérmica e de matéria volátil. Simultaneamente foi realizado um teste com a outra metade da pele sem reúso. Para avaliação foram realizadas as mesmas análises do experimento com reúso.

4.3.2.1 Análise dos banhos residuais

Os resultados das análises dos banhos residuais estão apresentados nos itens seguintes.

Tabela 4.6: Análises dos banhos residuais do experimento de reúso da 2ª lavagem de purga na 1ª lavagem de purga em escala piloto

	pH		Condutividade (mS/cm a 25°C)		Turbidez (NTU)*		Cálcio (g/l)		ST (mg/l)		SF (mg/l)		SV (mg/l)		Cr ₂ O ₃ (g/l)	
	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso
Teste 2																
Pré-desencalagem	9,42	9,78	3,32	4,74	2,94	6,29	0,55	0,16	4204	7864	1650	3184	2524	4680	-	-
Lav. Pré-desencalagem	9,34	9,81	1,83	2,76	1,8	3,43	0,23	0,11	1978	4516	526	1232	1452	3284	-	-
Desenc/Purga	7,76	8,3	10,14	11,61	2,85	3,88	0,68	0,61	8050	11522	3058	3750	4992	7772	-	-
1ª lav. Purga	8,04	8,24	8,02	6,74	1,77	2,66	0,42	0,49	5166	4652	1598	1440	3568	3212	-	-
2ª lav. Purga	7,88	8,04	4,02	3,97	1,27	1,35	0,23	0,20	2666	2132	810	768	1856	1364	-	-

Curtimento	3,7	3,8	13,12	22,6	0,25	0,43	-	-	12972	25132	10898	22024	2074	3108	0,018	0,020
------------	-----	-----	-------	------	------	------	---	---	-------	-------	-------	-------	------	------	-------	-------

* diluição 2:100

- Análise de óxido de cálcio das águas residuais

Os resultados encontrados nas análises de óxido de cálcio nas águas residuais são mostrados na Figura 4.12. O gráfico mostra que os banhos de pré-desencalagem e lavagem da pré-desencalagem do teste com reuso apresentaram valores de cálcio inferiores ao teste sem reuso, já na desencalagem/purga e nas etapas posteriores esses resultados se inverteram. Neste caso, diferentemente do que aconteceu no teste mostrado na figura 4.4, o aumento de óxido de cálcio se deu anterior ao reuso que pode ser explicado como uma resposta da pele a desencalagem, que tem como objetivo remover o cálcio.

A quantidade de cálcio ofertada nas peles foi a mesma logo nos dois testes. O Cálcio deve ser eliminado, senão totalmente nas primeiras etapas, nas seguintes quando formam sais de cálcio solúveis.

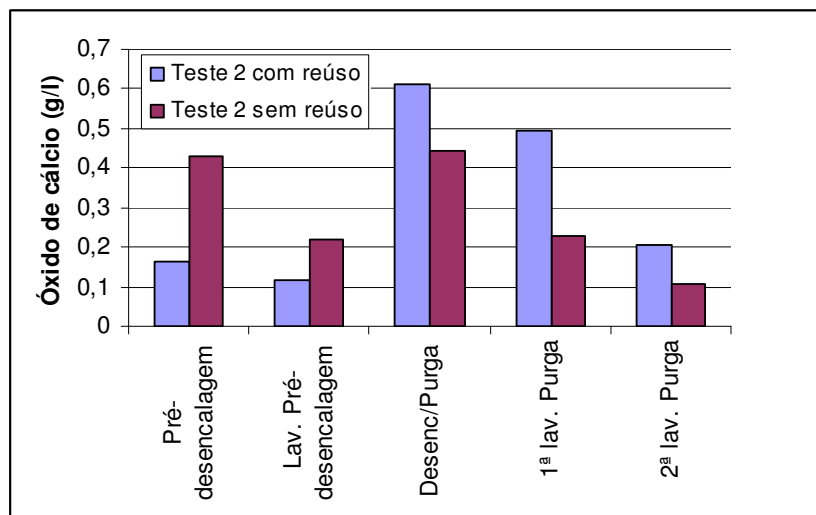


Figura 4.12: Óxido de cálcio nas águas residuais do experimento de reuso da 2ª lavagem de purga na 1ª lavagem de purga em escala piloto

- Análise de óxido de cromo das águas residuais

Os valores encontrados para as análises de óxido de cromo foram muito baixos, e similares nas duas condições de trabalho, como pode ser observado na figura 4.13.

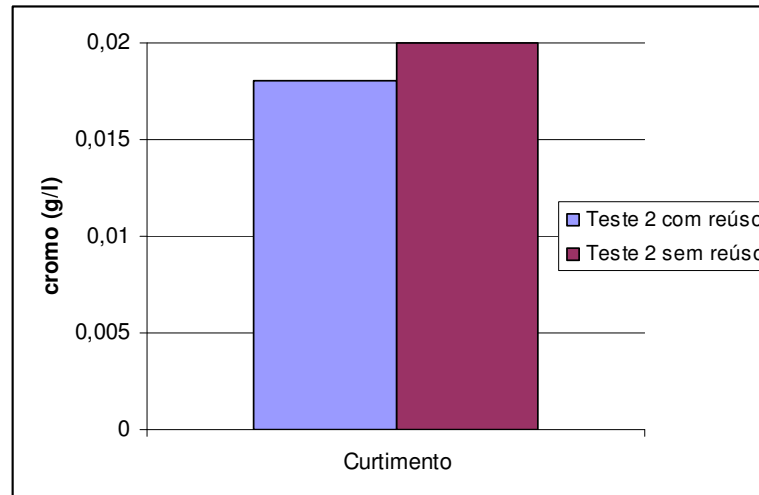


Figura 4.13: Óxido de Cromo nas águas residuais do experimento de reúso da 2ª lavagem de purga na 1ª lavagem de purga em escala piloto

- Determinação de sólidos totais, fixos e voláteis das águas residuais

Nas figuras 4.14, 4.15 e 4.16 observam-se os resultados das análises de sólidos. Na etapa que ocorre o reúso a quantidade de sólidos voláteis é menor, apesar de se esperar que o banho de reúso tivesse maior teor de sólidos voláteis devido a uma quantidade maior de matéria orgânica, de fibras e proteínas solubilizadas da pele. Este fato é devido à própria variação de qualidade da água retirada do processo de produção do curtume.

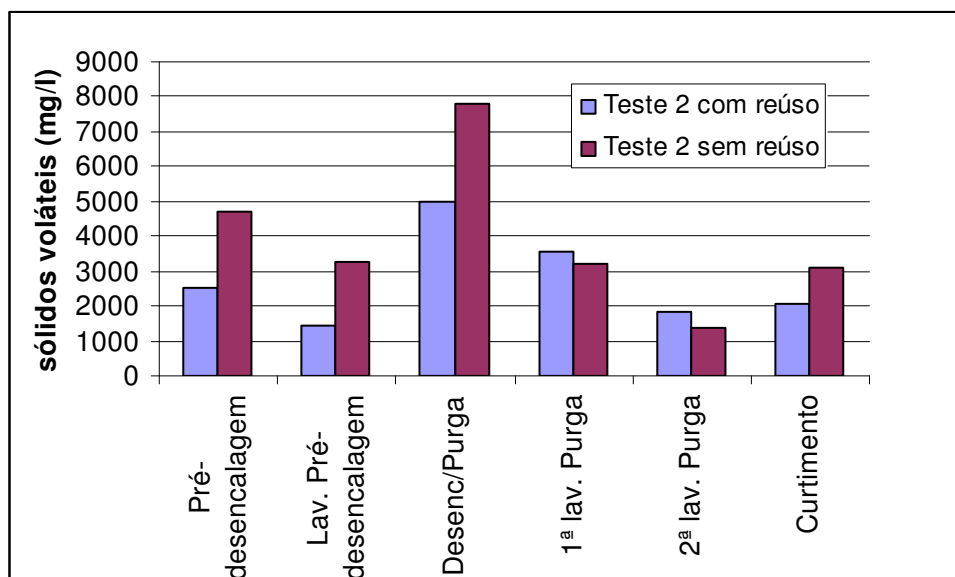


Figura 4.14: Concentração de sólidos voláteis nas águas residuais do experimento de reúso da 2ª lavagem de purga na 1ª lavagem de purga em escala piloto

Quanto ao teor de sólidos fixos (SF), nas etapas com reúso os valores encontrados estão muito próximos, apesar de haver uma quantidade superior após o curtimento no sistema sem reúso.

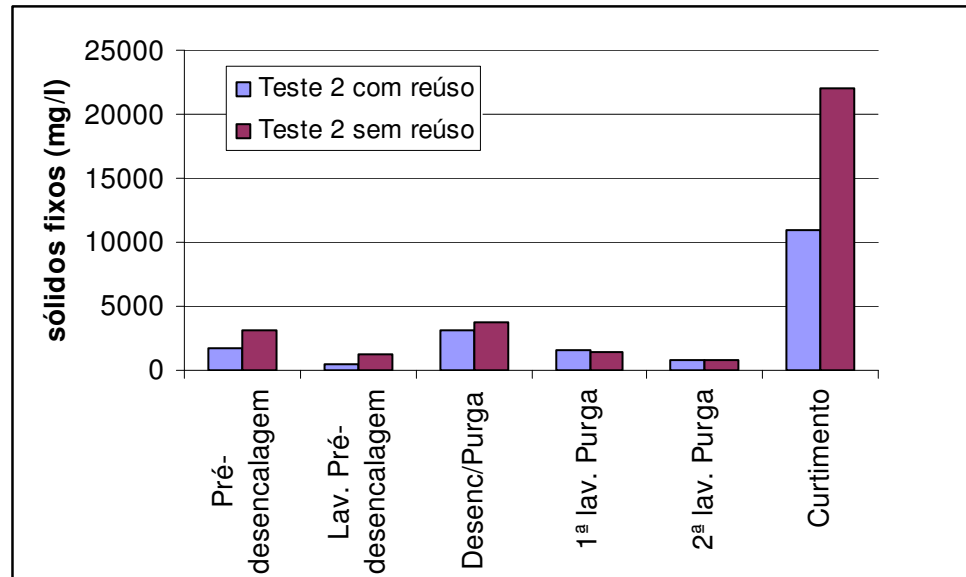


Figura 4.15: Concentração de Sólidos fixos nas águas residuais do experimento de reúso da 2ª lavagem de purga na 1ª lavagem de purga em escala piloto

Os sólidos totais seguem a mesma tendência dos sólidos fixos e voláteis. Na etapa com reúso o valor apresentado é um pouco inferior que nas etapas sem reúso.

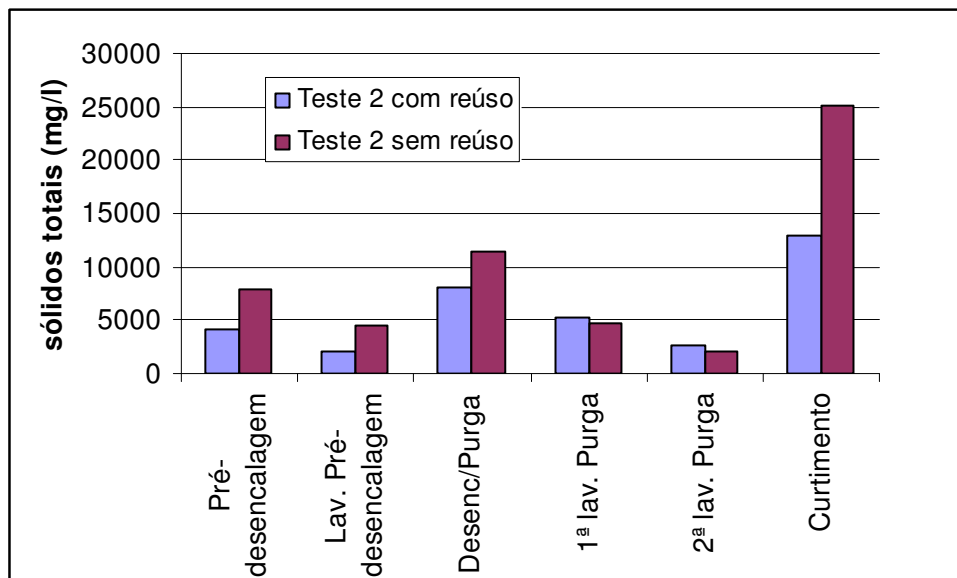


Figura 4.16: Sólidos totais nas águas residuais do experimento de reúso da 2ª lavagem de purga na 1ª lavagem de purga em escala piloto

- Determinação do pH, condutividade e turbidez das águas residuais

Na Figura 4.17 pode-se observar que os valores de pH dos banhos com reúso são semelhantes aos valores dos banhos sem reúso.

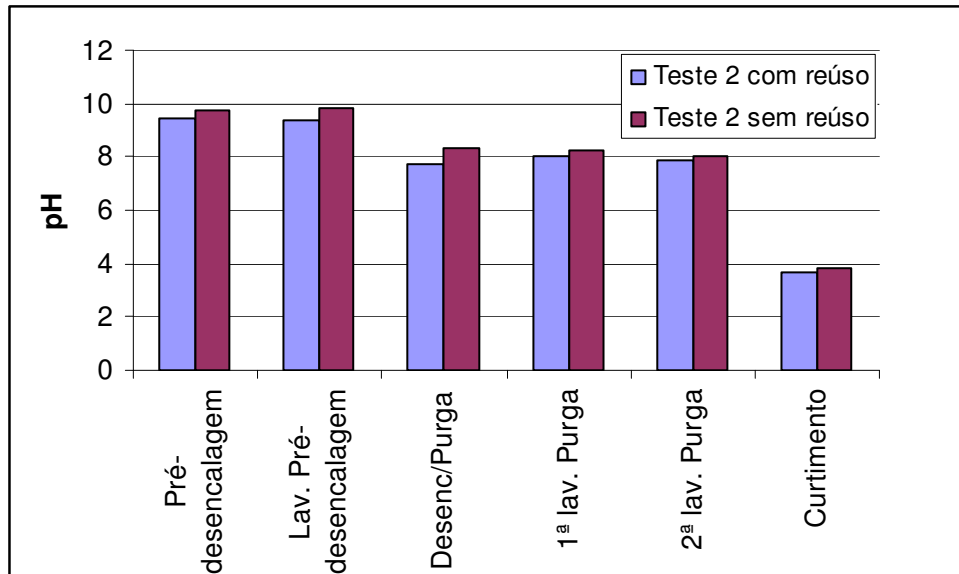


Figura 4.17: pH nas águas residuais do experimento de reúso da 2ª lavagem de purga na 1ª lavagem de purga em escala piloto

Os valores encontrados para a análise de condutividade estão representados na figura 4.18. Os valores são próximos para os dois sistemas com e sem reúso.

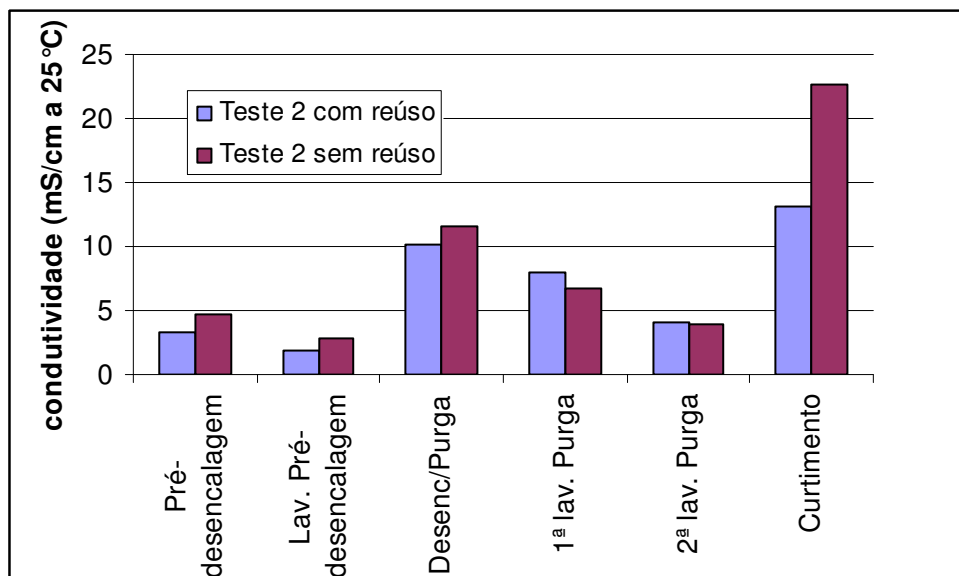


Figura 4.18: Condutividade nas águas residuais do experimento de reúso da 2ª lavagem de purga na 1ª lavagem de purga em escala piloto

Os resultados de turbidez seguem as mesmas tendências dos sólidos totais, pois estão relacionados aos mesmos compostos.

