

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

EDSON ANTÔNIO DE FREITAS

**ESTUDO COMPARATIVO DAS CARACTERÍSTICAS DO
COURO E EFLUENTE BRUTO DE PROCESSO DE
CURTIMENTO CONVENCIONAL VERSUS PROCESSO COM
RECICLAGEM DIRETA DE BANHO DE CURTIMENTO**

Campo Grande, MS
2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

EDSON ANTÔNIO DE FREITAS

**ESTUDO COMPARATIVO DAS CARACTERÍSTICAS DO
COURO E EFLUENTE BRUTO DE PROCESSO DE
CURTIMENTO CONVENCIONAL VERSUS PROCESSO COM
RECICLAGEM DIRETA DE BANHO DE CURTIMENTO**

Dissertação apresentada para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias
Ambientais da Universidade Federal de Mato Grosso do
Sul, na área de concentração em Saneamento Ambiental
e Recursos Hídricos.

ORIENTADOR: Prof^ª. Dr^ª. Maria Lúcia Ribeiro

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Maria Lúcia Ribeiro
Orientadora – UFMS

Prof. Dr. Manuel Antônio Chagas Jacinto
EMBRAPA – Gado de Corte

Prof. Dr. Carlos Nobuyoshi Ide
UFMS

Campo Grande, MS
2007

Freitas, Edson Antônio de
Estudo Comparativo das Características do Couro e
Efluente Bruto de Processo de Curtimento Convencional
Versus Processo com Reciclagem Direta de Banho de
Curtimento/ Edson Antônio de Freitas – Campo Grande,
2007.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Mato
Grosso do Sul, 2007.
Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Maria Lúcia Ribeiro

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Maria Lúcia Ribeiro, pela excelente orientação fornecida durante a elaboração deste trabalho. Ao Professor Doutor Carlos Nobuyoshi Ide pelo apoio e informações fornecidas.

À minha esposa Carla e minha filha Bárbara, pela compreensão nos momentos de sobre carga de tarefas.

Aos meus pais e minha irmã pela amizade e apoio.

À Induspan, representada pelo Sr. Dirceu, pela permissão de desenvolver meus trabalhos e acompanhar todas as aulas.

A todos os colegas, professores e funcionários do Departamento de Hidráulica e Transportes da UFMS, pela colaboração.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Rebanho bovino	4
3.2 Conservação	6
3.2.1 Estudo da pele	6
3.2.2 Constituição química da pele	9
3.2.3 Estrutura química das proteínas	9
3.3 Processo industrial de curtimento	10
3.3.1 Entrada de peles	12
3.3.2 Pré-descarne	12
3.3.3 Depilação e encalagem	12
3.3.4 Redescarne	12
3.3.5 Desencalagem e purga	13
3.3.6 Píquel	13
3.3.7 Curtimento	13
3.3.8 Agente curtente: cromo	14
3.3.9 Tratamento de águas residuárias	16
3.3.10 Tratamento preliminar	16
3.3.11 Controle do processo	17
3.4 Preocupação ambiental	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1.1 Reciclo de calceiro	23

4.1.2	Descrição do processo de reciclagem do banho de curtimento	24
4.1.3	Tratamento primário	25
4.1.4	Monitoramento de efluentes	25
4.1.5	Sistema de dosagem	26
4.1.6	Decantação primária	27
4.1.7	Processo industrial de curtimento	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	Curtimento do couro	34
5.1.1	Banho reciclado de cromo	35
5.1.2	Qualidade do couro produzido	36
5.1.3	Efluente gerado no processo	38
6	CONCLUSÕES	41
7	BIBLIOGRAFIA	43

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Corte histológico da pele bovina.	7
FIGURA 3.2 – Hidrólise da proteína.	10
FIGURA 3.3 – Fulões: reatores de batelada utilizados no processo.	11
FIGURA 3.4 – Fluxograma do processo industrial convencional de curtimento ao cromo.	11
FIGURA 3.5 – Coleta de amostra do couro.	18
FIGURA 4.1 – Sistema de reciclagem de banho de calcário.	23
FIGURA 4.2 – Sistema de reciclagem de cromo.	25
FIGURA 4.3 – Sistema primário de tratamento de efluentes.	26
FIGURA 4.4 – Decantação primária do tratamento de efluentes.	27
FIGURA 4.5 – Fluxograma do curtimento sem reciclagem de cromo.	29
FIGURA 4.6 – Fluxograma do curtimento com reciclagem de cromo.	30
FIGURA 5.1 – Banho do reciclo de cromo.	35
FIGURA 5.2 – Couro curtido sem banho reciclado.	36
FIGURA 5.3 – Couro curtido com banho reciclado de cromo.	37
FIGURA 5.4a – Banho do efluente sem reciclo de cromo.	39
FIGURA 5.4b – Banho da ETE com reciclo de cromo.	39

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Indicativos da oferta de peles bovinas no Brasil em 2005.....	4
TABELA 3.2 – Rebanho dos principais Estados em 2005.....	5
TABELA 3.3 – Curtumes do Estado de Mato Grosso do Sul, em 2005.	5
TABELA 3.4 – Classificação dos aminoácidos do colagênio.....	10
TABELA 3.5 – Propriedades químicas do cromo.....	15
TABELA 3.6 – Métodos e Parâmetros utilizados para analisar as características dos couros curtidos.	18
TABELA 4.1 – Parâmetros que serão analisados para caracterizar as o efluente líquido.	26
TABELA 4.2 – Formulação de curtimento sem reciclagem de banho de cromo.....	31
TABELA 4.3 – Formulação de curtimento com reciclagem do banho de cromo.	32
TABELA 5.1 – Características das peles industrializadas.	34
TABELA 5.2 – Peso e quantidade de peles por fulão.....	34
TABELA 5.3 – Características do banho de reciclo de cromo.	36
TABELA 5.4 – Características do couro curtido.	37
TABELA 5.5 – Resultados das análises do efluente líquido produzido nos dois processos testados.	39

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

MS	– Mato Grosso do Sul
CONAMA	– Conselho Nacional de Meio Ambiente
pH	– Potencial Hidrogeniônico
DBO ₅	– Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	– Demanda Química de Oxigênio
m ³	– metros cúbicos
ABNT NBR	– Associação Brasileira de Normas Técnicas Normas Brasileiras
ETE	– Estação de Tratamento de Efluente
mg.L ⁻¹	– miligrama por litro
Laqua	– Laboratório de Qualidade Ambiental

RESUMO

FREITAS, E. A. (2007). *Estudo comparativo das características do couro e efluente bruto de processo de curtimento convencional versus processo com reciclagem direta de banho de curtimento*. Campo Grande, 2007. 60p. *Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil*.

Este estudo avaliou a utilização do banho residual, em processos de curtimento de peles bovinas, comparando o processo convencional, onde se utiliza somente água, com o processo com reciclagem direta do banho de curtimento. As peles utilizadas foram provenientes de frigoríficos de gado bovino, instalados na região central do Estado de Mato Grosso do Sul. O processo foi estudado em uma indústria curtidora de couros localizada na cidade de Campo Grande – MS, utilizando o cromo trivalente (agente curtente), com capacidade diária de 2.700 couros por dia. Foram realizados testes em triplicatas. No experimento do curtimento sem reciclo foi utilizados em média 70.032 kg de peles, enquanto que no experimento com reciclo de cromo foi utilizado 64.465 kg de peles em média. Foi avaliada a otimização do processo de industrialização de couro, principalmente em relação ao consumo de água no processo de curtimento e a redução de carga poluidora. Obteve-se uma redução de 12,78% de água no processo de curtimento e uma redução de 90% do teor de cromo no efluente gerado com a utilização de banho de reciclo de cromo, em relação ao efluente gerado no processo de curtimento sem a utilização de banho de reciclo de cromo. O processo com utilização de reciclo de cromo mostrou sua viabilidade, sem alterar a qualidade do couro, e ainda ter um ganho ambiental.

Palavras-chave: curtume, processo, efluente, reciclagem, reuso, qualidade, consumo de água, couro, pele, *wet-blue*.

ABSTRACT

FREITAS, E. A. (2007). *Comparative study of the characteristics of leather and raw effluent from conventional processing versus processing with direct recycling from the processing bath. Campo Grande, 2007. 60p. Masters Thesis – Federal University of Mato Grosso do Sul, Brazil.*

This study evaluated the use of residual bathing in tanning processes of cattle hides, comparing the conventional process, in which only water is used, with a process of direct recycling from the processing bath. The hides used came from cattle abattoirs, installed in the central region of state of Mato Grosso do Sul. The processes were studied in a leather tanning plant, located in the city of Campo Grande – MS, that uses trivalent chromium (tanning agent), and has a daily capacity of 2.700 hides. Triplicate tests were carried out. In the experiment of tanning without recycling, an average of 70.032 kg of hide were used, while, in the experiment with chromium recycling, an average of 64.465 kg of hide were used. The optimization of the leather industrialization process was evaluated, principally in relation to water consumption in the tanning process and reduction in pollution loading. Reductions of 12,78% in water consumption, and 90% in the effluent chromium concentration were obtained using the process with recycling, as compared to the process without recycling. The former process showed itself to be viable, with unaltered leather quality, and greater environmental friendliness.

Key-words: tannery, process, effluent, recycling, reuse, quality, water consumption, skin, leather, *wet-blue*.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional trouxe um consumo dos recursos naturais, bastante acelerado nas últimas décadas. O desenvolvimento humano, juntamente com o desenvolvimento industrial, aumentou o volume de utilização de tais recursos, o que exigiu uma racionalização e alocação adequada dos mesmos, como forma de reduzir o impacto ambiental.

A resolução CONAMA nº. 357/05, define “impacto ambiental como qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas ...,” (BRASIL, 2005).

A legislação tem sido cada vez mais rígida, no que se refere aos impactos ambientais causados pelas empresas. O mercado consumidor exige que haja preocupação em minimizar os efeitos causados ao meio ambiente. Com isso, são valorizadas as empresas que têm essa preocupação (TOMMASI, 1999).

Atualmente, as indústrias que apresentam grande consumo de água, como os curtumes, os abatedouros de aves e de bovinos, as indústrias siderúrgicas e petroquímicas, estão percebendo no reuso, uma oportunidade de resolver os problemas de poluição, causado pelos efluentes.

Os curtumes são empresas de transformação de peles bovinas, caprinas, ovinas e suínas. As peles são transformadas em couro, termo utilizado para designar as peles após serem tratadas com produtos curtentes, como por exemplo, o cromo. O processo seguinte ao curtimento é que dará as características desejadas ao couro, como cor, maciez, espessura, toque e estampa.

Existe uma grande dificuldade em tratar águas residuárias de curtumes, quando ocorre a mistura de águas contendo bases e ácidos. Em processos de curtimento ao cromo, o

metal é o principal limitante, onde há a necessidade de precipitá-lo com álcali. Sendo assim, é de suma importância a segregação das águas de curtumes (BAJZA & VRZTEK, 2001).

A avaliação do curtume pela sociedade sempre foi negativa, uma vez que está associada à emissão de odores desagradáveis. Porém, as novas tecnologias possibilitam aos técnicos que trabalham com tratamento de efluentes, tornar os curtumes empresas ambientalmente responsáveis.

O desenvolvimento desta pesquisa visou atender as necessidades das indústrias de curtimento, sem perda da qualidade do produto final, minimizando o impacto ambiental da unidade curtidora.

