

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

**Balanço de Massa: uma ferramenta para
otimizar os processos de ribeira e
curtimento**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Patrice Monteiro de Aquim

Porto Alegre

2004

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

**Balanço de Massa: uma ferramenta para
otimizar os processos de ribeira e
curtimento**

Patrice Monteiro de Aquim

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

Área de concentração: Materiais da Indústria
Química: Polímeros e Couro

Orientador:
Prof. Dr. Mariliz Gutterres Soares

Co-orientador:
Prof. Dr. Isabel Tessaro

Porto Alegre

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Balanço de Massa*: uma ferramenta para otimizar os processos de ribeira e curtimento, elaborada por Patrice Monteiro de Aquim, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Prof. Dr. Luiz Olinto Monteggia

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Agradecimentos

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

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

Aos amigos do grupo Lacouro, em especial aos bolsistas Guilherme Priebe e Tiago Osório pelo auxílio profissional e amizade.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À Indústria BASF e ao curtume Kern-Mattes pela oportunidade de realização da parceria para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade.

Ao Marcelo Farenzena pelos conhecimentos passados no desenvolvimento da integração mássica desse trabalho.

À minha família e ao Diego Saliba pelo apoio emocional e por compreender minha ausência durante o mestrado.

À Milena Vasconcellos, por sua amizade e colaboração nesse trabalho.

Resumo

O setor do couro é de grande interesse para a economia do País, pois a produção mundial de couros é de 329,75 milhões e a do Brasil é de 35,50 milhões, com uma participação mundial de 10,77%, da qual grande parte é para exportação. O processamento de peles em couro consiste em diversas etapas, com adições seqüenciais de produtos químicos em meio aquoso, intercaladas por lavagens e processos mecânicos. Sabe-se que os mais diversos impactos ambientais são gerados nesta indústria, tornando o presente trabalho importante por analisar quantidades adicionadas de água, pele e insumos químicos, também por avaliar a produção, e respectivas quantidades geradas de couro, de resíduos sólidos, de efluentes líquidos, assim como de suas concentrações. Este trabalho teve por objetivo a caracterização das peles e dos banhos residuais, de ribeira e curtimento, através de análises químicas, para efetuar o balanço de massa destas operações. Para a realização desse balanço, foram definidos critérios para o monitoramento dos processos e foram estabelecidos e/ou adaptados os métodos analíticos adequados para quantificar as correntes de entrada e as concentrações das correntes de saída, através de amostragens de águas residuais e de peles, em cada etapa dos processos de ribeira e de curtimento. Foi feito o balanço global e por componentes em escalas piloto e industrial. Através da caracterização das peles por meio das análises químicas, foi mostrado que o processo piloto é representativo para o processo industrial. A pesquisa demonstrou a importância do balanço de massa, pois somente através da análise do aproveitamento e das perdas nas diferentes etapas de transformação da matéria-prima pele em wet-blue, é possível otimizar a relação entre os materiais

empregados no processo. Os dados obtidos podem ser utilizados como ferramenta para a implementação da gestão e gerenciamento de melhorias no processo produtivo em curtumes, onde se busca manter a qualidade do produto final e diminuir o impacto ambiental e econômico.

Abstract

The leather sector has a great importance to Brazilian Economy, since worldwide leather production is 329,75 million units and in Brazil it is 35,50 million units, resulting in a Brazilian market participation of 10,77%, which the majority is to export. The transformation of the raw hide into leather requires different mechanical and chemical treatments. At each stage several chemicals and high volumes of water are used and a variety of materials and wastewater are expelled. It is well known that leather manufacturing generates pollution, so this research was also developed to diminish the environmental impact. The specific objective of this work was to characterize the inlet and the outlet streams in each step of the beamhouse and tanning processes in order to make a mass balance. Firstly, it was defined the criteria for the process monitoring and the appropriate analytical methods were established and/or adapted to determine the concentration of the main compounds present in the hides and residual baths of each stream. The experiments were carried out in both, pilot and industrial scale. By hide characterization and chemical analysis a mass and component balances were done, and it was demonstrated that the pilot process was representative of the industrial process. The research showed the importance of mass balances, because only by means of chemical analysis is possible to optimize the amount of chemicals and water added to the process. The methodology presented in this work can be used as a tool to process management in tanneries, in order to keep the quality of final product and reduce the environmental and economical impacts.