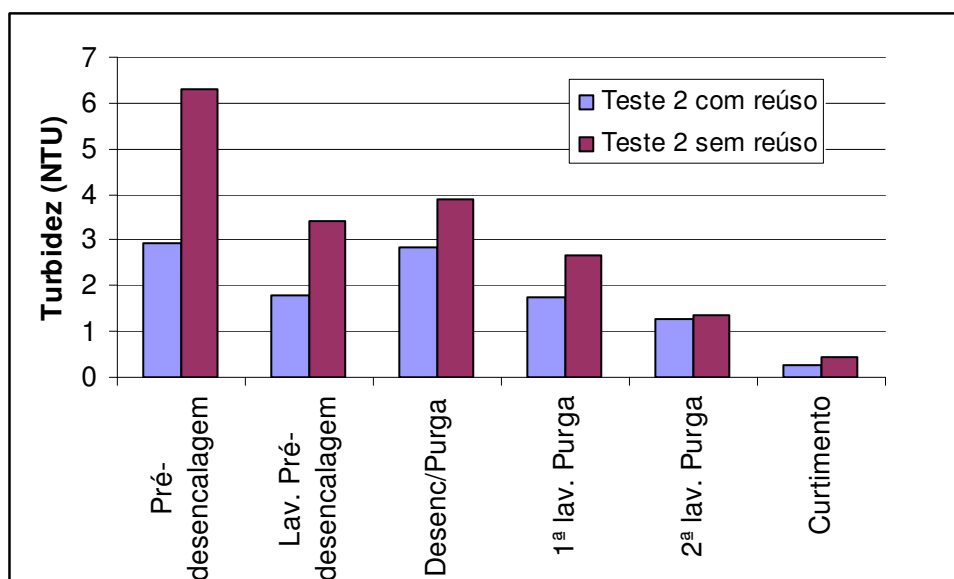


Figura 4.19: Turbidez nas águas residuais do experimento de reúso da 2ª lavagem de purga na 1ª lavagem de purga em escala piloto

4.3.2.2 Análise do couro wet-blue

Os resultados das análises dos couros wet-blue estão apresentados nos itens seguintes.

Tabela 4.7: Resultados das análises dos couros wet-blue de processo do experimento de reúso da 2ª lavagem de purga na 1ª lavagem de purga em escala piloto

Wet-blue	%de água	%SD (base seca)	%subs extraíveis com DCM (base seca)	%Cr ₂ O ₃ (base seca)	%Cálcio (base seca)
Pele 2E com reúso	69,3	78,3	1,00	4,9	*
Pele 2D sem reúso	64,6	93,0	0,85	4,1	*
Especificações do curtume	-	-	Máximo 0,7	≥ 3,8	-

* não detectado

Na tabela 4.7 pode-se observar os valores de teor de água encontrado para os couros wet-blue do experimento piloto de reúso da 2ª lavagem de purga na 1ª lavagem de purga. A diferença nos valores de água do meio com reúso e sem reúso não são relevantes, pois esta água ainda deve ser removida em etapas subsequentes.

Na pele que foi feito o reúso o teor de substância dérmica foi inferior ao da pele sem reúso. Essa diferença pode ser devido ao erro analítico e a algumas diferenças operacionais nos dois fulões de testes.

Os teores de substâncias extraíveis com diclorometano do experimento piloto de reúso da 2ª lavagem de purga na 1ª lavagem de purga para os dois testes apresentaram resultados fora das especificações do curtume. Isso se deve ao fato do curtume não fazer um pré-descarne, pois os dois meios gêmeos apresentam valor fora dos requisitos do curtume, logo deve ser uma característica da pele usada.

A quantidade de cálcio contida nos couros wet-blue não foi detectada pela análise que foi realizada. Como se pode observar, os resultados encontrados nas análises encontram-se dentro das especificações do curtume, não ocorrendo alteração de qualidade no couro wet-blue que foi obtido com reúso.

4.3.3 Teste de reúso da 1ª lavagem de purga na desengalagem/purga

Nesse experimento foi testado o reúso da 1ª lavagem de purga na desengalagem/purga. Para avaliar esse teste foram realizadas as seguintes análises nas águas residuais: pH, condutividade, turbidez, sólidos totais, fixos e voláteis, óxido de cálcio e óxido de cromo. No couro wet-blue foram avaliadas: o teor de óxido de cromo, de cálcio, substância dérmica e matéria volátil. Simultaneamente foi realizado um teste com a outra metade da pele sem reúso. Para avaliação foram realizadas as mesmas análises do experimento com reúso.

4.3.3.1 Análise dos banhos residuais

Os resultados das análises dos banhos residuais estão apresentados nos itens seguintes.

Tabela 4.8: Resultados das análises do experimento de reúso da 1ª lavagem de purga na desengalagem/purga em escala piloto

Teste 3	pH		Condutividade (mS/cm a 25°C)		Turbidez (NTU)*		Cálcio (g/l)		ST (mg/l)		SF (mg/l)		SV (mg/l)		Cr ₂ O ₃ (g/l)	
	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso
Pré-desengalagem	9,31	9,36	10,56	8,93	8,49	6,51	0,67	0,44	10332	7300	5768	5554	4564	1746		
Lav. Pré-desengalagem	8,88	9,55	5,8	4,32	4,07	4,15	0,53	0,19	4900	7022	2374	4416	2526	2606		
Desenc/Purga	8,04	8,71	13,55	12,55	6,01	6,18	0,63	0,66	16518	13046	5834	4716	10684	8330		
1ª lav. Purga	7,35	8,61	7,32	5,34	1,97	2,34	0,21	0,15	5612	4980	1886	1780	3726	3360		
2ª lav. Purga	7,11	8,62	3,7	2,9	1,44	1,74	0,05	0,05	2080	1680	818	120	1262	1560		
Curtimento	3,6	3,7	22,8	23,1	0,35	0,29			18590	17659	15498	14435	2769	2987	0,019	0,023

* diluição 2:100

- Análise de óxido de cálcio das águas residuais

Os resultados encontrados nas análises de óxido de cálcio nas águas residuais, do teste de reúso da 1ª lavagem de purga na desengalagem/purga, são mostrados na Figura 4.20. O gráfico de resultados mostra que os banhos provenientes do teste com reúso apresentam valores superiores que no teste sem reúso, exceto na etapa de desengalagem/purga o que não era esperado pelo fato de o reúso ser testado nessa etapa e o banho utilizado conter alguma quantidade de cálcio.

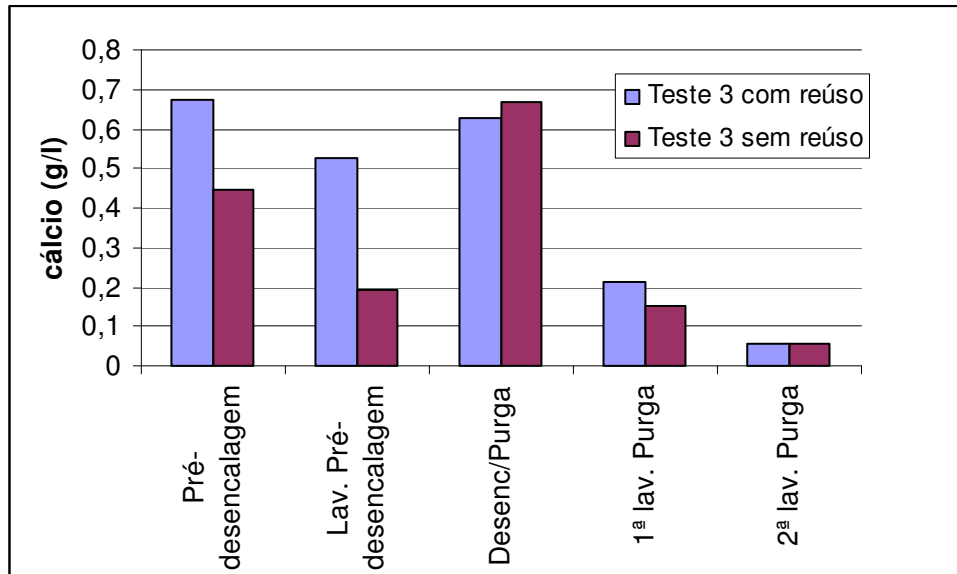


Figura 4.20: Concentração de Óxido de cálcio nas águas residuais do experimento de reúso da 1ª lavagem de purga na desencalagem/purga em escala piloto

- Análise de óxido de cromo das águas residuais

Os resultados de óxido de cromo do teste de reúso da 1ª lavagem de purga na desencalagem/purga estão apresentados na figura 4.21. Esse resultado é similar aos outros testes de reúso anteriormente expostos.

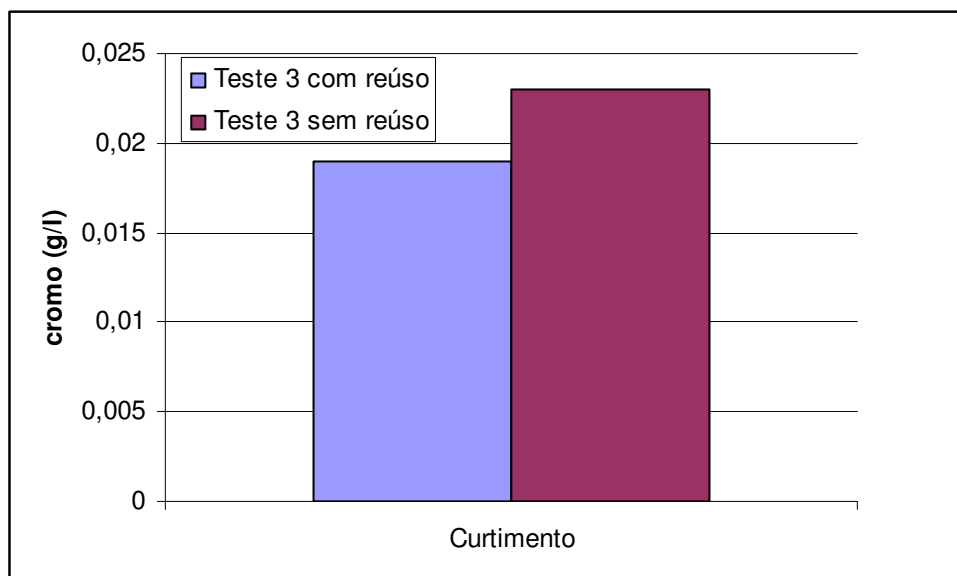


Figura 4.21: Concentração de óxido de cromo nas águas residuais do experimento de reúso da 1ª lavagem de purga na desencalagem/purga

- Determinação de sólidos totais, fixos e voláteis das águas residuais

Nas figuras 4.22, 4.23 e 4.24 observam-se os resultados das análises de sólidos. Os sólidos voláteis apresentam valores mais elevados no teste com reúso até a etapa da 1ª lavagem de purga, após essa etapa a diferença entre as análises é muito pequena, quase insignificante. Na etapa que foi testado o reúso, desencalagem, ocorreu a maior diferença entre os resultados dos testes devido a quantidade de matéria orgânica existente no banho de reúso.

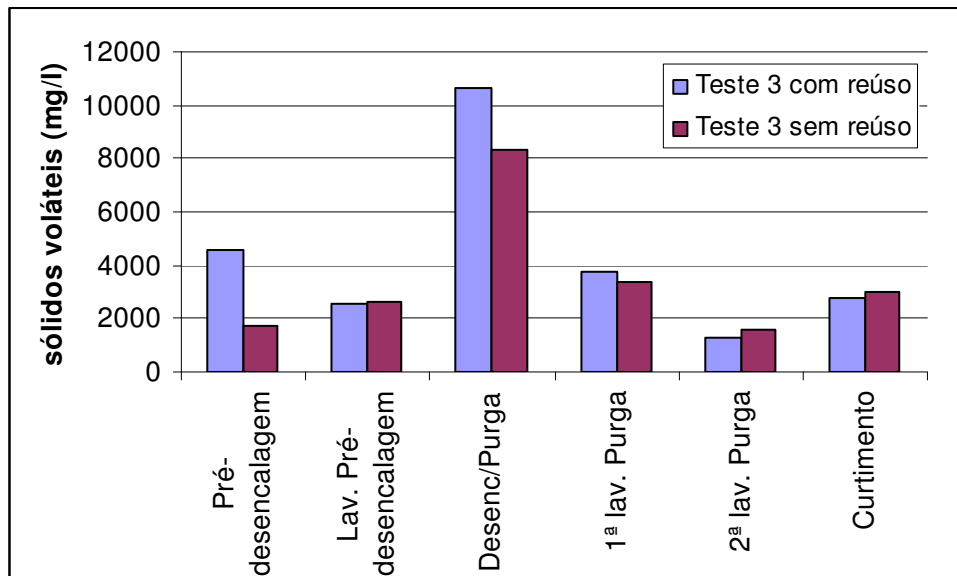


Figura 4.22: Concentração de sólidos voláteis nas águas residuais do experimento de reúso da 1ª lavagem de purga na desencalagem/purga em escala piloto

Os sólidos fixos estão apresentados na figura 4.24. As etapas com o reúso apresentaram uma maior quantidade de sólidos fixos.

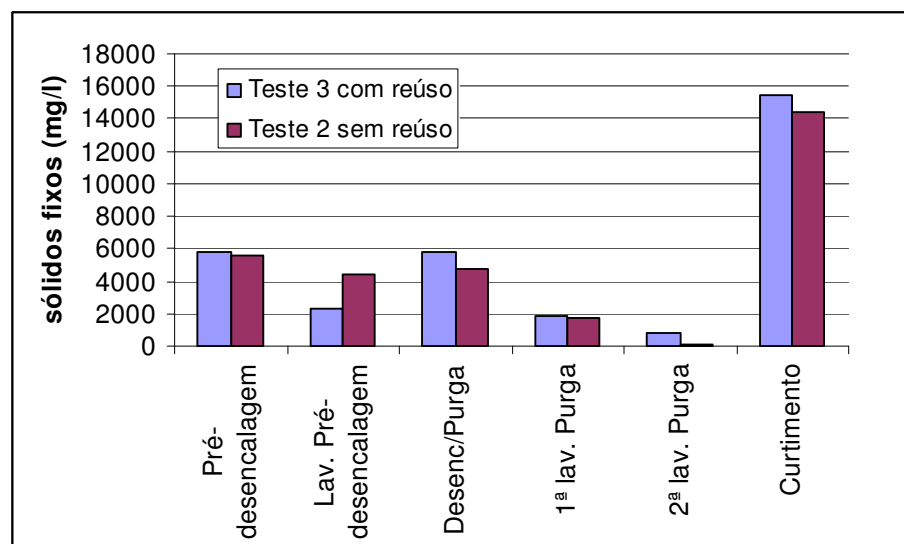


Figura 4.23: Concentração de sólidos fixos nas águas residuais do experimento de reúso da 1ª lavagem de purga na desencalagem/purga em escala piloto

Os sólidos totais seguem a mesma tendência dos sólidos fixos e voláteis.