Este trabalho avalia a reciclagem direta de banho de curtimento, buscando obter informações que justifiquem a viabilidade da reciclagem, uma vez que a indústria está estruturada, esperando-se que não haja alguma restrição, quanto à continuidade de suas atividades no futuro.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar e comparar as características do couro e efluente bruto de processo de curtimento convencional x processo com reciclagem direta de banho de curtimento.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a qualidade do couro curtido ao cromo produzido com o sistema tradicional e com o sistema de reciclagem direta.
- Avaliar a qualidade do efluente bruto gerado, a partir do processo produtivo que utiliza água, com processo que utiliza o banho de cromo reciclado diretamente, sem adição de qualquer ácido ou base ao sistema.
- Comparar o consumo de água utilizada nos processos de curtimento, com e sem banho reciclado de cromo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Rebanho bovino

Existem no mundo aproximadamente 1.400 milhões de cabeças bovinas, com uma taxa de abate entre 15 e 25%, variando de acordo com cada país. Entre 65 e 70% das peles são trabalhadas pelas indústrias de curtimento, o restante são exportadas ou não são aproveitadas. A qualidade da pele varia de acordo com a raça, sexo e idade do animal, tipo de alimentação e região onde é criado. As diferenças observadas na pele são quanto à gordura, glândulas sudoríparas, peso, tamanho, espessura, ataque de parasitas e cuidados quanto à limpeza das pastagens e quanto à saúde no animal. Também, é importante o cuidado dentro do frigorífico, no momento da esfolagem da pele do animal, pois cortes com faca, desclassificam a pele, perdendo valor comercial (GERHARD, 1998).

A tabela 3.1 apresenta o efetivo do rebanho bovino, a taxa de abate e a produção de couros no Brasil, no ano de 2005, representada em número de cabeças bovinas.

TABELA 3.1 – Indicativos da oferta de peles bovinas no Brasil, em 2005.

Relação Rebanho/Oferta de pele	Milhares de cabeças	%
Rebanho Bovino	163.899	100,00
Abate de Bovinos	42.661	26,03

Fonte: Instituto FNP (2006).

Conforme a tabela 3.1, a taxa de abate de bovinos no Brasil estava em 26,03%, ou seja, para o total de 163.899.000 bovinos existentes, 42.661.000 são abatidos anualmente.

Na tabela 3.2, podem ser observados os principais Estados produtores de bovinos do Brasil, representado por número de cabeças.

TABELA 3.2 – Rebanho dos principais Estados em 2005.

Estado	Número de Cabeças
Mato Grosso	21.881.504
Mato Grosso do Sul	19.476.012
Minas Gerais	19.113.297
Goiás	15.915.541
Rio Grande do Sul	11.427.973
São Paulo	11.405.067

Fonte: Instituto FNP (2006).

Conforme os dados apresentados na tabela 3.2, o Estado com maior número de cabeças é o Estado do Mato Grosso. O Estado de Mato Grosso do Sul, detém o segundo maior rebanho bovino brasileiro, seguido por Minas Gerais, Goiás, Rio Grande do Sul e São Paulo.

A oferta de peles no Estado de Mato Grosso do Sul atraiu várias indústrias de curtimento de couros. A tabela 3.3 mostra a capacidade de produção diária instalada no Estado de Mato Grosso do Sul

TABELA 3.3 – Curtumes do Estado de Mato Grosso do Sul, em 2005.

Curtume	Capacidade Produtiva Diária em Couros
BMZ Couros – Dourados	1.500
Curtume Bertin – Rio Brilhante	2.200
Curtume Couro Azul – Campo Grande	2.500
Curtume Independência – Nova Andradina	4.000
Curtume Monte Aprazível – Paranaíba	2.000
Curtume Panorama – Amambaí	1.000
Curtume Panorama – Iguatemi	800
Curtume Três Lagoas – Três Lagoas	2.000
Induspan – Campo Grande	2.500
Total	18.500

Fonte: SINDICOUROS (2005).

Considerando-se que o abate de bovinos no Estado de Mato Grosso do Sul, segundo o SINDICOUROS (2005), era de aproximadamente 12.000 cabeças diárias e a capacidade para produção de couros curtidos ao cromo é de 18.500 couros por dia, então,

existe uma capacidade ociosa nas indústrias de curtimento no Estado de Mato Grosso do Sul. Para a plena produção dos curtumes, deve-se importar a matéria-prima de outros Estados, para produzir couro *wet-blue*.

3.2 Conservação

Segundo HOINACKI (1989), as peles, uma vez removidas do animal em operação denominada esfola, constituem a pele fresca. Em tal estado, devido ao seu teor de água e às transformações *post-mortem*, estão sujeitas a deterioração. A finalidade da conservação é interromper todas as causas que favorecem a decomposição das peles, de modo a conservá-las nas melhores condições possíveis, até o início dos processos que irão transformá-las, pelo curtimento, em material bastante estável e imputrescível.

Os processos de conservação, de um modo geral, baseiam-se na desidratação das peles, visando criar condições que impossibilitem o desenvolvimento de bactérias e a ação enzimática podendo ser classificados, em três grupos (HOINACKI, 1989):

- a. **processos que utilizam sal** - compreendem os processos de salga, salmouragem e secagem;
- b. **processos que não utilizam sal** - este grupo abrange os processos de curta duração (processo de conservação por desidratação com solventes, processo de secagem, a conservação por resfriamento, etc.);
- c. **sistemas que utilizam curtimentos leves ou biocidas** - incluem os processos de cura com extrato de tanino de Acácia-negra (árvore cultivada principalmente na região Sul do Brasil), ou aplicação de biocidas a base de carbamato de sódio ou de potássio.

3.2.1 Estudo da pele

A pele bovina é considerada observando-se dois aspectos: a parte externa, que contém a pelagem do animal, denominada “flor”; e a parte interna, que se encontra junto à carne do animal, denominada “carnal” (ADZET *et al.*, 1986).

Para se conhecer a estrutura interna da pele, é necessário efetuar cortes transversais, utilizando-se um aparelho denominado de micrótomo. A figura 3.1 , apresenta o

corte histológico da pele bovina, onde da parte mais externa para a mais interna, denomina-se: epiderme, derme ou corium e tecido subcutâneo.

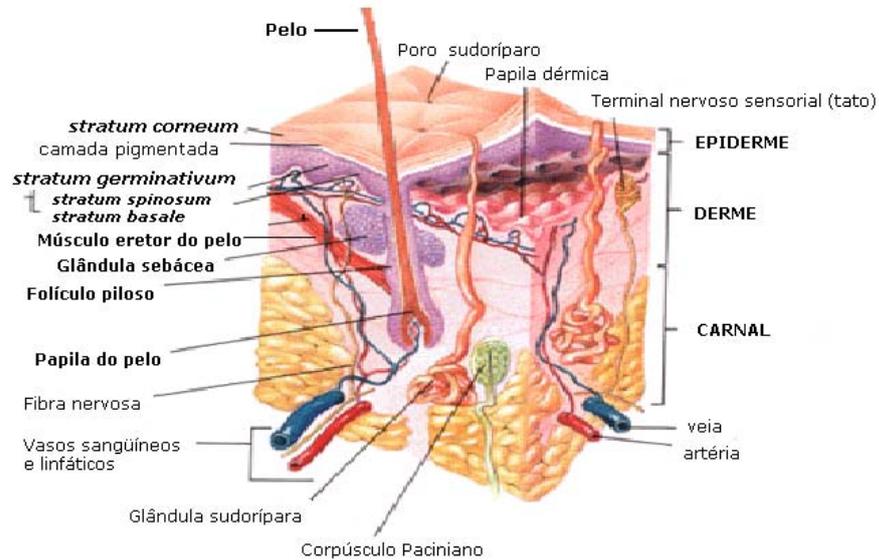


FIGURA 3.1 – Corte histológico da pele bovina.

As proteínas da pele apresentam-se em duas formas: fibrosas e globulares. As proteínas fibrosas são as queratinas, o colágeno e a elastina; as globulares pertencem às albuminas e globulinas. As características dessas proteínas, segundo ADZET *et al.* (1986), são apresentadas a seguir.

As queratinas são as proteínas que formam o pêlo e a epiderme, sua característica essencial é a elevada quantidade do aminoácido cistina em sua molécula, cujos percentuais sobre o peso seco da proteína estão entre os valores de 4 - 18%. Os valores baixos correspondem às queratinizações leves e os valores altos às que se encontram em estado avançado de queratinização. A presença de cistina proporciona à sua molécula grande estabilidade e que possui um enlace transversal do tipo ligação covalente -S-S-, chamada ponte de sulfeto. As queratinas são insolúveis em água, porém se dissolvem facilmente sob a ação de substâncias redutoras em meio alcalino as quais produzem a ruptura das pontes de sulfeto.

O colágeno se diferencia facilmente das demais proteínas da pele por seu elevado conteúdo de hidróxiprolina (aminoácido), é insolúvel em água e quimicamente mais reativa que a elastina, porém menos que as proteínas globulares. A diferença é que o colágeno resiste

bem à ação de agentes redutores em presença de álcali, pois não contêm cistina. A elastina possui poucos grupos ácidos e básicos, e muitas cadeias laterais não polares. Por isso, tem uma maior resistência à ação de ácidos e álcalis diluídos.

As proteínas globulares são encontradas na pele formando parte da pele e do plasma sanguíneo, que serve para a sua alimentação. São muito reativas quimicamente e facilmente solubilizáveis, já que contém muitos grupos ácidos e básicos. Consideram-se albuminas as proteínas solúveis em água e globulinas as que são insolúveis em água. As enzimas proteolíticas as hidrolizam e o calor as desnatura facilmente.

Entre os lipídeos contidos na pele, os triglicérides são os componentes mais abundantes. Quimicamente, são tri-ésteres de ácidos graxos com glicerol. Os triglicérides formam depósitos graxos, que servem de reserva nutritiva para o animal. Encontram-se diluídos por toda a derme, porém acumulam-se principalmente no tecido subcutâneo, constituindo o tecido adiposo.

Ao se examinar a pele que recobre o corpo dos animais, seja a olho nu, ou com a ajuda de microscópio, podem-se observar diversos elementos constitutivos da mesma, cuja diferenciação e separação é objeto de estudo da histologia. O estudo histológico da pele em estado natural (pele verde), representa o estado em que a pele se encontra imediatamente após ser retirada do animal. Faz-se o corte transversal da pele, com a ajuda de um micrótomo, adicionando-se reagentes que conferem cores características à cada componente da pele, como proteína colagênica, queratínica, albumínica e outras. Ao microscópio, vê-se as diferenças na estrutura da pele (ADZET *et al.*, 1986):

- a. **Epiderme** - é a parte superior da pele, que adentra recobrindo os folículos pilosos e que se desprende facilmente da pele durante o processo de depilação.
- b. **Derme** - é a porção imediatamente abaixo da epiderme. Constitui a chamada capa hialina, zona hialina ou capa de flor. É formado por capas muito finas que contêm diversos elementos constitutivos, tais como músculo eretor do pêlo, glândulas sebáceas, veias dos pêlos contendo as raízes dos mesmos, as glândulas sudoríparas e seus dutos e os vasos sanguíneos. O corium, ou zona reticular que é formado por fibras colagênicas que vão em todas as direções, formando um entrelaçamento de fibras. A derme é a formação da união das camadas flor, hialina e corium.