Sumário

Sumário	viii
Introdução	1
Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos.....	6
2.1 Pele	6
2.1.1 Histologia da pele	7
2.1.2 Partes da pele	8
2.1.3 Conservação da pele	8
2.2 Processamento de peles	9
2.2.1 Bater sal.....	10
2.2.2 Pré-remolho	10
2.2.3 Pré-descarne	10
2.2.4 Remolho	10
2.2.5 Depilação/ caleiro.....	11
2.2.6 Descarne	13
2.2.7 Divisão.....	13
2.2.8 Desencalagem.....	13
2.2.9 Purga	14
2.2.10 Píquel.....	14
2.2.11 Curtimento.....	14
2.2.12 Enxugamento e rebaixamento	16
2.2.13 Acabamento.....	16
2.3 Produtos químicos usados no processamento de couros	18
2.3.1 Produtos Químicos empregados no remolho.....	18
2.3.1.1 Tensoativos.....	18
2.3.1.2 Álcalis.....	19
2.3.1.3. Enzimas	19
2.3.1.4 Sais	19
2.3.1.5 Ácidos.....	19
2.3.1.6 Bactericidas	19
2.3.2 Produtos químicos empregados na depilação/caleiro.....	19
2.3.2.7 Hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂)	20
2.3.2.1 Sulfeto de sódio (Na ₂ S).....	20
2.3.2.2 Bissulfeto de sódio (NaHS).....	21
2.3.2.3 Sais neutros.....	21
2.3.2.4 Aminas.....	22
2.3.2.5 Peróxido de hidrogênio.....	22
2.3.2.6 Produtos auxiliares	22
2.3.3 Produtos químicos empregados na desencalagem.....	22
2.3.3.1 Ácidos.....	23
2.3.3.2 Sais amoniacais	23
2.3.3.3 Outros.....	23

2.3.4	Produtos químicos empregados na purga.....	24
2.3.5	Produtos químicos empregados no píquel.....	24
2.3.6	Produtos químicos empregados no curtimento.....	24
2.4	Água e processamento de couros	25
2.4.1	Qualidade da água empregada no processo.....	25
2.4.2	Consumo de água	26
2.4.3	Águas residuais e parâmetros analisados	27
2.5	Composição e análises químicas das peles.....	30
2.6	Balanco de Massa	32
2.6.1	Balancos de massa envolvendo a indústria do couro	33
2.7	Situação ambiental do setor.....	36
2.7.1	Melhorias que beneficiam o meio ambiente: tecnologias limpas.....	37
Metodologia		41
3.1	Materiais	42
3.1.1	Pele	42
3.1.2	Produtos químicos.....	42
3.1.3	Água	44
3.2	Trabalhos experimentais de ribeira e curtimento	44
3.2.1	Controles realizados durante o processo	44
3.2.2	Processo Piloto	47
3.2.3	Processo industrial.....	50
3.3	Métodos analíticos.....	54
3.3.1	Análises em pele	55
3.3.2	Análises em água residual.....	57
3.3.3	Construção do Balanco de massa para o processo piloto.....	58
Resultados e Discussões		61
4.1	Adequação da metodologia do experimento das análises químicas.....	61
4.2	Resultados dos controles efetuados durante os processos.....	64
4.3	Análises químicas.....	66
4.3.1	Caracterização das peles do processo piloto	67
4.3.2	Série de análises com a pele caleirada do processo piloto	76
4.3.3	Caracterização das peles do processo industrial.....	78
4.3.4	Caracterização das águas residuais do processo piloto	82
4.3.5	Análise de cloretos	83
4.3.6	Análise de óxido de cálcio.....	83
4.3.7	Análise de sulfetos.....	83
4.3.8	Análise de cromo.....	84
4.3.9	Determinação de sólidos totais.....	84
4.3.10	Determinação do pH.....	85
4.3.11	Análise de NTK (nitrogênio total com Kjeldahl).....	85
4.3.12	Determinação de DBO ₅ e DQO.....	86
4.3.13	Caracterização das águas residuais do processo industrial.....	86
4.4	Balancos de massa do processo piloto.....	91
4.5	Balanco global.....	95
4.6	Balanco por componentes.....	96
4.6.1	Água	96

