



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL

A PROBLEMÁTICA DOS CURTUMES GAÚCHOS, FACE
À PRESERVAÇÃO DOS RECURSOS HIDRICOS.

TRABALHO APRESENTADO COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO RECURSOS HIDRICOS E SANEAMENTO

AUTOR: José Carlos Bohnenberger

ORIENTADOR: Prof. Amadeu da Rocha Freitas

EXAMINADORES:

Prof. Amadeu da Rocha Freitas

Prof. Jan Suschka

Prof. Lech Anusz

Data do exame: 27/08/80

Aprovação: *Amadeu Freitas*
Presidente da Banca



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL

ATA DE DISSERTAÇÃO

Às 14:00 horas do dia 27 de agosto de 1980, no Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, reuniu-se a Comissão Examinadora de Dissertação do candidato ao grau de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento, JOSE CARLOS MOHNENBERGER, para apreciação de seu trabalho intitulado "A PROBLEMATICA DOS CURTUMES GAU-CHOS, FACE A POLUIÇÃO DOS RECURSOS HIDRICOS".

Abertos os trabalhos sob a presidência do Prof. Amadeu da R. Freitas e presente o candidato, foi-lhe dada a palavra para um exposição sobre as premissas, estrutura e resultados do trabalho apresentado. À seguir, foi o mesmo arguido, sucessivamente, pelos examinadores, sobre diferentes aspectos provocados pelo exame do texto e pela exposição precedente. Encerrados os trabalhos desta fase após as respostas do candidato, reuniu-se a Comissão Examinadora, sem a presença do candidato e das demais pessoas que compareceram a fase inicial, para atribuir seu julgamento, que é transcrito a seguir:

Examinador	Conceito
- Dr. Amadeu da Rocha Freitas	A
- Dr. Ian Suschka	A
- Dr. Lech Anusz	A

Resultou dos conceitos atribuídos o grau A (Excelente)

Observações:

Foi dado o prazo de 60 (sessenta) dias para a apresentação final, com as correções exigidas pela Banca Examinadora.

Ato contínuo, foi lavrada a presente ATA, que eu Ian Suschka secretário da Comissão Examinadora, assino juntamente com a mesma Comissão.

Porto Alegre, 27 de agosto de 1980.

- *Amadeu Freitas*
 - *Ian Suschka*
 -
 -

A todas as espécies vivas.

A G R A D E C I M E N T O S

Neste momento cabe reconhecer às pessoas e instituições, que de uma forma ou outra colaboraram para que este trabalho pudesse ser realizado. Meus agradecimentos:

- Ao prof. Amadeu da Rocha Freitas, orientador e coordenador do Curso de Pós-Graduação em Saneamento.
- Ao prof. Lech Anusz, da UFRGS.
- Ao Curtume Fasolo S.A., de Bento Gonçalves.
- À Escola Técnica de Curtimento, de Estância Velha.
- Ao Engº Luiz F. Motta dos Santos, do BRDE.
- Às equipes do Laboratório de Saneamento, Biblioteca, setor de desenho e setor de cópias do IPH.
- E a todos que contribuíram, partilharam momentos, realizam ou realizaram trabalhos semelhantes.

S U M Á R I O

pág.

Sinopse

Abstract

1, Introdução	1
2, O Desenvolvimento da Indústria do Couro no Rio Grande do Sul	3
2,1 - Origens	3
2,2 - Evolução do Setor	4
2,3 - Classificação das Empresas	6
2,3,1 - Segundo o Tipo de Pele Processada	6
2,3,2 - Segundo o Porte	8
2,4 - Distribuição Espacial e Fatores Locacionais	10
2,5 - Problemas das Empresas	10
2,5,1 - De Capital de Giro	10
2,5,2 - Localização da Indústria	10
2,5,3 - Prédios e Lay-Out	12
2,6 - Regime de Trabalho e Produção	14
2,7 - Linha de Produtos	14

3. Legislação Vigente que Estabelece os Padrões de Emissão das Águas Residuárias para as <u>Indústri</u> as do Couro	17
3.1 - Legislação Vigente que Estabelece os Padrões dos Efluentes das Indústrias do Couro	17
3,2 - Recomendações do BRDE	22
4. Fases do Processo Industrial	26
4.1 - Fluxograma do Processo Industrial	28
4.2 - Operações	28
4,2,1 - Remolho	28
4,2,2 - Depilação e Caleiro	30
4,2,3 - Descarne e Divisão	32
4,2,4 - Desencalagem e Purga	32
4,2,5 - Piquelagem e Curtimento	33
4,2,6 - Enxugamento e Rebaixe.....	33
4,2,7 - Neutralização	33
4,2,8 - Recurtimento e Tingimento	34
4,2,9 - Engraxe e Secagem	34
5. Características dos Esgotos Brutos	35
6. Prevenção da Poluição	42

6,1 - Modificações nos Processos de Conservação das Peles	44
6,2 - Substituição e Redução dos Produtos Químicos utilizados	47
6,3 - Modificações nos Processos	51
6,4 - Reciclagens Diretas	54
6,4,1 - Reciclagem do Banho Depilação-Caleiro	54
6,4,2 - Reciclagem do Banho de Curtimento	60
6,4,2,1 - Piquelagem e Curtimento em Banhos Separados	60
6,4,2,2 - Curtimento Efetuado no Banho de Píquel	62
6,5 - Recuperação de Produtos	63
6,5,1 - Separação do Sulfeto de Sódio do Banho Residual do Caleiro	63
6,5,2 - Separação do Sulfeto de Sódio e Recuperação das Proteínas	67
6,5,3 - Separação do Cromo do Banho Residual de Curtimento	69
6,6 - Redução da Poluição	72
7. Aproveitamento de Subprodutos	76
7,1 - Quantidade e Composição dos Resíduos Sólidos ...	77

	pág.
7,2 - Aproveitamento dos Resíduos	80
7,2,1 - Carnaças	80
7,2,1,1 - Sebo ou Graxa Industrial	80
7,2,1,2 - Farinhas Alimentares	81
7,2,1,3 - Cargas para Incorporação à Borracha	83
7,2,1,4 - Adubos	84
7,2,1,5 - Colas	84
7,2,2 - Aparas e Raspas Caleadas	85
7,2,2,1 - Colas	85
7,2,2,2 - Gelatinas	86
7,2,2,3 - Artigos Médicos e Cirúrgicos	86
7,2,2,4 - Tripas para Produtos de Salsicharia	87
7,2,2,5 - Ligante Colagênico para Produtos de Acaba mento dos Couros	88
7,2,3 - A Serragem	88
7,2,3,1 - Couro Aglomerado	89
7,2,3,2 - Couro Regenerado	89
8 - Lodo como Fertilizante	91
9 - Métodos de Tratamento	94
9.1 - Tratamento Primário	94

	pág.
9.1.1 - Gradeamento	95
9.1.2 - Homogeneização	96
9.1.3 - Decantação Primária	96
9.1.4 - Leitões de Secagem	97
9.2 - Tratamento Secundário	98
9.2.1 - Tratamento Químico	99
9.2.2 - Tratamento Biológico	101
9.2.2.1 - Lagoas de Estabilização	102
9.2.2.2 - Valos de Oxidação	106
9.2.3 - Tratamento em Conjunto com Esgoto Doméstico em ETE Municipal	110
9.2.4 - Lagoas ou Valos de Aguapés	112
10. Parte Experimental	115
11. Resultados e Discussão	118
11.1 - Caracterização das Águas Residuárias da ETE do Curtume Fasolo	118
11.1.1 - Esgoto Bruto	118
11.1.2 - Esgoto Equalizado	122
11.1.3 - Esgoto Decantado	124
11.2 - Tratamento Químico	127
11.3 - Tratamento Biológico em Lagoas de Aguapés	130

pág.

11,4	Tratamento Proposto	132
12,	Conclusões e Recomendações	135
13,	Considerações Finais	138
14,	Bibliografia	140

2

R E L A Ç Ã O D E F I G U R A S

<u>FIGURA</u>	<u>TÍTULO</u>	<u>pág.</u>
1	- Fluxograma Normal de um Curtume	29
2	- Variação da Composição da Água de Lavagem em Função do Tempo	52
3	- Esquema do Princípio da Reciclagem Direta do Banho Depilação-Caleiro	56
4	- Curva Experimental da Evolução do Teor de Nitrogênio no Banho Residual do Caleiro ao Longo de 18 Ciclos	58
5	- Influência do pH no Equilíbrio do Sulfeto na Água	65
6	- Esquema de uma Instalação de Recuperação de Sulfeto de Sódio	66
7	- Esquema da Recuperação de Proteínas do Banho Residual do Caleiro por Acidificação e Reciclagem do Sulfeto de Sódio	68
8	- Esquema da Recuperação do Cromo por Precipitação com Hidróxido	73
9	- Fluxograma da Estação de Tratamento dos Efluentes do Curtume Fasolo S.A.	116
10	- Esquema de Tratamento Proposto	134

R E L A Ç Ã O D E T A B E L A S

<u>TABELA N°</u>	<u>TÍTULO</u>	<u>pág.</u>
1	- Participação do RS na Produção Brasileira de Couros	4
2	- Participação do RS na Indústria Nacional de Couros - Número de Estabelecimentos Industriais	5
3	- Participação do RS na Indústria Nacional de Couros - Pessoas Ocupadas na Indústria de Couros	5
4	- Participação dos Estados na Indústria Nacional de Couros	6
5	- Classificação das Empresas Segundo o Tipo de Pele Processada	7
6	- Critérios para Classificação das Empresas Segundo o Porte	8
7	- Peso Médio por Tipo de Pele	9
8	- Classificação das Empresas Segundo o Porte e o Tipo de Pele Processada	9

9	- Distribuição Geográfica das Empresas Segundo o Tipo de Pele Processada	11
10	- Microlocalização Industrial	12
11	- Distribuição Física dos Equipamentos	13
12	- Capacidade Instalada Segundo o Tipo de Pele Processada	15
13	- Características dos Efluentes da Ribeira e Curtimento	36
14	- Distribuição da DBO_5 por Diferentes Operações	37
15	- Distribuição da Poluição por Diferentes Operações	38
16	- Variação da DBO_5 , SS, SD por Diferentes Operações	39
17	- Variação da DBO_5 , DQO e Cloretos do Esgoto Bruto do Curtume Fazzari S/A	39
18	- Características dos Esgotos Brutos de 9 Curtumes Gaúchos	41

19 - Balanço de uma Operação Depilação-Caleiro	55
20 - Formação de Hidróxido de Cromo a partir de Sulfa <u>t</u> o Básico de Cromo e Álcali	70
21 - Redissolução do Hidróxido de Cromo com Ácido Sul <u>f</u> úrico	71
22 - Quadro Comparativo da Poluição Gerada pelos Pro <u>cessos</u> Convencionais e com Reciclagem	74
23 - Redução da Poluição Obtida com Reciclagens	75
24 - Percentagem dos Resíduos	77
25 - Composição Química dos Resíduos	78
26 - Aminograma das Queratinas do Caleiro e dos Pê <u>l</u> os Nativos	79
27 - Valor da Proteína Colagênio na Dieta Humana	82
28 - Eficiência das Lagoas Anaeróbias	104
29 - Eficiência do Sistema de Lagoas Anaeróbia-Aeró <u>bi</u> a	105

30 - Características dos Esgotos	107
31 - Parâmetros Influentes e Remoção da DBO_5 e DQO	108
32 - Teor de Sólidos Sedimentáveis do Esgoto Bruto	120
33 - Características do Esgoto Bruto	121
34 - Características do Esgoto Equalizado	123
35 - pH do Esgoto Decantado	124
36 - Teor de Sólidos Sedimentáveis do Esgoto Decanta- do	125
37 - Características do Esgoto Decantado	125
38 - Quantidade de Lodo Formado com Tratamento Quími- co	128
39 - Tratamento Químico	130
40 - Características das Lagoas de Aguapês	131
41 - Eficiência das Lagoas de Aguapês	132

S I N O P S E

A presente pesquisa analisa as indústrias de couros nos seus diversos aspectos e problemas tentando divulgar técnicas preventivas que visem recuperar os resíduos ao invés de submetê-los a um tratamento final convencional.

A parte prática realizada na Estação de Tratamento de Esgotos do Curtume Fasolo S.A., permitiu a caracterização dos esgotos e a verificação da eficiência do tratamento primário.

Algumas sugestões são feitas para tratamentos secundários.

É sugerido um sistema de tratamento primário e secundário simplificado como recuperação completa dos esgotos de curtumes, também são propostas algumas recomendações.

A B S T R A C T

This research analyzes the leather industry, considering the various aspects and problems, and attempting to divulge preventive techniques which make use of the residues, instead of submitting them to a conventional final treatment.

The practical part which was done in the Wastewater Treatment Plant at Curtume (Tannery) Fasolo (S.A.), permitted one to characterize waste water and check on the effectiveness of primary treatment.

Some suggestions are made for secondary treatment. A simplified form of primary and secondary treatment is suggested for full recovery of tannery wastes, also some recomendations are proposed.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de compatibilizar o desenvolvimento industrial, gerador de empregos, bens e divisas, com a preservação dos recursos hídricos e meio ambiente, que também proporciona benefícios tangíveis e intangíveis ao homem, faz com que se deva procurar alternativas econômicas de tratamento e ou mudanças dos processos utilizados atualmente no beneficiamento de peles, para que ambas as partes sejam beneficiadas sem detrimento de nenhuma delas, o meio ambiente ou a indústria.

A revisão bibliográfica proporciona uma idéia das possíveis técnicas de tratamento aplicáveis às indústrias do couro. O contato direto com as indústrias e com os cursos d'água que recebem os despejos sem nenhum tratamento prévio, coloca-nos diante da atual situação, ou seja, da necessidade de se procurar técnicas de tratamento dos efluentes industriais.

As soluções sofisticadas, que empregam tecnologias avançadas capazes de promover um tratamento adequado dos efluentes, requerem gastos vultosos com recursos materiais, técnicos e humanos. Estas soluções nem sempre atraem os industriais, pois o tratamento dos efluentes somente para preservação do Meio Ambiente, gera custos adicionais ao produto acabado sem no entanto melhorá-lo.

A possibilidade de tratar os efluentes, levando em conta as técnicas de reuso, reciclagem dos banhos, recu

peração e reaproveitamento de produtos e subprodutos, economia de água, juntamente com modificações dos processos através da substituição ou redução do uso de produtos químicos, evitando assim o desperdício, são eficientes para prover nossas indústrias de alternativas capazes de tornar o tratamento economicamente viável. Este procedimento satisfaz as exigências do controle da poluição, sem alterar a qualidade do produto final, bem como sem elevar seu custo a níveis indesejáveis, evitando que as empresas enfraqueçam tendendo a desaparecer.

Tendo em vista a necessidade premente do tratamento dos efluentes da indústria do couro e que para este fim se aplicará uma determinada quantidade de recursos, é necessário que nessa etapa se pense nas possíveis modificações dos processos convencionais adotados no beneficiamento das peles. Tais modificações podem trazer vantagens econômicas, diminuindo a carga orgânica e química e o volume das águas residuárias, implicando, não no abandono da construção de uma estação de tratamento, mas, na redução de seus custos.

Uma outra alternativa é o tratamento das águas residuárias de curtumes juntamente com dejetos de natureza doméstica, numa estação de tratamento municipal. A viabilidade técnica existe, faltando ainda as estações municipais de tratamento dos esgotos.

A modificação do processo de conservação de peles por salga diminuiria a poluição nos curtumes, como também haveria menores perdas por conservação inadequada.

O presente trabalho abordará as possíveis técnicas de tratamento e processos, sugerindo modificações pertinentes às existentes.

2. O DESENVOLVIMENTO DA INDÚSTRIA DO COURO NO RIO GRANDE DO SUL

Das 119 empresas do setor de couro, 42 foram classificadas como semi-indústrias, por processarem menos de 50 peles/dia, restando 77 empresas de caráter industrial. Os dados referentes a esta pesquisa perfazem 56 empresas, sendo que o Banco Regional de Desenvolvimento do Extremo Sul, 1977, por sua agência de Porto Alegre, realizou pesquisas diretas a través de visitas, em 27 empresas. As 29 outras empresas forneceram dados via mala-direta.

Este total, em termos de representatividade da amostra segundo o número de estabelecimentos, perfaz 72,7%.

A representatividade de amostra (56 empresas) com relação à capacidade instalada é de 90,8% para as empresas que processam peles bovinas, 100% para as empresas que processam peles eqüinas, suínas, caprinas e 89,5% para as empresas mistas.

2.1 - Origens.

O Rio Grande do Sul detém um dos maiores parques coureiros do país, que se tem expandido em virtude das exportações de calçados, principal insumidor de couros bovinos.

O gado semibravio existente no Estado por volta do século XVIII, era abatido principalmente para exportação das peles, visto não haver mercado consumidor para tão gran

des quantidades de carne. Com o início da fabricação de charque, a participação das peles, no conjunto das atividades decorrentes do abate do gado, decresceu em valor, mas sua produção continuou crescendo. Por volta de 1910, com a implantação dos primeiros frigoríficos, iniciou-se o aproveitamento mais racional das peles com seu processamento em caráter industrial.

2.2 - Evolução do Setor.

Em relação à indústria nacional de couros, a importância pode ser verificada na tabela nº 1, onde se constata um aumento na produção de couros bovinos, caprinos, ovinos e solas, naquele período.

Tabela nº 1
 PARTICIPAÇÃO DO RS NA PRODUÇÃO
 BRASILEIRA DE COUROS
 1955/1969

Valores em percentagem

ESPECIFICAÇÃO	ANOS	1955	1965	1966	1967	1968	1969
	Couros Bovinos	27,6	31,7	35,2	32,3	35,7	41,7
Couros Caprinos	7,1	15,1	23,0	21,7	19,5	20,8	
Couros Ovinos	86,2	81,7	88,2	93,4	91,8	90,8	
Couros Suínos	-	93,4	91,8	84,2	57,3	51,4	
Solas Bovinas	13,9	15,2	16,5	16,6	14,9	17,5	
Outros Couros	-	25,8	21,3	5,5	10,8	14,3	

Fonte: FIBGE - Produção Industrial.

No período 1950/1970 o Estado perdeu participação no que tange ao número de curtumes, havendo entretanto um aumento no número de pessoas ocupadas pelas indústrias, conforme tabelas nº 2 e nº 3 respectivamente.

Tabela nº 2

PARTICIPAÇÃO DO RS NA INDÚSTRIA NACIONAL DE COUROS
NÚMERO DE ESTABELECIMENTOS INDUSTRIAIS
1950/1970

ANOS	RS	BR	%
1950	206	925	22,3
1960	196	1.042	18,8
1970	169	861	19,6

Fonte: FIBGE-Censo Industrial.

Tabela nº 3

PARTICIPAÇÃO DO RS NA INDÚSTRIA NACIONAL DE COUROS
PESSOAS OCUPADAS NA INDÚSTRIA DE COUROS
1950/1970

ANOS	TOTAL			POR ESTABELECIMENTO		
	RS	BR	%	RS	BR	%
1950	3.243	15.213	21,3	16	16	100,0
1960	4.077	18.325	22,2	21	18	116,0
1970	6.525	19.150	34,1	39	22	177,3

Fonte: FIBGE-Censo Industrial.

Os dados da tabela nº 4 demonstram a participação do Estado no ano de 1970 com relação à produção nacional de couros. Mesmo com 19,6% dos estabelecimentos produtores, obteve-se uma participação de 38,4% do valor da produção, com 34,1% das pessoas ocupadas revelando a importância dos estabelecimentos do Estado.

Tabela nº 4

PARTICIPAÇÃO DOS ESTADOS NA INDÚSTRIA NACIONAL DE COUROS
1970

ESTADOS	NÚMERO DE ESTABELECIMENTOS (%)	PESSOAS OCUPADAS (%)	VALOR DA PRODUÇÃO (%)
Rio Grande do Sul	19,6	34,1	38,4
São Paulo	17,3	22,8	26,2
Minas Gerais	11,1	9,3	7,4
Paraná	5,5	2,6	2,5
Santa Catarina	5,0	3,4	3,0
Outros Estados	41,5	27,8	22,5

Fonte: FIBGE-Censo Industrial.

2.3 - Classificação das Empresas.

2.3.1 - Segundo o tipo de pele processada.

Visando estabelecer uma classificação das empresas segundo sua especialização, levou-se em conta o tipo de matéria-prima processada e os volumes produzidos. Desta

forma, muitas empresas que processam mais de uma matéria-prima, foram classificadas como especializadas na produção de um tipo de pele, sempre que os volumes de produção indicaram tal tendência. Na tabela nº 5 observa-se que 66,2% dos estabelecimentos se dedicam ao curtimento de peles bovinas, devido à absorção final deste produto pela indústria calçadista.

Das empresas mistas, 3 processam peles bovinas e ovinas, 4 processam peles suínas e bovinas, 2 industrializam peles eqüinas, suínas e bovinas e uma processa peles ovinas e caprinas.

Tabela nº 5
CLASSIFICAÇÃO DAS EMPRESAS SEGUNDO O TIPO
DE PELE PROCESSADA
1976

CURTUMES	Nº DE EMPRESAS
Bovinos	51
Eqüinos	2
Suínos	6
Ovinos	7
Caprinos	1
Mistos	10
TOTAL	77

Fonte: Pesquisa BRDE/CTCCA.

2.3.2 - Segundo o porte.

Com o objetivo de estudar a estrutura e o desempenho da indústria segundo seu porte, procurou-se classificá-las por tamanho, de acordo com sua capacidade instalada, expressa em peles processadas por dia ou seu equivalente peso. Tendo em vista ser o couro bovino a principal matéria-prima, procurou-se conduzir os extratos de acordo com a capacidade produtiva expressa em peles/dia ou seu equivalente peso, conforme tabela nº 6.

Tabela nº 6

CRITÉRIOS PARA CLASSIFICAÇÃO DAS EMPRESAS
SEGUNDO O PORTE

EMPRESAS	CAPACIDADE INSTALADA	
	(PELES/DIA)	OU (kg/DIA)
Grandes	Acima de 1.000	Acima de 25.000
Médias	500 — 1.000	12.500 — 25.000
Pequenas	50 — 500	1.250 — 12.500

Fonte: Pesquisa BRDE.

Centro Tecnológico do Couro, Calçados e Afins.

Para a conversão da capacidade de processar os demais tipos de peles no seu equivalente em peles bovinas, foram usados os pesos médios, conforme tabela nº 7.

Tabela nº 7

PESO MÉDIO POR TIPO DE PELE

TIPO DE PELE	PESO MÉDIO. (kg/PELE)
Bovina	25,00
Eqüina	12,80
Suína	3,70
Caprina	0,60
Ovina	2,30

Fonte: Centro Tecnológico do Couro,
Calçados e Afins.

Desta forma, obteve-se a seguinte classificação das empresas, por tamanho, segundo o tipo de pele processada, expresso na tabela nº 8.

Tabela nº 8

CLASSIFICAÇÃO DAS EMPRESAS SEGUNDO O PORTE E O TIPO DE PELE
PROCESSADA

EMPRESAS	CURTUMES											
	BOVINOS		EQUINOS		SUÍNOS		CAPRINOS		OVINOS		MISTOS	
	Nº EMP	(%)	Nº EMP	(%)	Nº EMP	(%)	Nº EMP	(%)	Nº EMP	(%)	Nº EMP	(%)
Grandes	6	11,8	-	-	-	-	-	-	-	-	1	10,0
Médias	5	9,8	-	-	-	-	-	-	-	-	4	40,0
Pequenas	40	78,4	2	100	6	100	1	100	7	100	5	50,0
TOTAL	51	100	2	100	6	100	1	100	7	100	10	100

Fonte: Pesquisa BRDE. Centro Tecnológico do Couro, Calçados e Afins.

2.4 - Distribuição Espacial e Fatores Locacionais.

Observa-se que os curtumes especializados em processar peles bovinas, concentram-se nas regiões fisiográficas da Encosta Inferior do Nordeste e Encosta Superior do Nordeste, detendo 84,3% do número destes estabelecimentos e 88,3% da capacidade instalada do Estado, conforme tabela nº 9. Os municípios que se destacam são: Estância Velha, Novo Hamburgo, Portão e Sapucaia do Sul. Tal concentração é devida ao parque fabril calçadista, principal insumidor de peles bovinas.

2.5 - Problemas das Empresas.

2.5.1 - De capital de giro.

A pesquisa revela que 59,3% das empresas se defrontam com problemas de capital de giro, atingindo principalmente as de menor porte. Tal fato decorre em parte da sazonalidade da oferta de peles, e especialmente da necessidade de se aplicar significativa parcela de seus recursos disponíveis na compra de matéria-prima para formação de estoques, tendo em vista que 60% das peles bovinas são adquiridas noutros Estados.

2.5.2 - Localização da indústria.

Da atividade do curtimento resultam grandes volumes de águas residuárias com elevada Demanda Bioquímica de

Tabela nº 9

DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA DAS EMPRESAS SEGUNDO O TIPO DE PELE PROCESSADA

1976

REGIÕES FISIAGRÁFICAS	BOVINOS			SUÍNOS			OVINOS			MISTOS		
	Nº EMP	CAP INSTAL (Pele/Ano)	(%)	Nº EMP	CAP INSTAL (Pele/Ano)	(%)	Nº EMP	CAP INSTAL (Pele/Ano)	(%)	Nº EMP	CAP INSTAL (Kg/Ano)	(%)
Encosta Inferior do Nordeste	39	3.211.000	70,02	1	104.000	7,84	2	195.000	21,43	3	5.941.000	15,3
Encosta Superior do Nordeste	4	837.200	18,25	1	130.000	9,80	5	715.000	78,57	-	-	-
Depressão Central	2	70.200	1,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Encosta do Sudeste	1	104.000	2,27	-	-	-	-	-	-	3	20.410.000	54,76
Campanha	1	130.000	2,83	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Missões	2	169.000	3,69	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alto Uruguai	1	13.000	0,28	2	910.000	68,63	-	-	-	1	3.250.000	8,72
Planalto Médio	1	52.000	1,13	2	182.000	13,73	-	-	-	3	7.670.000	20,58
RIO GRANDE DO SUL	51	4.586.400	100,00	6	1.326.000	100,00	7	910.000	100,00	10	37.271.000	100,00

Fonte: Pesquisa BRDE. Centro Tecnológico do Couro, Calçados e Afins - CTCCA.

Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), além de substâncias tóxicas tais como Cromo e Sulfetos, prejudiciais ao desenvolvimento da fauna e flora e ao homem.

Constatou-se que somente 26% das empresas, de acordo com a tabela nº 10, localizam-se fora do perímetro urbano, lançando suas águas sem nenhum tratamento prévio em arroios e/ou açudes. O restante das empresas localizam-se no perímetro urbano, sem no entanto tratarem seus efluentes.

Tabela nº 10

MICROLOCALIZAÇÃO INDUSTRIAL

(Nº de empresas)

EMPRESAS	NO PERÍMETRO URBANO	FORA DO PERÍMETRO URBANO
Grandes	3	4
Médias	6	1
Pequenas	11	2
TOTAL	20	7

Fontes: Pesquisa BRDE.

2.5.3 - Prédios e lay-out.

Das empresas visitadas, 37% ocupam prédios adaptados a atividade que desenvolvem. As demais possuem prédios devidamente projetados.

Quanto a futuras ampliações no atual local, 8 empresas, apesar de possuírem área disponível, estão impossi-

bilitadas tendo em vista estarem localizadas dentro do perímetro urbano.

O processo natural de crescimento das empresas é o principal responsável pela atual configuração da área produtiva, sendo que sua expansão criou sérios problemas de layout. A descontinuidade de fluxo e o grande número de cruzamentos e retrocessos são uma constante nas empresas pesquisadas, principalmente nas de pequeno porte. A tabela nº 11 caracteriza as empresas conforme seu lay-out.