- c. **Endoderme** - é a parte inferior do corte, constituída principalmente por fibras horizontais, atravessadas por vasos sanguíneos, com traços de carnes, músculos ou tecido adiposo.

3.2.2 Constituição química da pele

De uma maneira muito simples, pode-se dizer que a pele fresca é formada por um retículo de proteínas fibrosas banhadas por um líquido aquoso, que contém proteínas globulares, graxas e substâncias minerais e orgânicas. Segundo ADZET *et al.* (1986), a composição aproximada da pele bovina recém esfolada (pele verde), é a seguinte:

Água.....	64,0%
Proteínas.....	33,0%
Graxas.....	2,0%
Substâncias minerais.....	0,5%
Outras substâncias.....	0,5%

Considera-se que aproximadamente 20% da água, encontra-se combinada com as fibras colágenas de forma similar à água de cristalização, dando, portanto, a sensação de umidade. O restante está em forma livre entre as fibras da pele. Do total de proteínas que a pele contém, aproximadamente 94 - 95% é colágeno, 1% elastina, 1-2% de queratina e o resto são proteínas não fibrosas. Portanto, o principal constituinte da pele fresca, depois da água são as fibras colagênicas. Porém, a importância dos outros tecidos também é fundamental para a obtenção de um couro de boa qualidade (ADZET *et al.*, 1986).

3.2.3 Estrutura química das proteínas

Todas as proteínas são essencialmente constituídas de alfa-aminoácidos, unidos pela reação entre o grupo carboxila de um, e o grupo amino de outro, com eliminação de água e formação de ligação peptídica (HOINACKI, 1989).

A figura 3.2 apresenta a reação de hidrólise da proteína na formação de aminoácidos. Com a hidrólise, que poderá ser efetuada pela ação de ácidos, bases ou enzimas, estas cadeias polipeptídicas são rompidas, dando lugar aos aminoácidos.

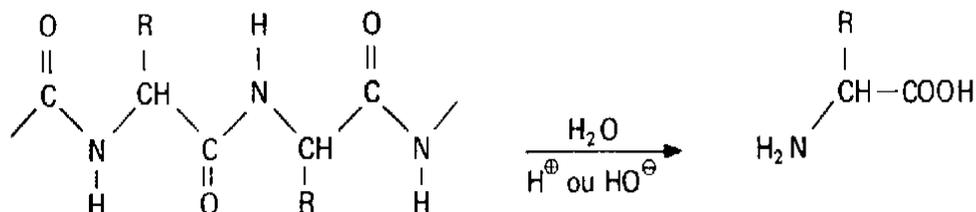


FIGURA 3.2 – Hidrólise da proteína.

Fonte: HOINACKI (1989)

Como constituintes das proteínas animais, foram isolados vinte e um aminoácidos (HOINACKI, 1989).

Na fórmula genérica em que $-\text{NH}-\text{CHR}-\text{CO}-$ representa um resíduo aminoácido, R constitui a cadeia lateral. A natureza química das cadeias laterais R, determina, em parte, o comportamento físico-químico de uma dada proteína. O grupo R pode representar, tanto um átomo de hidrogênio, como uma grande cadeia, possuindo grupos polares ou apolares, com função ácida ou básica (HOINACKI, 1989).

A tabela 3.4 apresenta os aminoácidos que constituem o colagênio que é o principal componente da pele.

TABELA 3.4 – Classificação dos aminoácidos do colagênio.

Aminoácidos do colagênio	
Com radicais polares	Com radicais apolares
Com hidrofília ácida: Ácido aspargínico, Ácido glutamínico, tirosina	Glicina, alanina, valina, leucina, isoleucina, prolina, hidróxiprolina, fenilalanina, metionina
Neutros: Aspargina, glutamina, treonina, serina, cisteína	
Com hidrofília básica: Lisina, hidróxilisina, arginina, hoitidina	

Fonte: GUTTERRES (2004)

3.3 Processo industrial de curtimento

No processo de transformação para obtenção do couro ocorrem modificações de propriedades físicas e químicas da pele e da sua estrutura, de acordo com os objetivos de cada etapa de tratamento (GUTTERRES, 2004).

A figura 3.3 apresenta um exemplo de série de reatores de batelada, chamados de fulões, onde são curtidos os couros ao cromo, com descarga e escoamento do banho de curtimento.



FIGURA 3.3 – Fulões: reatores de batelada utilizados no processo.

A figura 3.4 apresenta o fluxograma do processo industrial convencional de curtimento ao cromo.

O processo de fabricação do couro consiste em uma seqüência de etapas, que serão descritas a seguir, obedecendo à ordem de transformação da pele em couro.

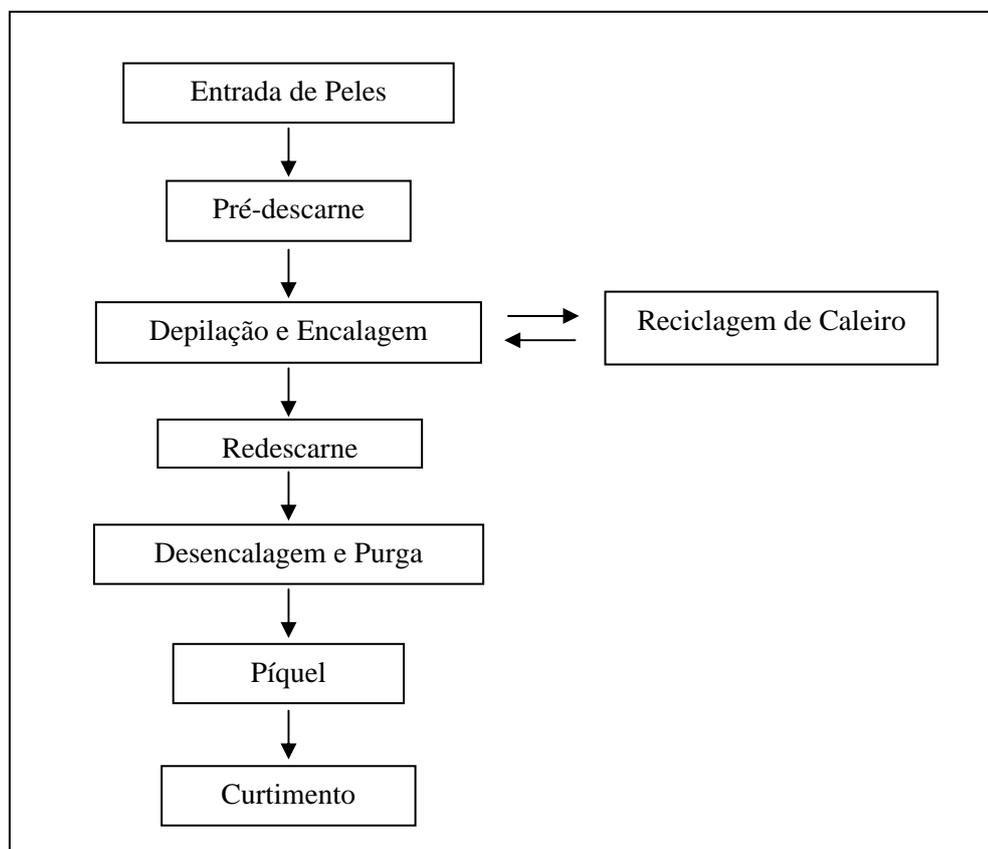


FIGURA 3.4 – Fluxograma do processo industrial convencional de curtimento ao cromo.

3.3.1 Entrada de peles

As peles, após serem retiradas do animal, são transportadas através de caminhões, chegando ao curtume para serem processadas. Ao chegarem, são pesadas, contadas e recortados os pedaços das peles que não serão aproveitadas, direcionando-os para a fabricação de gelatina em outra indústria.

3.3.2 Pré-descarne

Após o recebimento, pesagem e contagem das peles, estas passam por uma máquina, chamada de descarnadeira, onde sofrerão um processo para retirada do excesso de carne e gordura contidas, ainda, na pele, chamado de processo de pré-descarne, sendo novamente pesadas e carregadas em sistema de batelada (fulão de depilação e encalagem).

3.3.3 Depilação e encalagem

A pele devidamente hidratada, limpa e com parte de suas proteínas eliminadas no remolho, passa para as operações de depilação, cuja dupla missão consiste em eliminar da derme a epiderme com o pêlo e produzir uma abertura da estrutura fibrosa do colágeno com o objetivo de prepará-la adequadamente para os processos de curtimento (ADZET *et al.*, 1986).

Nesta etapa do processo, é feita a remoção do pêlo através da ação química e mecânica; outra função é a abertura das fibras, proporcionando maciez e limpeza interna da pele. A correta abertura da estrutura fibrosa da pele é muito importante, para que se possa ter um bom descarne e divisão, e para que haja uma boa penetração dos produtos químicos, nas etapas seguintes (CUSTÓDIO, 2005).

O pH das peles é elevado com sulfeto de sódio e hidróxido de cálcio, na faixa de 11,5 a 12, inibindo o desenvolvimento de bactérias decompositoras e permitindo a quebra de proteínas não desejáveis, fazendo uma espécie de “limpeza” do colágeno.

3.3.4 Redescarne

Após as peles serem depiladas e encaladas, estarão preparadas para a próxima fase mecânica, o redescarne. O processo de redescarne é um processo semelhante ao pré-descarne,

passando por um máquina de descarte, onde será retirado o excesso de carne e gordura que não puderam ser retirados na etapa anterior.

3.3.5 Desencalagem e purga

A descalcinação é a etapa que serve para eliminar a cal e os produtos alcalinos do interior do couro, portanto a eliminação do inchamento alcalino (ADZET *et al.*, 1986).

Nesta etapa, retira-se a cal que está depositada entre as fibras e, também, a que está quimicamente ligada a elas. Assim, já se inicia o processo de redução de pH, preparando a pele para os próximos processos industriais (CUSTÓDIO, 2005).

Na desencalagem utilizam-se sais amoniacais ou ácidos orgânicos fracos, com o objetivo de solubilizar a cal contida nas peles, preparando-as para receber a purga, que é uma enzima proteolítica, que atua em pH na faixa de 8,2 a 8,8.

3.3.6 Píquel

No processo de piquelagem, as peles desencaladas e purgadas são tratadas com soluções salino-ácidas visando, basicamente, preparar as fibras colágenas para uma fácil penetração dos agentes curtentes, ocorrendo fenômenos tais como a implementação da desencalagem, a desidratação das peles, a interrupção da atividade enzimática, etc. (HOINACKI, 1989).

Para CUSTÓDIO (2005), a piquelagem é a fase onde o pH é reduzido para poder receber o cromo, que penetra na pele em pH inferior a 3. O pH é reduzido com o uso de ácidos.

3.3.7 Curtimento

Para HOINACKI (1989), o curtimento é a transformação das peles em material imputrescível, ocorrendo o processo de reticulação através dos agentes empregados. As principais características conferidas pelo curtimento são o aumento da resistência à temperatura, a estabilidade frente às bactérias decompositoras e a diminuição do intumescimento das fibras.

O curtimento é obtido utilizando substâncias com características curtentes, que por seus diferentes tipos de enlace proteico, reagem sem trocar a estrutura natural das fibras. Nessa transformação da pele do animal, liberada de pêlos e tecidos de endoderme transforma a pele em couro (GERHARD, 1998).