4.6.2 Substância dérmica.....	98
4.6.3 Gordura.....	99
4.6.4 Cinzas.....	100
4.6.5 Sal- cloreto de sódio	101
4.6.6 Cálcio.....	102
4.6.7 Cromo- óxido de cromo.....	103
4.6.8 Balanço de massa do processo industrial.....	103
4.7 Consumo de Águas e Produtos Químicos do Processo Industrial.....	107
Conclusões e Sugestões	108
5.1 Conclusões.....	108
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	111
Referências Bibliográficas.....	112
PORTARIA N.º 05/89 da SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE.....	118
Métodos Analíticos	123
A.1 Análises em pele.....	123
A.1.1 Teor de umidade (matéria volátil (MV)).....	123
A.1.2 Cloretos.....	124
A.1.3 Proteína, substância dérmica	126
A.1.4 Gordura (substâncias extraíveis com hexano e diclorometano).....	129
A.1.5 Cinzas	131
A.1.6 Cálcio	133
A.1.7 Cromo no wet-blue	134
A.2 Análises em águas residuais	135
A.2.1 Cloretos.....	135
A.2.2 Análise de óxido de cálcio	136
A.2.3 Análise de sulfetos.....	137
A.2.4 Análise de cromo	138
A.2.5 Determinação de sólidos totais.....	139
A.2.6 Análise de NTK (nitrogênio total com Kjeldhal).....	140
Análises no processo piloto.....	143
B.1 Pele do processo piloto	143
B.2 Série de análises com a pele calcirada do processo piloto.....	149
Análises da indústria.....	152
C.1 Análises da pele industrial.....	152
Processo piloto teste.....	161
D.1 Balanço de massa do processo piloto teste.....	164
Balanços de Massa.....	166
Integração Mássica	170

F.1 Programação Matemática.....	170
F.2 Formulação do tipo NLP	172
F.3 Aplicação da integração mássica.....	175
F.3.1 Integração Mássica I.....	176
F.3.1 Integração Mássica II.....	178
F.4 Outras propostas para economia de água do processo	180
F.5 Conclusão	181
Lista de figuras	xii
Lista de tabelas	xiv

Lista de figuras

Figura 2.1:	Estrutura da pele . Fonte: Fernández e Golberg (2004).....	7
Figura 2.3:	Pele dividida em dois meios.....	8
Figura 2.4:	Sal curtente com característica aniônica.....	15
Figura 2.5:	Aumento da basicidade.....	16
Figura 2.6:	Reação do complexo de cromo com a proteína.....	16
Figura 2.7:	Balanco de massa genérico.....	33
Figura 3.1:	Equipamento para aferir a temperatura de retração.....	46
Figura 3.2:	Fluxograma do Processo Piloto.....	47
Figura 3.3:	Fulão do processo piloto.....	48
Figura 3.4:	Fulão de bater sal.....	48
Figura 3.5:	Fluxograma do processo industrial.....	51
Figura 3.6:	Fulão de pré-remolho.....	51
Figura 3.7:	Fulão de remolho e depilação/ caleiro.....	52
Figura 3.8:	Fulões de pré-curtimento e curtimento.....	52
Figura 3.9:	Fluxograma com as etapas de Ribeira e Curtimento.....	59
Figura 3.10:	Correntes de entrada e saída do balanço de massa.....	59
Figura 4.1:	% de gordura extraída com diclorometano em função do tempo.....	63
Figura 4.2:	% mássica de água das peles após cada etapa do processo.....	68
Figura 4.3:	Teor de cloretos das peles após algumas etapas do processo piloto.....	69
Figura 4.5:	Teor de gorduras das peles após as etapas, durante dois processos piloto.....	71
Figura 4.6:	Teor de cálcio na pele após as etapas do processo piloto.....	72
Figura 4.7:	Teor de cinzas na pele após cada etapa do processo piloto.....	73
Figura 4.8:	Teor de cinzas e produtos adicionados no processo piloto.....	73
Figura 4.9:	Composição das peles durante os processos de ribeira e curtimento.....	75
Figura 4.10:	Teor de água de peles em processo industrial e piloto.....	79
Figura 4.11:	Teor de cinzas de peles em processo industrial e piloto.....	80
Figura 4.12:	Teor de substância dérmica de peles em processo industrial e piloto.....	80
Figura 4.13:	Teor de gordura de peles em processo industrial e piloto.....	81
Figura 4.14:	Teor de cloretos de peles em processo industrial e piloto.....	81
Figura 4.15:	Teor de cálcio de peles em processo industrial e piloto.....	82
Figura 4.16:	Teor de óxido de cromo de peles em processo industrial e piloto.....	82
Figura 4.17:	Concentração de cloretos nas águas residuais.....	83
Figura 4.18:	Concentração de óxido de cálcio nas águas residuais.....	83
Figura 4.19:	Concentração de sulfetos nas águas residuais.....	84
Figura 4.20:	Teor de sólidos totais nas águas residuais.....	85
Figura 4.21:	Valor de pH das águas residuais.....	85
Figura 4.22:	Teor de NTK das águas residuais.....	86
Figura 4.23:	Concentração de cloretos nas águas residuais.....	88
Figura 4.24:	Concentração de óxido de cálcio nas águas residuais.....	88
Figura 4.25:	Concentração de sulfetos nas águas residuais.....	89
Figura 4.26:	Concentração de óxido de cromo nas águas residuais.....	89
Figura 4.27:	Concentração de sólidos totais nas águas residuais.....	90
Figura 4.28:	Valor de pH das águas residuais.....	90