Tabela nº 11

DISTRIBUIÇÃO FÍSICA DOS EQUIPAMENTOS

(Nº de empresas)

EMPRESAS	BOA	REGULAR	RUIM
Grandes	4	3	-
Médias	5	2	-
Pequenas	3	7	3
TOTAL	12	12	3

Fonte: Pesquisa BRDE.

Cerca de 67% dos curtumes visitados possuem estrangulamentos na produção, principalmente nos setores de pré-acabamento (operações de secagem) e acabamento (operações de pintura), o que confirma a menor incidência de equipamentos modernos. O fluxo da produção é dificultado pelos estoques intermediários existentes.

2.6 - Regime de Trabalho e Produção.

Nos tratamentos químicos, os fulões caleiros, giram cerca de 20 horas para completar as operações de remolho, depilação e encalagem. Os fulões de curtimento giram cerca de 10 horas para concluir a desencalagem, purga, piquelagem e curtimento. Os fulões de recurtimento giram cerca de 5 horas para completar as operações de neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe.

Tanto a capacidade de produção de couros, como o número de pessoas ocupadas tem aumentado nos últimos anos.

A tabela nº 12 revela o aumento da capacidade instalada de acordo com o tipo de pele processada no Estado.

2.7 - Linha de Produtos.

A indústria de couros, quer pela diversidade de matéria-prima ou tipo de curtimento adotado, bem como pelas alternativas nos processos de industrialização, obtém os seguintes produtos principais, derivados das peles bovinas e eqüinas:

- Vaquetas: produtos do curtimento ao cromo, oriundo da parte superior das peles, onde originalmente estavam os pêlos, constituindo-se a sua parte mais nobre, a "flor".
- Atanados: são produtos da "flor" submetidos ao curtimento vegetal.
- Solas: são produtos do curtimento vegetal. As peles não so-

Tabela nº 12

CAPACIDADE INSTALADA SEGUNDO O TIPO DE PELE PROCESSADA

CURTUMES DE PELES BOVINAS												
EMPRESAS	1973			1974			1975			1976		
	N.º Emp.	Pelos/dia	Pelos/ano									
Grandes	6	5.550	1.443.000	6	5.600	1.456.000	6	6.750	1.755.000	6	7.300	1.898.000
Médias	4	1.800	468.000	4	2.200	572.000	4	2.550	663.000	4	2.900	754.000
Pequenas	28	4.750	1.235.000	28	4.880	1.268.800	28	5.520	1.435.200	28	5.820	1.513.200
SUBTOTAL	38	12.100	3.146.000	38	12.680	3.296.800	38	14.820	3.853.200	38	16.020	4.165.200
DEMAIS EMPRESAS	12	(840)	(218.400)	12	(880)	(228.800)	12	(1.030)	(267.800)	13	(1.620)*	(421.200)
RS	50	12.940	3.364.400	50	13.560	3.525.600	50	15.850	4.121.000	51	17.640	4.586.400

* Inclui uma empresa em implantação com capacidade para processar 500 peles/dia.

CURTUMES DE PELES EQUINAS												
EMPRESAS	1973			1974			1975			1976		
	N.º Emp.	Pelos/dia	Pelos/ano									
Grandes	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Médias	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pequenas	2	530	137.800	2	670	174.200	2	870	226.200	2	1.140	296.400
RS	2	530	137.800	2	670	174.200	2	870	226.200	2	1.140	296.400

CURTUMES DE PELES SUÍNAS												
EMPRESAS	1973			1974			1975			1976		
	N.º Emp.	Pelos/dia	Pelos/ano									
Grandes	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Médias	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pequenas	6	4.400	1.144.000	6	4.600	1.196.000	6	4.800	1.248.000	6	5.100	1.326.000
RS	6	4.400	1.144.000	6	4.600	1.196.000	6	4.800	1.248.000	6	5.100	1.326.000

CURTUMES DE PELES CAPRINAS												
EMPRESAS	1973			1974			1975			1976		
	N.º Emp.	Pelos/dia	Pelos/ano									
Grandes	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Médias	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pequenas	1	2.500	650.000	1	2.500	650.000	1	3.000	780.000	1	3.000	780.000
RS	1	2.500	650.000	1	2.500	650.000	1	3.000	780.000	1	3.000	780.000

CURTUMES MISTOS												
EMPRESAS	1973			1974			1975			1976		
	N.º Emp.	kg/dia	kg/ano	N.º Emp.	kg/dia	kg/ano	N.º Emp.	kg/dia	kg/ano	N.º Emp.	kg/dia	kg/ano
Grandes	1	40.500	10.530.000	1	40.500	10.530.000	1	50.000	13.000.000	1	50.000	13.000.000
Médias	3	28.300	7.358.000	3	31.000	8.060.000	3	35.000	9.100.000	3	41.000	10.660.000
Pequenas	5	25.650	6.669.000	5	26.150	6.799.000	5	29.350	7.631.000	5	37.350	9.711.000
SUBTOTAL	9	94.450	24.557.000	9	97.650	25.389.000	9	114.350	29.731.000	9	128.350	33.371.000
DEMAIS EMPRESAS	1	(9.800)	(2.548.000)	1	(10.800)	(2.808.000)	1	(12.400)	(3.224.000)	1	(15.000)	(3.900.000)
RS	10	104.250	27.105.000	10	108.450	28.197.000	10	126.750	32.955.000	10	143.350	37.271.000

Fonte: Pes RDE/CTCCA.

frem a operação de divisão, não dando origem a produtos secundários.

- Tapetes: são produtos do curtimento mineral das peles com pêlos. Também não proporcionam produtos secundários.

Das peles suínas ou caprinas podemos obter, da parte superior, normalmente curtidas ao cromo, as napas, carmuças ou pelicas, dependendo somente em que face é dado o acabamento.

Os produtos secundários, denominados raspas ou crostas, são obtidos da parte inferior das peles, o carnal, proveniente da operação de divisão.

3. LEGISLAÇÃO VIGENTE QUE ESTABELECE OS PADRÕES DE EMISSÃO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS PARA AS INDÚSTRIAS DO COURO

Tendo em vista que os pequenos curtumes são exatamente os que encontram maiores dificuldades na obtenção de financiamentos para aquisição de novos equipamentos, na disponibilidade de capital de giro para compra de peles e, ainda, encontram dificuldades maiores que as médias e grandes empresas do ramo para satisfazer as exigências do Departamento do Meio Ambiente com relação ao tratamento de seus efluentes, deve-se não só exigir tratamento mas, sobretudo, proporcionar elementos capazes de tornar o tratamento viável.

Em boa hora é exigido o tratamento dos efluentes das indústrias do couro por parte do Estado. Deve-se a esta altura possuir o bom senso de, ao avaliar as dificuldades de cada empresa em satisfazer as exigências pertinentes, manter diretrizes moderadas a fim de evitar situações de insolvência e falência.

Auxílios de ordem técnica, humana e material são necessários, para não se cometerem muitos erros.

A importância das pequenas empresas do ramo de couros é incontestável, sendo as únicas especializadas no beneficiamento de peles eqüinas, suínas e caprinas.

3.1 - Legislação Vigente que Estabelece os Padrões dos Efluentes das Indústrias do Couro.

Conforme portaria nº 03/79 da Secretaria de Saúde, o secretário do Estado da Saúde, resolveu aprovar a Norma

Técnica nº 07-CCEE da Coordenadoria do Controle do Equilíbrio Ecológico, visando manter as qualidades do meio ambiente, no interesse da população, da fauna, da flora e outros recursos naturais.

A norma segue:

- a) APRESENTAÇÃO: As indústrias do ramo de Couros e Peles a se instalarem neste Estado a partir desta data são obrigadas a promover as medidas necessárias à prevenção ou correção dos inconvenientes e prejuízos da poluição e da contaminação do meio ambiente, no interesse do bem-estar, da saúde e da segurança das populações, e na preservação da flora, da fauna, de outros recursos naturais e materiais.

As indústrias já instaladas neste Estado terão um prazo máximo de 5 (cinco) anos a partir desta data, para a implantação do tratamento que possibilite a adequação dos seus efluentes aos parâmetros fixados nesta Norma.

Visando ao efetivo controle da poluição, a presente Norma estabelece os padrões de emissão para os efluentes líquidos das indústrias do ramo de Couros e Peles.

Os padrões previstos nesta Norma poderão ser reformulados e/ou complementados de acordo com o desenvolvimento científico e a necessidade de manutenção da qualidade ambiental.

- b) OBJETIVO: Estabelecer os padrões de emissão para efluentes líquidos das indústrias do ramo de Couros e Peles, visando manter a qualidade ambiental no interesse da saúde da

população e da preservação da fauna, da flora, de outros recursos naturais e materiais.

c) DEFINIÇÕES: Para efeito desta Norma define-se como:

1 - Tratamento primário: as operações de reciclo das soluções tanantes, gradeamento fino, homogeneização e sedimentação primária.

2 - Tratamento secundário: as operações de aeração, sedimentação secundária e manuseio e disposição do lodo.

3 - Indústrias do ramo de Couros e Peles: curtimento e outras preparações de couros e peles, inclusive subprodutos, secagem e salga de couros e peles.

d) CAMPO DE APLICAÇÃO: Esta Norma se aplica a todas as indústrias do ramo de Couros e Peles do Rio Grande do Sul e visa à proteção ambiental e ao controle da disposição direta ou indireta do efluente líquido em águas interiores ou costeiras, superficiais ou subterrâneas.

e) ÓRGÃO EXECUTOR: O órgão responsável pelo controle da poluição e pela proteção ambiental no Estado do Rio Grande do Sul é a Secretaria da Saúde através do Departamento do Meio Ambiente.

f) DIRETRIZES GERAIS:

1 - Toda a indústria para se instalar deverá submeter, para análise e aprovação, o seu projeto de instalação ao

- órgão estadual de controle da poluição e de proteção ambiental, ficando sujeito às demais exigências da legislação em vigor.
- 2 - O projeto a ser enviado deverá atender às "NORMAS PARA APRESENTAÇÃO DE PROJETOS INDUSTRIAIS", estabelecidas pelo órgão estadual de controle da poluição e de proteção ambiental.
 - 3 - As indústrias do ramo Couros e Peles já instaladas na data de publicação desta Norma deverão, no prazo máximo de 5 anos, atender aos padrões fixados de acordo com as seguintes etapas:
 - Etapa 1: Tratamento primário
Prazo para implantação: 2 anos a partir da data de publicação desta Norma.
 - Etapa 2: Tratamento secundário
Prazo para implantação: 5 anos a partir da data de publicação desta Norma.
 - 4 - Fica estabelecido um prazo máximo de 6 (seis) meses a partir da data de publicação desta Norma para que as indústrias do ramo de Couros e Peles já instaladas, apresentem o projeto de tratamento primário, sob pena de sofrerem as sanções previstas em lei.
 - 5 - Ficam sujeitos à aprovação do órgão estadual de controle da poluição e de proteção ambiental, os projetos específicos de tratamento, acondicionamento, transporte e disposição final de resíduos sólidos, bem como a fiscalização de sua implantação, operação e manutenção.

g) PADRÕES DE EMISSÃO: Os efluentes líquidos das indústrias do ramo de Couros e Peles deverão atender aos seguintes padrões de emissão:

- 1 - Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) em 5 (cinco) dias a 20°C (vinte graus Celsius)-60 mg/l (sessenta miligramas por litro).
- 2 - Óleos e Graxas - 20 mg/l (vinte miligramas por litro).
- 3 - Sulfetos - 1 mg/l (um miligrama por litro).
- 4 - Cromo - 1 mg/l (um miligrama por litro).¹⁸

Os efluentes serão controlados através de um controle diário durante todo o ano.

Os dados de registro das análises e as amostras deverão ser disponíveis para o controle da qualidade pelo órgão controlador.

Os valores máximos e diários das emissões não poderão ultrapassar a média mensal (padrões de emissão acima referidos) em mais de 100%.

Além das diretrizes e padrões fixados nesta Norma caberá ao órgão estadual de controle da poluição e de proteção ambiental estabelecer outras exigências, quando julgar necessário, a fim de preservar a qualidade ambiental.

Porto Alegre, 16 de março de 1979.

Não se leva em conta nesta norma a capacidade receptora dos cursos d'água, que num planejamento regional poderia ser considerada.

3,2 - Recomendações do BRDE.

Da publicação "Estudos Econômicos nº 9 - A indústria de couros no Rio Grande do Sul", do Banco Regional de Desenvolvimento do Extremo Sul (BRDE), 1977, o qual serviu como fonte de dados na elaboração do capítulo 2, transcreve-se o capítulo V - Recomendações.

Recomendações:

Face à situação atual e perspectivas da Indústria do Couro no Rio Grande do Sul, fundamentados nas conclusões básicas deste Estudo, infere-se um conjunto de normas que venha orientar o desenvolvimento do setor.

Sugere-se, portanto, que a política de financiamento do BRDE à Indústria no Rio Grande do Sul obedeça as seguintes diretrizes para efeito de enquadramento e prioridades.

a) TECNOLOGIA

Serão considerados prioritários os investimentos destinados à elevação do nível tecnológico do setor, mediante a substituição e/ou adição de máquinas, equipamentos e instalações que visem, principalmente, à redução das cargas poluentes, via reaproveitamento de banhos químicos, bem como à correção de pontos de estrangulamento e racionalização dos lay-out.

Investimentos orientados para pesquisa e desenvolvimento de novos processos e/ou produtos, e para implantação de laboratórios de controle de qualidade também deverão

ser amplamente apoiados.

b) LOCALIZAÇÃO

O BRDE deverá proporcionar amplo apoio financeiro e orientação técnica aos projetos de realocização de empresas, objetivando reduzir os graves problemas locacionais que o setor enfrenta, principalmente, devido ao aspecto de poluição.

c) APROVEITAMENTO DE SUBPRODUTOS

Serão considerados prioritários os projetos voltados à diversificação da atual linha de produtos da indústria especialmente aqueles destinados ao aproveitamento dos resíduos sólidos.

d) POLUIÇÃO

O BRDE deverá proporcionar tratamento técnico e financeiro prioritário aos projetos de prevenção e controle de poluição.

e) CAPACIDADE INSTALADA

O Banco não deverá apoiar a implantação de novos curtumes no Estado.

No entanto, deverá prestar amplo apoio à expansão da capacidade instalada de curtimento de peles bovinas, desde que seja precedida de implantação de unidades de pré-curtimento (wet blue) em outros Estados fornecedores de matéria-prima, até os limites previstos no Estudo.

Estes projetos não deverão situar-se em escala inferior ao curtimento de 500 peles por dia.

No tocante aos demais tipos de curtumes, o Banco somente deverá apoiar expansões quando vinculadas à garantia de abastecimento de matéria-prima, através da integração frigorífico-curtume, especialmente no caso do curtimento de peles suínas e eqüinas.

f) ASSISTÊNCIA GERENCIAL

O Banco deverá assegurar financiamento necessário à contratação de serviços de consultoria que objetivem a organização ou reorganização administrativa, financeira, comercial e de produção. Tais necessidades deverão ser fixadas a critério da análise das empresas e dos projetos respectivos.

g) FUSÕES E INCORPORAÇÕES

Tendo em vista a elevada atomização do setor, o BRDE deverá proporcionar adequado apoio financeiro e orientação técnica aos projetos de fusão e incorporação, destinados a adequar as escalas individuais a uma capacidade mínima de processar 500 peles/dia.

A importância das "Recomendações", deve-se ao fato de o BRDE ser um dos Bancos de financiamento, ao qual as indústrias do couro recorrem.

Através das disposições legais da Norma Técnica nº 07-CCEE e das Recomendações do BRDE, define-se a política adotada no controle da poluição. Por outro lado, pode-se avaliar as dificuldades dos pequenos curtumes em satisfazerem tais exigências.

O Brasil e a Argentina, produtores de couros com crescente aceitação no mercado internacional, vão ganhan-

do divisas. Resulta deste fator a necessidade de promover melhorias de ordem tecnológica, que visem à produção de melhores couros e que promovam o tratamento dos efluentes de formas adequadas, refletindo nossa realidade.

O BRDE recentemente abriu uma linha de financiamento para as indústrias do ramo de couros tratarem seus efluentes.

4. FASES DO PROCESSO INDUSTRIAL

O couro é um produto da pele do animal, que foi submetido a processos de curtimento que o preservam da putrefação.

HAINACKI & GUTHEIL, 1978, apresentam a seguinte composição da pele dos animais:

- 61% de água
- 35% de proteínas
- 2% de lipídios
- 1% de substâncias minerais
- 1% de outras substâncias

Excetuando-se o teor de água, as peles são constituídas basicamente de proteínas.

As peles podem ser divididas em três camadas. A epiderme, onde originalmente estavam os pêlos, a hipoderme, em contato com a carne do animal e a derme, situada entre a epiderme e a hipoderme.

O principal componente da epiderme é a queratina, proteína que difere das demais pelo seu elevado teor de enxofre, sendo insolúveis em água, em soluções salinas neutras, em soluções ácidas ou alcalinas diluídas. O pêlo, as glândulas sebáceas e sudoríparas são constituídas essencialmente por queratinas, que são removidas nas operações de Ribeira,

O principal componente da derme é o colagênio,

proteína que possui propriedades importantes, como a capacidade de hidratação e intumescimento. O colagênio permanece intacto sob a ação dos agentes depilantes, sendo a derme a parte mais importante sob o ponto de vista do curtidor.

A hipoderme ("Carnal") contém tecido adiposo, tecido conectivo amarelo, vasos sanguíneos, nervos e músculos. Esta camada é removida no descarne.

No curtimento é mantida a estrutura fibrosa da pele, porém as fibras são separadas através da remoção do tecido interfibrilar e posteriormente curtidas, transformando-se em couros. Estes processos compreendem três etapas:

- Ribeira: a maioria das substâncias e estruturas não formadoras do couro são removidas nesta fase, traduzindo-se em alta Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Sólidos em Suspensão (SS) das águas residuárias, através das proteínas e seus produtos de decomposição e dos produtos químicos utilizados como a cal e sulfetos.

A epiderme e a hipoderme devem ser removidas nesta fase, enquanto que a derme deve ser preparada para o curtimento. No preparo da derme, sua estrutura fibrosa é intumescida e separada. Certa quantidade de substâncias que as envolve, material interfibrilar, deve ser removida.

Na ribeira estão incluídas as seguintes operações: Remolho, depilação - caleiro, desencalagem, purga e piquelagem.

- Curtimento: Nesta fase as peles previamente preparadas nas operações de ribeira, são submetidas à ação de soluções cur

tentes, tornando-se imputrescíveis.

Os resíduos nesta fase são poucos, tendo como alta DBO e cor o tanino, e como problema o Cromo.

- Acabamento: Nesta fase o couro recebe um tratamento complementar, que dará a aparência e o aspecto finais do mesmo.

As operações são: tingimento, engraxe, secagem e acabamento. Os resíduos são quase inexistentes.

4.1 - Fluxograma do Processo Industrial.

O fluxograma apresentado é dos mais completos. Haverá empresas que diferem deste fluxograma, mas as principais operações estão aí descritas (FIGURA 1).

4.2 - Operações.

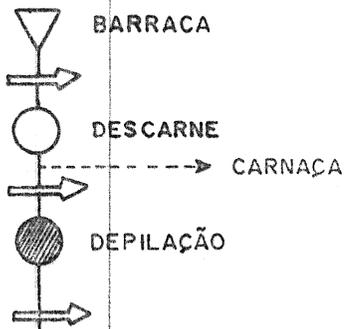
4.2.1 - Remolho.

Raramente são utilizadas peles frescas. As peles conservadas chegam ao curtume parcialmente desidratadas. O remolho tem por finalidades, repor o teor de água natural da pele quando ainda no corpo do animal, limpar a pele de impurezas aderidas às mesmas, bem como extrair proteínas e materiais interfibrilares. Os resíduos, segundo HESS, 1976, são os "5S": sal, soro, sebo, sangue e sujidades.

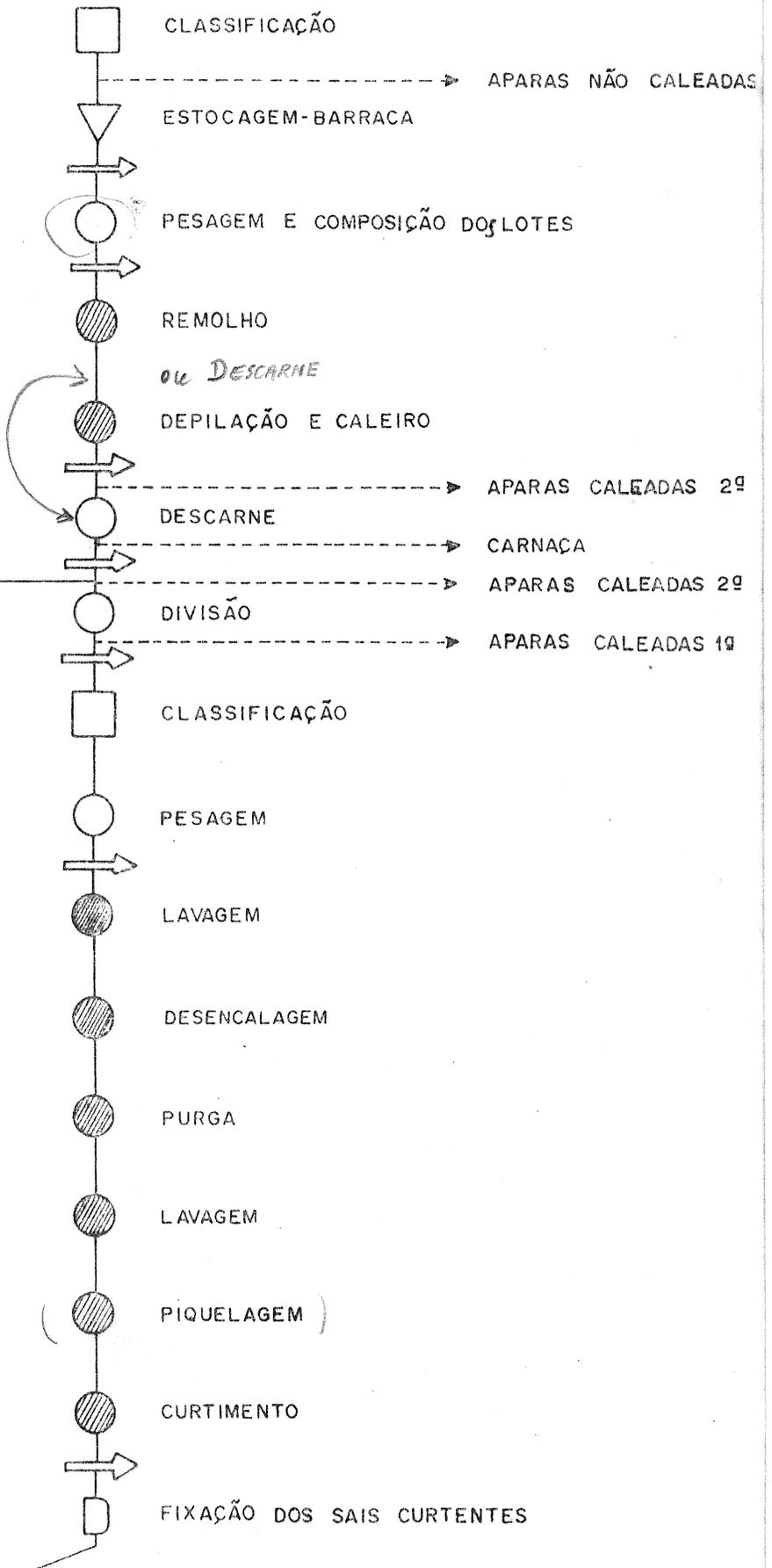
A reidratação das peles salgadas favorece a

FIG. 1 - FLUXOGRAMA NORMAL DE UM CURTUME

PELES VERDES

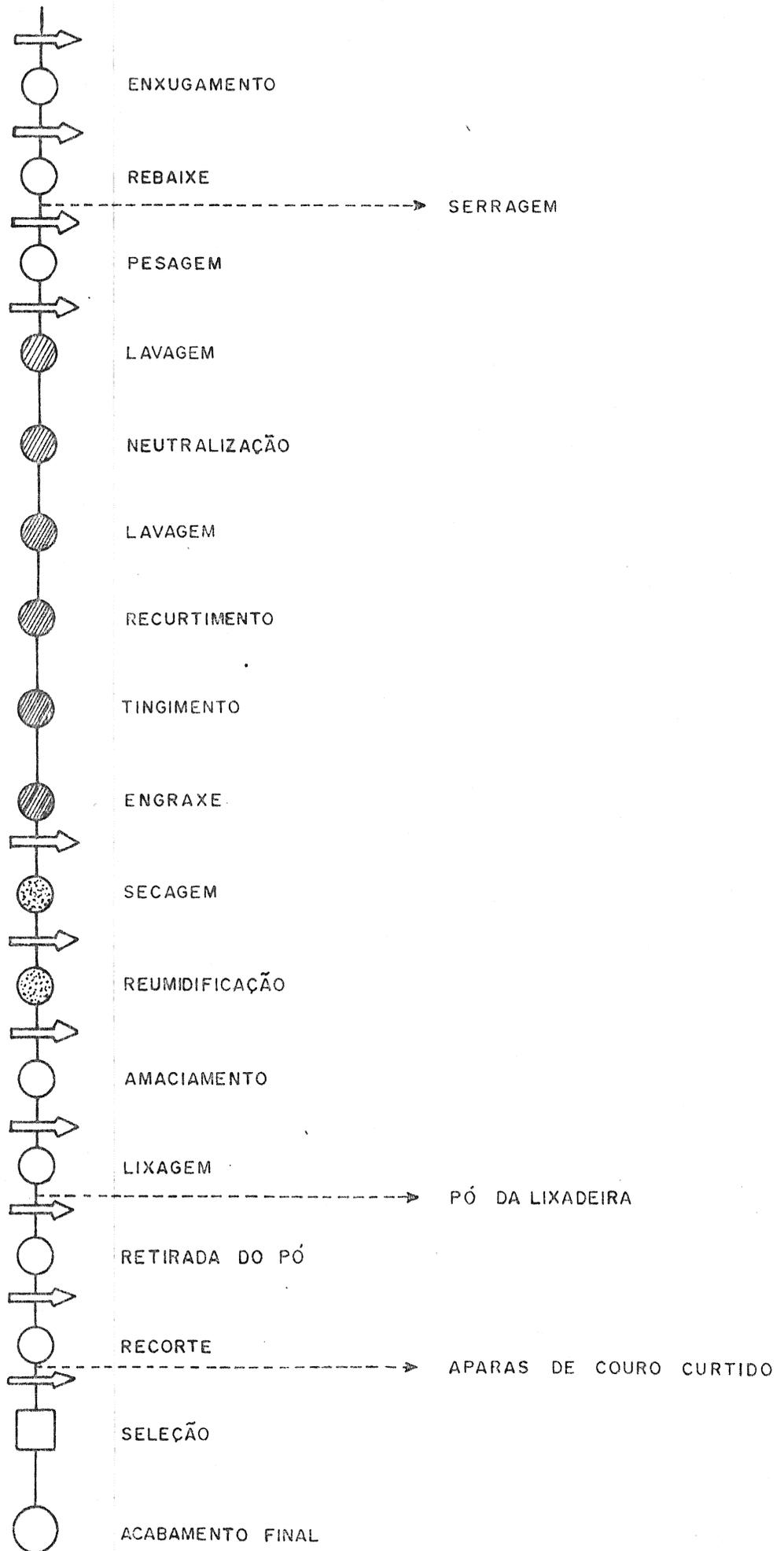


PELES SECAS E SALGADAS



LEGENDA

- TRANSPORTE
- ESPERA
- ESTOCAGEM
- INSPEÇÃO
- OPERAÇÃO MECÂNICA
- PROCESSO QUÍMICO
- PROCESSO FÍSICO



remoção de material interfibrilar devido ao sal existente. A água está em 300% com relação ao peso das peles, na rotação de 2 a 4 RPM durante uma hora. Um novo banho com 300% de água de 3 a 6 horas. Aqui pode-se obter economia de água.