Conforme CUSTÓDIO (2005), nesta etapa, proporciona-se à tripa (pele bovina antes de reagir com o cromo) o efeito de não apodrecimento, através da reação com o cromo. Além disso, aumenta-se a resistência do couro e o prepara para os demais processos industriais.

No curtimento com sais de cromo é utilizado o Sulfato de cromo trivalente, resultando em um couro de excelente estabilidade e resistência. Além disso, tem-se grande versatilidade nos processos posteriores, isto é, de um mesmo couro curtido ao cromo, pode-se produzir desde uma napa para estofamento, até couro para artefatos ou calçado. (PRADOS *et al.*, 2002).

3.3.8 Agente curtente: cromo

O cromo foi descoberto em 1797, por Vauquelin, a partir do mineral de chumbo vermelho siberiano. A matéria base para a fabricação do cromo é a cromita, também chamada de mineral de cromo; a cromita pura é preta, cristalizando regularmente. Estes elementos encontram-se no mercado em forma de blocos ou massas areentas (PRADOS *et al.*, 2002).

Os países com maiores reservas de cromita são: Rússia, Turquia, África do Sul, Cuba, Índia e Paquistão.

Por volta de 1930, o mercado começou a utilizar o sal de cromo básico, ou sulfato básico de cromo, mas a maior utilização teve início após a segunda guerra mundial. O sulfato básico de cromo já apresenta em sua composição cerca de 33% de basicidade e concentração em torno de 23% de Cr_2O_3 (PRADOS *et al.*, 2002).

Convencionalmente, o curtimento ao cromo envolve pré-tratamento com ácido sulfúrico e Cloreto de sódio, para obter um pH de equilíbrio entre 2,8 e 3,0. Esta operação é chamada de píquel (SUNDAR *et al.*, 2002).

O curtimento parte das peles piqueladas adicionando-se de 6 a 8% de Sulfato básico de cromo, sobre o peso molhado das peles. Após haver a penetração do cromo,

adiciona-se solução de álcali, para atingir um pH entre 3,8 e 4,0. A duração do curtimento é de aproximadamente 6 horas (SUNDAR *et al.*, 2002).

O cromo forma três séries de compostos, que têm importância para o curtimento de couro (BAYER, 1996):

- o cromo bivalente (CrO), óxido de cromo (II) conhecido também como óxido cromoso;
- o cromo trivalente (Cr₂O₃), óxido de cromo(III), conhecido como óxido crômico;
- o cromo hexavalente (CrO₃), conhecido como anidrido de cromo(VI).

A tabela 3.5 mostra as propriedades químicas do cromo:

TABELA 3.5 – Propriedades químicas do cromo.

Cromo	Propriedades
Número atômico	24
Valência	2,3,4,5,6
Massa atômica (g/mol ⁻¹)	51,996
Densidade (g/mL ⁻¹)	7,19
Ponto de ebulição (°C)	2.665
Ponto de fusão (°C)	1.875

Fonte: O'CONNOR (1977)

Há um século a fabricação do couro não sofre alteração substancial, tendo sido verificado apenas algumas adaptações nas suas formulações e desenvolvidas máquinas mais modernas. O curtimento de couro com cromo trivalente continua sendo o maior agente curtente utilizado em curtumes.

O couro curtido ao cromo deve obedecer determinados critérios para estar considerado em conformidade com os padrões previstos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), como pH, cifra diferencial (teor de ácido forte livre na estrutura do couro), substâncias solúveis em diclorometano (teor de gordura no couro).

3.3.9 Tratamento de águas residuárias

A caracterização das linhas geradoras de efluentes visa possibilitar o estudo da reutilização destes banhos no processo produtivo. A outra possibilidade é que se pode estabelecer condições de tratamento, em separado, para cada banho residual ou grupos de banhos residuais. Desta forma, é possível avaliar tecnicamente e economicamente possíveis reusos no próprio processo, disposição sem tratamento e tratamento em separado com possibilidade de reaproveitamento (RIBEIRO *et al.*, 2002).

3.3.10 Tratamento preliminar

O tratamento preliminar é o sistema responsável pela quebra de emulsão da gordura e retenção da mesma e contribuindo para um tratamento físico-químico e biológico mais eficiente.

O tratamento preliminar destina-se principalmente, à remoção de sólidos grosseiros. Os mecanismos básicos de remoção são de ordem física, como peneiramento e sedimentação. Além das medidas de remoção de sólidos grosseiros, incluem-se também uma unidade para a medida da vazão. Usualmente, esta é constituída por um dispositivo de dimensões padronizadas (ex: calha Parshall), onde o nível do fluxo pode ser correlacionado com a vazão (VON SPERLING, 2004).

A carga poluidora (CP), de cada poluente, pode ser calculada da seguinte forma (RIBEIRO *et al.*, 2002).

$$CP = \frac{V \times P}{1000}$$

Onde:

CP é a carga poluidora (kg);

V é o volume do banho residual (m³);

P é a concentração do parâmetro em questão (mg.L⁻¹).

3.3.11 Controle do processo

Para demonstrar a viabilidade do experimento, foram coletadas amostras dos couros dos dois processos de curtimento, com e sem reciclo.

Para se obter um couro curtido ao cromo que tenha características físico-químicas que permitam que se produza artigos com padronização, maciez, resistência, possibilitando a confecção de calçados, bolsas, estofados e outros artigos desejados, é muito importante que se tenha um controle de alguns parâmetros. Os controles normalmente utilizados e que se tornaram parâmetros exigidos no mercado internacional, são apresentados abaixo.

Na avaliação da qualidade do couro, os parâmetros mais importantes são:

pH do couro - é uma medida de ácidos e bases. No couro há preponderantemente a presença de ácidos. O curtimento do couro se dá em pH ácido, o desejável é entre 3,5 e 3,8, o que demonstra uma fixação do cromo nas fibras e a tonalidade desejada do couro;

Cifra diferencial - a presença de ácidos fortes livres provocam a degradação da cadeia protéica. Isso é medido avaliando-se a diferença entre o pH do couro e o resultado de sua mistura com água destilada em 1:10. Os valores desejáveis são abaixo de 0,7. Acima do valor mencionado poderá haver ataque das fibras colagênicas por algum ácido forte presente;

Teor de cromo - o grau de curtimento se mede com o teor de cromo fixado ao colágeno, o que mantém o couro estabilizado, ou seja, sem ataque bacteriano. O teor de cromo desejado é acima de 3,6%. O método utilizado para demonstrar o teor de cromo, consiste da digestão das fibras com Ácido sulfúrico e Ácido nítrico e posterior oxidação do cromo hexavalente com Ácido perclórico.

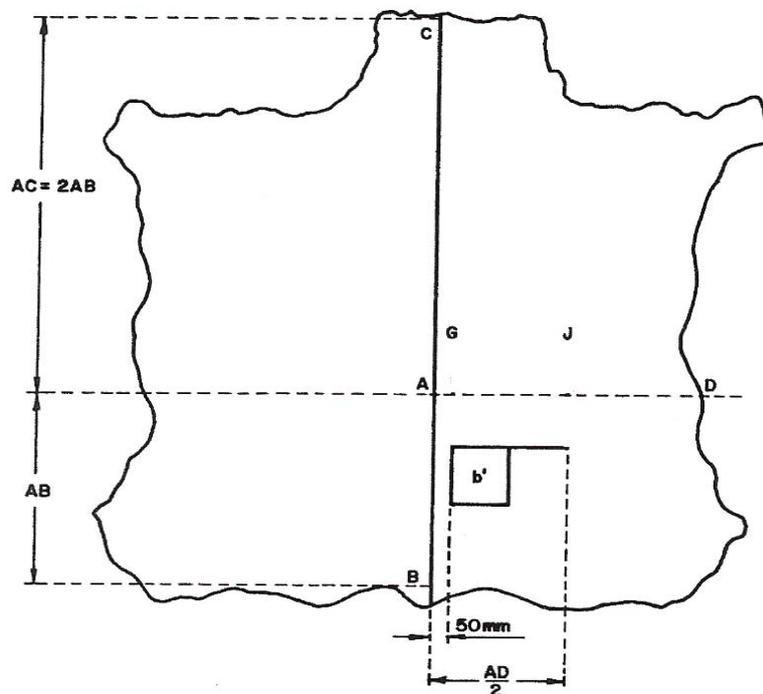
Teor de óleos e graxas - são extraídas todas as substâncias solúveis em dicloromentano, que não estão ligadas quimicamente à estrutura do couro. O excesso de gordura demonstra alguma falha no sistema, o que pode comprometer as etapas posteriores de beneficiamento do couro. O teor de gordura presente no couro deve ser inferior a 0,5%.

A tabela 3.6 apresenta os métodos preconizados pela ABNT e suas normas para avaliar as características do couro.

TABELA 3.6 – Métodos e parâmetros utilizados para analisar as características dos couros.

Parâmetro	Norma	Método a Utilizar
pH	ABNT NBR 11057/99	Potenciométrico
Cifra diferencial (ácidos fortes)	ABNT NBR 11057/99	Potenciométrico
Teor de cromo	ABNT NBR 11054/99	Titulométrico
Teor de gordura	ABNT NBR 11030/97	Soxhlet

A figura 3.5 apresenta a região do couro onde deve ser coletada a amostra, para testes comparativos do couro. Esta região apresenta um bom entrelaçamento fibras colagênicas, ou seja na região das extremidades dos couros existe uma distribuição menos uniforme dos produtos adicionados no sistema. Na região especificada, o corte do couro é mais uniforme, tendo-se um resultado mais significativo no processo de curtimento.



b' - Testes físicos-químicos

FIGURA 3.5 – Coleta de amostra do couro.

Fonte: HOINACKI (1989)

3.4 Preocupação ambiental

O problema da poluição ambiental tem caráter mundial. Originou-se na revolução industrial, intensificou-se com a explosão populacional humana e perpassa pelo modelo sócio-econômico-cultural, atual. Muitas regiões brasileiras, que abrigam pólos industriais e densa população, vêm sofrendo uma degradação efetiva causada pelos esgotos domésticos e industriais. Medidas preventivas e corretivas devem ser implantadas concomitantemente aos crescimentos regionais, conduzindo a níveis aceitáveis para a manutenção da qualidade de vida. A poluição química do ar, solo e água se tem tornado uma fonte de preocupação (RIBEIRO *et al.*, 2002).

Em algumas indústrias, o consumo de água potável representa uma demanda significativa. Por exemplo na produção de uma tonelada de aço é requerido o emprego de cerca de 150 m³ de água; o refino de uma tonelada de petróleo consome cerca de 180 m³ de água e, para produzir uma tonelada de papel, são consumidas até 250 m³ de água. No processo de curtimento, o volume de água utilizado pode variar de 20 a 40 m³ por tonelada de pele processada, devido às variações na tecnologia utilizada. Essas variações podem ser determinadas pelo produto final a ser obtido, técnicas adotadas, tendências da moda, etc. Além do volume de efluente gerado, a concentração de poluentes também sofre variações consideráveis (CLAAS & MAIA, 1994).