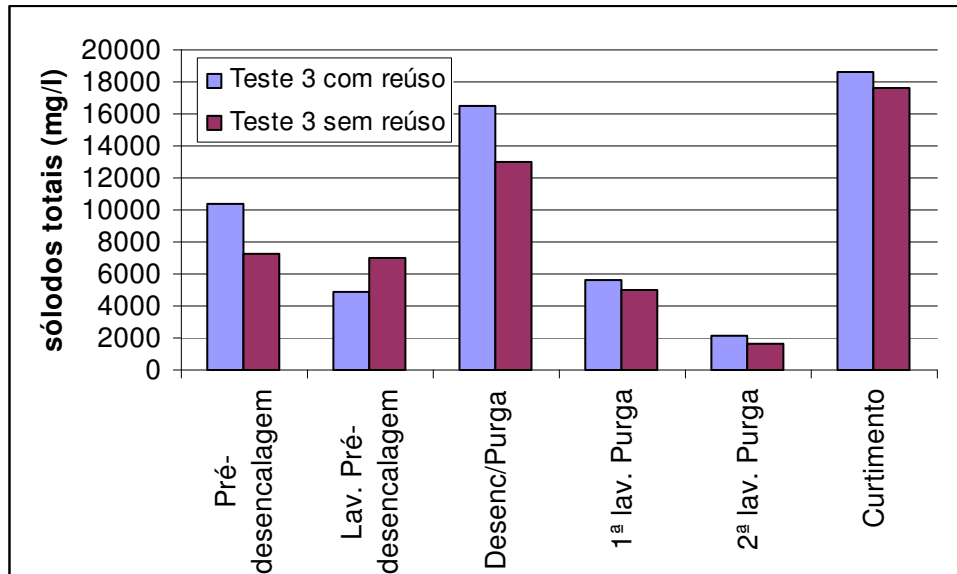


Figura 4.24: Sólidos totais nas águas residuais do experimento de reúso da 1ª lavagem de purga na desencalagem/purga em escala piloto

- Determinação do pH, condutividade e turbidez das águas residuais

Na Figura 4.25 pode-se observar que os valores de pH dos banhos com reúso são semelhantes aos valores dos banhos sem reúso. Durante o processamento não foi necessária a correção do pH.

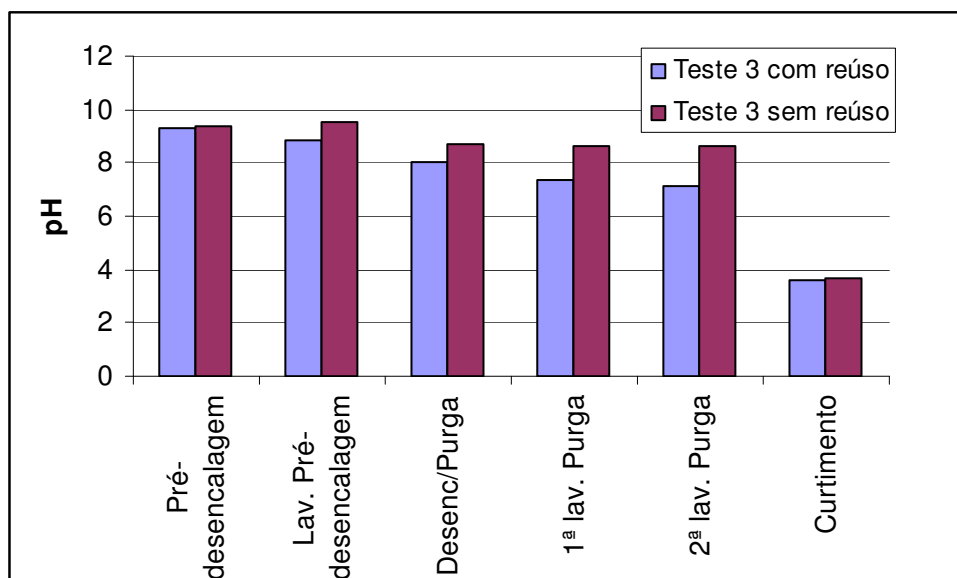


Figura 4.25: pH nas águas residuais do experimento de reúso da 1ª lavagem de purga na desencalagem/purga em escala piloto

A análise de condutividade está representada na figura 4.26. Os resultados encontrados tanto no teste com reúso e nos teste sem reúso são similares.

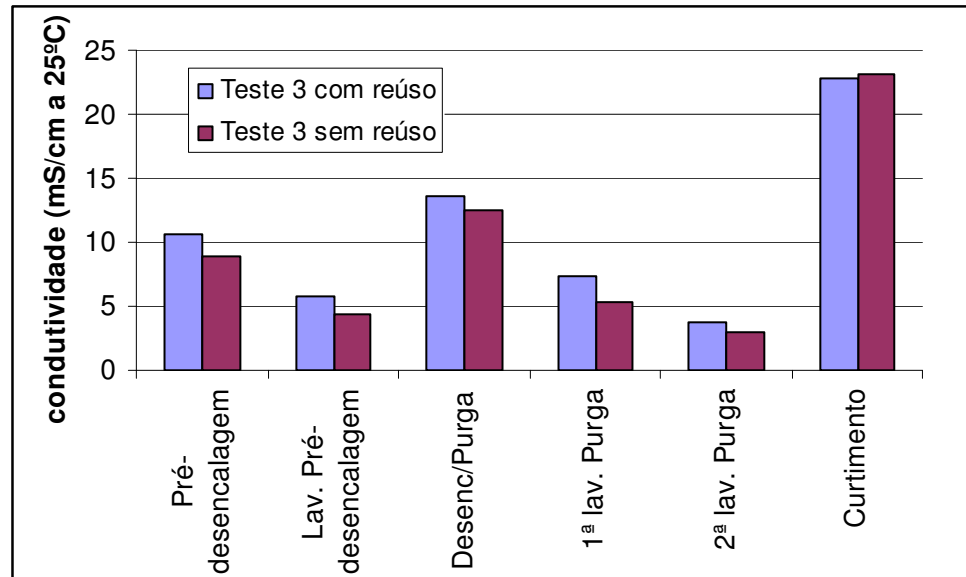


Figura 4.26: condutividade nas águas residuais do experimento de reúso da 1ª lavagem de purga na desencalagem/purga em escala piloto

Os resultados da turbidez estão representados na figura 4.27. No teste com reúso e sem reúso os resultados encontrados são semelhantes.

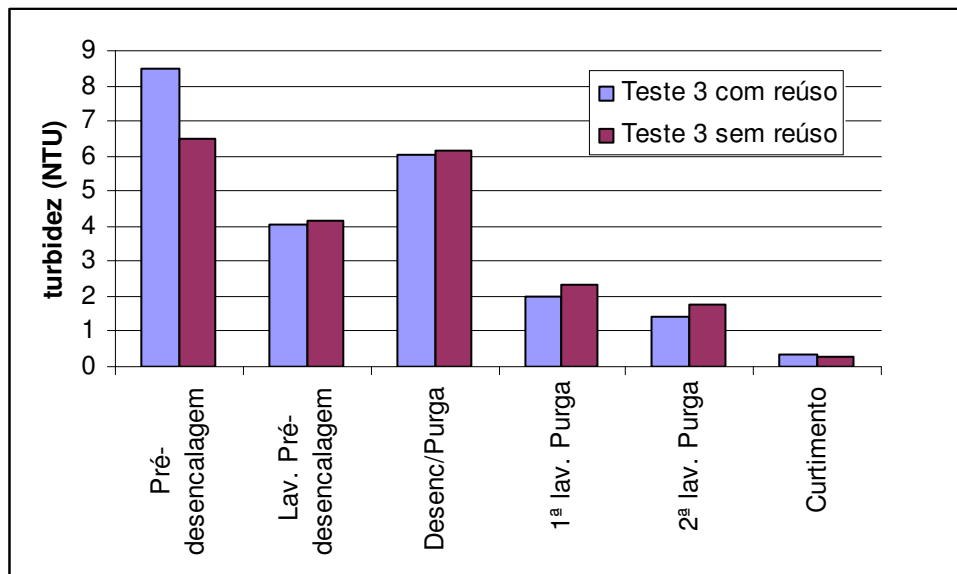


Figura 4.27: turbidez nas águas residuais do experimento de reúso da 1ª lavagem de purga na desencalagem/purga em escala piloto

4.3.3.2 Análise do couro wet-blue

Os resultados das análises dos couros wet-blue estão apresentados nos itens seguintes.

Tabela 4.9: Resultados das análises dos couros wet-blue de processo do experimento de reúso da 1ª lavagem de purga na desencalagem/purga em escala piloto

Wet-blue	%de água	%SD (base seca)	%subs extraíveis com DCM (base seca)	%Cr ₂ O ₃ (base seca)	%Cálcio (base seca)
Pele 3D com reúso	65,3	95,98	0,40	4,1	*
Pele 3E sem reúso	66,6	91,28	0,52	3,4	*
Especificações do curtume			Máximo 0,7	≥ 3,5	-

Na tabela 4.9 pode-se observar os valores de teor de água encontrado para os couros wet-blues do experimento de reúso da 1ª lavagem de purga na desencalagem/purga. Os valores do meio com reúso e sem reúso são semelhantes.

Na pele que foi feito o reúso o teor de substância dérmica foi um pouco superior ao da pele sem reúso.

Quanto aos teores de substâncias extraíveis com diclorometano, nos dois testes as peles apresentaram resultados dentro das especificações do curtume.

A quantidade de cálcio contida nos couros wet-blue não foi detectada pela análise.

Os resultados de substâncias extraíveis em DCM e teor de cromo encontrados nas análises encontram-se dentro das especificações do curtume, não ocorrendo alteração de qualidade no couro wet-blue que foi feito com reúso.

Um couro wet-blue que obedece aos parâmetros referentes às características químicas necessárias, dificilmente terá problemas nos processos seguintes.

4.3.4 Teste de reúso de uma mistura das lavagens de purga para pré-desencalagem e para desencalagem/purga em escala de produção

No experimento em escala de produção foi testado o reúso de uma mistura das lavagens de purga para pré-desencalagem e para desencalagem/purga. Em dois fulões da produção foram adicionadas dez meios de peles. Desses dez meios, dois foram separados para análises químicas realizadas no laboratório da universidade. Um fulão foi testado com o reúso e o outro seguiu o processamento normal do curtume.

Para avaliar esse teste foram realizadas as seguintes análises nas águas residuais: pH, condutividade, turbidez, sólidos totais, fixos e voláteis, óxido de cálcio e óxido de cromo. No couro wet-blue foram avaliados: o teor de cromo, de cálcio, substância dérmica e matéria volátil.

4.3.4.1 Análise dos banhos residuais

Os resultados das análises dos banhos residuais estão apresentados nos itens seguintes.

Tabela 4.10: Análises dos banhos residuais do experimento de reúso de uma mistura das lavagens de purga na pré-desencalagem e na desencalagem/purga em escala de produção

	pH		Condutividade (mS/cm a 25°C)		Cálcio (g/l)		ST (mg/l)		SF (mg/l)		SV (mg/l)		Cr ₂ O ₃ (g/l)	
	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso	Com reúso	Sem reúso
Teste 3														
Pré-desencalagem	9,91	11,07	10,8	7,76	1,38	0,75	22494	12040	11120	6092	11374	5948		
Lav. Pré-desencalagem	9,96	11,1	7,6	6,31	0,75	0,56	10918	10100	5638	4520	5280	5580		
Desenc/Purga	9,10	8,8	12,6	14,37	0,92	0,64	23460	21482	8084	8364	15376	13118		
1ª lav. Purga	9,00	9,6	9,88	10,41	0,57	0,53	9972	9684	3480	3694	6492	5990		
2ª lav. Purga	8,90	9,5	6,88	6,96	0,33	0,30	5562	3496	1606	1378	3956	2118		
Curtimento	3,02	3,7	35,4	37,3			82296	78912	73410	68570	8886	10342	1,35	1,222
Lavagem de curtimento	3,68	3,7	23,8	24,8			35352	37196	30180	31788	5172	5408	0,567	0,631
Mistura das lavagens de purga		9,00		9,16		0,43		8618		3950		4668		

- Análise de óxido de cálcio das águas residuais

Os resultados encontrados nas análises de óxido de cálcio nas águas residuais são mostrados na Figura 4.28. No teste realizado com reúso os valores encontrados para cálcio foram mais elevados devido ao fato dos banhos usados para reúso conterem uma pequena quantidade de cálcio residual, mas esta diferença foi decrescendo.

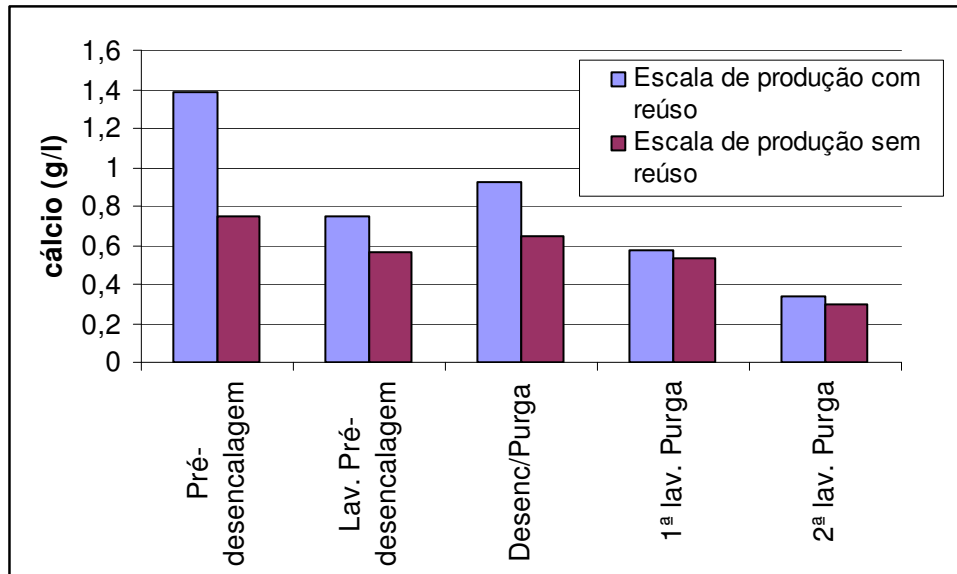


Figura 4.28: Concentração de Óxido de cálcio nas águas residuais do experimento em escala de produção

- Análise de óxido de cromo das águas residuais

Os resultados de óxido de cromo do teste em escala de produção estão apresentados na figura 4.29. Os valores encontrados para os dois testes estão bem próximos.

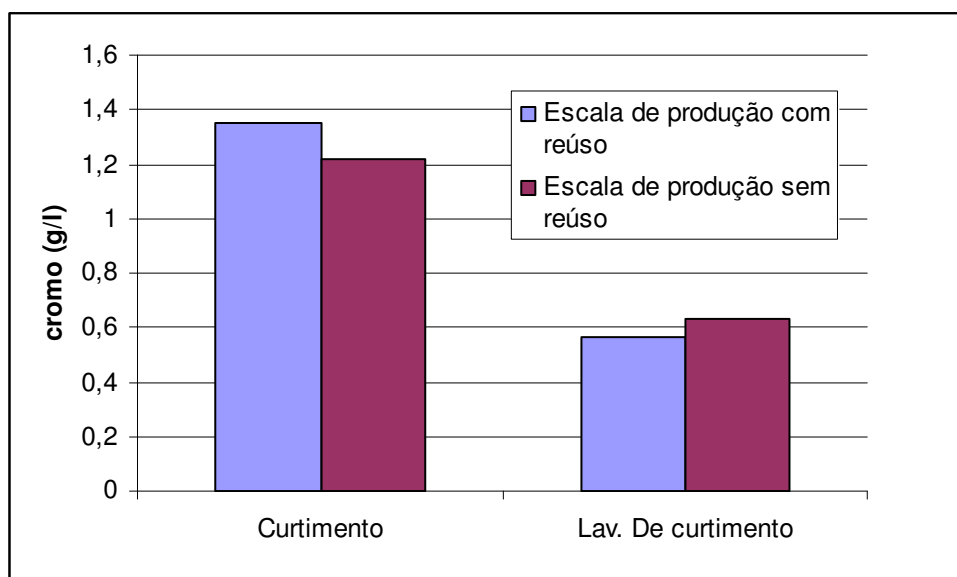


Figura 4.29: Cromo nas águas residuais do experimento em escala de produção

- Determinação de sólidos totais, fixos e voláteis das águas residuais

Os resultados das análises de sólidos mostram que no teste com reúso os sólidos voláteis apresentam valores mais elevados, em algumas etapas e em outras é inferior, isto é devido à própria presença de fibras e matéria orgânica da pele que fica no banho como é demonstrado na figura 4.30.