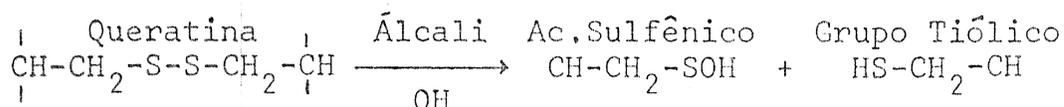
4.2.2 - Depilação e Caleiro.

Esta operação visa remover os pêlos e o sistema epidérmico, preparando as peles para operações posteriores, por ação de produtos químicos.

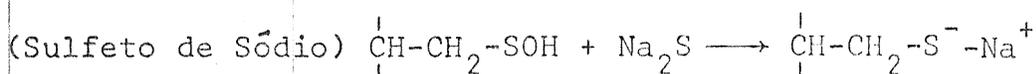
A depilação depende de duas reações, a hidrólise da ligação dissulfeto por intermédio da Cal e a reação dos agentes depilantes (Sulfeto de Sódio, Aminas) com os produtos da 1ª reação.

Esquemática das reações:

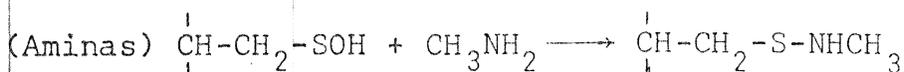
1ª reação:



2ª reação:



ou



A depilação portanto depende da concentração dos íons hidroxila na 1ª reação e da concentração do agente

depilante na 2ª reação.

Pode-se optar pela destruição ou não dos pêlos. Quando se empregar somente álcali verifica-se a perda de enxofre e os pêlos parcialmente dessulfurados não se dissolvem, apresentando boa tensão de ruptura. Constatase ainda que os pêlos previamente tratados com álcali não sofrem ataque rápido por parte dos sulfetos em concentrações que em outras condições os destruiriam rapidamente.

O sistema cal-sufeto é o mais largamente empregado causando sérios problemas de poluição. Segundo HESS, 1976, e SACKS, B.R., 1973, os pêlos podem ser reaproveitados com vantagens econômicas.

Na prática industrial empregam-se 2 a 5% de Sulfeto de Sódio e 2 a 4% de cal. As pesquisas tem demonstrado um uso exagerado de cal, teores de 2 a 2,5% são suficientes. Em baixas concentrações de sulfeto é possível liberar os pêlos sem no entanto destruí-los.

O uso excessivo de produtos químicos, além de não trazer vantagens para a qualidade dos couros, causa sérios problemas de poluição e gastos desnecessários.

Cerca de 85% da poluição causada pelos curtumes provém das operações de ribeira, sendo atribuída às proteínas, sulfetos e cal.

Porém se incluirmos hoje, os custos referentes ao tratamento dos efluentes, já se pode pensar em modificações dos processos convencionais, visando a obter vantagens econômicas com a diminuição da carga poluidora química e orgânica. A reciclagem dos banhos com sedimentação prévia,

o aproveitamento dos pêlos, minimiza o efeito poluidor destas águas.

4.2.3 - Descarne e divisão.

O descarne é feito com as peles intumescidas a fim de remover o "carnal". Os resíduos desta operação (carnças) normalmente vão para a extração do sebo.

A divisão consiste em rachar a pele em duas camadas segundo a sua espessura. Obtêm-se duas peles: a parte de cima, "flor", e a parte inferior, denominada raspa ou crosta. A "flor" é a parte mais valiosa e da raspa obtêm-se acamurçados, dependendo de sua qualidade.

4.2.4 - Desencalagem e purga.

Visam a remover as substâncias alcalinas, tanto as depositadas como as quimicamente combinadas. São utilizados sais amoniacaais e sais ácidos. Os amoniacaais mais usados são o Cloreto e Sulfato de Amônia; dos sais ácidos o Bisulfito de Sódio é o mais empregado.

A purga trata as peles com enzimas pancreáticas a fim de limpar a estrutura fibrosa das substâncias que ratinosas já degradadas e digerir gorduras.

4.2.5 - Piquelagem e curtimento.

O piquel visa à preparação das fibras colágenas para a fácil penetração dos agentes curtentes. São usados sais como Cloreto de Sódio e ácidos como o ácido Sulfúrico.

No curtimento, as peles incorporam os agentes curtentes, tanino ou cromo. No caso do cromo as peles absorvem 2,5 a 3,0% de Óxido de Cromo (Cr_2O_3).

4.2.6 - Enxugamento e rebaixe.

Antes do rebaixe, os couros sofrem uma operação mecânica com a finalidade de remover o excesso de água.

O rebaixamento visa a dar igualdade de espessura aos couros e seu sucesso depende do enxugamento. A serragem é o resíduo gerado nesta operação.

4.2.7 - Neutralização.

Neutralização, ou desacidificação, consiste na eliminação dos ácidos livres existentes nos couros de curtimento mineral ou formados durante o armazenamento, por meio de produtos auxiliares suaves, que não causem danos à "flor" e às fibras do couro. Eleva-se o pH de 3,8 - 4,0 a 4,6 - 5,2. Esta neutralização pode ser mais ou menos profunda, dependendo do uso final do couro a desejar.

4.2.8 - Recurtimento e tingimento.

O recurtimento serve para corrigir a "flor" a través do seu endurecimento para permitir posterior lixamento.

O tingimento dá aos couros a cor desejada.

4.2.9 - Engraxe e secagem.

O engraxe dá aos couros maciez.

A secagem visa deixar o produto final com um teor de água em torno de 14%.

5. CARACTERÍSTICAS DOS ESGOTOS BRUTOS

As características dos efluentes variam de curtume para curtume, conforme tipo de pele processada e métodos próprios de cada indústria levar a pele, salgada ou não, a couro acabado.

Estas diferenças existem devido a: uso de produtos químicos diferentes e em concentrações diferentes, utilização de equipamentos mais ou menos modernos, quantidade de água utilizada, e procedimentos divergentes com relação a determinadas operações levadas a cabo dentro dos curtumes.

Num mesmo curtume, apesar de existir uma rotina de trabalho, as águas residuárias variam de características diariamente, semanalmente e mensalmente, conforme tipo e quantidade de peles em processamento. Este fato se deve tanto às exigências do cliente como ao tipo de matéria prima existente e a ser beneficiada.

É bem verdade que as águas residuárias não sofrem grandes variações nas características e volumes, mas estas existem. Torna-se, portanto, difícil a tarefa de compor uma amostra representativa do efluente combinado, respeitando a vazão (volume), as águas de lavagem concentradas no início e diluídas no fim da mesma, a frequência de determinada operação, bem como tipo e quantidade de peles processadas.

Sabe-se que as peles são constituídas essencialmente por proteínas e água. Uma vez secas, as peles se constituem quase só de proteínas (85% é colagênio). A pele

contêm pequenas partes de lipídios, albuminas, globulinas e carboidratos.

Segundo VLIMMEREN, 1972 e HESS, 1976, os esgotos dos curtumes podem ser caracterizados por seu grande volume, coloração negra, cheiro desagradável, pH acima de 7.0, elevado teor de matéria orgânica e inorgânica, sólidos sedimentáveis e não sedimentáveis, em dissolução e suspensão coloidal, sulfetos, cromo, cal e alta salinidade (teor de cloretos).

Estes produtos eliminados da pele do animal ao longo das operações de curtimento, aliado ao uso de produtos químicos causam uma elevada Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), bem como elevada toxidez.

As características dos efluentes da ribeira e curtimento apresentam-se na tabela 13 e a distribuição da DBO₅ por operações na tabela 14. (Navón et alii, 1976).

Tabela nº 13

CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES DA RIBEIRA E CURTIMENTO

OPERAÇÃO	SOL. SEDIM. (cm ³ /l)	DBO ₅ mg/l	CROMO mg/l	SULFETOS mg/l	pH -
Ribeira	300	10.000	-	2.500	12
Curtimento	13	3.000	7.000	-	3

Fonte: NAVÓN et alii, 1976.

Tabela nº 14
DISTRIBUIÇÃO DA DBO₅ POR DIFERENTES OPERAÇÕES

OPERAÇÃO	% DBO ₅	DBO ₅ (kg/ton. pele)	
		MÍNIMA	MÁXIMA
Remolho	20	11,0	43,0
Caleiro	50	27,5	107,5
Purga e Píquel	10	5,5	21,5
Curtimento	15	8,3	32,3
Acabamento	5	2,7	10,7

Fonte: NAVÓN et alii, 1976.

Nota-se que a Ribeira participa com 90% dos Sólidos Sedimentáveis em 2hs (tabela nº 13) e 80% da DBO₅ (tabela nº 14).

Uma outra distribuição da poluição por diferentes operações é apresentada na tabela nº 15.

Pelos dados da tabela nº 15, pode-se notar que a ribeira, através das operações de remolho, depilação e caleiro, contribui com 80% da DBO₅ total, 70% da DQO total, 60% dos Sólidos Suspensos, 60% da salinidade e 76% da toxicidade.

Outra distribuição dos parâmetros por diferentes operações estão na tabela nº 16.

Das operações de ribeira obteve-se uma média de 6000 a 7000 mg/l de Sólidos Dissolvidos (tabela nº 16). Sendo também que cada pele gera um volume de lodo fresco igual a 0,030 m³. (DORIA, 1961)

Tabela nº 15

DISTRIBUIÇÃO DA POLUIÇÃO POR DIFERENTES OPERAÇÕES

OPERAÇÃO PARÂMETRO	EFLUENTE TOTAL	REMOLHO	DEPILAÇÃO - CALEIRO	DESENCALAGEM e PURGA	PÍQUEL e CURTIMENTO	OUTRAS
DBO ₅ (kg/t)* %	75- 90 100	7,5-9,0 10	52- 63 70	2,5 3	1,0 1,2	11,5-14,5 15
DQO (kg/t) %	200-220 100	30- 33 15	110-120 55	6 3	2 1	50-58 25
Mat. Oxidável (kg/t) %	110-130 100	14- 17 13	70- 82 64	- -	- -	14-17 23
Sólidos Suspensos (kg/t) %	140 100	7 5	77 55	- -	- -	56 40
Salinidade (kg/t) %	250-350 100	150-210 60	- -	20-30 8	60-90 25	17-25 7
Toxidez (kgEq/t)** %	2,5 100	- -	1,9 76	- -	0,6 24	- -

Fonte: ALLOY et alii, 1976.

* toneladas de peles salgadas

** toxidez em Daphnias

Tabela nº 16

VARIAÇÃO DA DBO_5 , SS, SD POR DIFERENTES OPERAÇÕES

OPERAÇÃO	DBO_5 mg/l	SOL. SUSP. mg/l	SOL. DISSOL. mg/l
Remolho	500- 700	1000-1500	6000- 7000
Depilação-Caleiro	2000-2500	8000-9000	6000- 7000
Lavagem	800-1000	3000-4000	6000- 7000
C. Cromo	350- 450	800- 900	12200-13100
C. Tanino	1000-1700	600- 700	5400- 9300

Fonte: DORIA, 1961.

A variação das características nos diversos períodos de observação do esgoto bruto compostado do Curtume Fazzari S/A estão na tabela nº 17. O teor de cromo na forma de Cr_2O_3 foi de 20 mg/l considerando uma amostra composta do volume global dos efluentes. Já o teor de cromo no efluente do fulão de curtimento, piquelagem e basificação foi de 1.330 mg/l (FORESTI, 1972).

Tabela nº 17

VARIAÇÃO DA DBO_5 , DQO E CLORETOS DO ESGOTO BRUTO DO CURTUME FAZZARI S/A

PERÍODOS	DBO_5 (g/l)			DQO (g/l)			CLORETOS (g/l)		
	Min.	Máx.	Méd.	Min.	Máx.	Méd.	Min.	Máx.	Méd.
19/05-23/06	1,06	11,38	3,816	1,534	20,0	9,32	1,23	15,00	8,31
23/06-01/09	0,93	13,30	5,620	1,030	20,0	11,40	0,74	26,81	10,96
01/09-22/09	4,04	13,89	8,150	8,235	20,0	16,61	0,49	17,96	8,82

Fonte: FORESTI, 1972.

Na tabela nº 17, percebe-se a elevada DBO_5 , DQO e cloretos do esgoto bruto do Curtume Fazzari S/A.

Um levantamento do esgoto bruto de alguns curtumes gaúchos estão na tabela nº 18.

Observa-se na tabela nº 18 uma variação dos parâmetros nos diferentes curtumes:

- 2000 a 7000 mg/l na DBO_5
- 3000 a 23000 mg/l na DQO
- 840 a 16000 mg/l no teor de SS
- 3000 a 22600 mg/l no teor de SD
- 1100 a 8000 mg/l no teor de Cloretos.

Tais dados não diferem muito dos apresentados nas tabelas 13, 16 e 17, sendo que na DBO_5 da tabela nº 16, provavelmente a amostra foi filtrada.

Tabela nº 18

CARACTERÍSTICAS DOS ESGOTOS BRUTOS DE 9 CURTUMES GAÚCHOS

CURTUMES DETERMINAÇÕES	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	10	9,6	10,5	10,9	12,1	9,9	12,4	10,2	8,3
Cr ₂ O ₃ Total (mg/l)	-	-	-	35,3	231	301	1200	223	-
DBO ₅ (mg/l)	900 a 1700	1860	2400	2000	1900	5150	7140	4565	640
DQO (mg/l)	2500 a 3000	3180	4960	7690	8100	13700	23000	19810	716
S. Sedim. 2hs (cm ³ /l)	50 a 100	30	47	-	200	260	92	90	43
S. Suspensos (mg/l)	1500 a 2500	840	5390	850	3955	8980	15610	5405	1000
S. Dissolvidos (mg/l)	7500 a 8500	11500	12810	13680	8461	20920	6694	22590	2977
S. Total (mg/l)	10000	12340	18200	14530	12416	29900	22304	27995	3977
Resid. Fixo (mg/l)	6000	9714	10090	9734	8350	20190	11504	14550	2210
Resid. Volátil (mg/l)	4000	2626	8110	4796	4066	9710	10800	13445	1767
Alcal. Total (mg/l)	-	670	1470	-	-	660	1680	863	290
Na ₂ S (mg/l)	-	-	-	600	243	420	238	445	-
H ₂ S (mg/l)	-	-	-	-	-	-	-	194	-
S ²⁻ (mg/l)	160	97	392	-	-	-	-	183	-
Óleos e graxas (mg/l)	350	181	518	734	-	13530	3450	9410	208
Nitrog. Total (mg/l)	120	-	-	-	337	850	1173	1884	-
Cloretos (mg/l)	2500	-	4260	3700	3905	7852	5864	7213	1079

Fonte: Escola Técnica de Curtimento de Estância Velha, 1979.

6. PREVENÇÃO DA POLUIÇÃO

Este capítulo não terá o mérito de apontar novos conhecimentos, porém abordará certas técnicas de reaproveitamento que compatibilizem a necessidade de produzir bons efluentes com a produção de bons couros.

Para o industrial, não vale a pena investir no tratamento somente para obter um bom efluente, sem que isto reverta em benefícios para a própria empresa. Uma linha de tratamento eficaz seria aquela da recuperação dos banhos e produtos químicos, com o aproveitamento de subprodutos e resíduos. (ANUSZ, 1979)

A convivência com os processos utilizados na transformação de peles em couros com a subsequente formação de resíduos e subprodutos leva a confirmar que "prevenir é melhor que remediar".

As cargas poluidoras podem ser reduzidas através da reciclagem, reuso e recuperação de produtos dos banhos, diminuição do uso de produtos químicos, substituição dos métodos e produtos químicos utilizados. A maioria dos produtos usados no beneficiamento das peles criam um efluente difícil de ser tratado quando reunido. Cal, sulfetos, cloretos e cromo, que são relativamente baratos quando comparados com o preço das peles, levam a não se pensar no reuso dos mesmos.

Um dos problemas da reciclagem dos banhos é o acúmulo de produtos que não interessam ao curtimento, isto é,

sais neutros que poderão afetar a qualidade dos couros.

A reciclagem do calceiro é perfeitamente exequível, tendo como vantagens a economia de água e de produtos químicos reduzindo a DQO e sólidos suspensos, sem no entanto diminuir a DBO.

O reaproveitamento dos sais de cromo do banho residual do curtimento também é possível. A precipitação destes sais com álcali e posterior acondicionamento da lama obtida com ácido sulfúrico proporciona um xarope de cromo regenerado. De acordo com ANUSZ, 1979, o banho residual do curtimento, reservado para recuperação ou simplesmente usado para curtir crostas, uma maneira nobre de aproveitar os líquidos do curtimento, dá um efluente praticamente incolor e isento de cromo.

Nestes reaproveitamentos mencionados eliminar-se-ia grande parte da poluição tóxica dos efluentes com a economia de sulfeto de sódio e sais de cromo.

Por outro lado, a reunião dos líquidos e a sujeição dos mesmos à decantação forma um lodo cujo valor como fertilizante ou corretivo de solos é incontestável, com altos teores de matéria orgânica e nitrogênio.

A redução do volume dos efluentes permite minimizar os custos do tratamento, pois os efluentes concentrados são mais fáceis de tratar do que grandes volumes diluídos, bem como despejos individuais ao invés de misturados, principalmente quando se pensar em tratamento químico. Torna-se então possível reduzir o tamanho da Estação de Trata-

mento, o que também se traduz em economia.

Os problemas de Lay-Out e equipamentos praticamente existirão em todos os curtumes já instalados, devendo-se efetuar estudos de como melhor proceder.

Em qualquer via de reuso ou recuperação de banhos deve-se recorrer ao controle das características dos banhos, a fim de corrigir o teor dos produtos químicos, e para tal é necessário um laboratório.

Sabe-se que as vias de tratamento através de reuso, reciclagem e recuperação **de** produtos, propiciam às nossas indústrias alternativas capazes de atrair o industrial, satisfazendo tanto as exigências de controle da poluição como fornecendo paralelamente economias que reduzem os gastos com insumos como os custos de tratamento exigido. Somente assim nossas pequenas indústrias do ramo de couros não se enfraquecerão em detrimento das maiores.

Técnicas preventivas abordarão o problema de uma maneira racional, atacando a poluição nas operações em que ela possa ocorrer.

6.1 - Modificações nos Processos de Conservação das Peles,

Os sistemas mais empregados na conservação das peles são os que utilizam sal. Sua principal desvantagem é a elevada quantidade de sal requerida por pele, o que ocasiona parte da poluição salina dos efluentes. No remolho extraem-se cerca de 3,5 a 4,0 quilos de sal por pele bovina.

A finalidade da conservação das peles é evi-

tar que se desenvolvam bactérias e os fenômenos da ação enzimática, impedindo sua conseqüente decomposição, de modo a permitir seu uso tempos após o abate.

Os processos de conservação baseiam-se nos seguintes princípios:

- diminuição da temperatura
- eliminação da umidade
- ação química e antisséptica na substância dérmica.

Na impossibilidade de os curtumes utilizarem peles verdes, o desenvolvimento das técnicas de conservação das peles se torna necessário. Em oposição aos inconvenientes causados pelo processo de salga, deve-se desenvolver o processo de secagem, aproveitando o bom clima que o país oferece, obtendo-se como vantagens:

- economia de sal e eliminação de parte da poluição salina;
- economia em transportes, pois uma pele bovina seca pesa metade de uma salgada, aproximadamente 12 quilos;
- economia de água, pois o remolho de peles secas permite a sua utilização por um tempo indeterminado, pois durante este processo gera-se uma fauna e flora nas águas de remolho que permitem um rápido reverdecimento sem deterioração da qualidade dos couros, processo podre. (ANUSZ, 1979)

RITTER, 1979, difunde as técnicas hoje utilizadas na conservação das peles, a fim de minorar, ao menos um pouco, o grande problema da qualidade de nossa matéria prima.

Também BELAVSKY, 1965, afirma que é necessário melhorar a qualidade dos couros crus no Brasil, eliminando os defeitos de esfolia e conservação, que provocam a perda de peles todos os anos, o que não só traz prejuízos aos curtumes, mas, sobretudo à Nação. Daí a razão dos poderes governamentais instituírem leis e procederem a rigoroso controle e execução das mesmas.

Em BRASIL, s.d., verifica-se a existência de grande quantidade de peles de péssima qualidade, cujo curtimento não vale nem a pena economicamente, podendo-se dar um outro aproveitamento às mesmas.

Sobretudo os frigoríficos cometem uma fraude porque, visto o "carnal" não possuir bons preços no mercado, deixam-no aderido à pele do animal e o vendem por peso aos curtumes como matéria prima para a fabricação de couros. Já nessa etapa faz-se necessário que os frigoríficos retirem o "carnal" das peles em estado verde dando um aproveitamento mais racional e evitando que a carnaça seja distribuída ao longo de todos os curtumes.

Segundo HESS, 1976 e BRAUNSCHWEIG, 1970, modernamente pode-se pensar em transferir a ribeira até os matadouros, que poderiam entregar as peles já depiladas e pique-ladas aos curtumes. Tais peles em estado verde ou conservadas por resfriamento seriam submetidas aos processos da ribeira, evitando-se assim os problemas de poluição provocados em cada curtume, com as seguintes vantagens:

- economia de sal

- aproveitamento do carnal no frigorífico
- aproveitamento dos pêlos
- economia nos transportes
- eliminação do mau cheiro nos curtumes
- melhor aproveitamento dos resíduos sólidos
- melhora da qualidade da matéria prima.

Restariam aos curtumes as operações de curtimento e acabamento.

Ainda quando possível deve-se procurar utilizar peles conservadas por diminuição da temperatura.

Paralelamente ao tratamento dos efluentes dos curtumes, pode-se pensar nas possíveis modificações que já se fazem necessárias nos processos de conservação e beneficiamento das peles e na possibilidade de implantação das centrais de depilação.

Hoje percebe-se notadamente o crescimento das "Casas de Acabamento", curtumes que recebem o couro em "wet-blue" e só realizam as operações de recurtimento e acabamento, com um aproveitamento mais racional dos resíduos curtidados e um decréscimo da poluição.

6.2 - Substituição e Redução dos Produtos Químicos Utilizados,

Há produtos que são abundantemente empregados na fabricação de couros. Entre estes se destacam a cal, o cloreto de sódio, o sulfeto de sódio e o cromo.

É possível substituir tais produtos químicos

por aqueles que poluem menos. Nesta tentativa, o mais frequentemente mencionado é o sulfeto de sódio (Na_2S), que apesar de tóxico é o que produz melhores efeitos em termos de qualidade do couro. Cabe então tentar reaproveitá-lo ao invés de substituí-lo.

Em termos de alternativas para a depilação, são possíveis os processos que utilizam enzimas e amías ternárias.

São processos extremamente seguros (não deterioram a pele) e modernamente viáveis, porque vão-se tornando baratos e proporcionam peles de alta qualidade.

Embora haja a necessidade de um recaleiro para desenvolver a estrutura da pele, tais processos não são invalidados porque a cal é usada unicamente para intumescer a pele em banhos de tanque ou molinetes, em que tais banhos são mantidos indefinidamente só repondo-se a cal.

Outros processos de depilação, como a oxidativa (água oxigenada e óxido de cloro, bióxido de cloro), a acidativa, o uso de sais depilatórios e outros são dignos de pesquisa a nível de laboratório antes de seu uso na prática.

Pode-se, também, reduzir a quantidade destes produtos químicos. Para exemplificar, encontram-se no efluente:

- 80% da cal empregada
- 30 a 60% dos sais de cromo
- 50% do sulfeto de sódio.

Estes produtos não só danificam o meio ambiente quando presentes nos efluentes, mas também acarretam perdas de dinheiro por seu mau uso.

Segundo vários autores, suas quantidades podem ser reduzidas, ou ainda substituídas em parte ou na sua totalidade, sem prejuízo da qualidade dos couros, ocasionando economias. Dentre estes produtos citaremos:

- os tenso-ativos; normalmente se adicionam aos banhos sem saber por que e em quantidades exageradas. No remolho, caleiro e curtimento, onde 0,05% são suficientes, usa-se muitas vezes o triplo e até o décuplo;
- a cal; é o caso típico de superconsumo. Normalmente, usa-se 4% com relação ao peso das peles. A solubilidade da cal não ultrapassa 1,5 g/l, porém nos banhos de 300% de água ela perfaz 13 g/l, num de 200% chega-se a 20 g/l. Experiências na Europa revelam que num caleiro com 300% de água, a quantidade de cal de 1% com relação ao peso das peles já é suficiente para a boa qualidade dos couros. O uso racional de 2% seria aconselhável, diminuindo a alcalinidade dos efluentes;
- o sulfeto de sódio; em teores de 2 a 3% com relação ao peso das peles já é suficiente para uma boa depilação. Pode-se, outrossim, recuperar os pêlos através do uso de baixos teores de sulfeto com a subsequente diminuição da carga orgânica e tóxica dos efluentes;

- o cloreto de sódio; no piquel sua quantidade é calculada em função do volume do banho. É vantajoso trabalhar com banhos curtos de 40 a 50% de água a fim de diminuir o consumo deste sal;
- sais de cromo; todos os parâmetros que possam influir favoravelmente sobre a fixação dos sais de cromo (volume do banho, temperatura, basificação) deverão ser respeitados para obter-se no curtimento um resíduo mínimo. Um curtimento com 2% de óxido de cromo com um bom esgotamento deverá ser preferido ao banho com 2,5% de óxido de cromo com um menor esgotamento.

Pode-se, ainda, eliminar o cloreto de sódio utilizando sais de piquel adequados (Naftaleno Sulfônico), reduzir-se o teor de cromo com a utilização de coadjuvante no curtimento (aldeído glutárico), diminuir a acidez e a carga dos ácidos livres do piquel e economizar-se fixador de cromo,

O uso adequado de engraxe minimiza o desperdício de gorduras especiais, a correta aplicação de corantes dá uma maior resistência à luz e cores mais vivas ao couro e finalmente a utilização de agentes adequados no acabamento evita desperdícios e proporcionam couros melhores.

Resultam destas observações a necessidade de que cada curtume, através dos seus técnicos, buscar soluções capazes de minimizar o efeito poluidor destes produtos, empregando-os em quantidades necessárias e suficientes para a boa qualidade dos couros e diminuindo seus teores nos efluentes.

Em nosso Estado, a boa formação de técnicos em curtimento pelas Escolas Técnicas da UFRGS e de Estância Ve

lha, permite reexaminar as tecnologias adotadas a fim de obter produtos e efluentes de melhor qualidade.

6.3 - Modificações nos Processos.

Todo o desenvolvimento tecnológico e proteção do meio ambiente exige modificações nos processos de fabricação dos couros, ao que os técnicos terão que se adaptar e proporcionar novos processos.

Estas modificações iniciam-se com a substituição das lavagens contínuas por lavagens descontínuas.

Nas lavagens contínuas, tanto a porta do furo como a entrada de água são mantidas abertas. O tempo de rotação varia entre meia hora a uma hora e meia.