Os resíduos líquidos de curtumes contêm grande quantidade de material putrescível (proteínas, sangue, fibras musculares), e substâncias tóxicas ou potencialmente tóxicas tais como: sais de cromo, sulfeto de sódio, cal livre e compostos arseniacais. Geram H₂S, com facilidade, que pode tornar as águas receptoras impróprias para fins de abastecimento público, usos industriais, agrícolas e para recreação. Apresentam uma grande quantidade de DBO₅ e DQO, podendo exaurir todo o oxigênio dissolvido nos cursos d'água receptores. A alcalinidade e amônia elevadas, também podem causar mortandade aos peixes. Colóides e sabões contidos nos efluentes dão origem à formação de grande quantidade de espuma (BRAILE & CAVALCANTI *apud* RIBEIRO; 2002).

Todos os países, de um modo geral, e toda a empresa de modo específico, devem posicionar-se de forma “original” frente aos problemas “Matéria Prima” e “Trabalho”, e resolvê-los de maneira diferente, em função de (MARTIGNONE, 2001):

- localização geográfica;

- maior aproveitamento da matéria prima;
- menor poluição;
- menores custos.

A indústria global de couro tem dificuldades com respeito aos problemas ecológicos causados por algumas de suas águas. As dificuldades das indústrias em cumprir com as exigências ambientais dos países mais desenvolvidos são conhecidas. Tem sido crescente as evidências que uma verdadeira solução científica para o problema pode ser encontrada, utilizando um controle estratégico que envolve (SIVAKUMAR *et al.*, 2003):

- a auditoria detalhada dos impactos dos produtos químicos utilizados na industrialização;
- otimização dos produtos utilizados e redução da água utilizada;
- desenvolvimento de conhecimento químico com baixo volume de resíduos;
- desenvolvimento de tecnologias com pouca toxicidade na industrialização de couros;
- uso de altas tecnologias no processamento de couro.

O cromo entra no ambiente aquático, tanto por meios naturais, como por influência humana. Os maiores consumidores de cromo são curtumes, metalúrgicas, indústrias têxteis (pigmentos e corantes). O cromo contribui significativamente para a poluição das águas. A Índia é um maiores exportadores de couro, tornando-se vital para a economia. Nesse país, o efluente do curtume é descarregado nos corpos de água após ser tratado junto com efluente comum, resultando em concentrações de cromo acima do permitido. Isto tem causado danos irreversíveis às reservas de água, solo e agricultura pela constante disposição do metal (SUSEELA *et al.*, 2002).

As indústrias de processos químicos têm mostrado um grande interesse na implementação de políticas de reuso da água e reciclo, por meio de sua regeneração. Adicionalmente, a possibilidade de distribuir o tratamento ao longo das várias correntes poluídas está ganhando aceitabilidade. A estas técnicas dá-se o nome de integração mássica de processos. Com base nos processos de integração mássica e de processo produtivo de couros, a programação da produção, a qual visará uma melhoria dos processos (GUTTERRES, 2005).

Um dos maiores problemas que o setor enfrenta é a redução da disponibilidade hídrica, devido à degradação da qualidade da água dos rios, lagos e aquíferos. Durante muito tempo, o controle da qualidade da água foi visto apenas de forma setorial, intervindo-se, prioritariamente, no efluente da indústria e nos efluentes domésticos, geralmente sem tratamento. Juntam-se a essa fonte de poluição, as cargas difusas de origem urbana e rural, além da poluição oriunda das indústrias (GUTTERRES, 2005).

O volume de efluente gerado no processo de curtimento é muito alto, sendo atualmente motivo de preocupação para a classe curtidora, uma vez que a cobrança pela utilização de água é eminente e a redução de utilização deste recurso será fundamental para a rentabilidade do negócio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O curtume estudado situa-se na cidade de Campo Grande, Mato Grosso do Sul, com uma produção diária de dois mil e setecentos couros bovinos. As peles são originárias da região, onde são abatidos os animais e conduzidos ao curtume *in natura*, ou seja, sem qualquer adição de produtos conservantes.

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a reutilização do cromo, considerando a qualidade do couro e do efluente bruto, comparando o consumo de água nos dois processos industriais de curtimento, com e sem reciclo de cromo.

Os experimentos foram feitos em escala industrial, utilizando os mesmos critérios para os dois experimentos, ou seja, selecionando os couros com pesos semelhantes, fazendo os controles, como pH, volume de banho, temperatura e velocidade dos fulões.

As análises laboratoriais foram realizadas no laboratório LAQUA da Universidade Federal e no laboratório da empresa pesquisada.

A seguir são discriminados os banhos originados no processo de transformação das peles em couro. Os banhos resultantes do processo industrial foram segregados em três vias:

- a) **banho de caleiro** - é direcionado para um tanque, após ser coletado, é filtrado e depositado em outro reservatório, onde é denominado de reciclo de caleiro. O retorno se dá durante o início da depilação dos lotes de peles subseqüentes;
- b) **banho de curtimento** - é o objeto do estudo, sendo o cromo o componente a ser avaliado, procura se desenvolver um sistema simplificado e eficiente de reutilização deste componente, que é o retorno após o peneiramento do banho;

- c) **banhos homogeneizados da industrialização do couro** - é a coleta de todos os demais banhos utilizados no trabalho de beneficiamento, água utilizada nas máquinas, limpeza do piso e máquinas, chuveiros e cozinha, tratando-os primeiramente no sistema físico-químico, seguido de sistema biológico.

4.1.1 Reciclo de caleiro

O processo tradicional de depilação, com utilização de 1,2% de sulfeto de sódio sobre o peso da pele, conduz a um banho residual contendo grandes quantidades de sulfeto e de proteínas devido, principalmente, à degradação do pêlo e conseqüente solubilização do mesmo.

Portanto, é mais econômico e de menor agressão ao meio ambiente, a reciclagem deste banho, melhorando inclusive a qualidade do couro, pois o caleiro se faz com banho alcalino, previamente peneirado.

A figura 4.1, mostra um tanque de segregação do banho de caleiro, com separação dos sólidos através de filtro rotativo e tanque de depósito deste banho, peneirado. A reutilização do banho se dá durante o processo de depilação, com incorporação de apenas dez por cento de água limpa e duas vezes o volume de banho reciclado sobre o volume de couro industrializado.



FIGURA 4.1 – Sistema de reciclagem de banho de caleiro.

4.1.2 Descrição do processo de reciclagem do banho de curtimento

A reciclagem é o processo que apresenta as maiores perspectivas de evolução em todo o mundo, pois trata-se da alternativa mais econômica e ambientalmente mais adequada (ANDREOLI; FERNANDES; VON SPERLING, 2003).

A reciclagem de cromo no processo de curtimento tem sido tratada como uma necessidade no processo industrial, uma vez que a consciência ecológica e as obrigações em preservar o meio no qual se está inserido faz com que as empresas pensem em investir em novas tecnologias. Existem diversas opções para reciclagem do banho de reciclagem de cromo (CLAAS & MAIA, 1994):

- a. Precipitação do banho de curtimento:** esta alternativa consiste na precipitação do cromo sob a forma de hidróxido de cromo (III), com posterior sedimentação do precipitado formado. Redissolve-se o precipitado com ácido sulfúrico, sob adição controlada, de forma a obter-se novamente o sulfato de cromo. O licor recém preparado é reutilizado como agente curtente, no lote seguinte, sendo necessário adicionar mais cromo e sal ao processo;
- b. Acidificação do banho de curtimento:** é o processo de reciclagem direta que consiste no sistema de filtragem simples, com peneira estática para separação dos sólidos grosseiros.

Tendo em vista o potencial tóxico de algumas formas de cromo, as normas reguladoras ambientais estipulam que os níveis de cromo no tratamento de efluentes sejam controlados. A reciclagem de cromo (III) utilizado no processo de curtimento tem sido aceito na produção e é comercialmente atrativo (SREERAM *et al.*, 2000).

Em curtumes, o metal cromo deve ser reciclado e reutilizado, pois nas indústrias que não o fazem, são gerados volumes excessivos de lodo com presença de cromo, o que inviabiliza a possível utilização de parte do resíduo como biossólido.

A figura 4.2 apresenta o sistema de reciclagem de cromo do curtume onde foi desenvolvida a pesquisa, onde pode ser observada a grade de separação de sólidos grosseiros, seguida de peneira estática.



FIGURA 4.2 – Sistema de reciclagem de cromo.

4.1.3 Tratamento primário

O tratamento primário utilizado na indústria de curtimento destina-se à remoção de sólidos em sedimentáveis e sólidos flutuantes. O efluente, após passar pelas unidades de tratamento preliminar, contém ainda os sólidos em suspensão, os quais podem ser parcialmente removidos em unidades de sedimentação. Uma parte significativa destes sólidos em suspensão é compreendida pela matéria orgânica em suspensão (VON SPERLING, 2004).

O sistema de aeração utilizado em tanque de equalização, através de aeradores de superfície, que permitem uma perfeita equalização das cargas em todos os pontos do tanque, a transferência de oxigênio deve ser suficiente para a oxidação de grande parte do sulfeto oriundo da indústria, durante o processo de descalcinação e purga.

A figura 4.3 apresenta o sistema primário de tratamento de efluentes de curtume.

4.1.4 Monitoramento de efluentes

Para atender a resolução CONAMA 357/05, foram avaliados os parâmetros pH, DQO, teor de cromo e óleos e graxas no efluente líquido.



FIGURA 4.3 – Sistema primário de tratamento de efluentes.

Todos os parâmetros foram avaliados, segundo o *Standard Methods*. A tabela 4.1 apresenta os parâmetros e as técnicas analíticas que foram adotados para a avaliação da qualidade do efluente bruto.

TABELA 4.1 – Parâmetros que serão analisados para caracterizar as o efluente líquido.

Parâmetro	Técnica Analítica
pH	Potenciométrica
DQO	Dicromato, refluxo fechado
Cromo total	Titulométrica
Óleos e Graxas	Extração em Soxhlet

Para mostrar a viabilidade do sistema de reciclagem direta, foram considerados:

- a. volume de água gerado em cada experimento;
- b. qualidade do efluente gerado.

4.1.5 Sistema de dosagem

A dosagem de insumos é feita através de bomba dosadora, adicionando o coagulante e floculante diretamente na entrada do decantador primário. Com isso, a reação é

mais eficiente, permitindo a separação mais rápida e, conseqüentemente, uma melhor decantação .

4.1.6 Decantação primária

É uma unidade de coagulação e floculação, fazendo com que não se necessite construir uma câmara específica para cada etapa. O material em fibra, garante uma durabilidade superior e o sistema compacto, permite obter uma área superficial menor que o convencional, conforme apresentado na figura 4.4.



FIGURA 4.4 – Decantação primária do tratamento de efluentes.

4.1.7 Processo industrial de curtimento

Para caracterizar o efluente gerado, durante três dias na produção, foi utilizada somente água, como veículo no processo de curtimento, coletando-se amostras do efluente bruto, após o final da etapa de curtimento, onde foram misturados todos os banhos utilizados na industrialização. Os efluentes foram segregados e analisados separadamente, quantificando-se os volumes gerados em cada fase do experimento. Também, foram coletadas amostras do couro curtido, após a finalização do processo de curtimento. Repetiu-se o experimento na mesma seqüência e no mesmo período de três dias, porém adicionando-se banho de cromo reciclado no processo.