Figura 4.29:	NTK das águas residuais	91
Figura 4.30:	Balanço de massa para o batedor de sal	92
Figura 4.31:	Balanço de massa para o pré-remolho	92
Figura 4.32:	Balanço de massa do pré-descarne	93
Figura 4.33:	Balanço de massa para o remolho + lavagem.....	93
Figura 4.34:	Balanço de massa para depilação e caleiro.....	93
Figura 4.35:	Balanço de massa do descarne e divisão	94
Figura 4.36:	Balanço de massa da desencalagem.....	94
Figura 4.37:	Balanço de massa de purga + lavagens	95
Figura 4.38:	Balanço de massa do píquél e curtimento	95
Figura A.1:	Foto do destilador utilizado para determinação de substância dérmica..	129
Figura A.2:	Conjunto para determinação gordura Tecnal modelo TE-044	131
Figura F.1:	Esquema da superestrutura.....	172
Figura F.2:	Esquema do balanço de massa global do sistema.	173
Figura F.3:	Esquema do processo em contra-corrente	180

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Relação entre a basicidade e poder curtente.....	15
Tabela 2.2: Parâmetros das águas residuais das operações de ribeira e curtimento (Baumgarten, Buer e Scholz, 2004)	29
Tabela 2.3: Volume de água e parâmetros das operações de ribeira e curtimento.....	30
Tabela 3.1: Formulação de Ribeira e Curtimento do Processo Piloto.....	50
Tabela 4.1: Teor de água nas regiões de flancos e grupão da pele.....	62
Tabela 4.2: Percentual mássico de substância dérmica (%SD) determinada pela NBR 11065.....	63
Tabela 4.3: % mássica de gordura para as peles do processo piloto-teste.....	64
Tabela 4.4: Resultados dos controles do processo piloto.....	65
Tabela 4.5: Temperatura de Retração nas peles durante o processo	65
Tabela 4.6: Controles realizados no processo industrial.....	66
Tabela 4.7: Resultados das análises químicas da pele do processo piloto	67
Tabela 4.8: Teor de substâncias extraíveis da pele, durante dois processos piloto.....	70
Tabela 4.9: Materiais identificados nas peles durante o processo piloto (bu).....	74
Tabela 4.10: Teor de umidade da pele caleirada do processo piloto.....	76
Tabela 4.11: Teor de nitrogênio total com Kjeldahl (NTK) e Substância dérmica (SD) da pele caleirada do processo piloto	77
Tabela 4.12: Teor de cinzas da pele caleirada do processo piloto.....	77
Tabela 4.13: Análise de cálcio da pele caleirada do processo piloto	77
Tabela 4.14: Análise de % substâncias extraíveis com diclorometano e hexano (gorduras) da pele caleirada do processo piloto	77
Tabela 4.15: Resultados médios das análises químicas das peles no processo industrial.....	78
Tabela 4.16: Resultados das concentrações de DBO ₅ e DQO	86
Tabela 4.17: Resultados dos parâmetros analisados nas águas residuais do processo industrial.....	87
Tabela 4.18: Dados do efluente final do curtume após tratamento na estação de efluentes.....	91
Tabela 4.19: Balanço global dos processos de ribeira e curtimento (piloto)	96
Tabela 4.20: Balanço de massa da água para processar 13900 g de pele salgada	97
Tabela 4.21: Balanço global de água	97
Tabela 4.22: Balanço de massa da substância dérmica (SD).....	98
Tabela 4.23: Balanço global de massa para substância dérmica.....	99
Tabela 4.24: Balanço de massa da gordura (G).....	99
Tabela 4.25: Balanço de massa global da gordura	100
Tabela 4.26: Balanço de massa das cinzas (C).....	100
Tabela 4.27: Balanço de massa global das cinzas.....	101
Tabela 4.28: Balanço do componente sal (NaCl).....	102
Tabela 4.29: : Balanço do cálcio	103
Tabela 4.30: Balanço de massa global do óxido de cromo	103
Tabela 4.31: Massa média de lotes de peles em diferentes estados para processamento em curtume	104
Tabela 4.32: Balanço mássico da etapa de bater sal do curtume	105