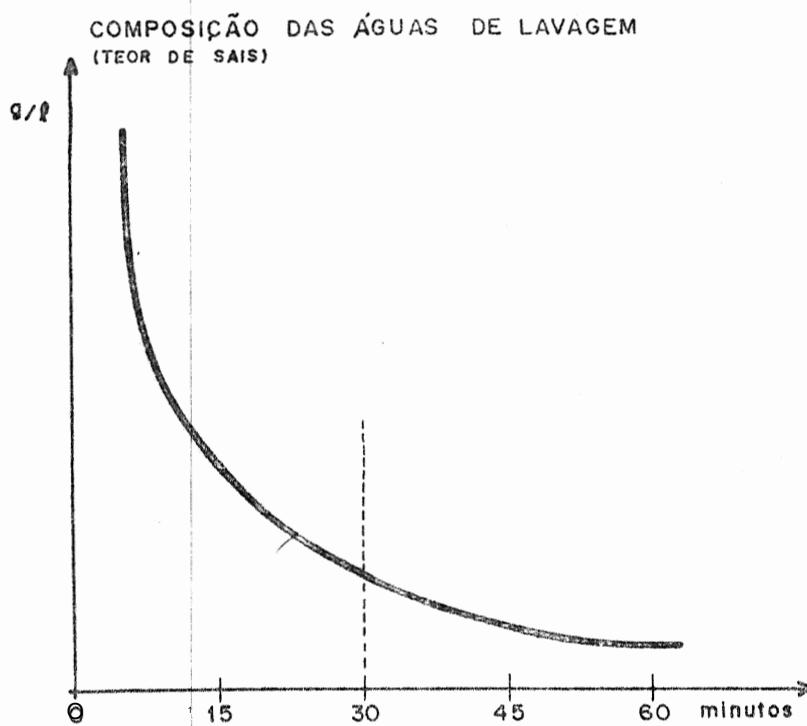
O que se verifica na prática é que a partir de 20 ou 30 minutos a lavagem contínua não produz mais efeitos sendo necessário suspendê-la. A figura 2 demonstra tal situação.

Estas lavagens podem perfeitamente ser substituídas por lavagens descontínuas, obtendo-se o mesmo efeito desejado, porém com economia de água.

Estudos efetuados por VLIMMEREN, 1972, revelam economias de água na ordem de 48 a 71% utilizando processos de lavagem por batelada, quando comparados com processos de lavagem contínua. Os efeitos desejados são melhores.

As variantes do processo cal-sulfeto permitem a depilação e caleiro em separado. A reciclagem do caleiro torna-se indefinida. Assim é possível reunir as águas da de-

FIG. 2 - VARIACÃO DA COMPOSIÇÃO DA ÁGUA DE LAVAGEM EM FUNÇÃO DO TEMPO.



FONTE: FOLACHIER, 1975

pilação com as do remolho, contendo cerca de 90% da matéria orgânica e DQO isentos de cal e, portanto, com pouca alcalinidade. Após a oxidação dos sulfetos (quando presentes), pode-se com pequenas quantidades de ácido promover a separação das proteínas. (ALLOY et alii, 1976).

Os sistemas de depilação com salvamento dos pêlos reduzem a DBO₅ de 57 a 72% (VLIMMEREN, 1976). Estes métodos são os ideais, reduzindo a poluição, especialmente quando o sulfeto de sódio não for empregado. Para tanto deve-se satisfazer uma série de pré-requisitos.

Os métodos que utilizam baixo teor de sulfetos ou enzimas não proporcionam ao couro a boa qualidade obtida por aqueles que utilizam altos teores de sulfeto de sódio. Para se obter esta melhor qualidade é preciso alcalinizar posteriormente ao processo enzimático, (recaleiro).

O reexame dos processamentos desde a escorcha até o curtimento da pele nos dá uma sequência, que poderá para o futuro atender a modificações bastante profundas que tenham o reflexo favorável na qualidade do produto e do meio ambiente (ecologia).

Assim, no frigorífico onde se procede à escorcha, pode ser proposto o processamento de couro em estado verde até o curtimento (wet-blue), em que o curtume recebe o couro pré-trabalhado. Elimina-se parte da ribeira.

Quando isto não acontece, ainda existem as possibilidades de os curtumes melhorarem o remolho, a depilação com todas as variantes possíveis com a recuperação dos efluentes, o píquel e o curtimento, com grande economia de

produtos químicos, especialmente a absorção total do cromo e a diminuição do uso de sais neutros (NaCl).

No recurtimento, engraxe e tingimento a melhoria da aplicação dos procedimentos proporciona menor perda de corantes, gorduras e dá cores mais vivas e sólidas.

Todos estes fatores favorecem uma pesquisa orientada que se traduz em economia, viabilidade e sobrevivência da indústria do ramo de couros.

6.4 - Reciclagens Diretas.

Neste caso, o banho residual é submetido a um peneiramento ou sedimentação para separação dos resíduos sólidos. Completa-se o volume do banho e ajusta-se o teor de produtos químicos, obtendo-se um banho regenerado.

O banho recuperado não se encontra como na forma inicial, pois não só possui água e produtos químicos, mas também os compostos resultantes das combinações destes com as peles. Por este motivo é necessário estudarem-se os líquidos em separado após cada ciclo.

6.4.1 - Reciclagem do banho depilação-caleiro.

No banho depilação-caleiro temos os seguintes componentes, sendo que as percentagens são referidas ao peso das peles (FOLACHIER, 1975).

Principais componentes:

- água (180%)
- sulfeto de sódio (3%)
- cal (2%)

Produtos da reação:

- enxofre, sulfitos, tiosulfato, provenientes dos vários níveis de oxidação dos sulfetos
- cloretos
- graxas
- proteínas

O esquema de como proceder industrialmente está na figura 3, e um balanço de uma operação depilação-calciro na tabela nº 19.

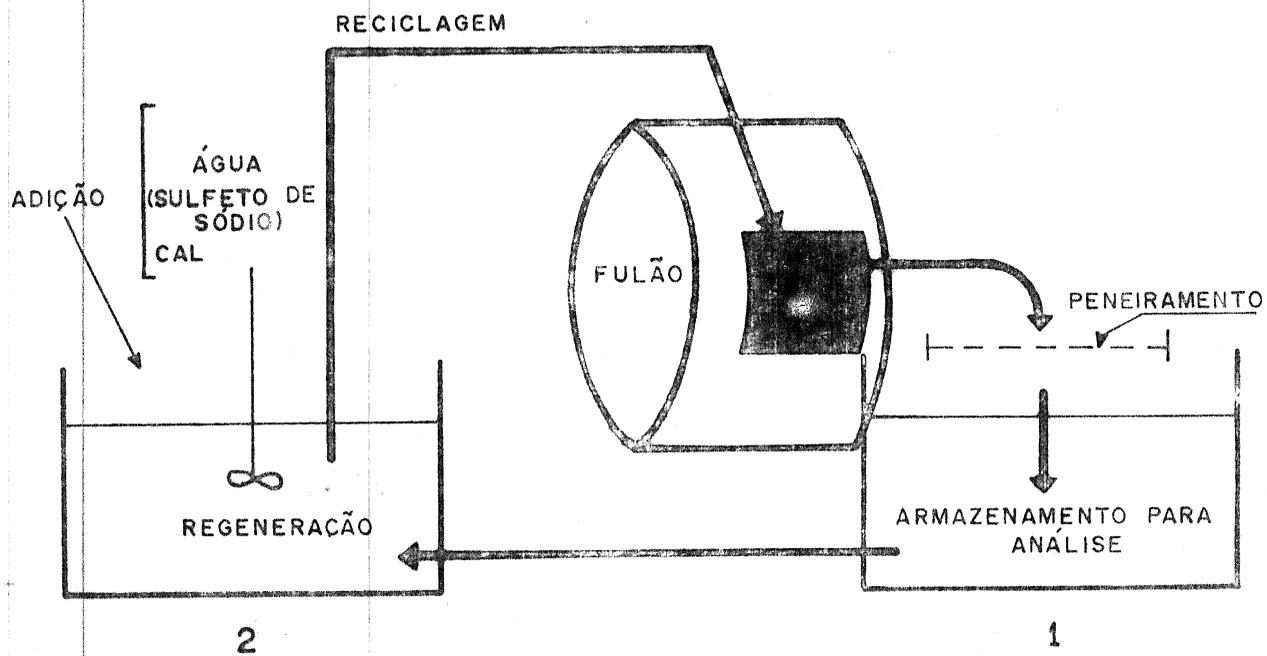
Tabela nº 19

BALANÇO DE UMA OPERAÇÃO DEPILAÇÃO-CALEIRO

COMPONENTES	BANHO INICIAL	BANHO RESIDUAL
Na ₂ S	3%	1,5%
cal	2%	1,2%
nitrogênio	-	0,5%(3 a 4g/l)
NaCl	-	0,8%
graxas	-	0,35%
água	180%	140%
pH	12,8	12,7

Fonte: FOLACHIER, 1975.

FIG. 3 - ESQUEMA DO PRINCÍPIO DA RECICLAGEM DIRETA DO BANHO DEPILAÇÃO - CALEIRO.



FONTE: ALLOY et alii, 1976

Do ponto de vista prático, na reciclagem do caleiro deve-se corrigir os teores de água, Na_2S e cal finais, a fim de se obter um banho novo; (tabela nº 19 e figura 3).

Além destas correções, o teor de sais e proteínas dissolvidos não devem interferir na qualidade do produto desejável após cada ciclo.

Um estudo experimental desenvolvido pelo Centre Technique de Cuir de Lyon, utilizou 40 meios (40 kg de pele) alcançando 18 ciclos. As propriedades físico-mecânicas não foram afetadas nestes 18 ciclos. Observa-se a diminuição do inchamento das peles e uma "flor" mais macia ao final do 18º ciclo.

Ao final de cada ciclo tem-se:

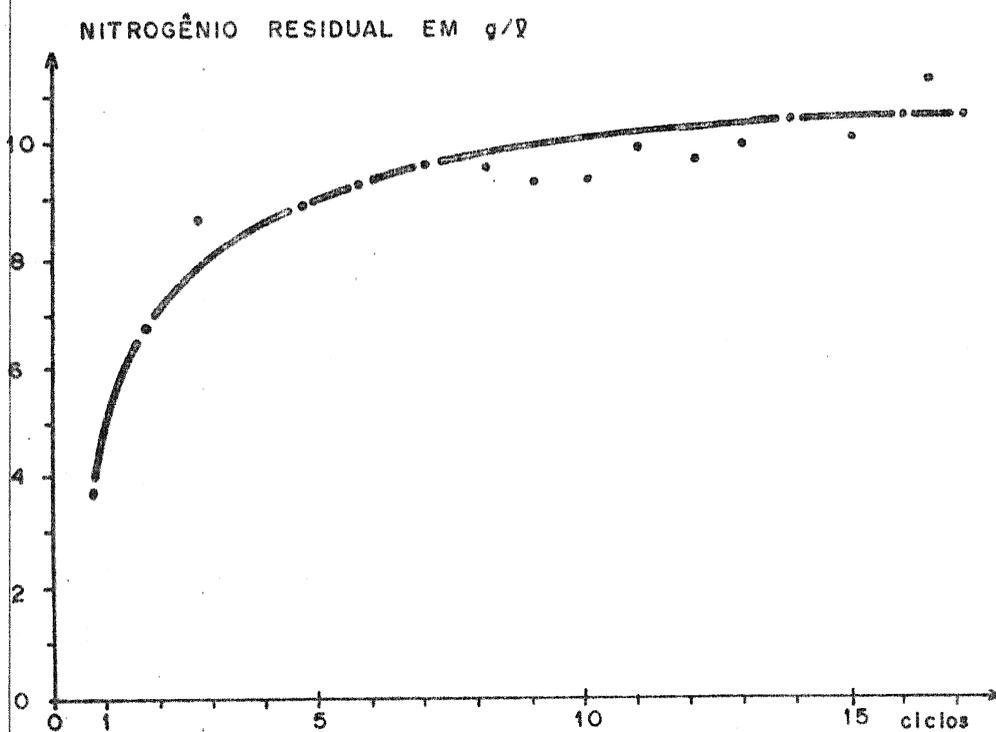
- 50% do sulfeto de sódio inicial
- 60% da cal inicial
- 85% da água inicial

Após peneiramento ou sedimentação (fig. 3) do banho residual para uma nova depilação, torna-se necessário completar o volume do banho e o teor de produtos químicos.

A nível industrial não é possível efetuar o controle diário do banho residual. Assim é necessário garantir uma boa reprodutibilidade a fim de poder espaçar os controles laboratoriais.

A evolução do teor de proteínas em solução, caracterizadas pelo teor de nitrogênio, segue a curva da figura 4.

FIG. 4 - CURVA EXPERIMENTAL DA EVOLUÇÃO DO TEOR DE NITROGÊNIO NO BANHO RESIDUAL DO CALEIRO AO LONGO DE 18 CICLOS.



FONTE: ALLOY et alii, 1976

Constata-se que o teor de proteínas aumenta nos primeiros 7 a 8 ciclos (fig. 4), após os quais se estabiliza. O valor em mg/l desta estabilização depende do volume do banho recuperado, pois com a adição de água complementar ao novo banho, esta funciona como diluição. Na experiência observa-se a necessidade de ajuntar 15% em média do volume inicial. Após 6 a 7 ciclos renova-se o banho totalmente.

Industrialmente, a taxa de recuperação ficará em torno de 75% sendo o fator de diluição 1,33 e a estabilização do teor de proteínas em torno de 10 g/l. Os cloretos se estabilizam em 10 g/l após o 4º ciclo. As matérias graxas em 5,5 g/l após o 9º ciclo. O desenvolvimento de bactérias estabiliza-se em 9.000 colônias/ml após o 10º ciclo.

Teoricamente o reciclo pode ser indefinido, sem o surgimento de inconvenientes. Não é prejudicada a qualidade dos couros.

Através de semelhante pesquisa realizada no Instituto Nacional de Ciencia y Técnica Hídricas "INCYTH" da Argentina, utilizando 280 gramas de couro salgado em pedaços de 10 x 10 cm, chegou-se aos seguintes resultados:

- 36% de economia em Na_2S
- 50% de economia em cal
- 70% de economia em água

MILLER, 1968, efetuou a reciclagem do caleiro recuperando o banho após sedimentação, reusando cerca de 70% de água e adicionando somente 50% de sulfidrato de sódio no próximo banho.

6.4.2. Reciclagem do banho de curtimento.

É de fundamental importância a exaustão dos sais de cromo após cada operação de curtimento, através da combinação destes sais com os couros.

Estudos realizados por DAVIS & SCROGGIE, 1973, determinaram a evolução das partículas de sais de cromo que compõem o banho inicial e residual de curtimento, em função do número de ciclos efetuados. A observação através de cromatografia permitiu concluir que:

- a composição dos banhos inicial e final, em partículas de sais de cromo, é muito diferente;
- a reconstituição de um banho, a partir de um residual, permite uma distribuição de tamanhos de partículas idênticas àquelas de um banho novo e o processo de absorção pelos couros no decorrer do curtimento é similar após cada reciclagem.

Pode-se pois reciclar diretamente o banho residual de curtimento através da complementação do teor de sais de cromo, sem a perda das propriedades curtentes por parte destes sais.

6.4.2.1 - Piquelagem e curtimento em banhos separados.

Esta é a hipótese mais simples. O banho resi-

dual deve ser caracterizado com relação ao (ALLOY et alii, 1976):

- volume
- pH
- teor de cromo
- basicidade

Em geral o pH no início do banho é de 3,3 a 3,5 e chega a 3,7 ou 4,0 após a basificação. No caso de regeneração do banho deve-se adicionar certa quantidade de sal de cromo para alcançar a acidez, e a quantidade de carbonato deve ser adicionada na proporção do cromo adicionado e não na de cromo total, pois o cromo residual já se encontra basificado. O mesmo ocorre com os sais mascarantes caso sejam utilizados.

O banho residual após peneiramento ou sedimentação deve ser caracterizado em volume e teor de cromo. A adição de água, sais de cromo e sais basificantes pode ser feita num tanque separado ou no próprio fulão (Esquema semelhante ao da figura 03).

A evolução da salinidade não é prejudicial e se estabiliza após determinado número de ciclos.

Este método permite recuperar cerca de 25 a 50% de sais de cromo, dependendo do grau de exaustão do mesmo após cada operação de curtimento. A economia de sais basificantes está na mesma proporção.

6,4.2,2 - Curtimento efetuado no banho de piquel.

Após um piquel de duas a quatro horas são adicionados sais de cromo no líquido ácido. O primeiro ciclo deste procedimento é o seguinte:

1ª fase: Piquel

- 40 a 70% de água
- 10% de cloreto de sódio
- 1,0 a 1,5% de ácido

2ª fase: Curtimento

- 8,0 a 14,0% de sulfato de cromo no mesmo líquido

3ª fase: Basificação

- carbonato de sódio

O banho residual do 1º ciclo é uma solução salina contendo cloreto de sódio, sulfato de sódio e sulfato de cromo basificado. Como este banho será usado para a nova piquelagem deverá ser acidificado. O teor residual de cloreto de sódio e sulfato de sódio são o suficiente para preservar o inchamento do colagênio pelo ácido, não sendo necessário adicionar mais sal.

A presença de sais de cromo não afeta a penetração do ácido no piquel. Desta forma o piquel pode ser realizado conforme o 1º ciclo.

A complementação dos sais de cromo é efetuada após o piquel e a basificação feita em proporção ao teor de

sal novo de cromo adicionado.

Tal procedimento pode ser repetido indefinidamente. Assim não s^o se recuperam sais de cromo e carbonato de s^odio (40% em m^édia) mas tamb^ém h^á economia de cloreto de s^odio que n^ão necessita ser adicionado ap^ós o 1^o ciclo, pois a salinidade existente no banho residual é suficiente para sucessivos p^íquel (cerca de 25 g/l de NaCl).

HAUCK, 1972, afirma que o banho residual de curtimento pode ser adicionado ao banho de p^íquel, ou mesmo ap^ós o p^íquel para um pr^é-curtimento.

MILLER, 1970, reusou o banho residual de curtimento por 6 semanas, sem a interfer^ência dos sais neutros, produzindo couros de boa qualidade.

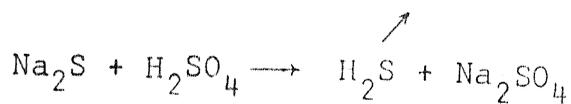
6.5 - Recupera^ço de Produtos.

Mesmo utilizando m^étodos que visam à destrui^ço dos p^élos, pode-se recuperar produtos encontrados nos efluentes. Entre estes est^ão o sulfeto de s^odio, as prote^ínas e os sais de cromo.

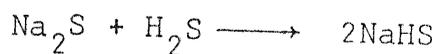
6.5.1 - Separa^ço do sulfeto de s^odio do banho residual do caleiro.

Os tratamentos que implicam a destrui^ço dos sulfetos s^ão ben^éficos pois diminuem a polui^ço, sem no entanto oferecer vantagens econ^ômicas, pois tal produto est^á sendo eliminado.

Os sulfetos dissolvidos no líquido do caleiro em pH = 13,0, são transformados em H₂S por acidificação con forme reações:



Esta operação tem que ser feita em ambiente fechado. O gás sulfídrico (H₂S) liberado é levado a passar em contra-corrente através de uma solução de soda cáustica:

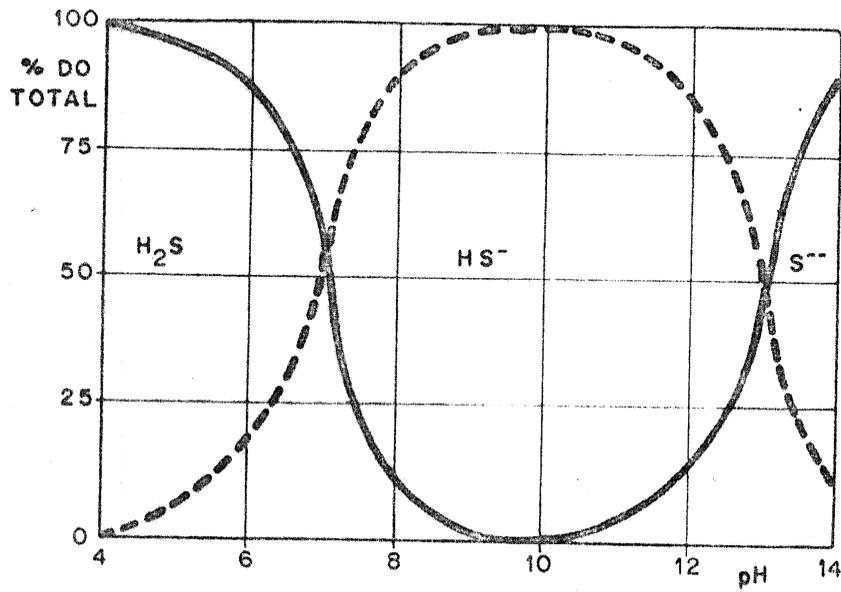


A quantidade de H₂S retirada depende do pH (figura 5).

A separação do H₂S normalmente é feita em pH = 7,0. O rendimento é de 90% da quantidade de sulfeto existente no banho residual, cerca de 40 a 50% da quantidade inicialmente colocada de Na₂S. Parte das proteínas são precipitadas e podem ser reaproveitadas.

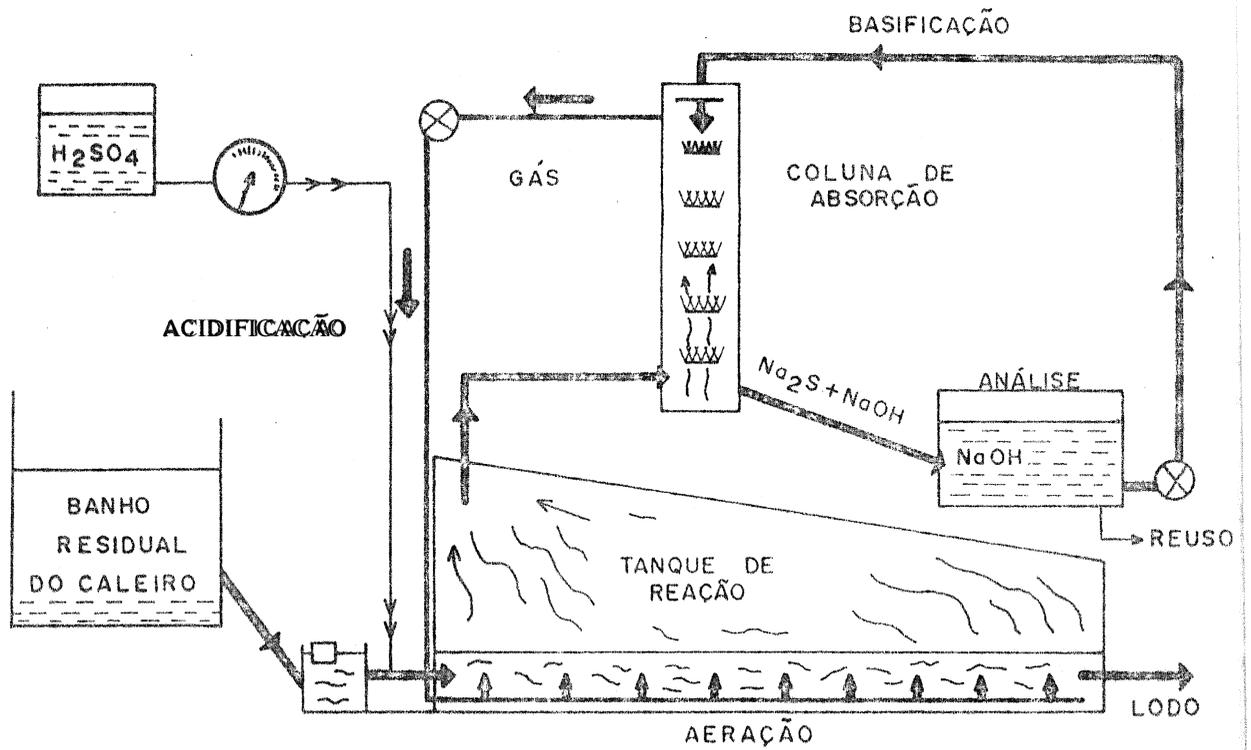
O esquema da instalação industrial para recuperação do sulfeto de sódio está na figura 6.

FIG. 5 - INFLUÊNCIA DO pH NO EQUILÍBRIO DO SULFETO NA ÁGUA



FONTE: ALLOY et alii, 1976

FIG. 6 - ESQUEMA DE UMA INSTALAÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE SULFETO DE SÓDIO.



FONTE: ARNOULD, 1969

6.5.2 - Separação do sulfeto de sódio e recuperação das proteínas.

Todas as águas residuais dos curtumes contêm proteínas. Na sua maioria encontram-se nos banhos residuais da depilação. Cerca de 30 a 40 kg de proteína seca por tonelada de pele salgada.

Estas proteínas são essencialmente queratinas, oriundas da destruição dos pêlos, contendo cerca de 10% de aminoácidos sulfurados e ausência de hidroxiprolina, ao contrário do colagênio que possui 10% de hidroxiprolina e ausência de aminoácidos sulfurados.

A recuperação destas proteínas é válida, pois são nutritivas e de fácil digestão.

O processo industrial está esquematizado na figura 7:

Tal processo é mais adequado quando o caleiro e a depilação são realizados em banhos separados, havendo assim um menor consumo de ácido.

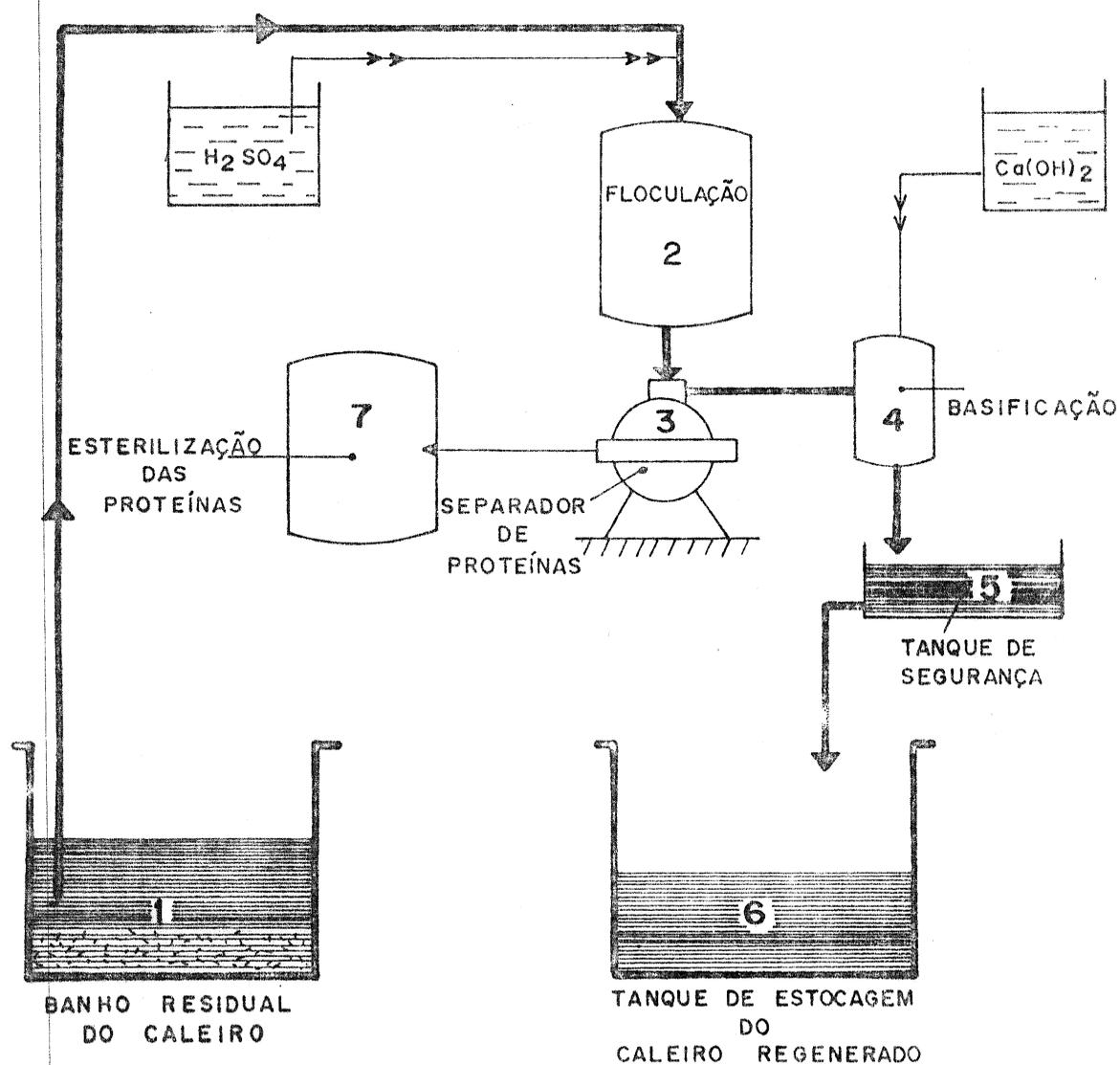
O ponto isoelétrico das queratinas se dá em $\text{pH} = 4,0$ e é obtido por acidificação.