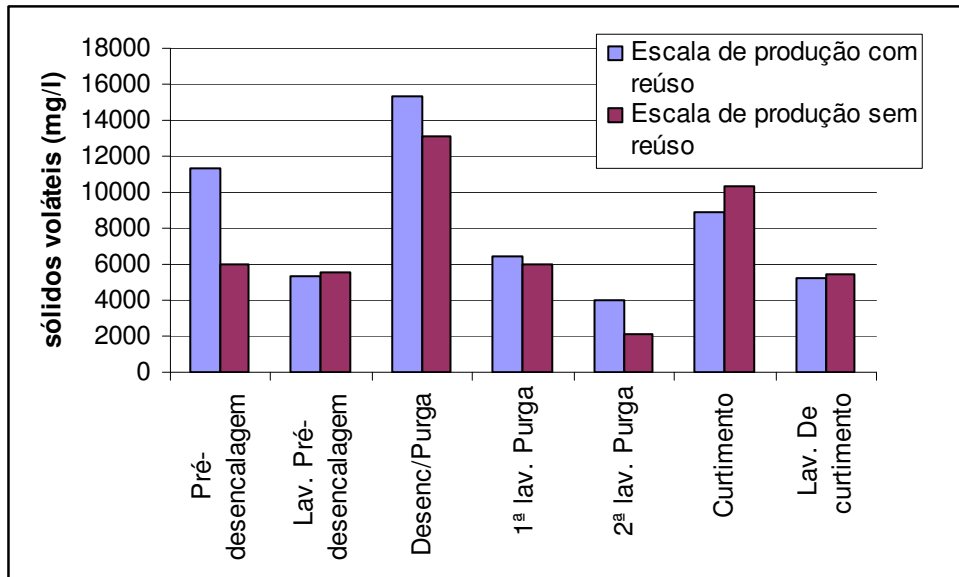


Figura 4.30: Sólidos voláteis nas águas residuais do experimento em escala de produção

Os resultados dos sólidos fixos verificados no gráfico 4.31 estão muito próximos para os dois sistemas, assim como o teor de sólidos totais da figura 4.32.

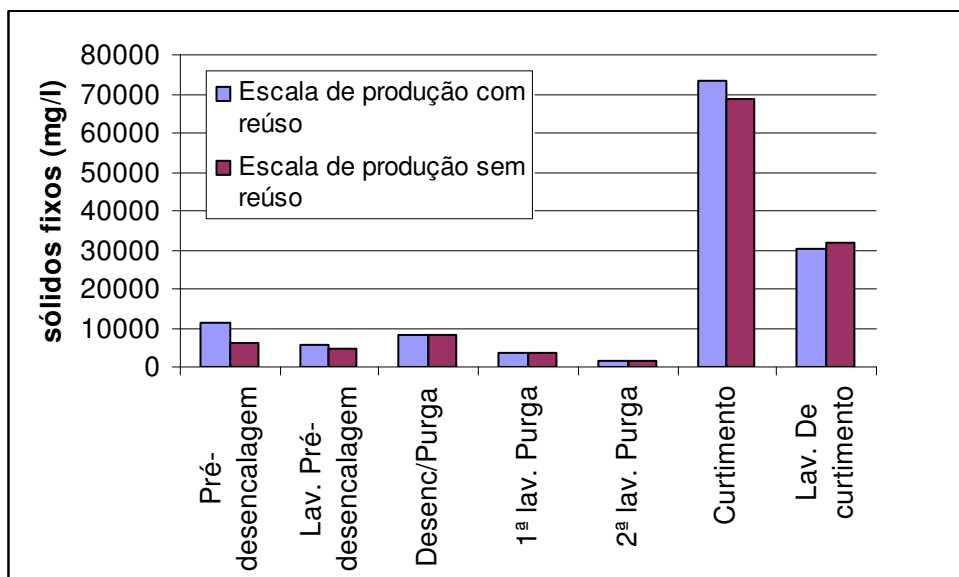


Figura 4.31: Sólidos fixos nas águas residuais do experimento em escala de produção

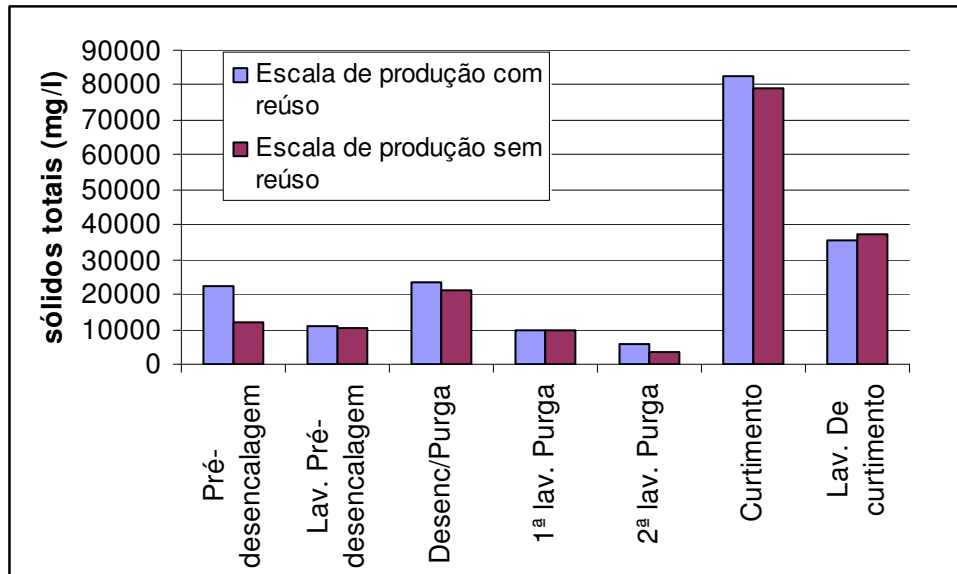


Figura 4.32: Sólidos totais nas águas residuais do experimento em escala de produção - Determinação do pH e condutividade das águas residuais

Na Figura 4.33 pode-se observar que os valores de pH dos banhos com reúso são inferiores aos valores dos banhos sem reúso. Isto é associado a uma variação no ajuste do pH, mesmo assim eles estão nas faixas recomendáveis para eficiência do processo de cada etapa.

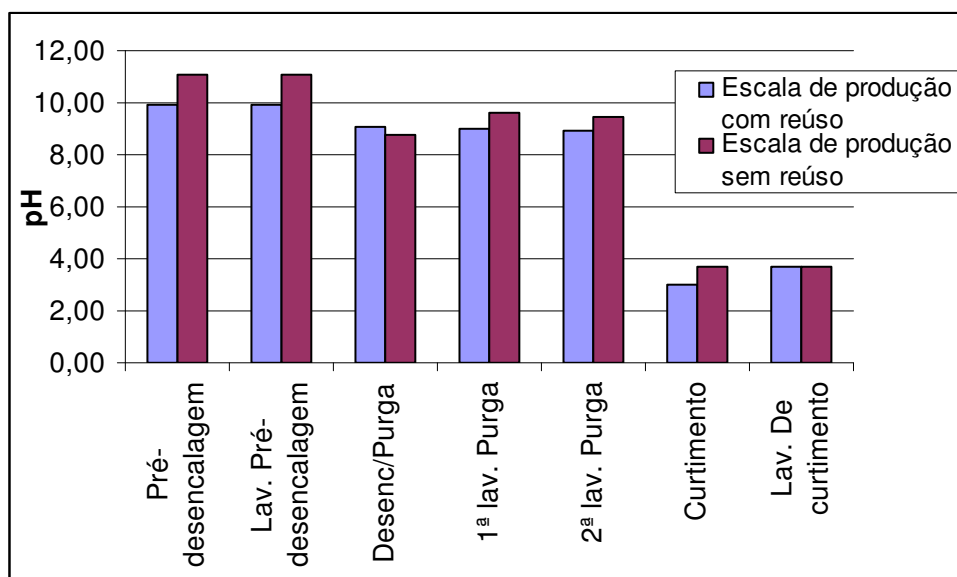


Figura 4.33: pH nas águas residuais do teste em escala industrial

Os resultados encontrados para condutividade tanto no teste com reúso e no teste sem reúso são similares. Esses resultados estão mostrados na figura 4.34.

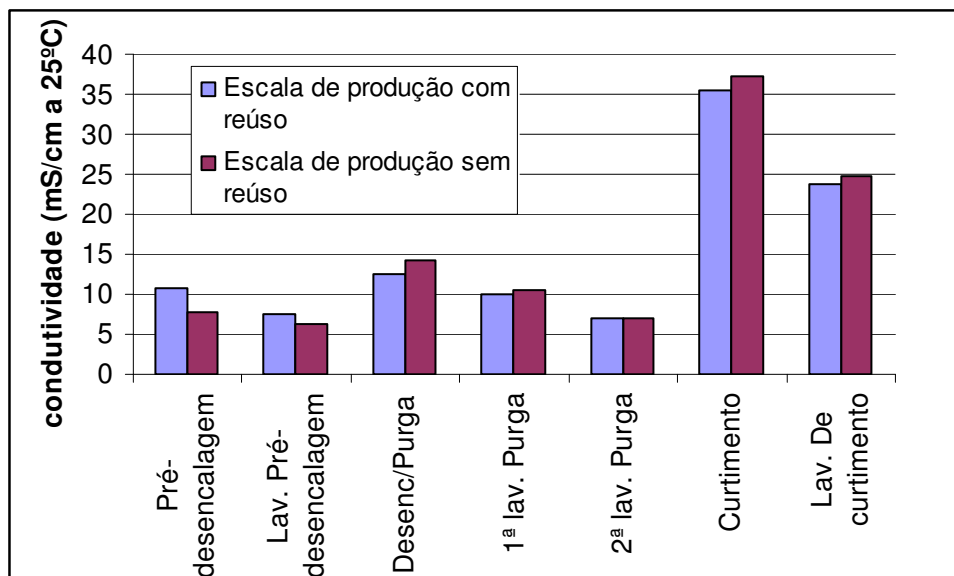


Figura 4.34: condutividade nas águas residuais do teste em escala industrial

Verifica-se que na escala de produção as diferenças entre os sistemas com e sem reuso são bem menores do que ocorreram nos experimentos de bancada, isto porque as próprias diferenças entre peles em um conjunto maior de peles acabam se compensando. Este resultado em escala de produção foi de grande valia e o resultado mostra as excelentes possibilidades de implementar-se este sistema de reuso.

4.3.4.2 Análise do couro wet-blue

Os resultados das análises dos couros wet-blue estão apresentados nos itens seguintes. Os couros foram identificados por números romanos para a fácil localização no meio da produção.

Tabela 4.11: Teor de água no wet-blue do teste em escala industrial

Wet-blue	%de água	%SD (base seca)	%subs extraíveis com DCM (base seca)	%Cr ₂ O ₃ (base seca)	%Cálcio (base seca)
Pele XE com reuso	70,2	89,5	1,09	5,52	*
Pele XD sem reuso	62,7	91,8	1,00	4,58	*
Pele IXE com reuso	60,5	92,3	0,79	4,16	*
Pele IXD sem reuso	59,8	92,8	0,96	4,29	*
Especificações do curtume	-	-	Máximo 0,7	≥ 3,5	-

*não detectado.

Na tabela 4.11 pode-se observar os valores de teor de água encontrado para os couros wet-blue do experimento em escala industrial. Os teores de água nos meios gêmeos X estão mais discrepantes que o dos meios IX, mas esta diferença não prejudica a qualidade do couro, pois a água será removida posteriormente.

O valor da substância dérmica (SD) tem grande importância no experimento, pois retrata o aproveitamento da pele no processo, uma vez que esta é o componente da pele que forma o couro. Na pele XE que foi feito o reuso o teor de substância dérmica no meio

esquerdo foi um pouco inferior ao da pele sem reúso, enquanto que na pele IX estas diferenças já não foram detectadas.

Quanto ao teor de substâncias extraíveis com diclorometano do experimento em escala industrial, as peles apresentaram resultados um pouco acima das especificações do curtume, mas pode-se explicar esses valores um pouco elevados devido às características da própria pele e ao fato do curtume não realizar pré-descarne das peles permanecendo um teor maior de gordura no couro. Em todo caso, este valor maior não foi associado com o reúso de água.

O interesse do curtidor é que todo o cálcio seja removido. Nas análises de cálcio dos couros wet-blue não foi detectada sua presença.

Nas figuras 4.36 e 4.37 pode-se visualizar os dois couros wet-blue. Nessa foto identifica-se que a qualidade visual do couro wet-blue com reúso é similar ao sem reúso. O couro obtido foi de ótima qualidade sem problemas de flor solta, nem manchas. Os couros apresentam uma distribuição homogênea do curtente.

Como se observa na tabela 4.11 e na figura 4.35, o resultado encontrado nas análises se encontram dentro das especificações do curtume, não ocorrendo nenhuma alteração no couro wet-blue que foi feito com reúso. O couro wet-blue deve obedecer as especificações do curtume para não ocorrer problemas nos processos seguintes, garantindo assim que o couro tenha as mesmas propriedades de fixação de insumos químicos a partir de lotes de produção diversos.



Figura 4.35: Couro wet-blue obtido nos testes em escala industrial

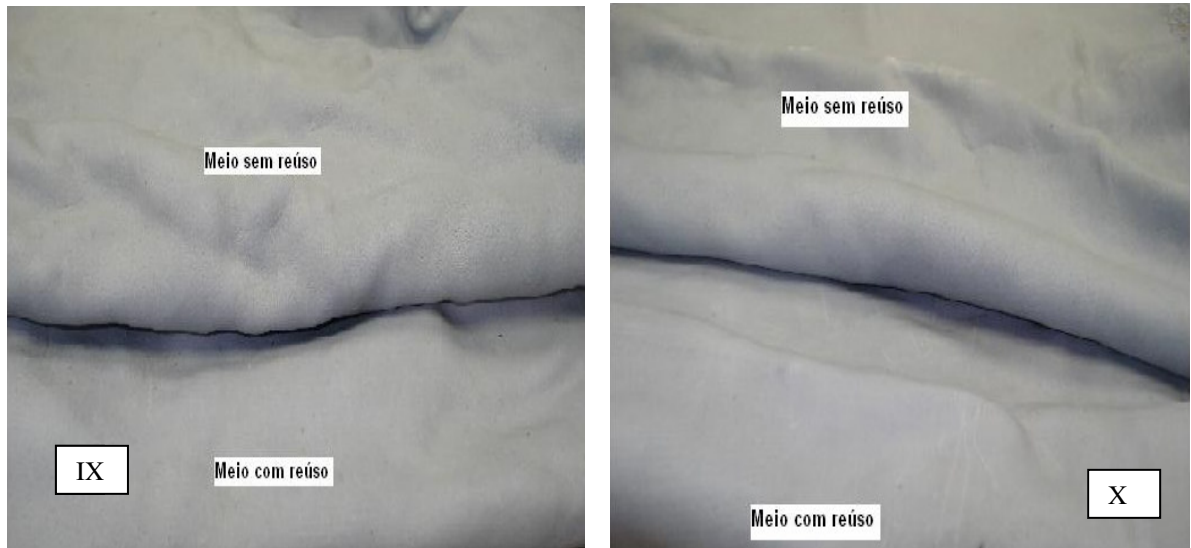


Figura 4.36: Couro wet-blue obtido nos testes em escala industrial

4.4 Redução do consumo de água

Nos testes de reúso realizados em escala industrial elimina-se a utilização de correntes novas de água nas etapas de pré-desencalagem e desencalagem/purga. No processo usual entra 550% de água com o reúso suprime-se o uso de 200% de água reduzindo em até 30% do consumo da água nas etapas de ribeira.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

No presente capítulo, são apresentadas as conclusões desse trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

O objetivo principal deste trabalho foi propor uma forma de minimizar o consumo de água em curtumes, buscando o reúso de água em algumas etapas do processamento de peles. Através deste estudo, foi possível caracterizar a composição dos banhos e a qualidade do couro wet-blue, aprofundando os conhecimentos de fabricação do mesmo.

No decorrer do desenvolvimento experimental foi necessária a realização de uma série de etapas de trabalho, a começar por uma avaliação feita em três curtumes integrados (que realizam todas as operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado) para melhor conhecimento das etapas e dos efluentes gerados.

As principais contribuições desse trabalho estão concentradas no Capítulo 4, referente aos resultados e discussões, os quais proporcionaram uma série de conclusões comentadas a seguir.