Tabela 4.33: Balanço mássico do pré-descarne do curtume	105
Tabela 4.34: Balanço mássico da etapa de descarne do curtume.....	105
Tabela 4.35: Balanço mássico da etapa de divisão do curtume	106
Tabela B.1: Teor de água da pele nos diferentes estados.....	143
Tabela B.3: % Mássica de cinzas da pele em diferentes estados.....	146
Tabela B.5: % Mássica de cloretos em pele.....	148
Tabela B.6: % Mássica de óxido de cromo no wet-blue.....	148
Tabela B.7: % Mássica de substância dérmica no Wet-Blue, seguindo a ABNT.....	149
Tabela B.8: Teor de umidade da pele caleirada do processo piloto.....	149
Tabela B.9: % Mássica NTK e SD da pele caleirada do processo piloto.....	150
Tabela B.10: % Mássica das cinzas da pele caleirada do processo piloto	150
Tabela B.11: % Mássica de cálcio da pele caleirada do processo piloto	151
Tabela B.12: % Mássica de substâncias extraíveis com diclorometano e hexano (gorduras) da pele caleirada do processo piloto	151
Tabela C.1: Teor de umidade das peles no processo industrial.....	152
Tabela C.2: % Mássica de cinzas das peles do processo industrial.....	154
Tabela C.3: % Mássica de substância dérmica (SD) das peles do processo industrial..	155
Tabela C.4: % mássica de gordura das peles do processo industrial.....	156
Tabela C.5: % Mássica de óxido de cromo do processo industrial.....	158
Tabela C.6: % Mássica de cloretos em peles do processo industrial.....	158
Tabela C.7: % Mássica de cálcio em peles do processo industrial.....	159
Tabela D.2: Resultados obtidos para os diferentes banhos residuais.....	162
Tabela D.3: Teor de água nas peles do piloto teste.....	163
Tabela D.4: % Mássica de substâncias extraíveis nas diversas etapas do processo piloto teste	164
Tabela D.5: Cloretos totais em peles nas diferentes etapas do processo.....	164
Tabela D.6: Balanço de massa do processo piloto teste.....	165
Tabela E.1: Balanços de massa dos processos de ribeira e curtimento.....	166
Tabela F.1: Dados obtidos através do processo e de análises químicas.....	175
Tabela F.2: Dados fornecidos para realização da integração mássica I.....	177
Tabela F.3: Resultados da programação matemática para a água I	177
Tabela F.4: Economia do processo integrado I	178
Tabela F.5: Dados fornecidos ao programa II.....	179
Tabela F.6: Resultados da programação matemática II.....	179
Tabela F.7: Economia do processo integrado II.....	179
Tabela F.8: Exemplo do rendimento do processo contra-corrente	181

Capítulo 1

Introdução

O couro é um produto natural com particularidades que levam em consideração desde a criação dos animais até a tecnologia utilizada no processo de industrialização do mesmo. Possui propriedades e características exclusivas que o tornam insubstituível, principalmente para a fabricação de calçados, estofados, vestuário e artefatos de um modo geral.