Esta operação deve ser realizada em recipiente fechado para impedir o escape de H_2S . As proteínas floculadas são separadas por centrifugação.

O líquido é então basificado com cal e reforçado com Na_2S podendo ser reusado.

Este processo permite recuperar cerca de 70% do volume do banho inicial, 50% da quantidade inicial de

FIG. 7- ESQUEMA DA RECUPERAÇÃO DE PROTEÍNAS DO BANHO RESIDUAL DO CALEIRO POR ACIDIFICAÇÃO E RECICLAGEM DO SULFETO DE SÓDIO.



FONTE : BLAZEJ et alii, 1971

Na_2S e o consumo de H_2SO_4 é de 0,65% do volume do banho da depilação.

6.5.3 - Separação do cromo do banho residual de curtimento.

O cromo pode ser recuperado a partir do banho residual de curtimento, na forma de hidróxido pela precipitação com álcali. A lama obtida é filtrada e redissolvida com ácido sulfúrico, obtendo-se novamente sulfato básico de cromo.

Procede-se submetendo as águas do banho residual de curtimento a um peneiramento ou sedimentação, a fim de remover os resíduos sólidos.

Analisa-se então o banho residual quanto ao teor de cromo contido e a basicidade, para se determinar a quantidade de álcali requerida na precipitação do cromo.

Vários são os reagentes alcalinos capazes de precipitar o cromo. Entre estes citam-se o hidróxido de magnésio, a cal, a soda cáustica, o bicarbonato de sódio, o carbonato de sódio, o hidróxido de amônia e o hidróxido de sódio.

A tabela nº 20 fornece as quantidades estequiométricas desses álcalis requisitados para precipitar os sais de cromo na forma de hidróxido, quando o banho residual possuir 50% de basicidade.

A escolha do agente neutralizador para precipitar o cromo na forma de hidróxido depende de vários fatores (HAUCK, 1972):

- A. Com relação ao reagente,
- seu preço
 - os produtos da reação
 - formação de espuma
 - taxa de sedimentação
 - volume precipitado.
- B. Com relação ao pH.
- ao pH de 8,0 ou pouco menos, o cromo precipita mas cálcio e magnésio continuam em solução
 - achar o pH ótimo para o álcali utilizado.
- C. Condições de precipitação.
- adição lenta de álcali
 - tempo de sedimentação adequado
 - temperatura entre 60 e 70°C.
- D. Com relação aos agentes mascarantes.
- existe a possibilidade dos mesmos interferirem na precipitação.

Tabela nº 20

FORMAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CROMO A PARTIR DE SULFATO BÁSICO DE CROMO E ÁLCALI

Basicidade	Precipitado de Cromo
$\text{Cr}_8(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_6 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\rightarrow 8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{CaSO}_4$
(50% de basicidade) 12NaOH	$\rightarrow 8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{Na}_2\text{SO}_4$
$12\text{NH}_4\text{OH}$	$\rightarrow 8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 6(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
12NaHCO_3	$\rightarrow 8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{Na}_2\text{SO}_4 + 12\text{CO}_2$
$6\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\rightarrow 8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{CO}_2$

Fonte: HAUCK, 1972.

O hidróxido de cromo então obtido é separado por filtração ou centrifugação e sofre uma lavagem para remover os sais solúveis existentes. Cerca de 25 a 50% da água do volume original do banho de curtimento é suficiente para remover 85% dos cloretos e 95% dos sulfatos.

A redissolução do precipitado é feita com a adição de ácido sulfúrico em quantidade apropriada, na presença de calor e agitação.

A tabela nº 21 fornece as quantidades de ácido sulfúrico a serem adicionadas ao hidróxido de cromo, para dar a desejada basicidade:

Tabela nº 21

REDISSOLUÇÃO DO HIDRÓXIDO DE CROMO COM ÁCIDO SULFÚRICO

Cromo Recuperado	Basicidade
$8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_8(\text{SO}_4)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$	0%
$8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_9 + 18\text{H}_2\text{O}$	25%
$8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_8(\text{OH})_8(\text{SO}_4)_8 + 16\text{H}_2\text{O}$	33,3%
$8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_8(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_7 + 14\text{H}_2\text{O}$	41,66%
$8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_8(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_6 + 12\text{H}_2\text{O}$	50%

Fonte: HAUCK, 1972.

Para qualquer basicidade diferente de 0%, a mesma deve ser ajustada ao nível desejado pela adição de álcali. Para se obter um licor complexado basta substituir parte do H_2SO_4 por um ácido orgânico (fórmico, acético e outros).

A figura 8 mostra o esquema industrial da recuperação do cromo por precipitação com álcali.

A taxa de recuperação do cromo residual é de aproximadamente 98%. O efluente praticamente não contém cromo, o mesmo ocorrendo com o efluente líquido do filtro prensa (figura 8).

O cromo recuperado possui um teor de óxido de cromo (Cr_2O_3) maior que o do sulfato básico de cromo comprado, o que significa uma vantagem adicional.

A recuperação do cromo é vantajosa economicamente e aos curtumes cuja produção não permite adquirir uma centrífuga ou filtro prensa, pode-se propor sistemas mais simples, como a precipitação com álcali, retirada do lodo obtido e acondicionamento com H_2SO_4 noutro tanque.

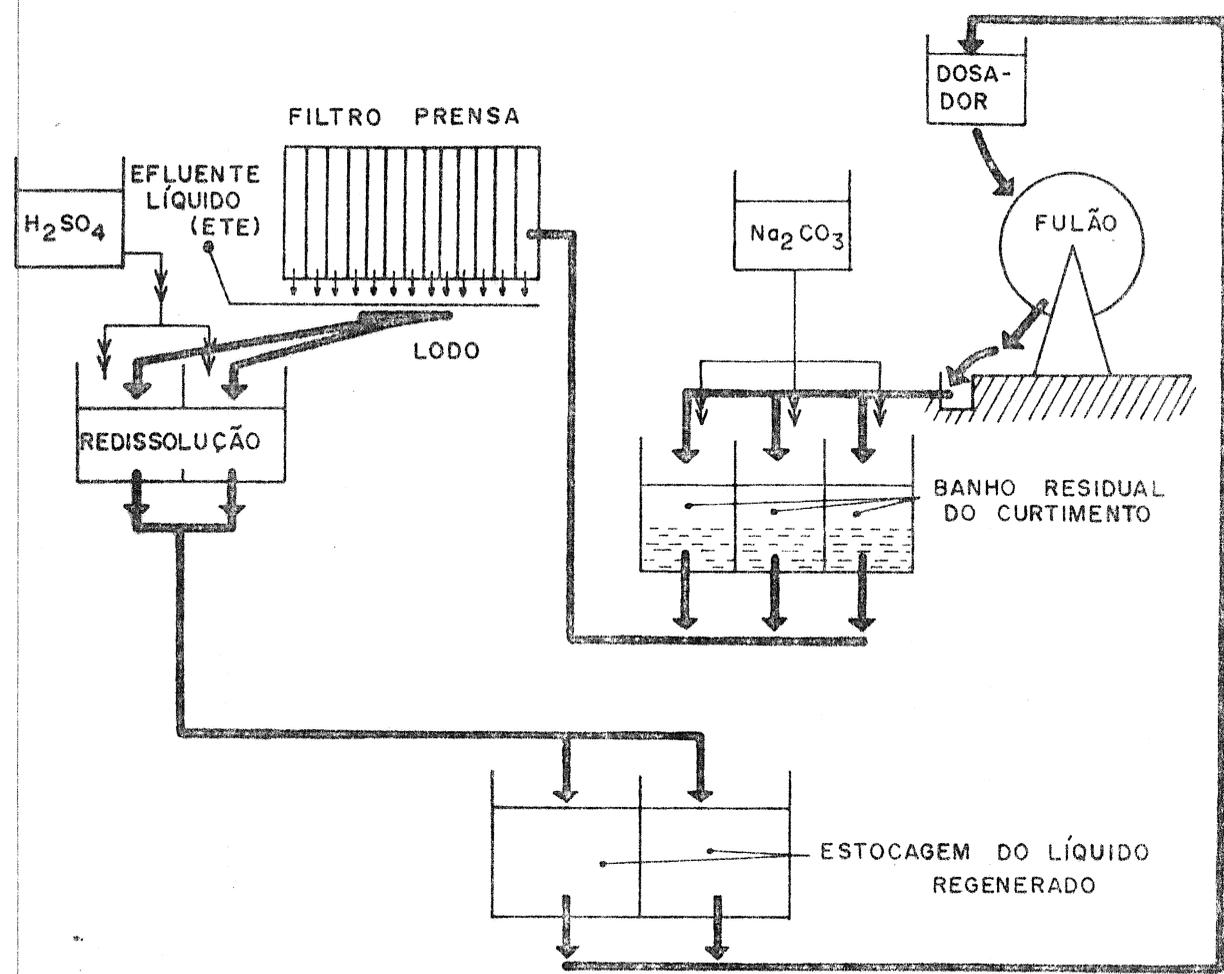
6.6 - Redução da Poluição.

O mérito das técnicas preventivas reside exatamente na redução da carga poluidora dos efluentes, com economia de água e de produtos químicos que são reaproveitados.

Tal procedimento não dispensa a necessidade da construção de uma estação depuradora, porém seus custos são minorados, tanto de construção como de operação.

A tabela nº 22 fornece uma comparação entre procedimentos convencionais e os preventivos. Os números são referidos a quilos por tonelada de pele salgada.

FIG. 8 - ESQUEMA DA RECUPERAÇÃO DO CROMO POR PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO.



FONTE : BALAS , 1971

Tabela nº 22

QUADRO COMPARATIVO DA POLUIÇÃO GERADA PELOS PROCESSOS
CONVENCIONAIS E COM RECICLAGEM

PROCESSO	DQO	DBO ₅	MAT.OXIDÁVEL*	SS	TOXIDEZ**
Convencional	220kg/t	75kg/t	125kg/t	140kg/t	2,5Eq/t
Reciclagem	110kg/t	45kg/t	65kg/t	70kg/t	0,45Eq/t
% Redução	50%	40%	50%	50%	80%

Fonte: ALLOY et alii, 1976. * mat.oxidável = $\frac{2\text{DBO}_5 + \text{DQO}}{3}$

** toxidez em Daphnias

Pela tabela nº 22 percebe-se a redução de 50% na DQO, matéria oxidável e SS, de 40% na DBO₅ e de 80% da toxidez referida principalmente aos sulfetos e cromo quando do uso das reciclagens.

Um outro estudo valendo-se da reciclagem do calcário, da modificação nos processos de lavagem e do reaproveitamento dos sais de cromo permite reduzir a carga poluidora dos efluentes (tabela nº 23).

A adoção das técnicas de reciclagens, reuso e recuperação dos banhos e produtos químicos permite:

- reduzir a carga poluidora e toxidez dos efluentes;
- reaproveitar os produtos químicos;
- diminuir o consumo de água;
- obter um lodo isento de cromo;
- obter um efluente final mais simples de tratar.

Tabela nº 23

REDUÇÃO DA POLUIÇÃO OBTIDA COM RECICLAGENS

PARÂMETROS	PROCESSOS		% REDUÇÃO
	CONVENCIONAL	RECICLAGEM	
Sulfetos(mg/l)	2.600	600	77%
DBO ₅ (mg/l)	10.000	2.000	80%
Sol.Sedim. 2hs(cm ³ /l)	300	60	80%
Volume efluente(l/ pele)	4.200	1.200	71%
Lodo	não existe	existe	-
pH	12,5	11,5	-
Cromo III (mg/l)	7.000 -8.000	20-30	99,6%
pH	3,5-3,8	7,5-8,5	-
DBO ₅ (mg/l)	2.500	600	76%
Volume efluente(l/pele)	3.000	1.200	60%

Fonte: NAVÓN et alii, 1976.

Tabela nº 23
 REDUÇÃO DA POLUIÇÃO OBTIDA COM RECICLAGENS

PARÂMETROS	PROCESSOS		% REDUÇÃO
	CONVENCIONAL	RECICLAGEM	
Sulfetos(mg/l)	2.600	600	77%
DBO ₅ (mg/l)	10.000	2.000	80%
Sol.Sedim. 2hs(cm ³ /l)	300	60	80%
Volume efluente(l/ pele)	4.200	1.200	71%
Lodo	não existe	existe	-
pH	12,5	11,5	-
Cromo III (mg/l)	7.000 -8.000	20-30	99,6%
pH	3,5-3,8	7,5-8,5	-
DBO ₅ (mg/l)	2.500	600	76%
Volume efluente(l/pele)	3.000	1.200	60%

Fonte: NAVÓN et alii, 1976.

7. APROVEITAMENTO DE SUBPRODUTOS

A transformação de peles em couros gera grande quantidade de resíduos sólidos e líquidos.

Dos resíduos líquidos pode-se separar as proteínas e recuperar os produtos químicos através da sua separação ou reciclagem.

Os resíduos sólidos, tais como carnaças, aparas e raspas caleadas, serragem permitem a obtenção de subprodutos.

Os curtumes na sua maioria vendem as aparas e raspas caleadas e a serragem, só aproveitando no próprio curtume as carnaças, das quais extraem o sebo que é vendido às indústrias, que o transformam em outros produtos.

Pode-se pensar em dar um aproveitamento mais racional às peles de má qualidade, que acabam sendo transformadas em couros de difícil aceitação no mercado.

O aproveitamento mais racional das peles e resíduos se faz necessário, evitando-se assim parte da poluição e do desperdício.

Sabe-se que os resíduos oriundos da matéria prima são na sua maioria proteínas, entre as quais o colágeno e a queratina.

7.1 - Quantidade e Composição dos Resíduos Sólidos.

Segundo BRASIL, s.d., os resíduos nos curtumes brasileiros, no ano de 1973, foram da ordem de 215.000 toneladas, sendo:

- 50% carnaças (107.500 ton)
- 26% raspas caleadas (55.900 ton)
- 12% aparas caleadas (25.800 ton)
- 12% serragem (25.800 ton)

Das substâncias que originalmente constituem a pele, somente 30 a 50% servem de matéria prima para a fabricação de couros e 50 a 70% transformam-se em resíduos.

Tabela nº 24

PERCENTAGEM DOS RESÍDUOS

TIPO DO RESÍDUO	% EM PESO DAS PELES REVERDECIDAS
Pêlos	5-10
Proteínas Dissolvidas	5-10
Carnaças	15
Aparas e Raspas	15

Fonte: ALLOY et alii, 1976.

Na tabela nº 24, não estão incluídos a serragem e recortes de couro curtido.

A composição química destes resíduos e uma tecnologia adequada devem ser examinadas a fim de se recupe-

rarem as proteínas e graxas,

Tomando-se como base mundial um processamento anual de 4.000.000 toneladas de peles bovinas, a quantidade de carnaças varia de 500.000 a 700.000 toneladas, que contêm 35.000 toneladas de graxas e 50.000 toneladas de proteínas secas. Da mesma forma cerca de 80.000 toneladas de proteínas queratinas são carregadas nos efluentes provenientes da decomposição dos pêlos.

A composição química dos resíduos é apresentada na tabela nº 25, levando em conta a percentagem de água e a percentagem somente de material sólido, isto é, isento de água.

Tabela nº 25

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS RESÍDUOS

COMPOSIÇÃO QUÍMICA \ RESÍDUO	PÊLOS RESIDUAIS	CARNAÇAS	RASPAS	APARAS
% em água	62,0	80,0	75,0	75,0
% mat. graxas	13,5	7,0	0,3	1,0
% mat. mineral	1,0	3,0	2,2	3,0
% proteínas	23,5	10,0	22,5	21,0
% mat. sólido	100	100	100	100
% proteínas	61,6	50,0	90,0	84,0
% mat. graxas	36,0	35,0	1,2	4,0
% mat. mineral	2,4	15,0	8,8	12,0

Fonte: COMTE & DUBOIS, 1974.

Atualmente os processos de depilação utilizam sulfeto de sódio (Na_2S), causando a destruição dos pêlos. O pêlo, ao invés de recuperado, é encontrado nos efluentes sob a forma de proteínas dissolvidas. Pode-se utilizar os pêlos na fabricação de tapetes, feltros, pincéis, escovas, ou retirá-los do efluente líquido (6.5.2).

O aminograma das proteínas dos pêlos nativos e do banho residual do caleiro está na tabela nº 26.

Tabela nº 26

AMINOGRAMA DAS QUERATINAS DO CALEIRO E DOS PÊLOS NATIVOS

AMINOÁCIDOS	FRANCE (Centre Technique du Cuir)		U.S.A. (Fearheller)		TCHECOS- LOVAQUIE (Blazej)
	PROTEÍNAS DO CALEIRO	PÊLO NATIVO	PROTEÍNAS DO CALEIRO	PÊLO NATIVO	PROTEÍNAS DO CALEIRO
Arginina	9,3-9,9	11,00	8,50-9,25	9,7	9,80
Histidina	0,8-1,0	0,76	0,90-1,00	1,0	1,20
Isoleucina	3,0-3,9	3,20	2,95-3,40	3,4	2,50
Leucina	7,4-8,9	7,10	5,60-7,20	7,1	5,40
Lisina	4,3-4,6	4,75	2,30-3,40	3,4	4,40
Metionina	0,0-0,5	0,00	0,30-0,60	0,4	0,60
Cistina	6,8-8,0	11,40	7,45-9,70	12,4	8,30
Fenil-alanina	2,9-3,1	2,50	1,95-2,35	2,6	5,70
Tirosina	0,5-1,5	1,20	3,40-3,90	3,7	2,20
Tréonina	5,9-6,2	6,50	5,40-6,30	6,1	4,00
Triptófano	-	-	0,40-0,50	0,5	-
Valina	5,4-6,4	5,60	4,50-4,70	5,2	4,30
Alanina	3,7-3,8	3,70	2,60-3,10	3,6	4,30
Ac. Aspártico	7,8-8,1	6,90	4,90-6,85	6,6	6,80
Ac. Glutâmico	16,2-16,5	15,20	12,95-14,8	15,1	11,50
Glicina	3,7-4,3	3,80	2,60-2,80	4,3	6,07
Prolina	6,2-7,9	6,60	5,25-6,80	7,1	6,80
Serina	6,5-7,6	7,80	5,75-6,95	8,2	3,10
Lantionina	1,0-3,9	0,00	3,85-6,50	0,0	-
Ac. Cistéico	0,8-1,0	0,00	-	0,0	-

Fonte: ALLOY et alii, 1976.

7.2 - Aproveitamento dos Resíduos.

Os resíduos sólidos, excetuando-se os pêlos que via de regra são destruídos encontrando-se dissolvidos no efluente, podem ser curtidos ou não curtidos.

Dentre os resíduos não curtidos temos as carnaças e as aparas e raspas caleadas.

Já os resíduos curtidos são a serragem da rebaixadeira, os recortes de couro e o pó da lixadeira.

7.2.1 - Carnaças.

Das carnaças a maioria dos curtumes extraem o sebo, que é vendido às fábricas de sabão.

As pesquisas revelam melhores aproveitamentos das carnaças, dentre os quais destacam-se:

- sebo ou graxa industrial
- farinhas alimentares
- cargas para incorporação à borracha
- adubos
- colas

7.2.1.1 - Sebo ou graxa industrial.

É a utilização mais corrente dada às carnaças. Estas, submetidas a ação do vapor d'água em presença de ácido sulfúrico, permitem a fusão das matérias graxas.

O colagênio existente nas carnaças é desprezado, indo ao efluente. É possível recuperá-lo ao mesmo tempo em que se separam as graxas.

Tal técnica desenvolvida pelo Centro Técnico do couro de Lyon consiste em:

- 1º - Desidratação das carnaças;
- 2º - Trituração dos resíduos e início da fusão das graxas na saída da trituradeira;
- 3º - Neutralização dos resíduos com a liberação dos ácidos graxos e a fusão das graxas;
- 4º - Separação das farinhas colagênicas por centrifugação;
- 5º - Separação das graxas da fase aquosa que contém os sais minerais.

7.2.1.2 - Farinhas alimentares.

O material protéico obtido do processo anterior sob a forma de granulados é moído até tornar-se farinha.

A farinha serve de ração alimentar para a dieta dos animais. Os testes realizados revelam boa digestibilidade pepsídica, não causam toxicidade, sendo boas como nutrição e sem problemas quanto a imunidade bacteriológica.

O Instituto Max Planck e a Escola de Reutlingen, na Alemanha, revelam a boa digestibilidade do colagênio e a sua eficiência na engorda dos animais.

Apesar de o colagênio não possuir triptófano, um dos oito aminoácidos essenciais à nutrição, e ter baixo

teor de Metionina, outro aminoácido essencial, pode ser perfeitamente utilizado em rações.

WHITMORE et alii, 1970, demonstra pela tabela nº 27, os teores de aminoácidos essenciais existentes em 100 gramas de colagênio e o teor necessário à dieta humana.

Tabela nº 27

VALOR DA PROTEÍNA COLAGÊNIO NA DIETA HUMANA

AMINOÁCIDOS ESSENCIAIS	NECESSIDADE HUMANA(g/d)	GRAMAS DE AMINO-ÁCIDOS/100g DE COLAGÊNIO	BALANÇO (+)ou(-)
Triptófano	0,5	0,0	-0,5
Fenilalamina	2,2	2,4	+0,2
Lisina	1,6	4,0	+2,4
Treonina	1,0	2,3	+1,3
Metionina	2,2	1,0	-1,2
Leucina	2,2	3,7	+1,5
Isoleucina	1,4	1,9	+0,5
Valina	1,6	2,5	+0,9
TOTAL	12,7	17,8	+5,1

Fonte: WHITMORE et alii, 1970.

Pode-se pensar na utilização humana do colagênio obtido, bastando tomar certas precauções.

7.2.1.3 - Cargas para incorporação à borracha.

O aproveitamento do colagênio para incorporação ao cautchu na fabricação de solas de calçados vem sendo desenvolvido há anos pelo Centro Técnico de Couro de Lyon.

A fabricação da borracha necessita de cargas que são incorporadas ao cautchu, para melhorar suas propriedades físico-mecânicas. Estas cargas tem sido até agora essencialmente minerais.

A combinação do colagênio em forma de gel, ao elastômero natural ou sintético, é efetuado ao nível do látex, de forma a se obter após coagulação, uma mistura colagênio-cautchu. Depois de enxugadas e secas, as misturas podem ser trabalhadas como cautchu comum.

Esta mistura, com vistas à fabricação de solas para calçados, tem-se revelado boa, quando analisada quanto ao envelhecimento, resistência à colagem, resistência às flexões repetidas e resistência à abrasão.

As vantagens no uso do colagênio com relação às demais cargas de incorporação à borracha são:

- o colagênio de densidade 0,8 é excepcionalmente leve, o que diminui a densidade da mistura, com o aumento das propriedades físico-mecânicas.
- diminui o tempo da duração do processo de vulcanização. Na mistura cautchu-sílica a vulcanização dura 40 minutos, na cautchu-argila 35 minutos, ao passo que a duração cautchu-colagênio é de apenas 7 minutos.

7.2.1.4 - Adubos.

As pesquisas desenvolvidas pelo Instituto para o Ensino de Nutrição, Plantas e Higiene do Solo, de Hohenheim, na Alemanha, revelam a capacidade de os fertilizantes produzidos a partir das carnaças e restos de carnes, competirem com os melhores adubos existentes no mercado.

Seu processo de fabricação é simples, não exigindo a limpeza das carnaças, nem forte cozimento ou emprego de determinado pH.

7.2.1.5 - Colas.

Na Rússia, no Instituto de UKR, foi desenvolvido um processo acelerado de fabricação de colas.

Os resíduos do descarte, após trituração em solução ligeiramente ácida (1,5 a 4,0% de H_2SO_4), formam uma massa gelatinosa que é lavada e neutralizada com carbonato de sódio seguida de nova lavagem.

O produto assim obtido é adicionado em uma caldeira com pequena quantidade de água a 80-90°C, levado à ebulição e mantida por 4 a 5 horas.

O rendimento em cola seca é de 6 a 8% do peso das carnaças, o teor de cinzas é de 1,4 a 2,6% e o teor de matérias graxas de 0,3 a 0,5%.

7.2,2.- Aparas e raspas caleadas.

Esses resíduos apresentam maiores possibilidades de uso. Sua estrutura é compacta, com menor teor de gorduras e umidade.

Os estudos realizados valorizam o teor proteico destes resíduos, procurando obter aproveitamentos mais nobres. Destaquem-se:

- colas
- gelatinas
- artigos médicos e cirúrgicos
- tripas para salsicharia
- farinhas alimentares
- cargas para incorporação à borracha
- ligante para produtos de acabamento de couros.

Os processos de obtenção das farinhas alimentares e cargas para incorporação à borracha a partir de aparas e raspas caleadas, não diferem do descrito em 7.2,1.2 e 7.2.1.3; ocorre, apenas, que seu rendimento é maior a partir das aparas e raspas.

7.2.2.1 - Colas.

O processo de fabricação de cola, a partir da glutina obtida por tratamento físico-químico do colagênio da pele do animal, é sensível à pressão, ao calor e a agentes

químicos, podendo a glutina se decompor, formando glutasas que possuem forças adesivas reduzidas.

O desenvolvimento de colas sintéticas e a possibilidade do aproveitamento do colagênio para fins mais nobres do que a cola, faz com que se abandone o uso de aparas e raspas para este fim.

Há a possibilidade de se usarem ossos e resíduos de couro curtido na fabricação de colas animais.

7.2.2.2 - Gelatinas.

A gelatina possui viscosidade menor que a cola, sendo obtida basicamente pelo mesmo processo.

As possibilidades de uso da gelatina são inúmeras, desde produtos alimentícios até filmes fotográficos.

As gelatinas alimentares, apresentadas sob a forma de pós e folhas, combinadas com elementos que lhe conferem aroma, sabor e coloração são fabricadas em todo mundo.

Há também produtos farmacêuticos, tais como as cápsulas de antibióticos.

A fabricação de filmes fotográficos é segredo e o "know-how" é sigilosamente mantido pelas multinacionais do ramo.

7.2.2.3 - Artigos médicos e cirúrgicos.