Conclusões sobre a avaliação dos efluentes parciais em diferentes curtumes

- Os três curtumes apresentam banhos residuais com características semelhantes;

Conclusões dos resultados do processo em escala de bancada

- Os testes preliminares realizados em escala de bancada possibilitaram a verificação das modificações da pele tratada em cada etapa usando o reúso e testes possibilitaram também, testar e definir a metodologia para a análise da água;

- Verificou-se que é possível escolher alguns parâmetros de caracterização de efluentes para avaliar a qualidade da água de reúso, de forma a simplificar o número de análises a serem realizadas. Para a caracterização dos efluentes foram analisados sólidos totais, fixos e voláteis, condutividade, turbidez e pH;

Conclusões dos resultados do processo em escala piloto

- Os testes realizados em escala piloto possibilitaram a verificação do comportamento de um meio de pele em cada etapa usando o reúso e a comparação entre meios gêmeos com e sem reúso de água;
- Os efluentes dos testes em escala piloto com reúso de água seguem a mesma tendência de concentração de contaminantes que os efluentes sem reúso;
- Os couros obtidos nesses testes atendem as especificações do curtume não ocorrendo alteração de qualidade no wet-blue que foi feito com reúso de água;
- Comprova-se a viabilidade de reúso dos banhos: lavagem da pré-desencalagem, segunda lavagem de purga e primeira lavagem de purga nas etapas: pré-desencalagem, primeira lavagem de purga e desencalagem/purga, respectivamente.

Conclusões dos resultados do processo em escala industrial

- Os experimentos mostraram a viabilidade de reúso de uma mistura das lavagens de purga sem tratamento prévio nas etapas de pré-desencalagem e de desencalagem/purga;
- Os parâmetros analisados nos banhos foram: pH, condutividade, turbidez, óxido de cálcio, óxido de cromo, sólidos totais, fixos e voláteis. Verifica-se que na escala de produção as diferenças entre os sistemas com e sem reúso são bem menores do que ocorreram nos experimentos de bancada, isto porque as próprias diferenças entre peles em um conjunto maior acabam se compensando;
- Os teores de cromo, substância dérmica, matéria volátil, cálcio e substâncias extraíveis com Diclorometano atendem as especificações do curtume, não ocorrendo nenhuma alteração no couro wet-blue que foi obtido com reúso. Logo, o couro não sofrerá problemas nos processos seguintes garantido as mesmas propriedades físicas e de fixação de insumos químicos;
- A qualidade visual do couro wet-blue com reúso é similar ao sem reúso. O couro obtido foi de ótima qualidade sem problemas de flor solta nem manchas;

- No reúso testado elimina-se a utilização de correntes novas de água nas etapas de pré-desencalagem e desencalagem/purga reduzindo em até 30% do consumo da água nas etapas de ribeira;
- Os resultados em escala de produção foram de grande valia, mostrando as excelentes possibilidades de implementar este sistema de reúso.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Testar outras possibilidades de reúso, como a partir do efluente tratado na estação de tratamento de efluente que pode retornar ao processo;
- Continuar os testes de reúso nas demais etapas do processo: remolho, curtimento, recurtimento, acabamento molhado entre outras, considerando que o curtume usado como estudo de caso já realiza o reciclo dos banhos de caleiro;
- Aplicar, testando a eficiência e a viabilidade, as seguintes sugestões de tecnologias limpas: segregação das correntes de águas para tratamento; implementação de meios de tratamentos especiais das águas por filtração; processos de separação por membranas e outros para reutilização em sistema de circuito fechado ou tratamento final do efluente;
- Estudar as possibilidades de reúso dos efluentes contendo cromo;
- Implementar o trabalho feito neste estudo de caso com o procedimento e a formulação do Curtume Couros Bom Retiro, em outros curtumes, observando as diferenças na seqüência de processos e peculiaridades de formulações, pois o curtume recebe peles verdes e não realiza o pré-descarne, isto significa, que em outros curtumes pode-se testar outras possibilidades de reúso em etapas de remolho que não existem no curtume estudado.

Referências Bibliográficas

- ALOY et al.. Membrane technologies for de treatment of tannery residual floats. 100° Congresso da IULCTS-International Union Leather Technologists and Chemists Societes, London, Anais p. 659-666, 1997.
- AQUIM, P. M., “Balanço de Massa dos Processos de Ribeira e Curtimento”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004;
- AQUIM, P. M., PASSOS, J. B., GUTTERRES, M., Demandas de água e caracterização de águas residuais parciais em curtumes, Revista do Couro, 2006.
- BASF. *Vade-mécum do Curtidor*. 5° edição, revisada e ampliada, abril 2005.
- CASSANO et al.Treatment of Aqueous Effluents of the Leather Industry by Membrane Processes – A review. Journal of Membrane Science, 181, p. 111-126, 2001.
- CODEMA, Conselho do Meio Ambiente da Federação das Indústrias do Rio Grande do Sul, A Indústria em Ação. Anuário RS Sustentável, Editora Expressão, Porto Alegre, 2006.
- CRANSTON et al.. The total recycling of chromium and salts in tanning liquors. 100° congresso da IULCTS, London, Anais p. 224-229,1997.
- CECCHIN, C., “Reuso de água: Um modelo proposto para a redução de consumo de água industrial através da metodologia do gerenciamento de processos”. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- DAHLQVIST et al.. Waste Water treatment pure oxygen use to BOD and ammonia removal. XXII Congresso da IULCTS, Brasil, Anais vol I p.218-225, 1993.
- DEL GRANDE, M. H., “Racionalização do uso de água na indústria de celulose: o caso Bahia Pulp”.Dissertação de Mestrado, - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.
- DRAULT, N., Analisis de ciclo de vida em uma curtiembre. XVI Congreso Latinoamericano de químicos e técnicos da indústria do couro, Buenos Aires, 2004. *Anais em CD-room*
- Equipe Técnica MK, Controle de Qualidade em Couros Wet-blue, MK News, Ano 6, Nº 26, p. 11 – 15, Julho de 2003;
- FERREIRA, L. S. ; M. FARENZENA, J. O. TRIERWEILER, P. M. AQUIM, Curtumes: do Desperdício à Sustentabilidade. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2004, Curitiba- RS, Cd: 2859, p. 166, set. 2004.

-
- Fundação Estadual de Proteção Ambiental – RS. Diagnóstico da Poluição Hídrica Industrial na Região Hidrográfica do Guaíba, Porto Alegre, 2001.
- GUPTA, P. K. Achieving Production Effectiveness and Increasing Business Competitiveness through Cleaner Production, 2000. Disponível online: <http://www.unescap.org/itid/publication>. Set.2004.
- GUTTERRES, M ,PASSOS, J. B. . Uso da água e caracterização das correntes parciais residuais de curtumes. Revista TECNICOURO, Novo Hamburgo., 2005.
- GUTTERRES M. Desenvolvimento Sustentável em Curtumes.Revista Tecnicouro, Novo Hamburgo, Dezembro, p. 108-120, 2004.
- GUTTERRES, M. Apostilas de Tecnologia do Couro. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- HESPANHOL, I. Água e Saneamento Básico no Brasil: Uma Visão Realista, Capítulo 8 de Águas Doces do Brasil – Capital Ecológico, Uso e Conservação: Academia Brasileira de Ciências – Instituto de Estudos Avançados da USP, Escrituras Editora: São Paulo, 1999.
- HOINACKI, E., MOREIRA, M. V.e KIEFER, C. G. Manual Básico de Processamento do Couro. SENAI/RS, Porto Alegre, 1994.
- HOINACKI, E. Peles e Couros: origens, defeitos e industrialização. 2. Ed. ver. Ampl. – SENAI/RS, Porto Alegre, 1989.
- JOHN, G., Posibles Fallas en el Cuero e su Producción, Alemania, 1998;
- MAIOLI, P., SILVA, A. Reaproveitamento dos banhos residuais do recurtimento em sistema de circuito fechado. Revista do Couro, Janeiro, p. 46-60,2000.
- MARTINS, G.; ALMEIDA, A. F., “Reuso e reciclo de águas em indústria química de processamento dióxido de titânio”. Universidade Federal da Bahia ,Salvador, 1999.
- MIERZWA, J. C., “O uso racional e reuso como ferramenta para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria- estudo de caso da Kodak Brasileira”.Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002. (tese JCM)
- NAZER, D.W. et al. Reducing the environmental impact of the unhairing-liming process in the leather tanning industry. Journal of Cleaner Production. 14, 65-74, 2006
- PALOP, R. Redução da salinidade nos processos de píquel e curtimento. *Revista do Couro*, Março/Abril, p.50-61, 2004.

-
- PRADOS, L., LUCCA, R. M., RESENDE, S. E. Eficiência na produção de couros com tecnologias limpas. *Revista do Couro*, Junho/Julho, p. 46-50, 2000
- PRIEBE, G., “Análise da composição pele/couro em função das etapas do seu processamento em curtumes”, Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- RAMIREZ et al.. Proceso de Ribeira: Revisión a los Procesos Químicos. XXVII Congreso IULTCS (International Union of leather technologists and Chemists Societies), Cancún, México, 2003.
- RAO, J. R. et al. Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing. *Journal of Cleaner Production*. 11, 591-599, 2003.
- REEMTSMA, T. E JEKEL, M. Veränderung der organischen Belastung von Gerbereiabwasser durch biologische Behandlung. In: *Abwässer aus der Zellstoffindustrie und der Lederherstellung*. Colóquio TU Berlim 1994, p. 215-227:
- RODRIGUES, R. S., “As dimensões legais e institucionais do reuso de água no Brasil: proposta de regulamentação de reuso no Brasil”. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- SANDER, J.G. Temperatura e °Be. *Revista opinião*, julho/agosto, p. 70-74, 2001.
- VEDARAMAN et al.. Use of seawater in leather processing. *Jalca*, vol.98, p. 333-336, 2003.

Anexo A

LEI 9433 de 1997

LEI Nº 9.433, DE 8 DE JANEIRO DE 1997

(DOU 09.01.1997)

Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do artigo 21 da Constituição Federal, e altera o artigo 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989.

Nota: Ver Portaria MMA nº 407, de 23.11.1999, DOU 24.11.1999, que aprova o Regimento Interno do Conselho Nacional de Recursos Hídricos.

O Presidente da República

Faço saber que o Congresso Nacional decreta e eu sanciono a seguinte Lei:

TÍTULO I

ODA POLÍTICA NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS

CAPÍTULO I DOS FUNDAMENTOS

Art. 1º. A Política Nacional de Recursos Hídricos baseia-se nos seguintes fundamentos:

I - a água é um bem de domínio público;

II - a água é um recurso natural limitado, dotado de valor econômico;

III - em situações de escassez, o uso prioritário dos recursos hídricos é o consumo humano e a dessedentação de animais;

IV - a gestão dos recursos hídricos deve sempre proporcionar o uso múltiplo das águas;

V - a bacia hidrográfica e a unidade territorial para implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e atuação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos;

VI - a gestão dos recursos hídricos deve ser descentralizada e contar com a participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades.

CAPÍTULO II

DOS OBJETIVOS

Art. 2º. São objetivos da Política Nacional de Recursos Hídricos:

I - assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos;

II - a utilização racional e integrada dos recursos hídricos, incluindo o transporte aquaviário, com vistas ao desenvolvimento sustentável;

III - a prevenção e a defesa contra eventos hidrológicos críticos de origem natural ou decorrentes do uso inadequado dos recursos naturais.

CAPÍTULO III

DAS DIRETRIZES GERAIS DE AÇÃO

Art. 3º. Constituem diretrizes gerais de ação para implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos:

I - a gestão sistemática dos recursos hídricos, sem dissociação dos aspectos de quantidade e qualidade;

II - a adequação da gestão de recursos hídricos às diversidades físicas, bióticas, demográficas, econômicas, sociais e culturais das diversas regiões do País;

III - A integração da gestão de recursos hídricos com a gestão ambiental; IV - a articulação do planejamento de recursos hídricos com o dos setores usuários e com os planejamentos regional, estadual e nacional;

V - a articulação da gestão de recursos hídricos com a do uso do solo;

VI - a integração da gestão das bacias hidrográficas com a dos sistemas estuarinos e zonas costeiras.

Art. 4º. A União articular-se-á com os Estados tendo em vista o gerenciamento dos recursos hídricos de interesse comum.

CAPÍTULO IV

DOS INSTRUMENTOS

Art. 5º. São instrumentos da Política Nacional de Recursos Hídricos:

I - os Planos de Recursos Hídricos;

II - o enquadramento dos corpos de água em classes, segundo os usos preponderantes da água;

III - a outorga dos direitos de uso de recursos hídricos;

IV - a cobrança pelo uso de recursos hídricos;

V - a compensação a municípios;

VI - o Sistema de Informações sobre Recursos Hídricos.

SEÇÃO I

DOS PLANOS DE RECURSOS HÍDRICOS

Art. 6º. Os Planos de Recursos Hídricos são planos diretores que visam a fundamentar e orientar a implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e o gerenciamento dos recursos hídricos.

Art. 7º. Os Planos de Recursos Hídricos são planos de longo prazo, com horizonte de planejamento compatível com o período de implantação de seus programas e projetos e terão o seguinte conteúdo mínimo:

I - diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos;

II - análise de alternativas de crescimento demográfico, de evolução de atividades produtivas e de modificações dos padrões de ocupação do solo;

III - balanço entre disponibilidades e demandas futuras dos recursos hídricos, em quantidade e qualidade, com identificação de conflitos potenciais;

IV - metas de racionalização de uso, aumento da quantidade e melhoria da qualidade dos recursos hídricos disponíveis;

V - medidas a serem tomadas, programas a serem desenvolvidos e projetos a serem implantados, para o atendimento das metas previstas;

VI - (VETADO)

VII - (VETADO)

VIII - prioridades para outorga de direitos de uso de recursos hídricos;

IX - diretrizes e critérios para a cobrança pelo uso dos recursos hídricos;

X - propostas para a criação de áreas sujeitas a restrição de uso, com vistas à proteção dos recursos hídricos.

Art. 8º. Os Planos de Recursos Hídricos serão elaborados por bacia hidrográfica, por Estado e para o País.

SEÇÃO II

DO ENQUADRAMENTO DOS CORPOS DE ÁGUA EM CLASSES, SEGUNDO OS USOS PREPONDERANTES DA ÁGUA

Art. 9º. O enquadramento dos corpos de água em classes, segundo os usos preponderantes da água, visa a:

I - assegurar às águas qualidade compatível com os usos mais exigentes a que forem destinadas;

II - diminuir os custos de combate à poluição das águas, mediante ações preventivas permanentes.

Art. 10. As classes de corpos de água serão estabelecidas pela legislação ambiental.

SEÇÃO III

DA OUTORGA DE DIREITOS DE USO DE RECURSOS HÍDRICOS

Art. 11. O regime de outorga de direitos de uso de recursos hídricos tem como objetivos assegurar o controle quantitativo e qualitativo dos usos da água e o efetivo exercício dos direitos de acesso à água.

Art. 12. Estão sujeitos a outorga pelo Poder Público os direitos dos seguintes usos de recursos hídricos:

I - derivação ou captação de parcela da água existente em um corpo de água para consumo final, inclusive abastecimento público, ou insumo de processo produtivo;

II - extração de água de aquífero subterrâneo para consumo final ou insumo de processo produtivo;

III - 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;

IV - aproveitamento dos potenciais hidrelétricos;

V - outros usos que alterem o regime, a quantidade ou a qualidade da água existente em um corpo de água.

§ 1º. Independem de outorga pelo Poder Público, conforme definido em regulamento:

I - o uso de recursos hídricos para a satisfação das necessidades de pequenos núcleos populacionais, distribuídos no meio rural;

II - as derivações, captações e lançamentos considerados insignificantes;

III - as acumulações de volumes de água consideradas insignificantes.

§ 2º. A outorga e a utilização de recursos hídricos para fins de geração de energia elétrica estará subordinada ao Plano Nacional de Recursos Hídricos, aprovado na forma do disposto no inciso VIII do artigo 35 desta Lei, obedecida a disciplina da legislação setorial específica.

Art. 13. Toda outorga estará condicionada às prioridades de uso estabelecidas nos Planos de Recursos Hídricos e deverá respeitar a classe em que o corpo de água estiver enquadrado e a manutenção de condições adequadas ao transporte aquaviário, quando for o caso. Parágrafo único. A outorga de uso dos recursos hídricos deverá preservar o uso múltiplo destes.