A pesquisa foi conduzida respeitando-se os seguintes passos:

- a) determinação das características dos couros curtidos ao cromo, analisando o pH, cifra diferencial (ácido forte livre) e substâncias solúveis em diclorometano (teor de óleos e graxas). Comparou-se o processo sem reciclagem, com o processo com a reciclagem direta do banho de cromo;
- b) determinação qualitativa e quantitativa dos banhos gerados no processo, analisou-se o teor de Cr^{+3} , pH, DQO, teor de óleos e graxas e volume de efluente gerado;
- c) comparação dos resultados das análises, do efluente bruto e da qualidade do couro, obtidos nos dois processos de curtimento;
- d) comparação dos parâmetros da qualidade do couro curtido ao cromo e do efluente gerado. A comparação foi feita avaliando-se as características do couro curtido e do efluente bruto homogeneizado do curtume em estudo.

Inicialmente avaliou-se o sistema tradicional, utilizando a água como único veículo. Todos os produtos (sais, ácidos, cromo, biocida e bases), foram diluídos e adicionados nos fulões utilizando água. Toda a produção do dia foi feita da mesma forma, durante três dias. Foram utilizados aproximadamente 60% de água na fase de curtimento, sobre o peso das peles industrializadas.

Todo o volume de banho de curtimento do experimento seguiu para a estação de tratamento de efluentes. A figura 4.5 apresenta o fluxograma do sistema sem reciclagem de cromo.

Para se comparar os dois processos de curtimento, foi realizado um novo experimento, procurando manter constantes todas as variáveis, com exceção da água, que foi substituída pelo banho de cromo reciclado, na fase de curtimento, previamente utilizado e descartado do processo, filtrado e armazenado em um reservatório. Todos os produtos, da mesma forma como no sistema tradicional, foram adicionados tendo o banho reciclado como agente de dispersão dos produtos na fase de curtimento.

A figura 4.6 mostra o fluxograma do processo de curtimento de couro, onde foi utilizado o banho descartado do processo de transformação da pele em couro, filtrando e retornando ao sistema, evitando-se o descarte deste banho, que contém grande concentração de óxido de cromo.

Foram coletadas amostras no banho de efluente nos processos sem reciclo de curtimento (EH1), figura 4.5 e com reciclo (EH2), figura 4.6, durante três dias.

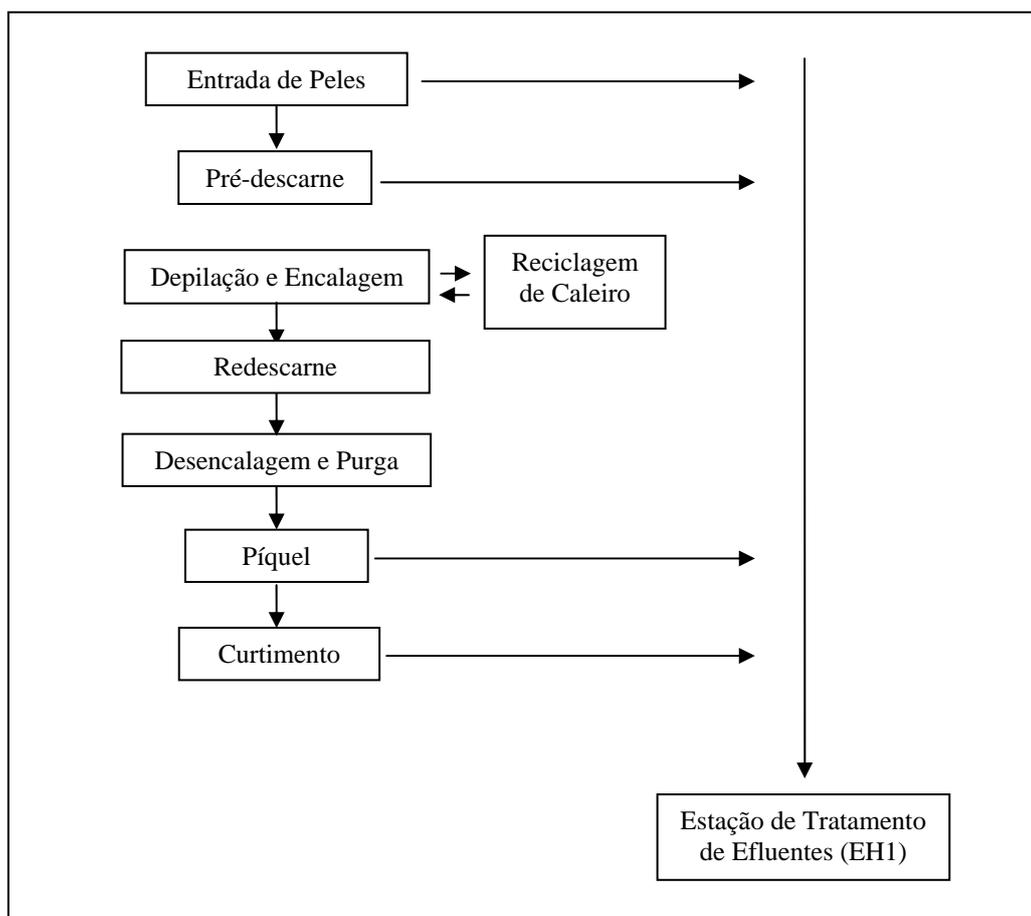


FIGURA 4.5 – Fluxograma do curtimento sem reciclagem de cromo.

Foram adotadas duas formulações:

- a. **formulação padrão** - utilizando o processo sem reciclagem, onde se utiliza água durante todo o sistema de trabalho, inclusive no curtimento;
- b. **formulação do experimento com reciclagem de cromo** - utilizando reciclo do curtimento em substituição à água, na fase de curtimento.

Para obter-se dados confiáveis, foram eleitos três fulões de curtimento, com características semelhantes, em volume, capacidade de carga e velocidade de 8 RPM (rotações por minuto). Os valores trabalhados em cada batelada, também foram semelhantes em peso, pois se fossem trabalhados couros muito pesados, ou muito leves, isso influenciaria nos resultados.

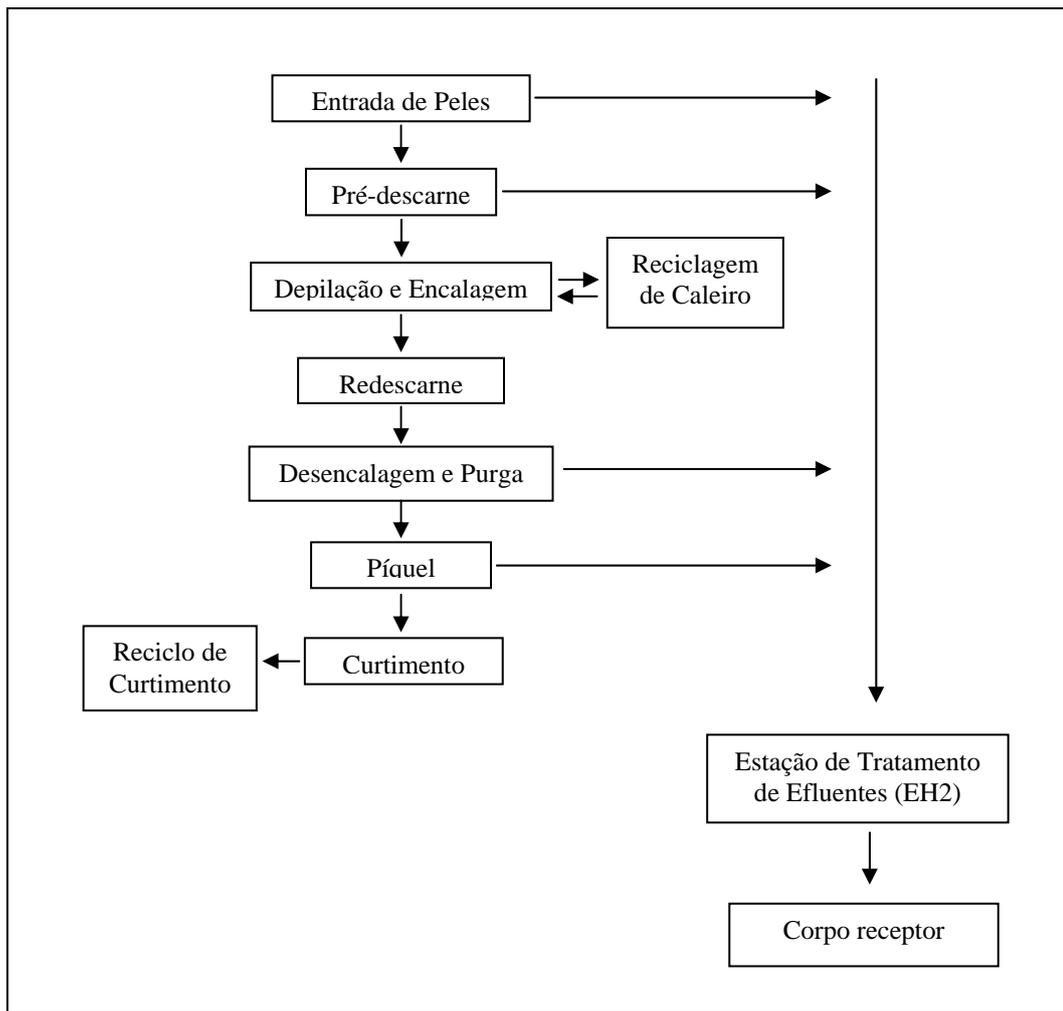


FIGURA 4.6 – Fluxograma do curtimento com reciclagem de cromo.

Os três fulões, em cada dia de testes, foram monitorados, procurando minimizar os interferentes.

A tabela 4.2 apresenta a formulação do processo sem a reciclagem do banho de cromo e a tabela 4.3 apresenta a formulação para o processo com a reciclagem do banho de cromo. Os fulões utilizados (em escala real), processaram em média 271 peles por batelada, com massa média de 7.425 kg, para o primeiro teste, sem banho reciclado de cromo e no segundo teste, com banho reciclado de cromo, foram processadas em média, 261 peles, com massa média de 7.125 kg, sendo que nas formulações apresentadas nas tabelas 4.2 e 4.3, o cálculo foi feito considerando o percentual sobre o peso das peles inseridos em cada fulão processado.

TABELA 4.2 – Formulação de curtimento sem reciclagem de banho de cromo.

ETAPA	%	PRODUTO	TEMPO	
Descalcinação	30	Água	20 min.	
	0,05	Tensoativo		
	0,5	Sulfato de amônio		
	20	Esgotar		
Descalcinação	0,15	Água	30 min.	
	3	Tensoativo		
	2	Sulfato de amônio		
	0,1	Descalcinante		
Descalcinação		Ácido fórmico	90 min.	
		Escorrer		
	Purga	30	Água	50 min
		0,07	Purga	
Purga	40	Escorrer bem	15 min.	
		Água		
Lavagem	40	Escorrer bem	15 min.	
		Água		
Píquel		Escorrer bem		
	20	Água	10 min	
	4	Sal	20 min.	
	0,7	Clorito de sódio	30 min.	
Píquel	0,8	Ácido fórmico	180 min.	
	1,2	Ácido sulfúrico		
	Curtimento	30	Água	180 min.
		6	Sulfato de cromo	
30		Água		
0,6		Óxido de magnésio		
Curtimento	0,12	Fungicida	240 min.	

As formulações são baseadas na massa das peles contidas no fulão. Os produtos químicos foram adicionados individualmente, calculando-se o percentual sobre a massa das peles contidas nos fulões, respeitando a ordem e o tempo especificados na relação, .