O Centro Técnico do Couro de Lyon prediz que as raspas, essencialmente constituídas de colagênio, devem

ter aplicações nobres e revalorizantes, tais como artigos médicos, cirúrgicos e farmacêuticos.

O tratamento do colagênio das raspas por processos especiais permite obter:

- catagutes de diversos calibres e de fios múltiplos, que substituem com vantagens os catagutes convencionais obtidos dos intestinos dos animais;
- filmes descontínuos e contínuos que alcançam espessuras finas (0,01 mm), que servem de suportes cicatrizantes ou películas cirúrgicas. Tais produtos são aplicados para acelerar a regeneração dos tecidos quando se sofrem queimaduras;
- pomadas cicatrizantes de uso externo.

7.2.2.4 - Tripas para produtos de salsicharia.

Os produtos de salsicharia eram embalados antigamente em tripas animais. Modernamente através do colagênio podemos obter tripas colágenas para embalar tais produtos.

No mercado, existem hoje três tipos principais de tripas artificiais: as de celulose, as plásticas e as colágenas.

A principal diferença entre elas está na digestibilidade, sendo as tripas colágenas as únicas comestíveis.

Seu processo de fabricação é mantido em sigilo

lo pelas indústrias do ramo,

7.2.2.5 - Ligante colagênico para produtos de acabamento dos couros.

Estudos feitos pelos professores PINJAK & SHES TAKOVA, 1969, na Rússia, revelam a obtenção do colagênio solúvel para aplicação como ligante dos produtos de acabamento de couros.

Este emprego permite a substituição da caseína atualmente usada, oferecendo filmes contínuos e com propriedades mecânico-elásticas satisfatórias.

7.2.3 - A serragem.

A serragem, contendo sais curtentes, por vezes o cromo, deve ser reaproveitada.

Na maioria dos casos deve-se submeter a serragem a um descurtimento, a fim de eliminar as substâncias curtentes.

Seus possíveis usos são:

- cola
- gelatina
- couro aglomerado
- couro regenerado
- adubos

No caso de colas, gelatinas e adubos, o resíduo deve sofrer um descurtimento prévio. Abordaremos somente

a fabricação de couros aglomerado e regenerado. O adubo sem dúvida, quando isento de sais de cromo, é de valor incontestável.

7.2.3.1 - Couro aglomerado.

Não existe o descurtimento prévio. O processo de fabricação consiste em reunir os resíduos do rebaixe, re cortes de couro curtido e retalhos provenientes das fábricas de calçados, que após moídos em presença de látex ou resinas sintéticas, dão origem a contrafortes, palmilhas, utilizados pela indústria calçadista.

Evita-se assim a simples queima ou disposição como lixo dos resíduos curtidos.

7.2.3.2 - Couro regenerado.

A reunião das fibras colágenas existentes na serragem com fibras sintéticas, dão origem aos couros regerados empregados na indústria calçadista como forros, palmilhas e também para cabedal.

Algumas empresas fabricam produtos a partir da serragem sob o nome de "KROYTAN", "KOLLATEN", "COLLABAYAN". A maioria destes produtos são fibras colágenas e sintéticas entremeadas e aglomeradas por ligantes polímeros.

Os processos tecnológicos permitem obter fibras curtas ou longas, sendo as curtas obtidas por tratamento via úmida (técnica papeleira) e as longas recebem trata-

mento a seco juntamente com a reunião de fibras sintéticas ou naturais, como a lã e o algodão.

8, LODO COMO FERTILIZANTE

Os sistemas de tratamento primário para efluentes de curtumes, constituídos basicamente por peneiramento, equalização e decantação são formadores de grandes quantidades de lodo.

Do mesmo modo, os tratamentos químicos que provocam a precipitação de parte das proteínas dissolvidas presentes nos efluentes geram quantidades apreciáveis de lodo.

O volume de material retido por gradeamento poderá ser triturado e compostado com o referido lodo.

A análise da composição do lodo decantado e seco de um curtume gaúcho revela os seguintes teores:

- 73% de matéria orgânica
- 12,5% de cal e outros sais
- 12% de água
- 2,5% de cromo
- pH de 8,5.

Sabe-se por outro lado que este lodo é rico em nitrogênio, cerca de 3 a 10% em peso seco (ALLOY et alii, 1976), e 0,2 a 3% de cromo. O elevado teor de nitrogênio é devido às proteínas que a matéria prima possui.

É evidente e premente a necessidade da separação dos sais de cromo dos efluentes, através do seu reciclo ou recuperação (itens 6.4.2 e 6.5.3).

Tal exigência feita em boa hora pelo Departamento do Meio Ambiente, através da Norma Técnica nº 07-CCEE, apresentada no item 3.1, permite obter um lodo isento de cromo e de incontestável valor como corretivo de solos.

Seu uso nos solos agrícolas dependerá, entretanto, da mentalidade e contexto econômico de cada município.

Este lodo, seja em estado fresco (fluido) ou em estado seco (desidratado), reservado ou não para compostagem, poderá tranquilamente ser aplicado em solos agrícolas gaúchos para o desenvolvimento das mais variadas culturas.

O elevado teor de cal existente no lodo confere-lhe um pH acima de 8,5, que é próprio e benéfico aos solos do Rio Grande do Sul, pois estes, oriundos da decomposição do basalto, são ácidos.

Não se cogitará aqui dos efeitos do cromo trivalente, caso presente no lodo, sobre as plantas, solo e animais, pois se quer um lodo isento de cromo.

Tal atitude redundará em dois benefícios: as vantagens econômicas do reuso dos sais de cromo no próprio curtume e a valorização do lodo aplicável à agricultura. Tem-se através deste procedimento um efluente isento de cromo.

Segundo DORIA, 1961, cada pele produz cerca de $0,03 \text{ m}^3$ de lodo fresco. Num curtume que processa 1.000 peles bovinas diárias obtém-se aproximadamente 30 m^3 de lodo fresco por dia.

De acordo com THORSTENSEN & SHAH, 1979, caso a remoção de sólidos suspensos no tratamento primário atinja

75 a 80%, tem-se cerca de 6 a 8% de lodo em relação ao peso das peles processadas numa base seca.

De acordo com SHIVAS, 1978, o lodo contendo cromo III pode ser aplicado na agricultura com segurança até teores de 500 ppm.

9. MÉTODOS DE TRATAMENTO

A maioria dos curtumes gaúchos lançam seus esgotos sem nenhum tratamento prévio em córregos, que posteriormente irão desaguar nos cursos d'água maiores.

A capacidade receptora desses córregos é mínima, havendo a completa depleção do oxigênio dissolvido.

Para evitar tal situação é que se impõe a necessidade de parar com o lançamento desses resíduos, em benefício da vida dos rios.

No caso dos curtumes, nos quais os efluentes contêm matéria orgânica proveniente das peles (cap. 8), há a viabilidade de se aplicarem processos de tratamento biológicos, após a recuperação e o reuso do que for possível.

Existem várias técnicas de tratamento que promovem um alto grau de depuração. Sua aplicabilidade aos nossos curtumes é limitada, por questões econômicas, exigindo gastos elevados com construção, operação e manutenção.

O presente capítulo dará ênfase às técnicas mais simples de tratamento dos efluentes.

9.1.- Tratamento Primário.

Tratamento primário:

- gradeamento
- homogeneização ou equalização

- decantação
- tratamento do lodo.

O tratamento primário no caso dos efluentes de curtumes é caracterizado pelo Departamento do Meio Ambiente, através da Norma Técnica nº 07-CCEE, dos itens acima relacionados, bem como do reciclo das soluções curtentes.

Uma vez realizado o reciclo das soluções curtentes, os efluentes contêm aproximadamente 1 mg/l de cromo e o pH eleva-se, pois o efluente da recuperação do cromo com álcali possui pH em torno de 8,0.

9.1.1 - Gradeamento.

Esta operação serve para reter os materiais grosseiros, como pedaços de couro, pelancas, aparas, carnas, garrões e recortes. Os despejos dos tamborões de recuperação do sebo contêm grande parte desses materiais.

As grades podem ser feitas de ferro ou madeira, espaçadas de 1 a 2 cm com limpeza manual.

O material retido tem valor comercial e pode ser utilizado, após trituração, como fertilizante orgânico.

O volume de material retido é apreciável e segundo DÓRIA, 1961, tal volume é cerca de 0,0056 m³ por couro bovino curtido.

9.1.2 - Homogeneização.

Os processos levados a cabo dentro de um curtume são feitos em batelada. Assim, cada indústria possui um cronograma das operações e os despejos, ora alcalinos ora ácidos, da ribeira ou curtimento, ocorrem alternadamente ao longo de um dia de trabalho.

Há portanto a necessidade de evitar estas variações dos banhos nas suas características, recolhendo-os num tanque cujo volume e tempo de detenção variam de acordo com cada curtume.

As vantagens são de proporcionar um efluente de características homogêneas ao longo de um dia, promover o abaixamento do pH através da reunião dos esgotos e evitar os picos de vazão.

A homogeneização pode ser acompanhada de decantação.

O pH do efluente homogeneizado encontra-se em torno de 8,0.

9.1.3 - Decantação primária.

Este processo baseia-se na construção de um ou mais decantadores, com tempos de detenção variáveis entre uma e duas horas.

Sua principal função é a remoção de partículas suspensas, por ação da gravidade.

Sua eficiência depende fundamentalmente da taxa superficial de aplicação em $m^3/m^2/hora$.

A construção de decantadores é simples podendo o lodo ser descarregado por gravidade. O mérito da decantação primária reside na retenção de grandes quantidades de lodo que originalmente iriam dar aos rios.

O líquido clarificado ainda se encontra fortemente carregado por sólidos suspensos de pequenas dimensões, sólidos dissolvidos e suspensões coloidais, causando e levada DBO_5 e DQO.

O efluente decantado, após tratamento primário, apresenta em média as seguintes características (CHAKRABARTY, 1967):

- pH - 7,8
- Cloretos - 3.360 mg/l
- S. Susp. - 900 mg/l
- DQO - 2.800 mg/l
- DBO_5 - 2.100 mg/l

As descargas do lodo retido nos decantadores devem ser diárias. O lodo pode ser espessado num adensador ou ir direto aos leitos de secagem.

9.1.4 - Leitos de secagem.

A forma mais simples e econômica de retirar parte da água do lodo produzido na decantação primária se faz

em leitos de secagem.

A substituição do material drenante (usualmente areia) por casca residuária da extração do tanino oferece vantagens. Após cada operação de secagem, o lodo seco pode ser retirado juntamente com a casca residuária que também é matéria prima na fabricação de fertilizantes orgânicos.

O clima favorável permite a secagem do lodo em cerca de 7 dias. A limitação do uso de leitos refere-se somente à necessidade de áreas. Segundo ALOY et alii, 1976, os leitos requerem cerca de 400 m^2 por tonelada de pele salgada, o que para a maioria dos nossos curtumes não é problema.

9.2 - Tratamento Secundário.

Após tratamento primário os efluentes dos curtumes ainda se acham fortemente carregados orgânica e inorganicamente.

As águas residuárias possuem elevada DBO_5 e DQO devido a partículas finas em suspensão, substâncias coloidais e dissolvidas.

O tratamento secundário torna-se necessário para a redução do efeito poluidor do esgoto decantado. Como alternativas de tratamento tem-se:

- químico
- biológico

Ainda pode-se tratar os esgotos em conjunto com a municipalidade em ETE municipal ou por sistemas de lagoas de aguapês.

Quando há a disponibilidade de grandes áreas, pode-se efetuar um tratamento secundário através da implantação de lagoas aeróbias e ou de aguapês.

Estes métodos de tratamento, valendo-se unicamente de condições naturais, são lentos na depuração das águas e portanto demandam tempo e espaço maiores.

Quando não há áreas disponíveis em abundância, torna-se necessário reduzir o sistema de tratamento secundário e o tempo de detenção das águas. Isto é alcançado através do fornecimento de insumos, energéticos ou não, maiores que os naturais, empregando-se aparelhos e ou produtos químicos, que visam a acelerar os processos de depuração.

Como terceira alternativa, surge a possibilidade de tratamento conjunto dos efluentes de curtume com esgoto doméstico numa Estação de Tratamento de Esgotos Municipal.

9.2.1 - Tratamento químico.

O tratamento químico das águas residuárias de curtume, por sais de ferro ou alumínio, polieletrólitos, ácido sulfúrico ou ainda gases de chaminé (CO_2) exige gastos adicionais com produtos químicos e ou instalações especiais como no caso da utilização de CO_2 .

O tratamento químico, em princípio, é mais vantajoso com os efluentes da ribeira e curtimento separados.

O processo visa à remoção dos poluentes atra-

vês da formação de precipitados.

O sulfato ferroso (FeSO_4) é preferido por trabalhar em pH alto, ser de baixo custo e também por combinar-se com os sulfetos formando sulfeto de ferro (FeS). Origina-se um lodo de fácil desidratação.

A desvantagem é a coloração negra que apresenta às águas pela formação do FeS , dando também cor negra aos taninos.

Estudos realizados por HESS, 1962, não conseguem revelar a dosagem ótima de FeSO_4 , variando esta entre 150 a 500 mg/l, que diverge das referências bibliográficas. No experimento realizado com efluente de curtume, a dosagem aplicada de FeSO_4 foi de 500 mg/l juntamente com 3,5 horas de aeração, obtendo-se uma redução de 65% na DBO_5 .

Segundo FORESTI, 1972, o tratamento químico com sulfato ferroso, sulfato de alumínio e cloreto férrico não apresenta resultados satisfatórios, melhorando seu comportamento com adição conjunta de ácido sulfúrico. Os ensaios com ácido sulfúrico são os que apresentam melhores resultados, sendo a dosagem ótima 10 ml/l de H_2SO_4 a 10%. Obtém-se assim uma redução de 40% na DBO_5 . Nos experimentos a DBO do esgoto bruto baixava de 3.570 mg/l para 2.200 mg/l após floculação com 10 ml de H_2SO_4 a 10%. Verifica-se também a ocorrência do efeito tampão devido a presença de proteínas.

O inconveniente do uso de ácido sulfúrico é o despreendimento de gás sulfídrico que polui o ar, sendo nocivo.

O sulfato de alumínio é mais caro e forma um lodo de difícil secagem. Segundo ALLOY et alii, 1976, o tratamento químico com sulfato de alumínio remove:

- 70% da DBO_5
- 80% da DQO
- 97,5% dos SS.

9.2.2 - Tratamento biológico.

A aplicabilidade de qualquer tipo de tratamento biológico aos efluentes de curtume é possível, pois os líquidos são favoráveis a este tipo de tratamento.

Os inconvenientes dos sulfetos, cromo trivalente, cálcio e sódio depende da sua concentração nos esgotos. Na maior parte das pesquisas os teores existentes nos efluentes de curtumes não interferiram no andamento dos tratamentos biológicos.

Estes processos biológicos, que desdobram as moléculas orgânicas, podem ser em estado anaeróbio ou aeróbio.

Analisaremos aqui somente os tratamentos biológicos por lagoas de estabilização e os valos de oxidação, por serem os mais simples e econômicos, de fácil aplicação aos nossos curtumes.

Consegue-se igualmente por lodos ativados, filtros biológicos e lagoas aeradas a depuração dos efluentes, somente ocorrendo ser o custo destes tratamentos mais elevado.

9.2.2.1 - Lagoas de estabilização.

Nas lagoas aeróbias o oxigênio necessário para o metabolismo das bactérias é fornecido pelas algas e a atmosfera. Nas lagoas anaeróbias ocorre a ausência de oxigênio e o fenômeno da digestão. Nas lagoas facultativas ocorrem os dois fenômenos.

De acordo com GATES & DAR-LIN, 1966, várias indústrias que produzem efluentes complexos, tem achado nas lagoas de estabilização um tratamento adequado, sendo também o caso dos curtumes.

O uso de lagoas anaeróbias, pequena área superficial com relação ao volume, depende do lençol freático, e o problema de maus odores pode ser evitado mantendo-se uma boa aeração na superfície.

O controle da temperatura e a agitação do lodo devem ser exercidos, para que não se forme uma estratificação e para tornar o processo mais eficiente na estabilização das cargas poluidoras.

O processo não reduz cor, e o excesso de alcalinidade pode ser neutralizado com a produção de ácido volátil, sem que sistema falhe pelo abaixamento do pH,

POLKOWSKI, 1970, diz que o sistema anaeróbio-aeróbio é viável, sendo que o sistema anaeróbio não requer equipamento mecânico. O problema reside na manutenção da temperatura, pois abaixo de 20°C os organismos anaeróbios são afetados diminuindo a eficiência do processo.

FORESTI, 1972, estudou, através de modelos experimentais de laboratório, a utilização de lagoas aeróbias como sistema de tratamento para um efluente de curtume homogeneizado e pré-decantado.

Houveram falhas na concepção dos modelos, especialmente no que se refere ao controle da temperatura e agitação na massa líquida.

Para uma taxa de aplicação de 328 kg DBO/ha. dia e um tempo de detenção de 12,5 dias, a redução na DBO₅ foi de 77%.

O trabalho sugere a utilização de lagoas em série, sendo uma totalmente anaeróbia e a outra aeróbia ou facultativa.

BORIO & TOSIN, 1979, utilizando modelos em laboratório de duas lagoas anaeróbias em série, mostraram que o sistema é eficiente para pequenas taxas de aplicação.

O sistema era alimentado por um efluente de curtume homogeneizado e pré-decantado com pH entre 8,10 e 9,59, e o controle da temperatura feito por um termostato. Os resultados (tabela nº 28) referem-se ao efluente da primeira lagoa, visto a segunda lagoa quase não ter eficiência.

A presença dos produtos químicos, como sulfetos, cromo trivalente, cálcio e sódio no efluente do curtume Glória não interferiram no processo anaeróbio. As populações microbianas revelaram a presença de H₂S e de elevada salinidade.

Os autores sugerem a substituição da segunda

lagoa anaeróbia por uma lagoa aeróbia.

Tabela nº 28
EFICIÊNCIA DAS LAGOAS ANAERÓBIAS

EXPERIMENTO PARÂMETROS	1º ENSAIO	2º ENSAIO
Taxa de aplicação (kg DBO/100m ³ .d.)	1,66	4,07
Tempo de detenção (dias)	42,72	21,36
% remoção DBO ₅	76,00	85,00
% remoção DQO	59,00	85,00
% remoção SS	87,00	71,00
% remoção S ²⁻	73,00	73,00
% remoção Cr	100,00	100,00
Temperatura (°C)	27,00	24,00

Fonte; BÓRIO & TOSIN, 1979.

EYE & GRAEF, 1966, num estudo de escala piloto de laboratório, empregam um sistema de lagoas em série, sendo a primeira anaeróbia e a segunda aeróbia.

Num curtume de fabricação de solas, as águas do caleiro e as de lavagem posterior, eram submetidas a floculação-sedimentação com polieletrólitos. O líquido clarificado era misturado com os demais efluentes do curtume e ajustado o pH entre 8,5 e 9,0. Este líquido homogeneizado servia de influente da lagoa anaeróbia. O efluente desta, servia de

influyente da lagoa aeróbia.

A taxa de aplicação para a lagoa anaeróbia era de 0,24 kg DQO/m³. dia com tempo de detenção de 9,8 dias. A eficiência obtida na remoção da DQO foi de 50%, enquanto a remoção dos sólidos suspensos atingia 47% para uma taxa de aplicação superficial de 0,0408 m³/m².dia (tabela nº 29).

O efluente da lagoa anaeróbia servia para alimentar a lagoa aeróbia, cuja taxa de aplicação era 51,3 g DQO/m².dia (513 kgDQO /ha.dia) com um tempo de detenção de 2,8 dias, obtendo-se uma remoção de 65% na DQO (tabela nº 29). A temperatura do sistema variava entre 25 a 38°C para a lagoa anaeróbia e 20 a 38°C para a lagoa aeróbia.

Tabela nº 29

EFICIÊNCIA DO SISTEMA DE LAGOAS ANAERÓBIA-AERÓBIA

TIPO PARÂMETROS	INFLUENTE DA LAGOA ANAER.	EFLUENTE L.ANAER. INFL. L. AERÓBIA	EFLUENTE DA L. AERÓBIA
DQO(mg/l)	1.550	780	275
ST (mg/l)	12.500	10.900	10.300
SD (mg/l)	10.800	10.000	9.500
SS (mg/l)	1.700	900	800
Sulfetos totais (mg/l)	75	300	5
pH	8,5 - 9,0	7,8	8,0

Fonte: EYE & GRAEF, 1966.

Na lagoa anaeróbia o abaixamento do pH é explicado pela liberação de dióxido de carbono formando ácido carbônico. O incremento de sulfetos totais se deve à redução dos sulfatos e enxofre orgânico a sulfetos por redutores anaeróbios.

9.2.2.2 - Valos de oxidação.

Existem vários tipos de sistemas de oxidação biológica de águas residuárias, cujo principal objetivo é a oxidação das substâncias orgânicas presentes, por meio de bactérias.

VLIMMEREN, 1972, destaca as vantagens dos valos de oxidação com relação aos demais sistemas convencionais de lodos ativados. A quantidade de lodo secundário produzido é menor, devido a respiração endógena (oxidação das substâncias de reserva) das bactérias, e de composição diferente. O lodo é em grande parte mineralizado e não fermenta ou sofre putrefação nos leitos de secagem.

Segundo BRAUNSCHWIG, 1970, a parte essencial dos valos de oxidação é a escova Kessener, que promove aeração, agitação e circulação dos efluentes. A única construção de concreto necessário é o suporte da escova, sendo o valo facilmente construído.

De acordo com SHUTTLEWORTH, 1977, o tratamento biológico preferido para efluentes de curtume são os valos de oxidação.

EGGINK & KAGEI, 1971, desenvolvem um sistema biológico de tratamento, utilizando um valo de oxidação. Num curtume com produção diária de 1.800 m³ de águas residuárias submetidas à decantação, desviam-se alguns m³ deste efluente decantado ao valo de oxidação. As características do valo de oxidação são apresentadas a seguir:

volume = 90 m³

profundidade média = 0,8 m

largura da escova = 1 m

profundidade das aletas = 14 a 19 cm

transferência de O₂ = 32,5 g O₂/m³.h

A pré-sedimentação é necessária para remover os sólidos decantáveis. Já o valo de oxidação é um ótimo equalizador.

A tabela nº 30 revela as características do esgoto bruto e decantado.

Tabela nº 30
CARACTERÍSTICAS DOS ESGOTOS

PARÂMETROS	pli		DBO ₅ (mg/l)		DQO (mg/l)	
	21	3	21	3	21	3
Período de Amostragem (hs)*	21	3	21	3	21	3
Esgoto Bruto	9.0	10.3	727	1463	1822	3534
Esgoto Decantado	-	-	567	1082	1009	2432

Fonte: EGGINK & KAGEI, 1971.

*As amostras foram coletadas nos seguintes períodos:

21 hs = das 16:00 hs até as 13:00 hs do dia seguinte

3 hs = das 13:00 hs às 16:00 hs.

O experimento foi desenvolvido em três períodos, sendo que no período III o valo foi sobrecarregado e os resultados obtidos pouco eficientes.

As características do experimento estão na tabela nº 31.

Tabela nº 31

PARÂMETROS INFLUENTES E REMOÇÃO DA DBO_5 E DQO

PARÂMETROS	PERÍODO I	PERÍODO II
Duração	16/04 - 27/05	28/05 - 30/06
Carga volumétrica aplicada ($m^3/24hs$)	28,4	46,9
Tempo de detenção (dias)	3,2	1,9
N_{Tot} influente (mg/l)	250	250
NH_4 influente (mg/l)	120	110
Cl^- influente (mg/l)	1.940	1.820
SS influente (mg/l)	240	200
DQO influente (mg/l)	1.700	1.730
DQO efluente (mg/l)	280	240
DBO_5 influente (mg/l)	830	1.010
DBO_5 efluente (mg/l)	14	15

Fonte: EGGINK & KAGEL, 1971,

Assim, nos períodos I e II as cargas aplicadas em termos de kg DBO₅/24 hs no valo de oxidação foram respectivamente, 23,5 kg DBO₅/dia e 47,4 kg DBO₅/dia (tabela nº 31).

A eficiência do valo de oxidação na remoção da DQO nos períodos I e II foi cerca de 86%. Já a remoção de DBO₅ alcançou 98% (vide tabela nº 31).

Nestes períodos o teor de cromo trivalente encontrado no efluente foi de 1 ppm. Os sulfetos influentes variaram de 10 a 80 mg/l, e o teor efluente de sulfetos praticamente zero.

Verificou-se um déficit de oxigênio algumas vezes durante o dia, devido às flutuações na composição das águas residuárias. Para tanto deve-se aumentar a capacidade de transferência de oxigênio das escovas.

A relação capacidade de transferência de oxigênio com a carga aplicada DBO₅ foi de 1,5 e deve ser aumentada de no mínimo 50% para suprir o déficit de oxigênio nas horas de pico.

Para tratar os 1.800 m³ diários, necessita-se de um valo de oxidação cujo volume seja no mínimo 4.000 m³.

O lodo primário e secundário secavam bem em 7 dias nos leitos de secagem.

Pesquisas são necessárias para demonstrar, se a combinação dos esgotos de curtumes com esgotos domésticos e posterior tratamento convencional darão resultados favoráveis.

9.2.3 - Tratamento em conjunto com esgoto doméstico em ETE Municipal.

A viabilidade do tratamento conjunto das águas residuárias de curtume com esgoto doméstico é frequentemente abordada pela bibliografia estrangeira.

Um bom pré-tratamento deve ser efetuado pelos curtumes, visando a controlar os picos de vazão, as variações de pH e promover a remoção de substâncias tóxicas como o cromo trivalente e os sulfetos.

Ao mesmo tempo deve ser realizada uma decantação dos efluentes para reter parte dos sólidos em suspensão, reduzindo-se seu teor.

De acordo com SACKS, 1973, muitos curtumes estão ligados ao sistema coletor de esgotos municipal. O pré-tratamento se faz necessário e o tratamento conjunto pode ser realizado valendo-se dos métodos convencionais.

ARMSTRONG, 1973, apresenta as restrições para os efluentes de curtumes serem lançados na rede coletora de esgotos municipal da província de Ontário no Canadá:

pH	-	5,5 a 9,5
DBO ₅	-	300 a 500 mg/l
SS	-	350 a 600 mg/l
Cr. total	-	3 a 10 mg/l
H ₂ S	-	2 a 5 mg/l
Cloretos	-	1500 mg/l
Sulfatos	-	1500 mg/l

Segundo SMITH, 1973, os curtumes que tiverem a facilidade de reunirem seus efluentes pré-tratados à rede coletora municipal, devem pensar em tratar seus efluentes só ou em conjunto. A fórmula aplicada, de acordo com a legislação da EPA (Environmental Protection Agency), no cálculo da partilhação dos custos é a seguinte:

$$\text{Custo Industrial} = \text{BOD}_{\text{custo}} \times \frac{\text{BOD}_i}{\text{BOD}_c} + \text{SS}_{\text{custo}} \times \frac{\text{SS}_i}{\text{SS}_c} + Q_{\text{custo}} \times \frac{Q_i}{Q_c}$$

Onde: i = indústria, c = cidade e Q = vazão

Fórmulas similares são aplicadas no cálculo dos custos de construção, manutenção e operação, somente que os custos unitários ($\text{BOD}_{\text{custo}}$, SS_{custo} e Q_{custo}) são diferentes.

ALLOY et alii, 1976, enfatiza a eliminação dos sulfetos e cromo e uma boa decantação prévia das águas residuárias de curtumes. As mesmas após o pré-tratamento possuem as seguintes características, em média, para o tratamento conjunto:

COD - 1200 a 2700 mg/l

DBO₅ - 800 a 1400 mg/l

SS - 1000 a 2800 mg/l

Aqui no Brasil, apesar da quase inexistência de Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) Municipais, temos no Estado do Rio de Janeiro o tratamento conjunto de efluen-

tes de curtumes com esgotos domésticos.