Art. 14. A outorga efetivar-se-á por ato da autoridade competente do Poder Executivo Federal, dos Estados ou do Distrito Federal. § 1º. O Poder Executivo Federal poderá delegar aos Estados e ao Distrito Federal competência para conceder outorga de direito de uso de recurso hídrico de domínio da União. § 2º. (VETADO)

Art. 15. A outorga de direito de uso de recursos hídricos poderá ser suspensa parcial ou totalmente, em definitivo ou por prazo determinado, nas seguintes circunstâncias:

I - não cumprimento pelo outorgado dos termos da outorga;

II - ausência de uso por três anos consecutivos;

III - necessidade premente de água para atender a situações de calamidade, inclusive as decorrentes de condições climáticas adversas;

IV - necessidade de se prevenir ou reverter grave degradação ambiental;

V - necessidade de se atender a usos prioritários, de interesse coletivo, para os quais não se disponha de fontes alternativas;

VI - necessidade de serem mantidas as características de navegabilidade do corpo de água. Art. 16. Toda outorga de direitos de uso de recursos hídricos far-se-á por prazo não excedente a trinta e cinco anos, renovável. Art. 17. (VETADO)

Art. 18. A outorga não implica a alienação parcial das águas, que são inalienáveis, mas o simples direito de seu uso. SEÇÃO IV DA COBRANÇA DO USO DE RECURSOS HÍDRICOS

Art. 19. A cobrança pelo uso de recursos hídricos objetiva:

I - reconhecer a água como bem econômico e dar ao usuário uma indicação de seu real valor;

II - incentivar a racionalização do uso da água;

III - obter recursos financeiros para o financiamento dos programas e intervenções contemplados nos planos de recursos hídricos.

Art. 20. Serão cobrados os usos de recursos hídricos sujeitos a outorga, nos termos do artigo 12 desta Lei. Parágrafo único. (VETADO)

Art. 21. Na fixação dos valores a serem cobrados pelo uso dos recursos hídricos devem ser observados, dentre outros:

I - nas derivações, captações e extrações de água, o volume retirado e seu regime de variação;

II - nos lançamentos de esgotos e demais resíduos líquidos ou gasosos, o volume lançado e seu regime de variação e as características físico-químicas, biológicas e de toxicidade do afluente.

Art. 22. Os valores arrecadados com a cobrança pelo uso de recursos hídricos serão aplicados prioritariamente na bacia hidrográfica em que foram gerados e serão utilizados:

I - no financiamento de estudos, programas, projetos e obras incluídos nos Planos de Recursos Hídricos;

II - no pagamento de despesas de implantação e custeio administrativo dos órgãos e entidades integrantes do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos.

§ 1º. A aplicação nas despesas previstas no inciso II deste artigo é limitada a sete e meio por cento do total arrecadado.

§ 2º. Os valores previstos no caput deste artigo poderão ser aplicados a fundo perdido em projetos e obras que alterem, de modo considerado benéfico à coletividade, a qualidade, a quantidade e o regime de vazão de um corpo de água.

§ 3º. (VETADO) Art. 23. (VETADO) SEÇÃO V DA COMPENSAÇÃO A MUNICÍPIOS Art. 24. (VETADO) SEÇÃO VI DO SISTEMA DE INFORMAÇÕES SOBRE RECURSOS HÍDRICOS Art. 25. O Sistema de Informações sobre Recursos Hídricos é um sistema de coleta, tratamento, armazenamento e recuperação de informações sobre recursos hídricos e fatores intervenientes em sua gestão. Parágrafo único. Os dados gerados pelos órgãos integrantes do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos serão incorporados ao Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos.

Art. 26. São princípios básicos para o funcionamento do Sistema de Informações sobre Recursos Hídricos:

I - descentralização da obtenção e produção de dados e informações;

II - coordenação unificada do sistema;

III - acesso aos dados e informações garantido à toda a sociedade.

Art. 27. São objetivos do Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos:

I - reunir, dar consistência e divulgar os dados e informações sobre a situação qualitativa e quantitativa dos recursos hídricos no Brasil;

II - atualizar permanentemente as informações sobre disponibilidade e demanda de recursos hídricos em todo o território nacional;

III - fornecer subsídios para a elaboração dos Planos de Recursos Hídricos.

CAPÍTULO V

DO RATEIO DE CUSTOS DAS OBRAS DE USO MÚLTIPLO, DE INTERESSE COMUM OU COLETIVO

Art. 28. (VETADO) CAPÍTULO VI DA AÇÃO DO PODER PÚBLICO

Art. 29. Na implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos, compete ao Poder Executivo Federal:

I - tomar as providências necessárias à implementação e ao funcionamento do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos;

II - outorgar os direitos de uso de recursos hídricos, e regulamentar e fiscalizar os usos, na sua esfera de competência;

III - implantar e gerir o Sistema de Informações sobre Recursos Hídricos, em âmbito nacional;

IV - promover a integração da gestão de recursos hídricos com a gestão ambiental. Parágrafo único. O Poder Executivo Federal indicará, por decreto, a autoridade responsável pela efetivação de outorgas de direito de uso dos recursos hídricos sob domínio da União.

Art. 30. Na implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos, cabe aos Poderes Executivos Estaduais e do Distrito Federal, na sua esfera de competência:

I - outorgar os direitos de uso de recursos hídricos e regulamentar e fiscalizar os seus usos;

II - realizar o controle técnico das obras de oferta hídrica;

III - implantar e gerir o Sistema de Informações sobre Recursos Hídricos, em âmbito estadual e do Distrito Federal;

IV - promover a integração da gestão de recursos hídricos com a gestão ambiental.

Art. 31. Na implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos, os Poderes Executivos do Distrito Federal e dos municípios promoverão a integração das políticas locais de saneamento básico, de uso, ocupação e conservação do solo e de meio ambiente com as políticas federal e estaduais de recursos hídricos.

TÍTULO II

DO SISTEMA NACIONAL DE GERENCIAMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS

CAPÍTULO I

DOS OBJETIVOS E DA COMPOSIÇÃO

Art. 32. Fica criado o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, com os seguintes objetivos:

I - coordenar a gestão integrada das águas;

II - arbitrar administrativamente os conflitos relacionados com os recursos hídricos;

III - implementar a Política Nacional de Recursos Hídricos;

IV - planejar, regular e controlar o uso, a preservação e a recuperação dos recursos hídricos;

V - promover a cobrança pelo uso de recursos hídricos.

Art. 33. Integram o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos:

I - o Conselho Nacional de Recursos Hídricos; Notas: 1) Ver Decreto nº 2.612, 03.06.1998, que regulamenta o Conselho Nacional de Recursos Hídricos. 2) Ver Portaria MMA nº 407, de 23.11.1999, DOU 24.11.1999, que aprova o Regimento Interno do Conselho Nacional de Recursos Hídricos.

II - os Conselhos de Recursos Hídricos dos Estados e do Distrito Federal;

III - os Comitês de Bacia Hidrográfica; I

V - os órgãos dos poderes públicos federal, estaduais e municipais cujas competências se relacionem com a gestão de recursos hídricos,

V - as Agências de Água.

CAPÍTULO II

DO CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS

Art. 34. O Conselho Nacional de Recursos Hídricos é composto por:

I - representantes dos Ministérios e Secretarias da Presidência da República com atuação no gerenciamento ou no uso de recursos hídricos;

II - representantes indicados pelos Conselhos Estaduais de Recursos Hídricos;

III - representantes dos usuários dos recursos hídricos;

IV - representantes das organizações civis de recursos hídricos. Parágrafo único. O número de representantes do Poder Executivo Federal não poderá exceder à metade mais um do total dos membros do Conselho Nacional de Recursos Hídricos. Nota: Ver Decreto nº 2.612, de 03.06.1998, que regulamenta o Conselho Nacional de Recursos Hídricos.

Art. 35. Compete ao Conselho Nacional de Recursos Hídricos:

I - promover a articulação do planejamento de recursos hídricos com os planejamentos nacional, regional, estaduais e dos setores usuários;

II - arbitrar, em última instância administrativa, os conflitos existentes entre Conselhos Estaduais de Recursos Hídricos;

III - deliberar sobre os projetos de aproveitamento de recursos hídricos cujas repercussões extrapolem o âmbito dos Estados em que serão implantados;

IV - deliberar sobre as questões que lhe tenham sido encaminhadas pelos Conselhos Estaduais de Recursos Hídricos ou pelos Comitês de Bacia Hidrográfica;

V - analisar propostas de alteração da legislação pertinente a recursos hídricos e à Política Nacional de Recursos Hídricos;

VI - estabelecer diretrizes complementares para implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos, aplicação de seus instrumentos e atuação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos;

VII - aprovar propostas de instituição dos Comitês de Bacia Hidrográfica e estabelecer critérios gerais para a elaboração de seus regimentos;

VIII - (VETADO)

IX - acompanhar a execução do Plano Nacional de Recursos Hídricos e determinar as providências necessárias ao cumprimento de suas metas;

X - estabelecer critérios gerais para a outorga de direitos de uso de recursos hídricos e para a cobrança por seu uso.

Art. 36. O Conselho Nacional de Recursos Hídricos será gerido por:

I - um Presidente, que será o Ministro titular do Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal;

II - um Secretário Executivo, que será o titular do órgão integrante da estrutura do Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal, responsável pela gestão dos recursos hídricos.

CAPÍTULO III

DOS COMITÊS DE BACIA HIDROGRÁFICA

Art. 37. Os Comitês de Bacia Hidrográfica terão como área de atuação:

I - a totalidade de uma bacia hidrográfica;

II - sub-bacia hidrográfica de tributário do curso de água principal da bacia, ou de tributário desse tributário; ou

III - grupo de bacias ou sub-bacias hidrográficas contíguas. Parágrafo único. A instituição de Comitês de Bacia Hidrográfica em rios de domínio da União será efetivada por ato do Presidente da República.

Art. 38. Compete aos Comitês de Bacia Hidrográfica, no âmbito de sua área de atuação:

I - promover o debate das questões relacionadas a recursos hídricos e articular a atuação das entidades intervenientes;

II - arbitrar, em primeira instância administrativa, os conflitos relacionados aos recursos hídricos;

III - aprovar o Plano de Recursos Hídricos da bacia;

IV - acompanhar a execução do Plano de Recursos Hídricos da bacia e sugerir as providências necessárias ao cumprimento de suas metas;

V - propor ao Conselho Nacional e aos Conselhos Estaduais de Recursos Hídricos as acumulações, derivações, captações e lançamentos de pouca expressão, para efeito de isenção da obrigatoriedade de outorga de direitos de uso de recursos hídricos, de acordo com os domínios destes;

VI - estabelecer os mecanismos de cobrança pelo uso de recursos hídricos e sugerir os valores a serem cobrados;

VII - (VETADO)

VIII - (VETADO)

IX - estabelecer critérios e promover o rateio de custo das obras de uso múltiplo, de interesse comum ou coletivo. Parágrafo único. Das decisões dos Comitês de Bacia Hidrográfica caberá recurso ao Conselho Nacional ou aos Conselhos Estaduais de Recursos Hídricos, de acordo com sua esfera de competência.

Art. 39. Os Comitês de Bacia Hidrográfica são compostos por representantes:

I - da União;

II - dos Estados e do Distrito Federal cujos territórios se situem, ainda que parcialmente, em suas respectivas áreas de atuação;

III - dos Municípios situados, no todo ou em parte, em sua área de atuação;

IV - dos usuários das águas de sua área de atuação;

V - das entidades civis de recursos hídricos com atuação comprovada na bacia.

§ 1º. O número de representantes de cada setor mencionado neste artigo, bem como os critérios para sua indicação, serão estabelecidos nos regimentos dos comitês, limitada a representação dos poderes executivos da União, Estados, Distrito Federal e Municípios à metade do total de membros.

§ 2º. Nos Comitês de Bacia Hidrográfica de bacias de rios fronteiriços e transfronteiriços de gestão compartilhada, a representação da União deverá incluir um representante do Ministério das Relações Exteriores.

§ 3º. Nos Comitês de Bacia Hidrográfica de bacias cujos territórios abranjam terras indígenas devem ser incluídos representantes:

I - da Fundação Nacional do Índio - FUNAI, como parte da representação da União;

II - das comunidades indígenas ali residentes ou com interesses na bacia.

§ 4º. A participação da União nos Comitês de Bacia Hidrográfica com área de atuação restrita a bacias de rios sob domínio estadual, dar-se-á na forma estabelecida nos respectivos regimentos.

Art. 40. Os Comitês de Bacia Hidrográfica serão dirigidos por um Presidente e um Secretário, eleitos dentre seus membros.

CAPÍTULO IV

DAS AGÊNCIAS DE ÁGUA

Art. 41. As Agências de Água exercerão a função de secretaria executiva do respectivo ou respectivos Comitês de Bacia Hidrográfica.

Art. 42. As Agências de Água terão a mesma área de atuação de um ou mais Comitês de Bacia Hidrográfica.

Parágrafo único. A criação das Agências de Água será autorizada pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos ou pelos Conselhos Estaduais de Recursos Hídricos mediante solicitação de um ou mais Comitês de Bacia Hidrográfica .

Art. 43. A criação de uma Agência de Água é condicionada ao atendimento dos seguintes requisitos:

I - prévia existência do respectivo ou respectivos Comitês de Bacia Hidrográfica;

II - viabilidade financeira assegurada pela cobrança do uso dos recursos hídricos em sua área de atuação.

Art. 44. Compete às Agências de Água, no âmbito de sua área de atuação:

I - manter balanço atualizado da disponibilidade de recursos hídricos em sua área de atuação;

II - manter o cadastro de usuários de recursos hídricos;

III - efetuar, mediante delegação do outorgante, a cobrança pelo uso de recursos hídricos;

IV - analisar e emitir pareceres sobre os projetos e obras a serem financiados com recursos gerados pela cobrança pelo uso de Recursos Hídricos e encaminhá-los à instituição financeira responsável pela administração desses recursos;

V - acompanhar a administração financeira dos recursos arrecadados com a cobrança pelo uso de recursos hídricos em sua área de atuação;

VI - gerir o Sistema de Informações sobre Recursos Hídricos em sua área de atuação;

VII - celebrar convênios e contratar financiamentos e serviços para a execução de suas competências;

VIII - elaborar a sua proposta orçamentária e submetê-la à apreciação do respectivo ou respectivos Comitês de Bacia Hidrográfica;

IX - promover os estudos necessários para a gestão dos recursos hídricos em sua área de atuação;

X - elaborar o Plano de Recursos Hídricos para apreciação do respectivo Comitê de Bacia Hidrográfica;

XI - propor ao respectivo ou respectivos Comitês de Bacia Hidrográfica:

a) o enquadramento dos corpos de água nas classes de uso, para encaminhamento ao respectivo Conselho Nacional ou Conselhos Estaduais de Recursos Hídricos, de acordo com o domínio destes;

b) os valores a serem cobrados pelo uso de recursos hídricos;

c) o plano de aplicação dos recursos arrecadados com a cobrança pelo uso de recursos hídricos;

d) o rateio de custo das obras de uso múltiplo, de interesse comum ou coletivo.

CAPÍTULO V

DA SECRETARIA EXECUTIVA DO CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS

Art. 45. A Secretaria Executiva do Conselho Nacional de Recursos Hídricos será exercida pelo órgão integrante da estrutura do Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal, responsável pela gestão dos recursos hídricos.

Art. 46. Compete à Secretaria Executiva do Conselho Nacional de Recursos Hídricos:

- I - prestar apoio administrativo, técnico e financeiro ao Conselho Nacional de Recursos Hídricos;
- II - coordenar a elaboração do Plano Nacional de Recursos Hídricos e encaminhá-lo à aprovação do Conselho Nacional de Recursos Hídricos;
- III - instruir os expedientes provenientes dos Conselhos Estaduais de Recursos Hídricos e dos Comitês de Bacia Hidrográfica;
- IV - coordenar o Sistema de Informações sobre Recursos Hídricos;
- V - elaborar seu programa de trabalho e respectiva proposta orçamentária anual e submetê-los à aprovação do Conselho Nacional de Recursos Hídricos.

CAPÍTULO VI

DAS ORGANIZAÇÕES CIVIS DE RECURSOS HÍDRICOS

Art. 47. São consideradas, para os efeitos desta Lei, organizações civis de recursos hídricos:

- I - consórcios e associações intermunicipais de bacias hidrográficas;
- II - associações regionais, locais ou setoriais de usuários de recursos hídricos;
- III - organizações técnicas e de ensino e pesquisa com interesse na área de recursos hídricos;
- IV - organizações não-governamentais com objetivos de defesa de interesses difusos e coletivos da sociedade;
- V - outras organizações reconhecidas pelo Conselho Nacional ou pelos Conselhos Estaduais de Recursos Hídricos.

Art. 48. Para integrar o Sistema Nacional de Recursos Hídricos, as organizações civis de recursos hídricos devem ser legalmente constituídas.