O processo do couro consiste em transformar a pele verde ou salgada em couro. Sua tecnologia de fabricação requer diversas etapas de processamento, com adições seqüenciais de produtos químicos, intercaladas por lavagens e processos mecânicos. Esse processo está dividido em quatro fases de trabalho: a ribeira, o curtimento, o recurtimento e o acabamento. Neste trabalho, foram estudados os processos de ribeira e curtimento.

A ribeira consiste nas operações em meio aquoso que hidratam, limpam, depilam e preparam a pele para curtir, e em operações mecânicas de descarnar e de divisão da pele nas camadas superior e inferior, denominadas respectivamente de flor e raspa. Após a ribeira, a pele apresenta-se limpa e isenta de materiais indesejáveis no produto final. No entanto, não apresenta estabilidade, estando sujeita à degradação e à putrefação. Esta estabilidade é proporcionada no curtimento.

O curtimento ocorre em duas etapas: uma inicial de difusão, onde é favorecida a penetração dos princípios ativos pelo ajuste do pH das peles e das concentrações das soluções com os agentes curtentes; e a etapa final de fixação, na qual procura-se favorecer a reação das moléculas curtentes com a estrutura protéica. No presente trabalho, foram utilizados sais de cromo, os quais resultam em couros muito estáveis e de grande aplicabilidade.

- **Objetivos**

Para alcançar o objetivo de construir um balanço de massa para os processos de Ribeira e Curtimento, principal propósito desse trabalho, houve a necessidade de, anteriormente, implementar análises químicas – referentes a couro – a fim de caracterizar as peles e os banhos residuais. Com os resultados analíticos e controle do processo,

principalmente ao que se refere à quantidade de água, produtos químicos adicionados e pele, visou-se montar um balanço de massa em todas as etapas do processo piloto e nas etapas mecânicas de um processo industrial. Esses objetivos estão listados a seguir.

- Caracterizar as peles e os banhos residuais, dos processos de Ribeira e Curtimento, através de análises químicas;
- Construir um balanço de massa para todas as etapas do processo piloto e nas etapas mecânicas de um processo industrial;
- Verificar se os testes em escala piloto são representativos para escala industrial;
- Identificar as etapas do processo onde há perda de substância dérmica;
- Verificar as quantidades de produtos químicos (ex: cromo) que restam nos banhos residuais;
- Apresentar a composição das peles e dos banhos para nortear futuros trabalhos a fim de elaborar variações favoráveis ao meio ambiente, como redução do consumo de água e de produtos químicos sem comprometer a qualidade do couro.

- Importância do tema para redução do impacto ambiental em curtumes

Os processos de produção de couros são conduzidos para obtenção de produto final de acordo com inúmeras exigências e padrões de qualidade. Na maioria das vezes, empregam-se produtos químicos em excesso aplicados empiricamente, visando garantir que uma certa percentagem destes venha a interagir na estrutura dérmica e/ou seja incorporada à esta. Os produtos não absorvidos e/ou produtos de reação causam, conseqüentemente, altas concentrações de substâncias nos efluentes líquidos dos processos, exigindo investimentos e custos operacionais significativos nos tratamentos, que consigam enquadrar os efluentes nos padrões de emissão exigidos pela legislação ambiental. Impõem-se cada vez mais restrições ambientais para as atividades industriais buscando a preservação dos recursos hídricos naturais, levando a um progressivo aumento dos custos direcionados ao ambiente para tratamento e depuração das águas residuais.

Seja por imposição das leis, ou por conscientização, a preservação do meio ambiente é um fator primordial e de contínuo destaque nos dias de hoje, fazendo com que na indústria do couro este pensamento evolua cada vez mais na busca de novas técnicas de trabalho, que não sejam nocivas ao ambiente e que levem a alternativas que possam minimizar ou eliminar o impacto ambiental causado pelo processo produtivo de curtume.