A estação de tratamento de esgotos da Penha recebe os efluentes do Curtume Carioca S.A.. Por ocasião de visita ao Rio, alunos de Pós-Graduação de Hidrologia Aplicada - curso de Saneamento - do IPH, a estação experimental piloto já estava desativada, e a estação de tratamento da Penha em fase de construção.

De qualquer forma é um bom começo para o tratamento conjunto. No exemplo mencionado, o Curtume Carioca não possuía área disponível para realizar o tratamento em separado.

9.2.4 - Lagoas ou valos de aguapês.

O uso de plantas aquáticas na remoção dos nutrientes como sistema de tratamento terciário vem-se desenvolvendo nos últimos anos. O fenômeno da eutroficação das águas cresceu recentemente e a utilização de plantas aquáticas, como o jacinto (*Eichhornia Crassipes*), também é pesquisada.

Sua aplicação como parte no tratamento secundário dos efluentes de curtumes é o que há de novo.

CORNWELL et alii, 1977, revela que a taxa de crescimento do jacinto em águas residuárias é cerca do dobro das de águas naturais. As raízes dos jacintos são menores, devido à alta disponibilidade de nutrientes.

A combinação do tempo de detenção e da profundidade das lagoas, são fundamentais para alcançar sua máxima

eficiência na remoção dos poluentes (depuração).

Nos experimentos com lagoas de aguapês, alimentadas com efluentes de uma lagoa de estabilização, o tempo de detenção ótimo foi de 48 horas e a profundidade adequada 0,34 metros na remoção dos nutrientes.

DINGES, 1978, revela que as lagoas de jacintos são eficientes na remoção de algas, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos. O efluente mantinha-se límpido com baixos teores de nitrogênio e coliformes fecais.

O sistema de lagoas (alimentado com efluente de lagoa de estabilização) com tempo de detenção 4,5 dias e profundidade de 0,85 metros, alcançou redução na DBO₅ de 97%, na COD - 90% e, no SS - 95%.

Os jacintos são ótimos acumuladores de minerais, tais como: cloro, potássio, fósforo, arsênico, cromo, mercúrio, ferro, chumbo, níquel, zinco, cobre, magnésio, manganês e outros.

Observa-se a rápida reprodução dos jacintos. As raízes abaixo da superfície da água promovem um habitat para muitos organismos, sendo resistentes a insetos e doenças, porém sensíveis a alta salinidade e baixas temperaturas.

O crescimento dos aguapês se dá a partir de 10°C e a 21°C encontram-se num ótimo.

Acredita-se na transferência de oxigênio para a água pelos aguapês.

A aplicabilidade do uso de lagoas de aguapês (jacintos) aos efluentes de curtumes é simples e viável. Tal

sistema de tratamento requer poucos cuidados e a energia de operação é fornecida pela luz solar, a água poluída e a força da gravidade.

A construção de valos e ou lagoas de aguapês promove a depuração das águas através da combinação do tempo de detenção com a profundidade e a área superficial. Para tanto, os experimentos devem desenvolver-se buscando o ótimo destes parâmetros.

Faz-se a exigência de grandes áreas e a isenção de cromo das águas, para permitir futuros aproveitamentos dos aguapês.

Deve-se observar a reação do sistema de tratamento com os aguapês no inverno, o efeito da salinidade e dos sulfetos.

Como vantagens o sistema oferece a facilidade de construção, operação e manutenção. Através da colheita dos aguapês (biomassa gerada pelas águas poluídas) pode-se compor fertilizantes orgânicos, gerar biogás ou ainda alimentar porcos e outros animais.

No Brasil, pelo inverno menos rigoroso, estamos favorecidos.

10, PARTE EXPERIMENTAL

Os esgotos correspondem ao Curtume Fasolo S.A., de Bento Gonçalves - RS, que gentilmente abriu suas portas, possibilitando a realização desta parte experimental da pesquisa.

O Curtume Fasolo trabalha com peles bovinas salgadas e wet-blue, curtindo ao cromo e ao tanino cerca de 1.000 peles por dia. O efluente gerado é da ordem de 1.000 metros cúbicos diários.

O Curtume Fasolo pode diferir dos demais curtumes gaúchos somente na parte tecnológica, sendo que seus efluentes assemelham-se aos demais.

Dos resíduos sólidos gerados somente se extrai o sebo das carnaças, sendo vendidas a serragem, e as aparas e raspas caleadas.

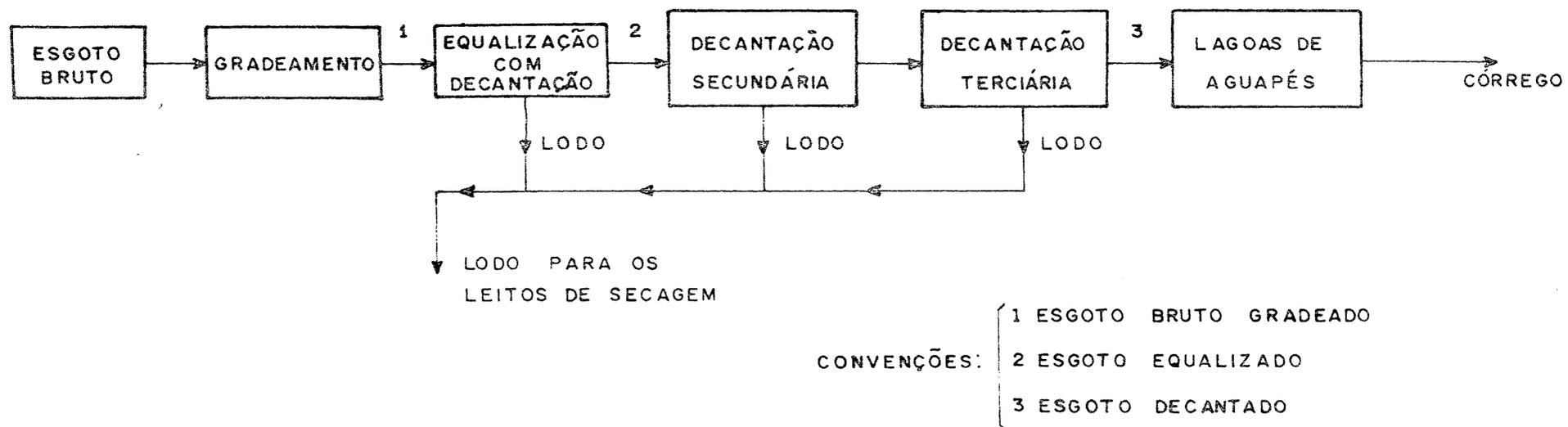
As águas residuárias são encaminhadas sem nenhum pré-tratamento à estação de tratamento, cujo fluxograma apresenta-se na figura 9.

O lodo obtido é descarregado pelo fundo, indo aos leitos de secagem.

A existência de vários artigos caracterizando os esgotos brutos de curtumes fez com que não se detivesse tanto na sua caracterização.

O sistema de tratamento implantado permite analisar o esgoto decantado (líquido clarificado) após o tra-

FIG. 9 - FLUXOGRAMA DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DOS EFLUENTES DO CURTUME FASOLO S. A.



FONTE : PESQUISA ELABORADA, 1979

tamento primário.

O tratamento químico utiliza o esgoto decantado, sendo a floculação realizada com ácido sulfúrico comercial e sulfato de alumínio.

O sistema de lagoas de aguapês em implantação fornece alguns dados e principalmente possibilita observar a reação das plantas, seu crescimento e adaptação com as águas residuárias decantadas do Curtume Fasolo.

As análises foram feitas pelo laboratório de Saneamento do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul de acordo com o STANDART METHODS, 1975.

11. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

11.1 - Caracterização das Águas Residuárias da ETE do Curtume Fasolo.

11.1.1 - Esgoto bruto.

Existem várias técnicas de compor amostras representativas dos efluentes de curtumes, relativos a um dia de trabalho, cujas operações são feitas em batelada.

A técnica adotada para esgotos brutos, foi de adaptar uma mangueira com funil na extremidade junto ao gradeamento. Recolhia-se o esgoto bruto num barril e retirava-se do mesmo quando cheio, 50 mililitros e assim sucessivamente. Tal procedimento permite desviar uma parcela da vazão durante um dia de trabalho.

Cabe ressaltar que o curtume trabalhava à noite e as águas residuárias foram recolhidas somente no período diurno. Tal fato pode acarretar num efluente de carga poluidora mais concentrada, visto as águas noturnas serem mais diluídas.

As águas eram preservadas pelo abaixamento de temperatura e transportadas ao laboratório do IPH.

Seguem-se os resultados das análises do esgoto bruto.

- pH.

O pH dos efluentes das operações varia entre 3.0 e 12.0. O efluente combinado apresenta pH em torno de 8.0.

- Temperatura.

A temperatura dos efluentes varia de acordo com cada operação, desde a temperatura ambiental da água, até 60 graus centígrados proveniente da descarga dos tambores de extração do sebo.

- Sólidos Sedimentáveis.

A análise do teor de sólidos sedimentáveis permite avaliar a quantidade de lodo existente nos efluentes.

Costuma-se distinguir sólidos grosseiros dos sólidos sedimentáveis, sendo os sólidos grosseiros retidos no gradeamento e, no caso dos curtumes, tal quantidade é apreciável; são constituídos de restos de carne, fibras musculares, garrões, aparas, pedaços de couro e materiais diversos. Os despejos da extração do sebo contribuem com boa quantidade do volume deste material.

A tabela nº 32 mostra o teor de sólidos sedimentáveis, recolhidos a partir das 12h15min, quando ocorre um pico na vazão efluente. Pode-se avaliar a quantidade de lodo removida na decantação.

Tabela nº 32

TEOR DE SÓLIDOS SEDIMENTÁVEIS DO ESGOTO BRUTO
(CONE IMHOFF/DUAS HORAS)

DIA	HORA	VOLUME (cm ³ /l)
30/08	12:15	60
	12:20	70
	12:25	200
	12:45	290
	12:50	150
	13:00	50
	14:15	170
	14:20	5
	14:30	70
	14:40	80
	14:50	110

Fonte: Pesquisa elaborada na
ETE do Curtume Fasolo
S.A., 1979.

A eficiência na remoção dos sólidos sedimentáveis numa estação de tratamento é fornecida pela seguinte fórmula (IMHOFF, 1966):

$$\frac{100 (a-b)}{a};$$

onde; a = sólidos sedimentáveis do esgoto bruto;
 b = sólidos sedimentáveis do esgoto decantado.

No caso do Curtume Fasolo, tal eficiência chega quase a 100%, visto o teor de sólidos sedimentáveis do esgoto decantado ser sempre inferior a $1,0 \text{ cm}^3/\text{l}$, conforme item 11.1.3 (tabela nº 36).

- Análises do Laboratório.

As análises apresentam-se na tabela nº 33.

Tabela nº 33

CARACTERÍSTICAS DO ESGOTO BRUTO

COLETA DATA	TURBIDEZ PPM SiO_2	pH -	DBO_5 mg/l	DQO mg/l	SS mg/l	SF mg/l	SV mg/l	SD mg/l	Cl^- mg/l
28/08	1.280	7.0	2.940	6430	1.675	550	1.125	8.600	8.272
22/11	1.400	7.4	7.000	*	7.190	2.940	4.250	20.965	11.030
29/11	1.700	8.0	6.450	*	*	*	*	*	*

Fonte: Pesquisa elaborada na ETE do Curtume Fasolo S.A., 1979.

* não foram feitas.

Os dados da tabela nº 33, demonstram o elevado teor de todos os parâmetros, que se aproximam dos dados apresentados no capítulo 5, em especial aos dos curtumes gaúchos.

Apesar das poucas análises, a DQO em 28/08 é cerca do dobro da DBO_5 , sendo que a DBO_5 assume valores crescentes nas demais análises não se tendo o valor das DQO correspondente.

Na análise de 28/08, a relação DBO/DQO foi de 0,46, o que permite o tratamento biológico. O teor de sólidos voláteis mostra-se superior ao dos sólidos fixos, indicando a predominância de matéria orgânica.

11.1.2 - Esgoto equalizado.

Algumas análises referem-se ao efluente após o equalizador, no qual ocorre conjuntamente decantação, com o objetivo de averiguar as características do líquido após esta decantação primária.

- pH.

data	pH
22/08	8.6
23/08	8.6
24/08	8.6
25/08	7.2

- Sólidos Sedimentáveis.

O teor de sólidos sedimentáveis apresentado é

relativo a horas de pico de vazão, quando ocorre arraste de material decantado do equalizador.

22/08/79 - 2,8 cm³/l

30/08/79 - 8,0 cm³/l

08/11/79 - 12,0 cm³/l

Mesmo assim, a remoção dos sólidos sedimentáveis pelo equalizador alcança quase 100%.

- Análises de Laboratório.

Tabela nº 34

CARACTERÍSTICAS DO ESGOTO EQUALIZADO

DATA	pH	TURBIDEZ - PPM SiO ₂	DBO ₅ mg/l	DQO mg/l	SS mg/l	SF mg/l	SV mg/l	SD mg/l	Cl ⁻ mg/l
28/08	7.0	940	1930	2622	1225	550	675	9700	6352
06/09	7.7	1240	1825	1190	1625	645	980	16170	5416
08/11	9.7	1370	3800	*	4720	1740	2980	65665	6352

Fonte: Pesquisa elaborada na ETE do Curtume Fasolo S.A., 1979.

* não foi feita a análise.

Percebe-se o decréscimo dos valores da DBO₅, DQO e sólidos suspensos. Em 06/09 a DQO foi inferior à DBO₅, não se sabendo explicar o fato.

A eficiência do equalizador já é notada. Em 08/11 os valores se elevam porque a coleta foi realizada em

hora de pico, quando ocorre um arraste de lodo do equalizador ao decantador secundário, o que explica o alto valor dos sólidos dissolvidos, sólidos suspensos, pH e DBO_5 .

A relação DBO_5/DQO em 28/08 foi de 0,74.

11.1.3 - Esgoto decantado.

A estação de tratamento do Curtume Fasolo, permite caracterizar o efluente após o tratamento primário, através da análises do esgoto decantado.

O líquido, após tratamento primário, possui características mais homogêneas.

- pH

Tabela nº 35

pH DO ESGOTO DECANTADO

DATA	HORA	pH
20/11	14:30	8.6
21/11	11:00	7.6
	12:00	7.8
	12:30	8.2
	13:30	8.0
	16:00	8.0
23/08	09:00	8.2
	10:00	7.6
	11:00	7.7
	12:00	8.0
	13:00	7.5
	14:00	7.5
	15:00	8.6
16:00	7.4	

Fonte: Pesquisa elaborada na ETE do Curtume Fasolo S.A., 1979.

O pH do esgoto decantado apresenta-se entre 7,4 e 8,6, sendo normalmente 8,0, o que possibilita o tratamento biológico (tabela nº 35).

- Sólidos Sedimentáveis.

O teor de sólidos sedimentáveis mostrou-se sempre inferior a 1,0 cm³/l (tabela nº 36).

Tabela nº 36

TEOR DE SÓLIDOS SEDIMENTÁVEIS DO ESGOTO DECANTADO

DATA	pH	TURBIDEZ PPM SiO ₂	VOLUME (cm ³ /l)
21/08	8.0	1.070	0,5
22/08	7.4	1.000	0,9
23/08	8.2	920	0,7
24/08	7.8	860	0,8

Fonte: Pesquisa elaborada na ETE do Curtume Fasolo S.A., 1979.

- Análise do Laboratório.

Tabela nº 37

CARACTERÍSTICAS DO ESGOTO DECANTADO

DATA	pH	TURBIDEZ PPM SiO ₂	DBO mg/l	SS mg/l	SF mg/l	SV mg/l	SD mg/l	Cl ⁻ mg/l
28/08	7.0	415	2.700	1.025	600	425	13.650	5.711
06/09	7.0	840	2.400	1.365	1.145	220	18.170	5.318
25/10	8.0	840	2.700	2.375	1.170	1.205	16.925	7.238
31/10	8.0	890	3.900	1.000	350	650	20.220	8.765
08/11	8.0	820	1.450	860	440	420	10.875	3.397
22/11	7.0	800	3.500	1.950	350	1.600	18.575	7.238
29/11	8.0	890	5.190	*	*	*	*	10.537
11/12	6.9	740	*	1.800	800	1.000	20.150	8.568

Fonte: Pesquisa elaborada na ETE do Curtume Fasolo, 1979.

* não realizado.

O pH apresenta-se em torno de 8,0.

A DBO_5 variou de 1.400 mg/l a 5.190 mg/l, tendo como valor médio 3.120 mg/l.

A teor de sólidos suspensos variou entre 860 mg/l e 2.375 mg/l, com valor médio de 1.482 mg/l.

O teor de sólidos dissolvidos manteve-se acima de 10.000 mg/l.

Os elevados teores de DBO_5 , sólidos suspensos, sólidos dissolvidos e cloretos (tabela nº 37) não difere muito dos apontados nos capítulos 5 e 9. As partículas orgânicas e inorgânicas em suspensão, suspensão coloidal e dissolvidas não retidas na decantação são responsáveis por tais teores. O NaCl e a cal contribuem em grande parte para o teor de sólidos dissolvidos.

Em linhas gerais, o mérito do tratamento primário reside na retenção de grandes quantidades de lodo nos decantadores, que antes iriam ter nos cursos d'água.

A remoção pelo tratamento primário alcançou:

- 100% dos sólidos sedimentáveis
- 67% dos sólidos suspensos
- 43% da DBO_5 .

Por outro lado, o teor de cromo nas águas decantadas foi de 33,5 mg/l em 28/08/79 e 500 mg/l em 06/09/79.

Apesar de ocorrer a precipitação de sais de cromo pela variação do pH, ocorre a combinação do cromo com partículas finas em suspensão e suspensão coloidal não retidas na decantação. Cabe tentar recuperar o cromo dentro da

indústria ao invés de combiná-lo com os demais efluentes, tornando o lodo inaproveitável.

Deve-se desenvolver na prática um bom controle da estação de tratamento, dando descargas diárias do lodo nos decantadores, a fim de evitar o arraste de partículas já decantadas quando do aumento da vazão.

Quando se permite que o lodo decantado entre em fermentação debaixo da água, formam-se bolhas de gás que vão à superfície do líquido e o lodo tende a flutuar em placas. Este fenômeno ocorre na prática.

Há também uma grande quantidade de espuma, que deve ser removida do equalizador, sendo formada principalmente por pêlos não degradados e substâncias graxas.

11.2 - Tratamento Químico.

Alguns ensaios foram realizados com o objetivo de verificar a viabilidade do tratamento químico.

Na prática, não se encontrou sulfato ferroso à venda para fins industriais. Tentou-se utilizar, para floculação, os líquidos da operação de decapagem da Siderúrgica Sul-Riograndense de Sapucaia do Sul, onde como subproduto o sulfato ferroso pode ser obtido. Esse experimento não foi bem sucedido.

O líquido do curtume torna-se completamente preto, evidenciando a presença de sulfetos e taninos que em contato com as partículas de ferro formam suspensões coloidais negras.

O tratamento químico se presta mais com ácido sulfúrico comercial na dosagem aproximada de 1 ml de ácido por litro de esgoto decantado.

O abaixamento do pH pelo ácido sulfúrico, provoca a floculação e precipitação das proteínas com a redução do teor de sólidos suspensos e da DBO_5 . Há o inconveniente da liberação de gás sulfídrico para a atmosfera.

O tratamento químico com sulfato de alumínio, sem o controle do pH, não apresentou bons resultados (tabela nº 38).

Com o esgoto decantado de 11/12 realizou-se a floculação com ácido sulfúrico e sulfato de alumínio. A DBO_5 perdeu-se (tabela nº 39).

Tabela nº 38

QUANTIDADE DE LODO FORMADO COM TRATAMENTO QUÍMICO

TIPO DE ESGOTO	DOSAGEM (por litro de esgoto)	TURB* INIC	TURB* FINAL	pH INIC	pH FINAL	VOL DE LODO
Equalizado	0,34 ml H_2SO_4 conc.	1250	210	8,6	4,8	$150cm^3/l$
Decantado	1,5 ml H_2SO_4 conc.	1000	155	7,4	4,0	$75cm^3/l$
Equalizado	8 ml $Al_2(SO_4)_3$ a 10%	1250	310	8,6	4,5	$200cm^3/l$

Fonte: Pesquisa Elaborada na EIT do Curume Pasolo, 1979.

* Turbidez em ppm de SiO_2

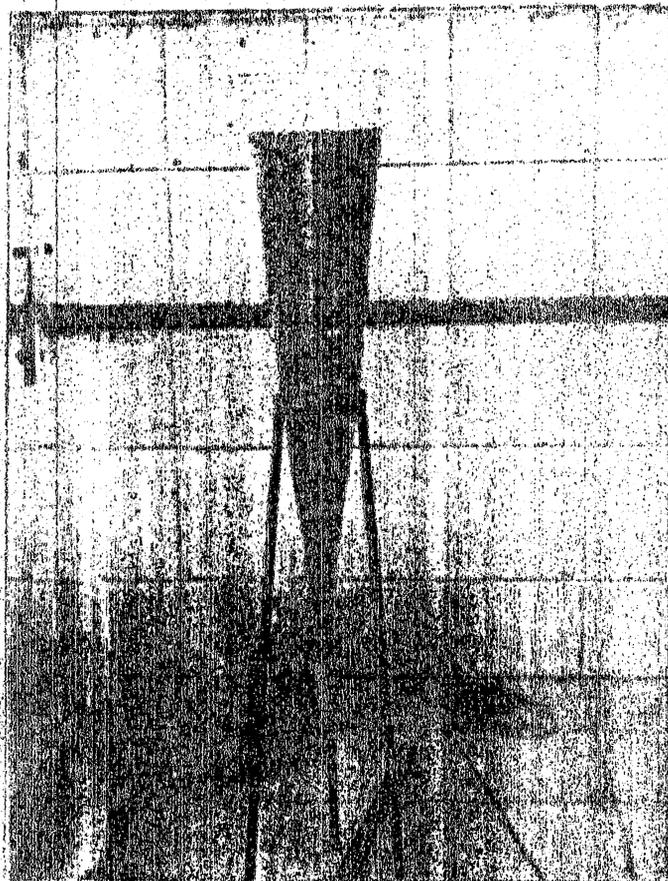


FOTO 1: FORMAÇÃO DE FLOCOS COM 0,34 ml/l de H_2SO_4 CONCENTRADO.

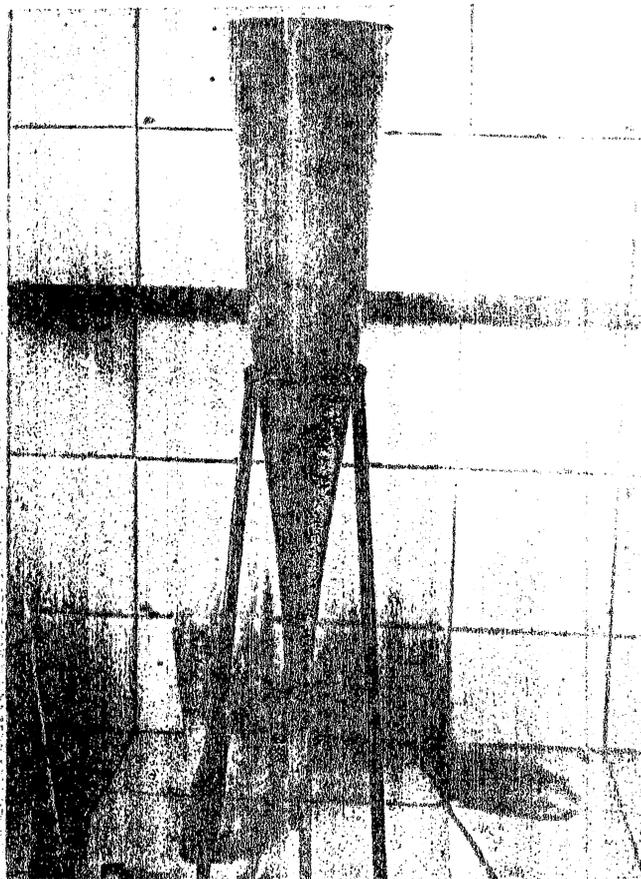


FOTO 2: LODO FORMADO COM 0,34 ml/l de H_2SO_4 CONCENTRADO (Tab. 38).

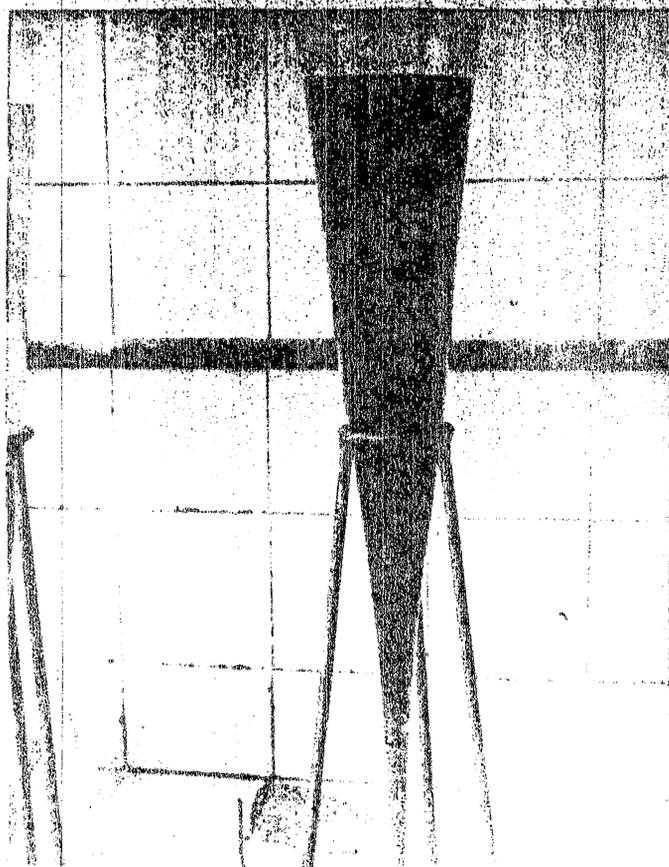


FOTO 3: LODO FORMADO COM 8 ml/l de $Al_2(SO_4)_3$ (Tab. 38).

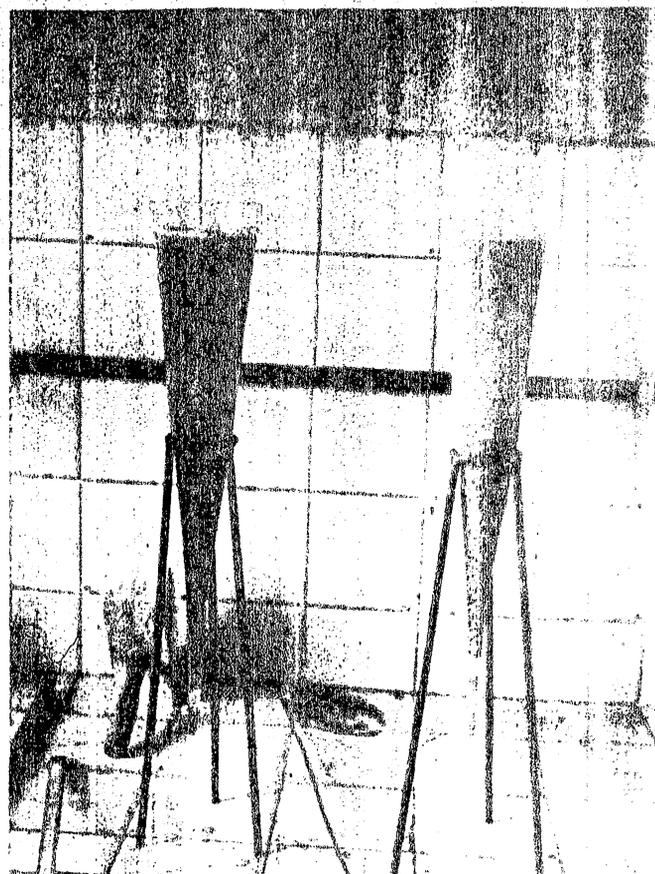


FOTO 4: LODO DECANTADO A DIFERENTES DOSAGENS DE $Al_2(SO_4)_3$.