TÍTULO III

DAS INFRAÇÕES E PENALIDADES

Art. 49. Constitui infração das normas de utilização de recursos hídricos superficiais ou subterrâneos:

- I - derivar ou utilizar recursos hídricos para qualquer finalidade, sem a respectiva outorga de direito de uso;
- II - iniciar a implantação ou implantar empreendimento relacionado com a derivação ou a utilização de recursos hídricos, superficiais ou subterrâneos, que implique alterações no regime, quantidade ou qualidade dos mesmos, sem autorização dos órgãos ou entidades competentes;
- III - (VETADO)
- IV - utilizar-se dos recursos hídricos ou executar obras ou serviços relacionados com os mesmos em desacordo com as condições estabelecidas na outorga ;
- V - perfurar poços para extração de água subterrânea ou operá-los sem a devida autorização;
- VI - fraudar as medições dos volumes de água utilizados ou declarar valores diferentes dos medidos;
- VII - infringir normas estabelecidas no regulamento desta Lei e nos regulamentos administrativos, compreendendo instruções e procedimentos fixados pelos órgãos ou entidades competentes;
- VIII - obstar ou dificultar a ação fiscalizadora das autoridades competentes no exercício de suas funções.

Art. 50. Por infração de qualquer disposição legal ou regulamentar referentes à execução de obras e serviços hidráulicos, derivação ou utilização de recursos hídricos de domínio ou administração da União, ou pelo não atendimento das solicitações feitas, o infrator, a critério da autoridade competente, ficará sujeito às seguintes penalidades, independentemente de sua ordem de enumeração:

I - advertência por escrito, na qual serão estabelecidos prazos para correção das irregularidades;

II - multa, simples ou diária, proporcional à gravidade da infração, de R\$ 100,00 (cem reais) a R\$ 10.000,00 (dez mil reais);

III - embargo provisório, por prazo determinado, para execução de serviços e obras necessárias ao efetivo cumprimento das condições de outorga ou para o cumprimento de normas referentes ao uso, controle, conservação e proteção dos recursos hídricos;

IV - embargo definitivo, com revogação da outorga, se for o caso, para repor incontinenti, no seu antigo estado, os recursos hídricos, leitos e margens, nos termos dos artigos 58 e 59 do Código de Águas ou tamponar os poços de extração de água subterrânea.

§ 1º. Sempre que da infração cometida resultar prejuízo a serviço público de abastecimento de água, riscos à saúde ou à vida, perecimento de bens ou animais, ou prejuízos de qualquer natureza a terceiros, a multa a ser aplicada nunca será inferior à metade do valor máximo cominado em abstrato.

§ 2º. No caso dos incisos III e IV, independentemente da pena de multa, serão cobradas do infrator as despesas em que incorrer a Administração para tornar efetivas as medidas previstas nos citados incisos, na forma dos artigos 36, 53, 56 e 58 do Código de Águas, sem prejuízo de responder pela indenização dos danos a que der causa.

§ 3º. Da aplicação das sanções previstas neste título caberá recurso à autoridade administrativa competente, nos termos do regulamento.

§ 4º. Em caso de reincidência, a multa será aplicada em dobro.

TÍTULO IV

DAS DISPOSIÇÕES GERAIS E TRANSITÓRIAS

Art. 51. Os consórcios e associações intermunicipais de bacias hidrográficas mencionados no artigo 47 poderão receber delegação do Conselho Nacional ou dos Conselhos Estaduais de Recursos Hídricos, por prazo determinado, para o exercício de funções de competência das Agências de Água, enquanto esses organismos não estiverem constituídos.

Art. 52. Enquanto não estiver aprovado e regulamentado o Plano Nacional de Recursos Hídricos, a utilização dos potenciais hidráulicos para fins de geração de energia elétrica continuará subordinada à disciplina da legislação setorial específica.

Art. 53. O Poder Executivo, no prazo de cento e vinte dias a partir da publicação desta Lei, encaminhará ao Congresso Nacional projeto de lei dispondo sobre a criação das Agências de Água.

Art. 54. O artigo 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 1º

III - quatro inteiros e quatro décimos por cento à Secretaria de Recursos Hídricos do Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal;

IV - três inteiros e seis décimos por cento ao Departamento Nacional de Águas e Energia Elétrica - DNAEE, do Ministério de Minas e Energia;

V - dois por cento ao Ministério da Ciência e Tecnologia.

§ 4º. A cota destinada à Secretaria de Recursos Hídricos do Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal será empregada na implementação da Política Nacional de

Recursos Hídricos e do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e na gestão da rede hidrometeorológica nacional.

§ 5º. A cota destinada ao DNAEE será empregada na operação e expansão de sua rede hidrometeorológica, no estudo dos recursos hídricos e em serviços relacionados ao aproveitamento da energia hidráulica."

Parágrafo único. Os novos percentuais definidos no caput deste artigo entrarão em vigor no prazo de cento e oitenta dias, contados a partir da data de publicação desta Lei.

Art. 55. O Poder Executivo Federal regulamentará esta Lei no prazo de cento e oitenta dias, contados da data de sua publicação.

Art. 56. Esta Lei entra em vigor na data de sua publicação.

Art. 57. Revogam-se as disposições em contrário. Brasília, 8 de janeiro de 1997; 176º da Independência e 109º da República.

FERNANDO
Gustavo Krause

HENRIQUE

CARDOSO

Apêndice A

Métodos Analíticos

Os métodos analíticos usados, são os específicos para couros, nos quais são determinados os teores de substâncias presentes nas peles e nos banhos através de análises químicas. Essas foram escolhidas conforme sua importância para cada etapa do processo.

As amostras das peles foram retiradas do grupão e armazenadas sob refrigeração. As amostragens do banho residual foram feitas conforme a ABNT NBR 13336- (1995) armazenadas a 4°C.

Os parâmetros medidos nas peles e águas residuais com seus respectivos métodos, material utilizado, procedimentos e cálculos estão relacionados a seguir.

A.1 Análises em pele

A.1.1 Teor de umidade (matéria volátil (MV))

Determinar o percentual de substâncias voláteis, massa perdida pela pele ou couro quando seco à temperatura de $102 \pm 2^\circ \text{C}$ até que se atinja massa constante.

Material e métodos:

Procedimento:

- Cortar aproximadamente 10g da amostra em pedaços pequenos com medidas não superiores a 5x5 mm;
- Secar os pesa-filtros por no mínimo 5h antes de proceder a análise;
- Pesar aproximadamente 3g da amostra com precisão de 0,0001g em um pesa-filtro previamente tarado;
- Levar à estufa a ($102 \pm 2^\circ \text{C}$) até massa constante, aproximadamente 12h;
- Resfriar em dessecados por no mínimo 15 minutos;
- Pesar novamente o frasco;

Cálculos:

O teor de matéria volátil é dado pela seguinte equação:

$$MV = (M2-M3 / M2-M1)*100$$

onde:

MV = teor de matéria volátil;

M1 = massa do pesa-filtro vazio, em gramas;

M2 = massa do pesa-filtro com amostra, antes do ensaio, em gramas;

M3 = massa do pesa-filtro com amostra, após secagem, em gramas;

A.1.2 Proteína, substância dérmica

Determinar o percentual de nitrogênio em peles e couros, e a partir dos resultados calcular o percentual de substância dérmica. Análise baseada na norma ASTM D 2868 – 96 da American Society of Testing and Materials. Standard Test Method for Nitrogen Content (Kjeldahl) and Hide Substance of Leather, ASTM.

Material e reagentes utilizados

- Aparelho destilador de nitrogênio;
- Bloco digestor (lavador de gases);
- Frascos Kjeldahl;
- Balão volumétrico de 200 mL.
- Micro-bureta de 10 mL;
- Erlenmeyer de 300 mL;
- Balança analítica;
- Solução de ácido bórico indicadora, preparada conforme a norma ASTM D 2868-96;
- Ácido sulfúrico concentrado;
- Mistura catalítica, preparada conforme a norma ASTM D 2868-96;
- Solução de tiosulfato de sódio 80g/l;
- Solução de hidróxido de sódio 60%;
- Solução de ácido sulfúrico 0,3 N padrão;
- Solução de hidróxido de sódio 0,1 N padrão;
- Sacarose;
- Água destilada.

Procedimento

Digestão da amostra:

Pesar, dentro do vidro utilizado no bloco digestor, 0,75g de amostra com precisão de 0,0001g;

Adicionar 5 g + 0,1 g de mistura catalítica e, manuseando na capela com cuidado, 13 mL de ácido sulfúrico concentrado. Colocar o bloco digestor na capela, ligar a água e o bloco

digestor no aquecimento máximo. Proceder a digestão por no mínimo 3 horas. Esta estará completa quando a solução apresentar uma coloração verde clara;

Deixar esfriar.

Destilação do nitrogênio:

Encher a caldeira do aparelho destilador de nitrogênio com água destilada;

Deixar a amostra digerida esfriar;

Adicionar cerca de 15 mL de tiosulfato de sódio. Agitar e aguardar uma coloração marrom;

Adicionar uma alíquota volumétrica de 50 mL de solução de ácido bórico à um erlenmeyer de 300 mL. Este erlenmeyer será o frasco receptor do destilador. A ponta do destilador deve ficar imersa na solução indicadora;

Conectar o frasco Kjeldahl ao destilador. Ligar o resfriamento do destilador;

Adicionar lentamente cerca de 50 mL de hidróxido de sódio a 60%. Ligar aquecimento;

Proceder a destilação até que tenha sido recolhido no mínimo 75 mL de destilado;

Titular imediatamente o destilado até o ponto final (pH 4,9) com ácido sulfúrico 0,3 N padrão.

Procedimento para realização do branco:

▪ deve ser realizado seguindo exatamente o mesmo procedimento, porém substituindo a amostra por 1,0 g de sacarose. Para a titulação do branco, são possíveis duas situações:

- Solução de ácido bórico e destilado apresentando coloração final verde: Titular com solução de ácido sulfúrico 0,3 N padrão até ponto final violeta.

- Solução de ácido bórico e destilado apresentando coloração final violeta: Titular com solução de hidróxido de sódio 0,1 N padrão até ponto final verde.

Cálculos

O valor obtido para o branco, caso a titulação deste tenha sido feita com hidróxido de sódio, deve ser convertido para volume de ácido sulfúrico pela seguinte fórmula:

$$B = (V_b \times N_b) / N_a$$

onde:

B – volume do branco, convertido para mL de H_2SO_4 ;

V_b – Volume de hidróxido de sódio requerido na titulação;

N_b – Normalidade da solução de hidróxido de sódio padrão;

N_a – Normalidade da solução de ácido sulfúrico padrão.

O valor de nitrogênio percentual para a amostra é calculado pela seguinte fórmula:

$$\text{Nitrogênio(\%)} = (A \pm B) \times N \times 0,014 \times 100 / P$$

onde:

A – Volume de ácido sulfúrico requerido na titulação do destilado;

B – Volume de ácido sulfúrico requerido na titulação do branco. Use o sinal positivo caso o branco tenha sido titulado com hidróxido de sódio. Caso o branco tenha sido titulado com ácido sulfúrico, use o sinal negativo;

N – Normalidade do ácido sulfúrico 0,3 N padrão;

W – Massa da amostra em gramas.

Este valor deve ser convertido para base seca, utilizando para isso o percentual de matéria volátil:

$$\%NTK, \text{ base seca} = C \times 100 / 100 - M$$

onde:

$\% NTK$ = % percentagem de nitrogênio total determinado por Kjeldahl

C – Percentual de nitrogênio da amostra em base úmida;

M – Percentual de matéria volátil da amostra.

Para este valor ser válido, a amostra utilizada para a análise de matéria volátil deve ser pesada no mesmo instante que a amostra utilizada para a análise de nitrogênio.

O percentual de substância dérmica pode ser calculado ao multiplicar o valor encontrado para NTK por 5,62.

A.1.3 Substâncias extraíveis com diclorometano

Este método visa a determinação da fração total de substâncias, gorduras, solúveis no solvente Diclorometano em todos os tipos de peles e couros. As substâncias em questão são, portanto, compostos apolares e/ou pouco polares, provenientes de operações de engraxe, no caso de couros e gorduras naturais produzidas durante a vida do animal.

Materiais e Métodos:

- balança analítica;
- estufa;
- dessecador;
- Diclorometano P.A.;

Procedimento:

- secar os frascos do determinador de gorduras por no mínimo 5h em estufa a $102\pm 2^\circ$ C e pesá-los em balança analítica;
- pesar, por diferença, aproximadamente 5g de amostra para o interior da cápsula do aparelho, em balança analítica, utilizando luvas ou pinça a fim de não haver contaminação por gorduras presente nas mãos;
- acoplar as cápsulas ao extrator;
- adicionar 100 mL do solvente a ser utilizado em cada frasco coletor;
- ligar o aparelho à temperatura de 130° C e o arrefecimento, através da abertura da torneira de água;
- proceder a extração por 4h, 1 h com o cartucho imerso no solvente e 3h com o solvente gotejando;
- passado o período inicial, fechar o compartimento superior a fim de proceder a recuperação do solvente;
- após aproximadamente 1h, o solvente, devidamente recuperado deverá estar totalmente contido no compartimento superior, permitindo a retirada dos frascos coletores;
- desligar o aparelho e a água de arrefecimento;
- erguer os conjuntos de extração a fim de que esfriem por um período de 5 minutos;
- remover os frascos dos conjuntos e coloca-los na estufa por um período de aproximadamente 12h a fim de evaporar o solvente residual;
- recolher o solvente recuperado para o interior de um frasco devidamente identificado;
- ao término do tempo de secagem, pesar os frascos;

Cálculos:

O teor de substâncias extraíveis, em percentual, é calculado a partir da seguinte expressão:

$$\% \text{ gorduras} = (P2 - P1) / (m * (1 - MV))$$

onde:

% gorduras = teor de substâncias extraíveis em %;

P1 = peso inicial do frasco coletor;

P2 = peso do frasco coletor após a extração, contendo o material extraído;

m = massa inicial de amostra adicionada à cápsula do extrator;

MV = teor de matéria volátil, previamente analisado;

A.1.4 Cromo no wet-blue

A determinação do teor de óxido crômico baseia-se na norma NBR 11054 - Couro - Determinação de óxido crômico- (1999), da ABNT. Para a determinação do óxido crômico em couro, faz-se necessária a prévia determinação do teor de cinzas. A seguir, o Cr^{+3} é oxidado a Cr^{+6} com ácido perclórico, que é quantificado por iodometria.

Material e reagentes utilizados:

- Pipetas volumétricas;
- Frasco de Erlenmeyer de 500 mL;
- Chapa de aquecimento;
- Bureta de 50mL;
- Forno mufla;
- Ácido sulfúrico P. A.;
- Ácido perclórico P. A.;
- Ácido fosfórico P. A.;
- Solução de hidróxido de sódio 4%;
- Solução de iodeto de potássio 10%;
- Solução de tiosulfato de sódio 0,1 N;
- Solução de amido 2%.

Procedimento:

- Colocar a cinza obtida através do método anteriormente citado em um frasco de Erlenmeyer de 500 mL, resistente ao calor;
- Enxaguar cuidadosamente o cadinho, inicialmente com ácido sulfúrico e após, com ácido perclórico;
- Adicionar ao frasco de Erlenmeyer o líquido de enxágüe, drenando bem o cadinho;

- Adicionar 5 mL de ácido sulfúrico e 10 mL de ácido perclórico. Ferver até o parecimento da coloração laranja;
- Continuar o aquecimento por mais 5 min;
- Resfriar a temperatura ambiente e em água fria “banho maria”;
- Diluir o conteúdo em 200 mL. A fim de eliminar o cloro formado, ferver durante aproximadamente 10 min, usando pérolas de ebulição;
- Após novo resfriamento, adicionar 15 mL de ácido fosfórico para mascarar qualquer quantidade de ferro presente;
- Levar o volume da solução até 300 mL e adicionar 20 mL de solução de iodeto de potássio 10%;
- Titular com solução 0,1N de tiosulfato de sódio até a coloração amarelo-palha e, após,
- colocar 0,5 mL de solução de amido 2%, como indicador, continuando a titulação até a
- coloração verde-piscina (ou empregando o titulador automático conforme segue).