Após o esgotamento do banho de piquelagem, juntamente com o sal de cromo, foi adicionado o banho reciclado de cromo, reduzindo-se então em 20% o óxido de magnésio (álcali), pois o banho reciclado de cromo substituiu parte deste álcali na fixação do cromo no couro.

TABELA 4.3 – Formulação de curtimento com reciclagem do banho de cromo.

ETAPA	%	PRODUTO	TEMPO
Descalcinação	30	Água	20 min.
	0,05	Tensoativo	
	0,5	Sulfato de amônio	
	20	Esgotar	30 min.
0,15	Água		
3	Tensoativo		
Descalcinação	2	Sulfato de amônio	90 min.
	0,1	Descalcinante	
		Ácido fórmico	
		Escorrer	
Purga	30	Água	50 min
	0,07	Purga	
Lavagem	40	Escorrer bem	15 min.
		Água	
Lavagem	40	Escorrer bem	15 min.
		Água	
Píquel	20	Água	10 min
	4	Sal	
	0,7	Clorito de sódio	20 min.
	0,8	Ácido fórmico	30 min.
	1,2	Ácido sulfúrico	180 min.
Curtimento		Escorrer o banho	
	30	Reciclo de cromo	
	6	Sulfato de cromo	180 min.
	30	Reciclo de cromo	
	0,48	Óxido de magnésio	180 min.
	0,12	Fungicida	240 min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos foram realizados em escala industrial, em três bateladas por dia, repetindo em três dias. No processo sem banho reciclado de curtimento foi utilizado somente água como veículo, e no processo com reciclo de cromo foi utilizado carga semelhante de produção, porém, com a utilização de banho reciclado de cromo. A produção média diária foi de 2.549 peles para o sistema sem reciclo e 2.338 com reciclo, pois foi o total de peles que entraram em produção nos dias dos testes.

Na indústria, foram utilizados 8 fulões no processo de curtimento. Foram escolhidos 3 fulões que continham características de tamanho e peso de peles semelhantes.

Foram avaliados, também, a qualidade do couro e da água residual, gerados na produção de cada batelada. O tempo total do processo de curtimento foi de 23 horas para todos os testes, pois além do tempo que estão descritos nas tabelas 4.1 e 4.2, há o tempo de esgotamento e de adição de produtos químicos.

Foram coletadas amostras representativas do couro após o curtimento. O efluente dos fulões, no homogeneizador do sistema, avaliando a qualidade e o volume da água consumida.

A tabela 5.1 apresenta as quantidades e peso de couros processados nos dois experimentos.

Na indústria, foram utilizados 8 fulões no processo de curtimento. Foram escolhidos fulões que continham características de tamanho e peso de peles semelhantes.

O volume de água residual consumido em todo o processo de curtimento, foi calculado medindo-se através de um hidrômetro modelo multijato, marca Ciasey de 2 polegadas, na entrada do homogeneizador antes do início do experimento, e durante três dias consecutivos

calculou-se a vazão do sistema pelo número de horas trabalhadas. Foi considerado o volume de banho gerado em relação ao número de couros produzidos.

TABELA 5.1 – Características das peles industrializadas.

Experimento	Quantidade de Peles		Peso Total (kg)		Peso Médio (kg)	
	Sem Reciclo	Com Reciclo	Sem Reciclo	Com Reciclo	Sem Reciclo	Com Reciclo
Teste 1	2.520	2.517	71.190	70.199	28,25	27,89
Teste 2	2.653	2.378	71.266	66.940	26,85	28,15
Teste 3	2.475	2.120	67.641	59.254	27,33	27,95
Média	2.549	2.338	70.032	64.465	27,48	28,00

5.1 Curtimento do couro

Em todos os testes realizados foram utilizadas quantidades de peles e peso semelhantes. Os fulões utilizados para os testes de curtimento, possuem capacidade de carga máxima de 8.000 kg ou 280 couros, cada. As cargas foram padronizadas, a fim de não haver variações nos processos, como atrito entre as peles, temperatura, dispersão dos insumos químicos, ou outra variável, as quais poderiam influenciar nos resultados.

A tabela 5.2 apresenta o peso e a quantidade de peles utilizadas nos experimentos com e sem reciclo.

TABELA 5.2 – Peso e quantidade de peles por fulão.

Experimento	Quantidade de Peles		Peso (kg)	
	Sem Reciclo	Com Reciclo	Sem Reciclo	Com Reciclo
Teste 1	275	265	7.520	6.565
Teste 2	268	278	7.610	7.716
Teste 3	271	261	7.425	7.125

Com o início dos testes, os três fulões eleitos para que se fizessem os testes, foram monitorados, objetivando-se a padronização. Para se comparar os resultados, foram feitas as médias em cada teste, ou seja, após a conclusão das análises, através da média aritmética ponderada, obteve-se o resultado médio diário, que serão expostos neste tópico.

5.1.1 Banho reciclado de cromo

Para se obter o banho reciclado, a produção foi elaborada durante dois dias que antecederam o teste utilizando-se somente água como veículo, obtendo-se um volume de banho suficiente. Após o processo de industrialização do couro, todo o banho originado do curtimento foi direcionado ao tanque de coleta do banho, filtrando-se para a retirada dos sólidos grosseiros, armazenado em outro tanque, para ser reutilizado no sistema

A figura 5.1 mostra o aspecto límpido do banho de cromo reciclado



FIGURA 5.1 – Banho do reciclo de cromo.

O banho reciclado apresentou-se bastante límpido e com tonalidade azul-esverdeada, com baixa concentração de sólidos dispersos ou sedimentáveis. Procurou-se então caracterizar este banho, para obter a padronização do processo, pois o couro deve manter sua integridade, obedecendo as normas de qualidade. Para se ter o controle do sistema, foram feitas análises, que contribuiriam para se trabalhar com segurança, sem comprometer as características desejáveis no produto final. As análises consideradas fundamentais para a padronização do sistema estão apresentadas na tabela 5.3.

Os valores encontrados foram considerados ideais para se trabalhar no curtimento, pois todos os parâmetros apresentaram limites que não ocasionará qualquer forte reação, ou choque de pH, que poderia causar algum dano à pele.

TABELA 5.3 – Características do banho de reciclo de cromo.

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	-	3,75
Cifra Diferencial	-	0,25
Teor de cromo	gL ⁻¹	2,72
Teor de gordura	mg.L ⁻¹	0,21

5.1.2 Qualidade do couro produzido

A avaliação da qualidade do couro e do banho obtidos foi efetuada logo após o término da produção do dia, encaminhando as amostras para análises.

Para o primeiro teste, a quantidade de água seguiu rigorosamente o prescrito na fórmula, havendo um bom equilíbrio do banho com o substrato.

A temperatura e pH mantiveram-se dentro dos valores esperados. O couro também manteve o padrão, o pH final do banho e do couro apresentaram valores dentro da normalidade, ou seja, entre 3,50 e 3,62.

A figura 5.2 mostra o couro curtido sem reciclo, podendo-se notar que o padrão do *wet-blue* é muito bom, o que foi constatado pelos profissionais classificadores da produção.



FIGURA 5.2 – Couro curtido sem banho reciclado.

O segundo experimento foi conduzido utilizando-se o banho reciclado. A adição de álcali, ao final do processo de curtimento, foi 20% menor, pois parte do banho de piquelagem foi escorrido, o que diminui a acidez no processo de cromagem.

A figura 5.3 apresenta o couro curtido com banho reciclado de cromo, com tonalidade bem uniformizada.



FIGURA 5.3 – Couro curtido com banho reciclado de cromo.

TABELA 5.4 – Características do couro curtido.

Parâmetro	Unidade	Teste 1		Teste 2		Teste 3		Média	
		Sem Reciclo	Com Reciclo						
pH	-	3,54	3,54	3,51	3,61	3,54	3,58	3,53	3,58
Cifra diferencial (ácidos fortes)	-	0,64	0,44	0,65	0,36	0,68	0,41	0,66	0,40
Teor de cromo	%	3,66	3,85	3,62	3,90	3,64	3,87	3,64	3,87
Teor de óleos e graxas	mg.L ⁻¹	0,35	0,26	0,32	0,22	0,36	0,27	0,34	0,25

Os processos de curtimento (com e sem reciclo) ocorreram de acordo com o esperado, não havendo variação de tempo de processo em nenhum dos testes. O couro apresentou valores bastante próximos, o que mais uma vez demonstra um sistema ajustado.

O tempo de processo de curtimento, neste curtume é de 23 horas, o que se repetiu nestes testes, não havendo qualquer atraso de processo ou variação considerável de pH no couro.

Os valores da cifra diferencial do couro, mostram que o teor de ácidos fortes livres na estrutura do couro, apresentando certa variação, onde o processo sem banho reciclado de cromo variou de um mínimo de 0,64 a um máximo de 0,68. Porém, ambos obedecem as

normas, que estipulam o máximo de 0,7. O teste com a utilização de banho reciclado de cromo apresentou um resultado que pode ser considerado melhor, permanecendo com o mínimo de 0,36 e o máximo de 0,44, proporcionando maior segurança.

O teor de cromo fixado nas fibras do couro. Estes percentuais avaliam a qualidade do couro obtida no processo. O teor de cromo mínimo esperado é de 3,60%.

O teor de cromo no processo industrial do couro é fundamental, pois o primeiro parâmetro exigido é o cromo presente nas fibras do couro. Quando o sistema não está bem ajustado, os valores podem ficar muito abaixo ou muito acima do esperado.

O teor de cromo encontrado nos dois processos testados (acima de 3,62), proporciona as características desejadas do couro, que é a resistência à temperatura, maciez e capacidade de se trabalhar nos processos finais de industrialização do couro.

O teor de cromo detectado nos testes pode ser considerado bom em ambos os testes. Porém, no teste com banho reciclado de cromo, o couro apresentou um teor de cromo dentro dos limites desejáveis, acrescentando mais segurança ao sistema de trabalho.

O teor de óleos e graxas especifica o percentual de gordura presente no couro curtido. Este parâmetro está contemplado nas normas da ABNT (NBR – 11054/99), que especifica que o couro curtido deve ter no máximo 0,5%, no estágio de *wet-blue*.

O teor de óleos e graxas encontrado no couro, foi menor no couro curtido com a utilização de banho reciclado, o que é bom, podendo-se atribuir ao fato de se ter esgotado o banho de piquelagem, sendo a variável que poderia influenciar neste resultado.

5.1.3 Efluente gerado no processo

O volume de água gerado no primeiro teste foi de 205,96 litros por couro produzido, ou seja, foi gerado, em média por dia 525.000 litros de efluente, para se produzir em média 2.549 couros. No segundo teste, com utilização de banho reciclado, o consumo foi de 179,64 litros por couro produzido, com um consumo médio diário de 420.000 litros, para 2.338 couros produzidos. Portanto, o couro produzido com banho reciclado consome menor volume de água, mantendo-se a qualidade do produto final.

As amostras dos efluentes foram coletadas no homogeneizador da estação de tratamento no final dos experimentos. Nas figuras 5.4a e 5.4b pode-se observar a diferença

visual entre os dois efluentes, onde a primeira, sem utilização de banho reciclado apresentou tonalidade mais escura, demonstrando uma maior presença do metal cromo ($611,37 \text{ mg/L}^{-1}$), já a amostra do segundo experimento apresentou-se mais acinzentada ($61,14 \text{ mg/L}^{-1}$ de cromo).



FIGURA 5.4a – Banho do efluente sem reciclo de cromo.