Tabela nº 39
TRATAMENTO QUÍMICO

TIPO DA AMOSTRA	pH	TURBIDEZ PPM SiO ₂	MAT.ORG* mg/l	SS mg/l	SD mg/l	Cl ⁻ mg/l
Esgoto decantado	6.9	740	2490	1800	20150	8568
5ml/l de Al ₂ (SO ₄) ₃	6.6	210	1223	400	38580	11227
1ml/l de H ₂ SO ₄ conc	4.6	175	1283	320	20210	8814

Fonte: Pesquisa elaborada na ETE do Curtume Fasolo, 1979.

*O₂ consumido em meio ácido.

Nota-se uma redução de 50% no teor de matéria orgânica, 80% no teor de sólidos suspensos (tabela nº 39). No caso da floculação com ácido sulfúrico o teor de sólidos dissolvidos e cloretos se mantém igual e com sulfato de alumínio este teor aumenta, podendo haver erros nestas determinações.

11.3 - Tratamento Biológico em Lagoas de Aguapês.

As análises referentes ao comportamento das lagoas de aguapês na remoção de poluentes das águas residuárias do Curtume Fasolo, foram prejudicadas pela interrupção do experimento.

Após um período de adaptação, durante o qual liberavam-se alguns metros cúbicos do efluente decantado para alimentar as lagoas, os aguapês reproduziam-se bem, cobrindo a superfície das lagoas.

Começou-se a alimentar as lagoas ininterrupta

mente com uma parcela do esgoto decantado diluído com água de uma vertente natural.

Tabela nº 40
CARACTERÍSTICAS DAS LAGOAS DE AGUAPÊS

PARÂMETROS	1ª Lagoa	2ª Lagoa	3ª Lagoa
Comprimento	85 m	85 m	58 m
Largura média	4,4 m	5,7 m	5,4 m
Altura da água	0,25m	0,25m	0,25m
Área superficial	374 m ²	448 m ²	313 m ²
Volume	93 m ³	121 m ³	78 m ³

Fonte: Pesquisa elaborada na ETE do Curtume Fasolo, 1979.

As análises (tabela nº 41) referem-se a este período, após o qual suspendeu-se a alimentação das lagoas, pois os efluentes da ETE continham cromo e a absorção deste metal indesejável pelas plantas, impediria futuros aproveitamentos. Iniciou-se a implantação de um sistema de recuperação de sais de cromo dos banhos residuais de curtimento, enquanto construía-se a quarta e quinta lagoas do sistema.

A tabela nº 41 permite indicar a necessidade de aumentar o número de lagoas, capaz então de promover uma maior retirada dos elementos poluentes, através de um maior tempo de detenção ou contato aguapês-efluente.

A biomassa de aguapês gerada é apreciável, em decorrência do seu rápido crescimento, podendo-se colher aguapês diariamente.

Tabela nº 41

EFICIÊNCIA DAS LAGOAS DE AGUAPÉS

EFLUENTE	pH	TURBIDEZ PPM SiO ₂	DBO mg/l	SS mg/l	SF mg/l	SV mg/l	SD mg/l	CLORETOS mg/l
Entrada da 1ª lagoa	7.8	230	710	505	140	365	5.060	1.574
Saída da 3ª lagoa	7.2	170	321	120	60	60	3.170	1.123
% Remoção	-	26%	55%	76%	-	-	37%	29%

Fonte: Pesquisa elaborada na ETE do Curtume Fasolo, 1979.

O crescimento dos aguapés se dá preferencialmente acima da superfície da água, não havendo o desenvolvimento das raízes tal qual no seu habitat natural. As raízes se mantêm pequenas devido a alta disponibilidade de nutrientes.

As plantas aquáticas adaptam-se a esse tipo de efluente. Há a necessidade de se observar a reação das mesmas no inverno, bem como quando da aplicação diária do efluente decantado.

11.4 - Tratamento Proposto.

Como parte da pesquisa, sugere-se um sistema de tratamento dos esgotos de curtumes, composto por (figura 10):

- Pré-tratamento

- Tratamento primário
- Tratamento secundário.

O pré-tratamento consiste na reciclagem ou recuperação dos sais de cromo do banho residual de curtimento e na reciclagem do caleiro-depilação. Assim, não se tem mais os inconvenientes do cromo e dos sulfetos.

Para o tratamento primário, utilizam-se dois tanques circulares, cada um com a capacidade de reunir o efluente de um dia de trabalho.

Cada tanque tem a função de equalizador e decantador. É aí, também, que se promove um tratamento químico à base de ácido sulfúrico.

Para o tratamento químico os tanques devem possuir um agitador de pás, capaz de promover a floculação e também auxiliar na homogeneização.

A espuma deve ser removida da superfície do tanque e o lodo descarregado por gravidade aos leitos de secagem.

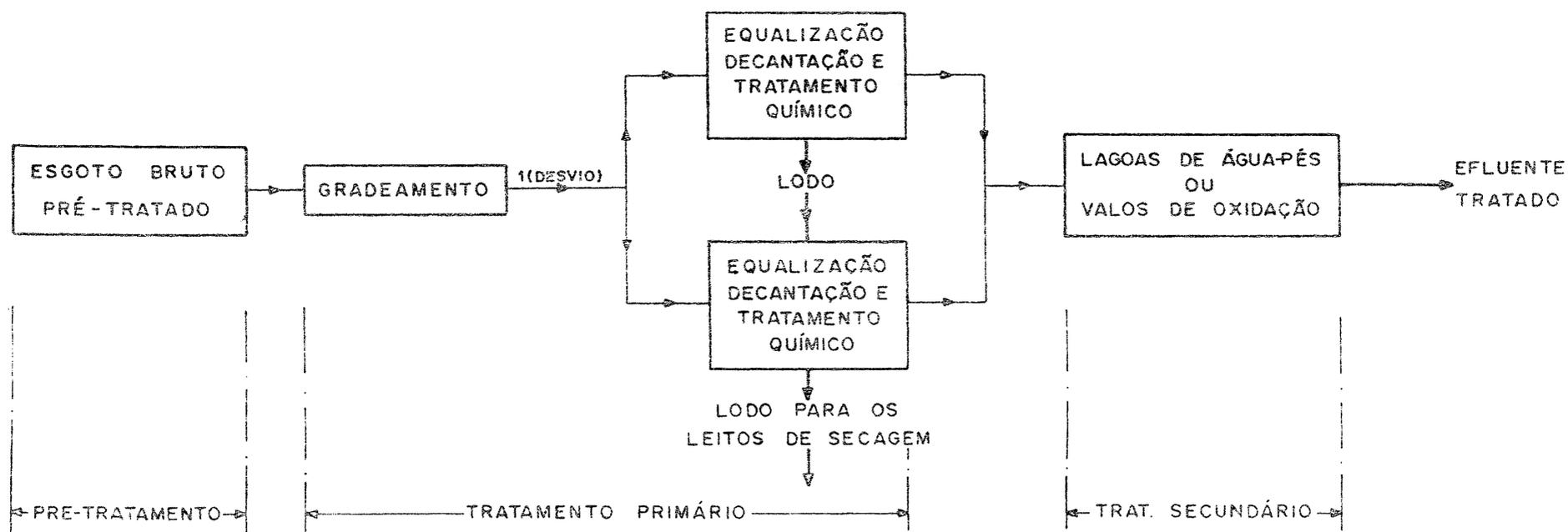
Após o gradeamento (1) (figura 10) desvia-se o fluxo a um dos tanques.

Do tanque circular alimenta-se o sistema de tratamento secundário com uma vazão constante ao longo das 24 horas.

Como alternativa de tratamento secundário, sugere-se os valos de oxidação ou as lagoas de aguapês.

Após o tratamento proposto o líquido poderá ser reusado pela própria indústria.

FIG. 10 - ESQUEMA DO TRATAMENTO PROPOSTO



FONTE: Elaborado pelo autor, 1980.

12. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Em virtude dos resultados obtidos na pesquisa, pode-se concluir:

- a) Que a eficiência do tratamento primário é fundamentalmente avaliada pela retenção de quantidades apreciáveis de lodo não estabilizado, decorrente da remoção de quase 100% dos sólidos sedimentáveis através da decantação.
- b) Que ocorre a precipitação dos sais de cromo em pH próximo de 8.0, indo o mesmo juntar-se ao lodo decantado.
- c) Que a presença de cromo no efluente decantado, se deve às ligações dos sais de cromo com partículas de natureza orgânica não retidas na decantação.
- d) Que a elevada DBO_5 do efluente decantado é causada por partículas provenientes da decomposição da pele dos animais e pela presença de tanino.
- e) Que o elevado teor de sólidos dissolvidos do efluente decantado, deve-se à presença de cloreto de sódio e cal.
- f) Pelas características do efluente decantado percebe-se a necessidade de promover um bom tratamento secundário, sob pena de se continuar poluindo nossas águas.

Permite-se, pela presente pesquisa, fazer as seguintes recomendações:

- a) Observando a atual utilização de peles produzidas em frígo

ríficos é válido preconizar a elaboração de produtos como:

- couros previamente descarnados nos próprios frigoríficos, permitindo aproveitar o descarne fresco, a gordura e as aparas. Seria um tipo de couro de primeiríssima qualidade e de alta aceitação nos curtumes;
- couros piquelados ou até "wet blue", produzidos nos próprios frigoríficos. Com tal procedimento diminui a poluição dos curtumes, eliminando-se a ribeira.

- b) Adaptação dos técnicos à novos processos de fabricação, que tenham reflexos favoráveis na qualidade do produto e do meio ambiente.
- c) Reaproveitar os sais de cromo do banho residual de curtimento, através de sua reciclagem direta ou precipitação com álcali.
- d) Reaproveitar o sulfeto de sódio e a cal do banho residual do caleiro, por meio de sua reciclagem direta.
- e) Economizar água pelo reuso dos banhos residuais e pela substituição das lavagens contínuas por lavagens descontínuas.
- f) Recuperar proteínas do remolho e depilação, através da precipitação com ácido sulfúrico.
- g) Utilizar o lodo obtido na decantação, como fertilizante orgânico, desde que isento de sais de cromo.

- h) Implantar sistema de tratamento secundário, tais como:
- tratamento químico com ácido sulfúrico;
 - tratamento em conjunto em ETE Municipal;
 - tratamento com lagoas de aguapês;
 - tratamento com valos de oxidação.
- i) Buscar-se uma valorização maior dos resíduos sólidos e líquidos, através da obtenção de subprodutos e produtos isentos de toxidez.

13. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pelo presente trabalho, percebe-se a importância das pequenas e médias empresas na produção de couros (capítulo 2), podendo as mesmas encontrarem maiores dificuldades na implantação de sistemas de tratamentos (capítulo 3). Não se deve somente exigir o tratamento, mas sobretudo dar apoio no sentido de torná-lo possível.

O tratamento primário permite remover os sólidos grosseiros, os sólidos sedimentáveis e promover alguma precipitação decorrente das variações de pH, advindo a necessidade de recuperar os sais de cromo e reaproveitar os sulfetos e a cal.

A mera aplicação dos conceitos como DBO_5 , DQO, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos para avaliar a eficiência dos tratamentos não satisfaz, sendo necessário conhecer os métodos empregados por cada curtume no beneficiamento das peles, conjuntamente à geração de resíduos sólidos e líquidos para a elaboração de um bom sistema de tratamento.

Após a recuperação dos banhos e produtos já apontados ao longo da pesquisa, pode-se aplicar um tratamento primário baseado na decantação, obtendo-se um lodo para usos agrícolas. O tratamento secundário, baseado na utilização de plantas aquáticas, permite gerar uma biomassa através das águas poluídas conjuntamente à depuração. Esta biomassa pode gerar outros produtos.

A pesquisa para proporcionar novos processos de beneficiamento das peles é necessária para a sobrevivência das indústrias e deve ser orientada no sentido de evitar o desperdício, melhorar o esgotamento dos banhos e os efluentes em geral. Vantagens econômicas deverão ser alcançadas.

O reuso dos efluentes na própria indústria após tratamento deverá ser uma realidade num futuro breve.

14. BIBLIOGRAFIA

- 1 - ALOY, M.; FOLACHIER, A.; VULLIERMET, B. 1976. Tannerie et pollution. Lyon, Centre Technique du Cuir. 307p.
- 2 - ANUSZ, L. 1979. Técnicas de curtimento. Porto Alegre, Escola Técnica de Curtimento da UFRGS, abr./mai. Depoimento pessoal.
- 3 - ARMSTRONG, T.D. 1973. A review of the legislation of the Ontario Ministry of the Environment (OME) as it pertains to the tanning industry. In: SYMPOSIUM ON TANNERY EFFLUENT REGULATIONS AND THEIR MEANING, Ottawa, 1973. s.l., American Leather Chemists Association. p.144-56
- 4 - ARNOULD, M. 1969. Tanneries Grosjean. Technicuir 3(4):93-5, avr. apud ALOY, M.; FOLACHIER, A.; VULLIERMET, B. 1976. Tannerie et pollution. Lyon, Centre Technique du Cuir. p.303.
- 5 - BALAS, A. 1974. Utilisation et récupération du chrome dans les tanneries de vachette. Technicuir 8(10):152-5 apud ALOY, M.; FOLACHIER, A.; VULLIERMET, B. 1976. Tannerie et pollution. Lyon, Centre Technique du Cuir. p.303.
- 6 - BANKS, W.L. 1977. A mini-pollution tannery. Journal of the American Leather Chemists Association 72:62-7.
- 7 - BELAVSKY, E. 1965. O Curtume No Brasil. Porto Alegre, Globo. 421p.
- 8 - BERG, N.; MILLER, T.H.; PEARCE, A.P.; SHUTTLEWORTH, S.G.; WILLIAMS-WYNN, D.A. 1967. Studies on the elimination of Sulfide from tannery beamhouse effluents by manganese catalyzed oxidation. Journal of the American Leather Chemists Association, 62: 684-93.
- 9 - BLAZEJ, A.; GALATIK, A.; MINARIK, L. 1971. Regenerierung Von Gebrauchten Ascherlösungen. 12^e Congrès IUL TCS, Prague, Septembre 1971 apud ALOY, M.; FOLACHIER, A.; VULLIERMET, B. 1976. Tannerie et pollution Lyon, Centre Technique du Cuir. p.303.
- 10 - BÓRIO, T.M.T. & TOSIN, M. 1978. Lagoas anaeróbias para despejo de curtumes. Curitiba, Administração de Recursos Hídricos. 40f: Trabalho apresentado no 10^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, Manaus, 21-26 jan. 1979.
- 11 - BRAILE, P.M. 1971. Despejos Industriais. Rio de Janeiro, Freitas Bastos. 254p.
- 12 - BRANCO, S.M. 1972. Poluição; a morte de nossos rios. Rio de Janeiro, Ao livro Técnico. 157p.

- 13 - BRASIL. Ministério da Indústria e Comércio. Secretaria de Tecnologia Industrial. s.d. Curtume; aproveitamento de subprodutos. s.l. 146f.
- 14 - BRAUNSCHWEIG, T.D. 1967. Studies On tannery Sewage. Journal of the American Leather Chemists Association 60 (3): 125-36.
- 15 - . 1970. Flue gas treatment. In: SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL WASTE OF THE TANNING INDUSTRY, Mackinac Island, 1968. s.l., American Leather Chemists Association. p46-63.
- 16 - BRDE. 1977. A indústria de couros no Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 207p. (Estudos Economicos, n.9).
- 17 - CHAKRABARTY, R.N.; KHAN, A.Q.; CHANDRA, H. 1967. Activated sludge treatment of tannery waste. Journal of American Leather Chemists Association, 62(11):733-46.
- 18 - COMTE, Ph. & DUBOIS, M.; 1974. Séparation des graisses et des protéines au cours du traitement industriel des déchets de peaux non tannés. Technicuir (2): 18-23, fév. apud ALOY, M.; GOLACHIFFR, A.; VULLIERMET, B. 1976. Tannerie et pollution. Lyon, Centre Technique du Cuir. p.301.
- 19 - CORNWELL, D.A.; ZOLTEK, J.Jr.; PATRINELY, C.D.; FURMAN, T.S.; KIM, J.I. 1977. Nutrient removal by water hyacinths. Journal. Water Pollution Control Federation, Washington, 49(1): 57-65, Jan.
- 20 - DAVIS, M.H. & SCROGGIE, J.G. 1973. Investigation of commercial chrome tanning systems. Journal of the Society of Leather Trades' Chemist, 57, pt.1: 13-8 ; pt. 2:35-8, pt. 3:53-8; pt. 4:81-4.
- 21 - DINGES, R. 1978. Upgrading stabilization pond effluent by water hyacinth culture. Journal. Water Pollution Control Federation, Washington, 50(5): 833-45; May.
- 22 - DORIA, A. 1961. Aspectos gerais do tratamento de resíduos de curtume. Revista DAE, São Paulo, 22(41):73-91, jun.
- 23 - ECKENFELDER, W.W.Jr. 1966. Industrial water pollution control. New York, McGraw-Hill. 275p.
- 24 - ECKENFELDER, W.W.Jr. & FORD, D.L. 1970. Water Pollution control. Austin, Jenkins. 269p.
- 25 - EGGINK, H.J. & KAGEI, E. 1971. Treatment of tannery wastes by means of an oxidation ditch. Journal of the American Leather Chemists Association, 66: 198-214.
- 26 - ESCOLA TÉCNICA DE CURTIMENTO DE ESTÂNCIA VELHA. 1979. Poluição nos curtumes. Estância Velha, jun. Depoimento pessoal.

- 27 - EYE, J.D. & CLEMENT, D.P. 1972. Oxidation of sulfides in tannery waste waters. Journal of the American Leather Chemists' Association, 67: 256-67.
- 28 - EYE, J.D. & GRAEF, S.P. 1966. Pilot plant studies on the treatment of beamhouse wastes from a sole leather tannery. Journal of the American Leather Chemists Association, 63(6): 396-409
- 29 - EYE, J.D. & LIU, L. 1971. Treatment of wastes from a sole leather tannery. Journal water Pollution Control Federation, Washington, 43(11): 2291-303, Nov.
- 30 - FOLACHIER, A. 1975. Curtume e poluição; notas de aula do curso ministrado na Escola Técnica de Curtimento. Estância Velha, SENAI.
- 31 - FORESTI, E. 1972. Estudos preliminares das características e tratamento das águas residuárias de curtumes. São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos da USP. 118p. Diss. maestr. hidráulica e saneamento.
- 32 - GATES, W.E. & LIN, S.D. 1966. Pilot plant studies on the anaerobic treatment of tannery effluents. Journal of the American Leather Chemists Association, 61(10): 516-35.
- 33 - GLOYNA, F.F. & KING, J.J. 1976. An overview of existing technology on wastewater management. Austin, The University of Texas at Austin. 32f. Trabalho Apresentado no Simposio sobre Tratamiento y Disposición de Aguas Residuales, Buenos Aires, 15-18 jun. 1976.
- 34 - HAMMER, M.J. 1975. Water and Waste-water technology. New York, John Wiley. 502p.
- 35 - HAUCK, R.A. 1972. Report on methods of chromium recovery and reuse from spent chrome tan liquor. Journal of the American Leather Chemists Association, 67(10): 422-9.
- 36 - HESS, M.L. 1961. Tratamento de resíduos de curtumes em regime de condomínio. Revista DAE, São Paulo, 22(43): 77-87, dez.
- 37 - _____. 1962. Tratamento químico-oxidativo de despejos de curtumes. Revista DAE, São Paulo, 23(47): 51-8, dez.
- 38 - _____. 1976. Tratamento dos despejos de curtumes. São Paulo, CETESB. 23f. Trabalho apresentado no Simposio sobre Tratamiento y Disposición de Aguas Residuales, Buenos Aires, 15-18 jun. 1976.
- 39 - HOINACKI, E. & GUTHEIL, N.C. 1978. Peles e couros: origens, defeitos e industrialização. Porto Alegre, CIENTEC; Novo Hamburgo, CTOCA. 264p.
- 40 - IMHOFF, K. 1966. Manual de tratamento de águas residuárias. São Paulo, Edgar Blücher. 235p.

- 41 - MCKEE, J.E. & WOLF, H.W. 1963. Water Quality criteria. 2.ed. Sacramento. p.163-6.
- 42 - MCKINNEY, R.E. 1972. Microbiology for sanitary engineers. New York, McGraw-Hill. 263p.
- 43 - MANCY, K.H. & WEBER, W.J.Jr. 1971. Analysis of industrial wastewaters. New York, Wiley-Interscience. Separata de KOLTHOFF, I.M.; ELVING, P.J.; STROSS, F.H., ed. Treatise on analytical chemistry. s.n.t. v.2, part 3, p.413-62.
- 44 - METCALF & EDDY, Inc. 1972. Wastewater engineering. New Delhi, Tata McGraw-Hill. 782p.
- 45 - METCALF, L. & EDDY, H.P. 1977. Tratamiento y depuración de las aguas residuales. Parcelona, Labor. 837p.
- 46 - MILLER, H.Y. 1970. Reuse of waste fractions. In: SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL WASTE OF THE TANNING INDUSTRY, Mackinac Island, 1968. s.l., American Leather Chemists Association. p.25-31.
- 47 - MINI-SYMPOSIUM ON MODERN BEAMHOUSE PRACTICES & PROBLEMS, Buck Hill Falls, 1977. Journal of the American Leather Chemists Association, 73:140-61.
- 48 - NAVÓN, M.; LOTITO, J.A.; BORSANI, H.M.; ABDALA, J.F. 1976. Experiencia en Argentina sobre reuso de líquidos de curtiembre. s.l., INCYTH. 40f. Trabalho apresentado no Simposio sobre Tratamiento y Disposición de Aguas Residuales, Buenos Aires, 15-18 jun. 1976.
- 49 - NEMEROW, N.L. 1971. Liquid waste of industry. Reading, Mass., Addison-Wesley. 584p.
- 50 - PANEL discussion on tannery effluent regulations and their meaning. 1973. In: SYMPOSIUM ON TANNERY EFFLUENT REGULATIONS AND THEIR MEANING, Ottawa, 1973. s.l. American Leather Chemists Association. p.164-173.
- 51 - PARTRIDGE, R. 1970. Water conservation and separation of waste fractions. In: SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL WASTE OF THE TANNING INDUSTRY. Mackinac Island, 1968. s.l., American Leather Chemists Association. p.4-16.
- 52 - PEPPER, K.W. 1960. Tannery effluent problems. Journal of the American Leather Chemists Association, 61 (II) : 570-84.
- 53 - PHELPS, E.B. & LACKEY, J.B. 1944 Stream sanitation. New York, John Wiley. 276p.
- 54 - PINJAK & SHESTAKOVA. 1969. Apud BRASIL. Ministério da Indústria e Comércio. Secretaria de Tecnologia Industrial. s.d. Curtime; aproveitamento de subprodutos. s.l.
- 55 - POLKOWSKI, L. 1970. Total treatment of tannery wastes. In: SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL WASTE OF THE TANNING INDUSTRY, Mackinac Island, 1968. s.l., American Leather Chemists Association. p.63-76.

- 56 - RAMALHO, R.S. 1977. Introduction to wastewater treatment processes. New York, Academic Press. 409p.
- 57 - RIO GRANDE DO SUL. Secretaria de Saúde. 1979. Norma Técnica nº - 07 CCEE. Porto Alegre.
- 58 - RITTER, J.M. 1979. Um assunto que interessa ao curtidor. A correta conservação das peles. Tecnicouro (1): 39-42, jul./set.
- 59 - ROSS, C.A. 1970. Sludge dewatering. In: SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL WASTE OF THE TANNING INDUSTRY, Mackinac Island, 1968. s.l., American Leather Chemists Association. p.38-46.
- 60 - SACKS, B.R. 1973. Recent developments on water pollution legislation. In: SYMPOSTUM ON TANNERY EFFLUENT REGULATIONS AND THEIR MEANING, Ottawa, 1973. s. l., American Leather Chemists Association. p.133-43.
- 61 - SANTOS, F.L.M. 1979. Poluição nos curtumes. Porto Alegre, BRDE, abr./dez. Depoimento pessoal.
- 62 - SAX, N.I., ed. 1974. Industrial pollution. New York, Van Nouttrand Reinhold. 702p.
- 63 - SCHOLTZ, H.G. s.d. Nível alcançado na técnica de tratamento das águas residuárias. Estância Velha, Escola Técnica de Curtimento. n.p.
- 64 - SHIVAS, S.A. 1978. The Environmental effects of chromium in tannery effluents. Journal of the American Leather Chemists Association, 73: 370-7.
- 65 - SHUTTLEWORTH, S.G. 1977. The evolution of tannery effluent treatment - guidelines for further investigations. Journal of the American Leather Chemists Association, 72: 382-403.
- 66 - SMITH, W.L. 1973. A tanner looks at the Federal Water Pollution Control Act amendments of 1972. In: SYMPOSIUM ON TANNERY EFFLUENT REGULATIONS AND THEIR MEANING, Ottawa, 1973. s.l., American Leather Chemists Association. p.157-63.
- 67 - SPRINGER, H. 1979. A poluição dos curtumes. Tecnicouro (1): 34-5, jul./set.
- 68 - STANDARD Methods for the examination of water and waste water. 1976. 14.ed. Washington, American Public Health Association. 1193p.
- 69 - STUBBINGS, R. 1970. Tannery waste survey. In: SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL WASTE OF THE TANNING INDUSTRY, Mackinac Island. 1968. s.l., American Leather Chemists Association. p.31-8.
- 70 - THORSTENSEN, T.C. 1976. A case study of effluent pretreatment for a side leather tannery. Journal of the American Leather Chemists Association, 71:152-9.
- 71 - THORSTENSEN, T.C. & SHAH, M. 1979. Technical and economical aspects of tannery sludge as a fertilizer. Journal of the American Leather Chemists Association, 74:14-23.

- 72 - VLIMMEREN, P.J.Van. 1972. Tannery effluent. Journal of the American Leather Chemists Association, 67(5): 388-405.
- 73 - _____. 1976. New beamhouse development to simplify tannery waste water management. Journal of the American Leather Chemists Association, 71(7): 318-25.
- 74 - WHITMORE, R.A.; JONES, H.W.; WINDUS, W.; NAGHSKI, J. 1970. Preparation of hide collagen for food. Journal of the American Leather Chemists Association, 65(7): 356-400.
- 75 - WRIGHT, B. 1970. Water quality standards and the tanning industry. In: SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL WASTE OF THE TANNING INDUSTRY, Mackinac Island, 1968. s.l., American Leather Chemists Association. p.16-25.
- 76 - YÁÑEZ, F. 1976. Lagunas de estabilización. Lima, CEP-PLS. 32f. Trabalho apresentado no Simposio sobre Tratamiento y Disposición de Aguas Residuales, Buenos Aires, 15-18 jun. 1976.
- 77 - YOUNG, H.H. 1973. Effluent treatment for a small tannery. Journal of the American Leather Chemists Association, 68:308-15.