Obs: A etapa de titulação pode ser realizada fazendo-se uso do equipamento Metrohm Titrimo, titulador automático, pelo emprego do método “CrIIIpel”. Para tanto devem ser seguidos os seguintes procedimentos:

- Transferir a amostra para um Becker de 250 mL, juntamente com um agitador magnético (peixinho);
- Colocar o frasco no titulador, ligar a agitação e mergulhar o eletrodo e a ponteira da bureta na amostra (fazer uso do eletrodo de Platina, uma vez que a reação que se processa é redox);
- Iniciar a titulação pressionando a tecla “Start”, digitar a massa inicial de Wet-blue empregada na análise e em seguida pressionar a tecla “Enter” (caso seja pressionada novamente a tecla “Start”, será atribuído o valor anterior para a massa de amostra).

Cálculos:

$$\%Cr_2O_3 = \frac{100 \times N \times V \times Me}{g}$$

onde:

$\% Cr_2O_3$ = Percentual de óxido crômico ;

N = Normalidade da solução 0,1 de tiosulfato de sódio, na titulação;

g = Massa da amostra de couro, em gramas;

Me = Miliequivalente grama do óxido crômico (aproximadamente 0,02533);

V = Volume da solução 0,1 N de tiosulfato de sódio gasto na titulação, em mL

A.1.5 Cálcio

Esta norma prescreve o método para a determinação do teor de cálcio em couros, por titulação complexométrica.

Reagentes:

- a) solução de ácido clorídrico 1/1 (v/v)
- b) solução de hidrogeno fosfato de sódio 0,1 M;
- c) solução de hidróxido de sódio 1 N e 0,1 M
- d) solução de EDTA 0,01 M ;
- e) solução de calcon 0,3 em metanol;
- f) murexide: se utilizar este como indicador não fazer adição de Na_2HPO_4

Procedimento

- Pesar em torno de 8 g (por via) de amostra e seca-las em estufa conforme norma NBR 11029 ou em um vidro de relógio. Levar a peso constante.
- Medir cerca de 2 g de amostra (seca) com precisão de 0,0001 g, em cadinho previamente tarado a 600°C.
- Queimar amostra em bico de Bunsen.
- Calcinar a 600°C na mufla, durante 6 a 9 horas.
- Resfriar em dessecador e medir a massa.
- Medir aproximadamente 0,1 g de cinza , com exatidão de 0,0001 g, no béquer.
- Dissolve-la com 5 mL de HCL 1/1.
- Adicionar 50 mL de água deionizada e ajustar, potenciometricamente, o pH para 12,2-12,3, usando NaOH.
- Transferir quantitativamente para Erlenmeyer o conteúdo do béquer.
- Titular com EDTA 0,01 M, usando murexide como indicador. A viragem acontece de uma coloração rósea para azul purple.
- Obs: a titulação pode ser feita no titulador automático.

Resultados

Cálculo do percentual de cinzas

$$\% \text{ cinzas} = A \times 100 / B$$

onde:

% cinzas = teor de cinzas em %

A = massa do resíduo

B = massa da amostra seca, em g

Cálculo do teor de cálcio

Determinar o teor de cálcio pela seguinte equação:

$$\% \text{ Ca} = (V \times \% \text{ cinzas} \times 4 \times 10^{-4}) / m$$

onde:

% Ca = Teor de cálcio, em %

V = volume de EDTA gasto na titulação, em mL

% Cinzas = cinzas na amostra, em %, conforme cálculo em 5.1

m = massa de cinza usada, em g

A.2 Análises em águas residuais

A.2.1 Análise de óxido de cálcio

Esta norma prescreve o método para a determinação do teor de óxido de cálcio em banho residual de caleiro e de desencalagam, por titulação complexométrica.

Reagentes:

- solução de ácido clorídrico 0,1 N;
- solução-tampão de hidróxido de amônio/cloreto de amônio pH 10;
- solução de negro-de-eriocromo T – 0,5 % em etanol;
- solução de EDTA 0,01M (para o titulador automático – EDTA 0,05M);

Ensaios

Para banho residual de caleiro

- Filtrar o banho residual de caleiro em lã de vidro.
- Pipetar, volumetricamente, 25 mL di filtrado para balão volumétrico de 500 mL, completando o volume, com água destilada.
- Retirar uma alíquota de 25 mL para um frasco de Erlenmeyer.
- Adicionar 10 mL de HCl 0,1 N, ferver por 5 min e resfriar.

- Adicionar 10 mL de solução-tampão e 15 gotas da solução de negro-de-eriocromo T.
- Titular com solução de EDTA 0,01M, até o aparecimento de coloração azul sem traços de vermelho.
- **Obs: caso faça a titulação no titulador automático, a solução padrão usada é a de EDTA 0,05M, que está no equipamento.**
- **Para banho residual de desengalgação**
- Pipetar 10 mL do banho residual de desengalgação para o frasco de Erlenmeyer.
- Proceder conforme o banho residual de calceiro depois de retirar os 25 mL

Resultados

Cálculos

Para solução EDTA 0,01M

- a) para banho residual de calceiro:
resultado)

$$CaO = V \times 0,448$$

- b) para banho residual de desengalgação

$$CaO = V \times 0,056$$

Para solução EDTA 0,05M

(O equipamento calcula o

$$CaO = V \times 2,24$$

$$CaO = V \times 0,28$$

onde:

CaO = teor de óxido de cálcio, em g/L

V = volume de EDTA gasto na titulação, em mL

A.2.2 Análise de cromo

Esta análise baseia-se na norma ABNT NBR 13341-Banho residual de curtimento e recurtimento - Determinação do teor de óxido de cromo III(1995).

Material e reagentes utilizados:

- Pipetas volumétricas;
- Frasco de Erlenmeyer de 250 mL;
- Chapa de aquecimento;
- Bureta de 50mL;

- Pipetas graduadas de 5 e 25 mL;
- Solução de hidróxido de sódio 4%;
- Peróxido de hidrogênio 20 vol.;
- Solução de sulfato de níquel 5%;
- Solução de ácido clorídrico 50%;
- Solução de iodeto de potássio 10%;
- Solução de tiosulfato de sódio 0,1 N;
- Solução de amido 2%.

Procedimento:

- Pipetar uma alíquota de solução para o interior do frasco de Erlenmeyer, 10 mL no caso de banhos residuais de curtimento e 50 mL para banhos residuais de recurtimento;
- Adicionar 25 mL de hidróxido de sódio 4%, 15 mL de peróxido de hidrogênio 20 vol. E ferver por 10 min. em chapa de aquecimento;
- Adicionar 5 mL de sulfato de níquel 5%, ferver por mais 10 min e esfriar;
- Adicionar cuidadosamente, 15 mL de ácido clorídrico 50%, até a coloração laranja, e esfriar;
- Adicionar 20 mL de solução de iodeto de potássio 10%;
- Titular com solução 0,1N de tiosulfato de sódio até a solução apresentar a coloração amarelo-palha e, após, colocar 0,5 mL de solução de amido 2%, como indicador, continuando a titulação até a coloração verde-pisina.

Obs: A etapa de titulação pode ser realizada fazendo-se uso do equipamento Metrohm Titrino, titulador automático, pelo emprego do método “CrIIIban”. Para tanto devem ser seguidos os seguintes procedimentos:

- Transferir a amostra para um Becker de 250 mL, juntamente com um agitador magnético (peixinho);

- Colocar o frasco no titulador, ligar a agitação e mergulhar o eletrodo e a ponteira da bureta na amostra (fazer uso do eletrodo de Platina, uma vez que a reação que se processa é redox);
- Iniciar a titulação pressionando a tecla “Start”, digitar a volume inicial de amostra de banho residual empregada na análise e em seguida pressionar a tecla “Enter” (caso seja pressionada novamente a tecla “Start”, será atribuído o valor anterior para a massa de amostra).

P.S.: maior detalhamento da utilização do titulador, em método específico.

Cálculos:

$$Cr_2O_3 = \frac{V \times fc \times 2,533}{V_{aliquota}}$$

onde:

Cr_2O_3 = concentração de óxido de cromo III, em g/L;

V = volume da solução de tiosulfato gasta na titulação;

fc = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio;

$V_{aliquota}$ = volume da amostra, em mL.

A.2.3 Determinação de sólidos totais, fixos e voláteis

Método baseado na norma NBR 14550 da ABNT

Preparo da areia:

Utilizar areia previamente filtrada, colocar em um kitassato 4 dedos de areia mais 1 dedo de excesso de ácido nítrico. Levar para a chapa aquecedora, dentro da capela, até o início da ebulição do ácido, e então deixar ebulir por 2 horas.

Feito isso, entornar o conteúdo do kitassato em uma jarra de plástico, para então iniciar o processo de lavagem da areia.

A lavagem da areia é feita através da adição de água à jarra, agitando-se a areia para que possa ocorrer uma melhor lavagem de todo o conteúdo e o posterior descarte da água de lavagem. Quando o pH da mistura H_2O +areia estiver igual ao pH da água da torneira, é necessário que se faça mais 3 lavagens da areia utilizando água destilada.

Após a lavagem, a areia deve ser calcinada. Para isso, utilizamos cápsulas de porcelana. Com a areia ainda úmida, colocar uma quantidade compatível com o tamanho da cápsula e levar à mufla por 1 hora a $700^\circ C$. Finalizado esse processo, obtem-se a areia calcinada.

Como tarar as cápsulas de porcelana?

Leva-se à mufla à temperatura de $550^\circ C$ – $600^\circ C$ por 1 hora

ST (sólidos totais):

Com as cápsulas previamente taradas, adicionar cerca de 20g de areia calcinada à cada cápsula e adicionar 25mL da amostra homogeneizada. Ao adicionar amostra líquida, utilizar uma peneira para “reter” partículas muito grandes que possam prejudicar a análise de sólidos do banho.

Evaporar em banho-maria e levar à estufa até se obter apenas sólidos na cápsula. Para certificar-se de que não existe mais umidade na cápsula, recomendo deixar a amostra na estufa de um dia para o outro ou até peso constante. Assim, retira-se a amostra da estufa e deixe-a esfriar em dessecador. Quando a cápsula estiver à temperatura ambiente, que deve levar cerca de 40 minutos, pesar a amostra em balança analítica e anotar o resultado.

SF (sólidos fixos):

Levar a cápsula utilizada na determinação de SDT para a mufla à temperatura de 550°C – 600°C por 30min. Cuidar ao abrir a mufla. A mufla deve ser aberta somente à temperaturas inferiores a 400°C, pois a temperaturas mais elevadas pode ocorrer danos na mesma se aberta abruptamente. Retirar a cápsula da mufla e esfriar em dessecador. Pesar a amostra e anotar o resultado.

SV (sólidos voláteis):

É obtido indiretamente através da diferença entre os dois resultados anteriores

Resultados e cálculos:

$$\text{SDT} = \frac{(A - B) \times 1.000.000}{V}$$

V

onde:

SDT representa os sólidos dissolvidos totais, em miligramas por litro;

A é a masa da cápsula com o resíduo (após a estufa), em gramas;

B é a massa da cápsula, em gramas;

V é o volume da amostra, em mililitros.

$$\text{SDF} = \frac{(C - B) \times 1.000.000}{V}$$

V

onde:

SDF representa os sólidos dissolvidos fixos, em miligramas por litro;

C é a massa da cápsula com o resíduo (após a mufla), em gramas;

B é a massa da cápsula, em gramas;

V é o volume da amostra, em mililitros.

$$**SDV = SDT - SDF**$$

onde:

SDV representa os sólidos dissolvidos voláteis, em miligramas por litro;

SDT representa os sólidos dissolvidos totais, em miligramas por litro;

SDF representa os sólidos dissolvidos fixos, em miligramas por litro.

Apêndice B

Análises do wet-blue

B.1 Wet-blue do processo piloto

As tabelas apresentadas, neste item, informam os resultados analíticos que renderam os resultados para as peles do processo piloto, com desvio padrão das análises. As tabelas a seguir informam respectivamente os valores de: umidade (Tabela B.1.1), extraíveis em diclorometano (Tabela B.1.2), substância dérmica (Tabela B.1.3) e óxido de cromo (Tabela B.1.4).

Tabela B.1.1: Teor de água do wet-blue.

Wet-blue	% água	Média	DP
1D	67,14		
1D	66,85		
1D	66,71	66,90	0,2228
1E	66,27		
1E	65,83		
1E	66,39	66,16	0,291
2E	69,30		
2E	69,49		
2E	69,13	69,30	0,1810
2D	64,96		
2D	65,59		
2D	63,30	64,62	1,181
3E	66,58		
3E	66,68		
3E	66,49	66,58	0,0921
3D	65,48		
3D	65,07		
3D	65,40	65,32	0,2164

Tabela B.1.2: % Extraíveis em diclorometano do wet-blue.

Wet-blue	% Extraíveis em diclorometano (base	Média	DP
----------	-------------------------------------	-------	----

	seca)		
1D	3,42		
1D	0,363		
1D	0,318	0,341	0,032
1E	0,843		
1E	0,208		
1E	0,171	0,407	0,3779
2E	1,69		
2E	0,699		
2E	0,608	1,000	0,601
2D	216,18		
2D	0,955		
2D	0,758	0,857	0,139
3E	0,538		
3E	0,178		
3E	0,500	0,519	0,227
3D	0,410		
3D	0,077		
3D	0,390	0,400	0,221

Tabela B.1.3: % substância dérmica do wet-blue.

Wet-blue	% SD	Média	DP
1D	84,65		
1D	89,40		
1D	86,08	86,71	2,438
1E	88,30		
1E	88,20		
1E	89,47	88,66	0,706
2E	75,85		
2E	79,06		
2E	79,23	78,05	1,907
2D	91,91		
2D	97,66		
2D	89,50	93,02	4,188
3E	88,27		
3E	93,97		
3E	91,61	91,28	2,865
3D	96,04		
3D	95,66		
3D	96,23	95,98	0,292

Tabela B.1.4: % óxido de cromo do wet-blue

Wet-blue	% óxido de cromo (base seca)	Média	DP
1D	4,38		
1D	4,43		
1D	4,32	4,38	0,057
1E	4,09		
1E	4,57		
1E	4,57	4,41	0,273
2E	4,92		
2E	4,96		

2E	4,98	4,96	0,031
2D	4,19		
2D	4,12		
2D	4,21	4,17	0,050
3E	3,45		
3E	3,58		
3E	3,35	3,46	0,114
3D	4,08		
3D	4,10		
3D	4,06	4,08	0,021

B.2 Wet-blue do processo industrial

As tabelas apresentadas, neste item, informam os resultados analíticos que renderam os resultados para as peles do processo piloto, com desvio padrão das análises. As tabelas a seguir informam respectivamente os valores de: umidade (Tabela B.2.1), extraíveis em diclorometano (Tabela B.2.2), substância dérmica (Tabela B.2.3) e óxido de cromo (Tabela B.2.4).

Tabela B.2.1: Teor de água do wet-blue.

Wet-blue	% água	Média	DP
XE	70,25		
XE	70,33		
XE	70,07	70,21	0,133
XD	62,65		
XD	62,80		
XD	62,83	62,76	0,0980
IXE	60,26		
IXE	60,51		
IXE	60,61	60,46	0,179
IXD	59,96		
IXD	59,28		
IXD	60,30	59,84	0,520

Tabela B.2.2: % Extraíveis em diclorometano do wet-blue.

Wet-blue	% Extraíveis em diclorometano (base seca)	Média	DP
XE	1,68		
XE	1,07		
XE	1,10	1,09	0,024
XD	0,96		
XD	0,98		
XD	1,05	1,00	0,047
IXE	1,05		
IXE	0,51		
IXE	0,82	0,79	0,214
IXD	1,15		
IXD	0,93		
IXD	0,80	0,96	0,098

Tabela B.1.3: % substância dérmica do wet-blue.

Wet-blue	% SD	Média	DP
XE	90,44		
XE	88,50		
XE	90,94	89,96	1,28
XD	99,53		
XD	96,08		
XD	96,51	97,37	1,88
IXE	94,55		
IXE	91,07		
IXE	91,37	92,33	1,92
IXD	96,04		
IXD	94,61		
IXD	87,93	92,86	4,32

Tabela B.1.4: % óxido de cromo do wet-blue

Wet-blue	% óxido de cromo (base seca)	Média	DP
XE	5,67		
XE	5,32		
XE	5,56	5,52	0,182
XD	-		
XD	4,57		
XD	4,58	4,58	0,633
IXE	3,39		
IXE	4,46		
IXE	4,63	4,16	0,672
IXD	-		
IXD	4,32		
IXD	4,26	4,29	0,044