FIGURA 5.4b – Banho da ETE com reciclo de cromo.

Ao final dos experimentos sem e com a utilização de banho reciclado, o efluente gerado nos três fulões, foi homogeneizado, coletado e levado para serem analisados. Os resultados são descritos na tabela 5.5.

TABELA 5.5 – Resultados das análises do efluente líquido produzido nos dois processos testados.

Parâmetro	Unidade	Teste 1		Teste 2		Teste 3		Média	
		Sem Reciclo	Com Reciclo						
pH	-	8,31	8,42	8,05	8,3	7,95	8,45	8,10	8,42
DQO	mg.L^{-1}	12.500	11.092	11.925	10.070	12.115	11.800	12180	11.092
Cromo total	mg.L^{-1}	645,60	61,14	582,00	58,20	606,50	60,65	611,37	61,14
Óleos e Graxas	mg.L^{-1}	2.235	2.667	2.425	2.850	2.488	2.480	2.383	2.667
Volume de Efluente	m^3	520	425	530	421	525	414	525	420

O pH das amostras do banho residual dos experimentos, coletados no homogeneizador da ETE, apresentou uma pequena variação, de acordo com o teste e com o tipo de processo. O pH mínimo encontrado foi de 7,95 e o máximo em 8,31 no experimento sem reciclagem de

chromo. O experimento com a utilização de banho reciclado, os valores de pH ficaram entre 8,30 e 8,45, considerando-se normal, pois o banho de reciclo que foi descartado no primeiro experimento, e que direcionado para a ETE, apresentou-se com pH médio de 3,75.

A DQO média do efluente gerado após os testes, sem a utilização de banho reciclado foi de 12.180 mg.L⁻¹, com a utilização do banho reciclado, foi de 11.092 mg.L⁻¹, demonstrando uma carga menor para o experimento com a utilização do banho reciclado de chromo, provavelmente este melhor resultado foi devido à segregação do banho contendo chromo, com isso houve uma diminuição de carga.

O teor de chromo encontrado no efluente homogeneizado, no final do teste foi, em média, de 61,14 mg.L⁻¹ no experimento com utilização de banho reciclado e 611,37 mg.L⁻¹, no experimento sem utilização de banho de reciclado de chromo.

Os valores encontrados demonstram a redução de chromo, quando se utiliza o reciclo do banho de curtimento, com a minimização do impacto ambiental. A quantidade de chromo encontrada, quando se utiliza o banho reciclado, se origina principalmente do couro armazenado.

O couro contém na camada derme, uma grande quantidade de gordura. Esta gordura é retirada, parcialmente, através do processo mecânico de descarte, sendo complementado com o desengraxe físico-químico, nos fulões. Porém, após a retirada da gordura mecânica, física e quimicamente, parte desta gordura estará presente na água residual do curtume. O teor de óleos e graxas detectado na ETE após o final do processo foi maior no experimento com a utilização do banho reciclado de chromo, com resultado de 2.667 mg.L⁻¹, enquanto efluente gerado sem utilização de banho reciclado foi de 2.382 mg.L⁻¹. Pelo fato de se esgotar o banho de piquel, provavelmente a concentração de gordura apresenta um valor um pouco maior, pois há a diminuição do volume de banho que é direcionado para a ETE.

6 CONCLUSÕES

O desenvolvimento da pesquisa, visando a comparação da utilização do banho de cromo reciclado no curtimento de couros, de maneira direta, sem adição de insumos químicos no banho reciclado, com o curtimento de couros ao cromo sem utilização de banho reciclado de cromo, possibilitou as seguintes conclusões:

- O couro produzido com banho reciclado, em comparação com o couro produzido sem reciclagem, pode ser considerado dentro dos padrões adequados, com todos os parâmetros dentro do exigido pelo mercado e de acordo com a ABNT.
- O pH do couro com a utilização do banho reciclado e sem a sua utilização, se mantiveram dentro dos valores esperados, ou seja, acima de 3,50.
- A cifra diferencial do couro foi muito positiva, pois ficou em a média de 0,40, com a utilização do banho reciclado de cromo, o que demonstra que tem muito pouco ácido forte presente, enquanto o teste sem a utilização de banho reciclado foi de 0,66. Porém ambos são aceitáveis.
- O teor de cromo no couro ficou acima de 3,80%, o que é muito bom, significando o bom aproveitamento do cromo contido no banho reciclado, obtendo-se maior fixação do que o experimento sem utilização de banho reciclado, que apresentou fixação pouco acima de 3,60. O valor acima de 3,80% proporciona maior segurança no trabalho;
- A aparência do *wet-blue* apresentou-se muito limpa e padronizada, tanto para o couro produzido com banho de reciclo, como para o couro produzido somente

com água. A tonalidade do couro produzido somente com água, apresentou uma tonalidade mais azulada e límpida, o que era de se esperar.

- As características do efluente bruto produzido nos dois processos testados forma praticamente similares, sendo que a DQO do experimento sem a utilização do banho de reciclo apresentou resultado de 12.180 mg.L^{-1} , do experimento com a utilização do banho reciclado, foi de 11.092 mg.L^{-1} , o que pode-se considerar normal, pois o segundo experimento não contém o banho contendo cromo. O teor de óleos e graxas no teste com a utilização de banho reciclado, apresentou 2.667 mg.L^{-1} , enquanto no teste sem banho reciclado de cromo, foi de 2.383 mg.L^{-1} . Quando comparados os valores, observa-se que o volume de efluente gerado foi menor no experimento com banho reciclado 420 m^3 , enquanto no sistema sem utilização do banho reciclado foi de 525 m^3 , portando era de se esperar uma concentração maior de gordura no teste com a utilização do banho reciclado de cromo.
- O volume de água consumido no processo, quando utilizado banho reciclado foi 14,28% menor em termos comparativos, que o processo convencional. Pode-se afirmar que é um resultado importante, considerando-se a redução de efluente gerado.
- O teor de cromo encontrado no efluente do experimento, com a utilização do banho reciclado, foi reduzido em aproximadamente 90%, o que é muito significativo em se tratando de curtume, tanto em termos de economia na utilização de água, como na geração de efluentes líquidos e lodos com menor teor de cromo.
- Portanto, os resultados obtidos comprovam a viabilidade do sistema de reciclagem direta do banho de cromo, tanto quanto à qualidade do couro produzido com o reciclo, como a qualidade e quantidade do efluente gerado, demonstrando grandes vantagens, pois a presença do metal cromo, tanto no efluente final, como nos resíduos sólidos gerados na ETE, inviabilizam sua possível reutilização. Como em qualquer novo sistema, é necessário o comprometimento dos profissionais envolvidos com a produção e o apoio da diretoria das empresas, no sentido de criar condições de segregação dos banhos.

7 BIBLIOGRAFIA

ADZET, A. J. M.; BAS, X. G.; BONET, J. B.; *et al* **Química-Técnica de Teneria**. Barcelona, Espanha: Romanya/Valls, 1986. 765 p.

ANDREOLI, C. V.; FERNANDES, F.; VON SPERLING, M. **Lodo de Esgotos: Tratamento e Disposição Final**. 2.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG; Companhia de Saneamento Ambiental do Paraná. 2003. 484 p.

APHA; AWWA; WPCF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington: American Public Health Association, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11030**: couro – Determinação de substâncias extraíveis em diclorometano (CH₂Cl₂). Rio de Janeiro: ABNT 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11057**: couro - Determinação do pH e da cifra diferencial. Rio de Janeiro: ABNT 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11054**: couro - Determinação de óxido crômico. Rio de Janeiro: ABNT 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10520**: Informação e documentação. Apresentação de citações em documentos. Rio de Janeiro: ABNT, 2002.

BAJZA, Z.; VRCEK, I. V. **Water Quality Analysis of Mixtures Obtained from Tannery Waste Effluents**. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 50, p. 15 – 18, may 2001.

BAYER S/A. **Catálogo Interno de Produtos Químicos**. São Paulo, 1996.

BRASIL. **Ministério da Agricultura**, Dados Estatísticos do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. 2005.

CLAAS, I. C., MAIA R. A. M. **Manual básico de Resíduos Industriais de Curtume**. 1.ed. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994. 664 p.

CUSTÓDIO, S. **O Curtume – Cartilha Sobre as Teorias Práticas do Curtume**. Revista do Couro, Estância Velha – RS, n. 175, p. 96 – 99, mar/abr. 2005.

GERHARD, J. **Possibles Fallas en el Cuero y en su Produccion**. Trad. Sagrario y Gerd John. 1.ed. Hembsbach, Alemanha: Partner Rübemann GmbH, 1998. 378 p.

GUTTERRES, M. **Estrutura de Colagênio da Pele**. Revista do Couro, Estância Velha – RS, n. 170, p. 76 – 80, jun/jul. 2004.

GUTTERRES, M. **Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da Água Reduzindo o Consumo de Águas em Curtumes**. Revista do Couro, Estância Velha – RS, n. 176, p. 86 – 87, mai. 2005.

HOINACKI, E. **Peles e couros**. 2 ed. rev. amp. Porto Alegre: SENAI/RS, 1989.

INSTITUTO FNP. **Anualpec 2006. Anuário da Pecuária Brasileira**. São Paulo – SP, 2006.

MARTIGNONE G. **Técnicas Avançadas e Ecológicas do Processo de Curtimento**. Revista do Couro, Estância Velha – RS, n. 149, p. 39 – 45, ano XXIV, jun./jul. 2001.

O'CONNOR, R. **Fundamentos de Química**. São Paulo: Harper & Row do Brasil, 1977.

PRADOS, N. L.; LUCCA R. M. D.; RESENDE, S. E. **Eficiência na Produção com Tecnologia Limpa**. Revista do Couro, Estância Velha – RS, n. 155, p. 50 – 57, ano XXV, mai. 2002.

RIBEIRO, M. L.; IDE, C. N.; DE LUCA, S.J.; DE LUCA, M. A. **Potencialidades dos Processos de separação por Membranas no Tratamento de Efluentes Aquosos da Indústria de Couro**. 2002.

SINDICOUROS. Sindicato das indústrias de Curtumes do Estado de Mato Grosso do Sul, 2005.

SIVAKUMAR, V.; SUNDAR, V. J.; RANGASAMY, T.; MURALIDHARAN, C.; SWAMINATHAN, G. **Management of Total Dissolved Solids in Tanning Process Through Improved Techniques**. Journal of Cleaner Production 13, p. 699 – 703, nov. 2003.

SREERAM, K. J.; RAO, J. R.; SUNDARAM, R.; NAIR, B. U.; RAMASSAMI, T. **Semi-Continuous Recovery of Chromium from Waste Water**. Green Chemistry, 02, p. 37 - 41, 2000.

SUNDAR, V. J.; RAO, J. R, MURALIDHARAN, C. **Cleaner Chrome Tanning – Emerging Options**. Journal of Cleaner Production 10, p. 69 - 74 , Adyar, Chennai, India, 2002.

SUSEELA, M. R.; SINHA, S.; SAXENA, R. **Accumulation of Chromium and Scanning Electron Microscopic Studies in Scirpus Lacustris L. Treated With Metal and Tannery Effluent**. Bull. Environmental Contamination ant Toxicology 68, p. 540 – 548, 2002.

TOMMASI, L. R. **Estudo de impacto ambiental**. 1.ed. São Paulo: CETESB, 1999. 355 p.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 6.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 2004. 243 p.