Seguindo essa tendência de eliminar ou de minimizar o impacto ambiental, optou-se por fazer um desenvolvimento sustentável realizando um estudo, no qual foram avaliadas as

concentrações residuais nos efluentes das etapas de ribeira e curtimento, bem como verificar as quantidades de água utilizadas.

Logo, a proposta do trabalho é apresentar um padrão de processo para, a partir destes resultados, propor possibilidades para diminuição nos gastos com insumos químicos e ligados ao ambiente, uma vez que o conhecimento das características dos efluentes de cada operação proporciona base de estudos para empregar tratamento distribuído, possibilitando reusos e ciclos para minimizar o impacto ambiental em curtumes.

- Caracterização e relevância da indústria do couro para economia e impacto econômico e social

O setor do couro é de grande importância para a economia do País. Segundo a Associação das Indústrias de Curtumes do Rio Grande do Sul (2004), a produção anual mundial de rebanho bovino em 2003 foi de 1.532,71 milhões de cabeças, sendo o rebanho brasileiro de 177,60 milhões de cabeças. Já a produção mundial de couros foi de 329,75 milhões de unidades e a produção brasileira de 35,50 milhões, representando uma participação de 10,77% do total, que vem aumentando desde 1997 quando era de 9,63%. Além disso, o Brasil importa 2,03 milhões de couros. Dos 35,50 milhões de couros produzidos, 21,89 milhões são exportados da seguinte forma: 0,25 milhões (salgado), 13,26 milhões (*wet-blue*), 2,49 milhões (semi-acabado) e 5,89 milhões (acabado). O setor ainda exporta indiretamente 8,9 milhões na forma de calçados.

O Rio Grande do Sul é o sétimo estado do Brasil em termos de estimativa de abates de animais, com 5,58% de participação. Esta realidade muda no Estado ao se referir às outras atividades, pois é o segundo com 14,46% em adquirir couro cru para curtir. Sabe-se que no Rio Grande do Sul tem-se o maior número de estabelecimentos de curtimento, no ano de 2002 havia 228 estabelecimentos, ou seja, 28,57% do total do Brasil, proporcionando 14.134 empregos (RAIS- DATAMEC/ Ministério do Trabalho, Apud AICSUL, 2004).

O Rio Grande do Sul é o estado brasileiro com maior produção de couros. Exportou, no ano de 2003, 72.544.162 kg de couros equivalente a US\$ 369.050.842, o que corresponde a 27,55 % da produção de couros do País. O principal produto industrializado de couro, em nível mundial, é o calçado. A região do Vale do Rio dos Sinos é o mais importante complexo coureiro-calçadista brasileiro. Na região são produzidos praticamente todos os insumos da cadeia industrial, desde couros a calçados, equipamentos e máquinas, insumos químicos e componentes para calçados (AICSUL, 2004).

O custo médio da produção de couros em um País industrializado, segundo Wachsmann (1995), é distribuído em: 50 % custo de matéria-prima (peles), 10-15 % produtos químicos, 10-15 % mão-de-obra, 10-15 % energia, manutenção, finança e 10-15 % marketing, despesas gerais e lucro. Outra estrutura de custo relativo de um curtume é apresentada por Heidemann (1993): 62-65 % matérias primas, 15-18 % insumos químicos, 12-14 % custos laboratoriais, 5-10 % custos ambientais, 3-4 % energia, de um total de US\$ 20-35 preço do couro por m².

- Estrutura do trabalho

O trabalho está fundamentado em um estudo do processo do couro, o qual iniciou com visitas ao curtume tomado para estudo de caso, com intuito de conhecer o processo e os problemas enfrentados por este. Também, foram retiradas amostras aleatórias para testar análises químicas específicas para couro, que sofreram devidas adaptações, as quais, posteriormente, foram implementadas.

Após esta primeira etapa, o trabalho concentrou-se em um processo piloto com amostra representativa para realizar o balanço de massa. Comparando-se com a escala de trabalho industrial, fizeram-se análises químicas para quantificar as composições das peles e dos banhos residuais, elaborando-se, com estes resultados, balanços de massa parciais e global. As análises químicas feitas na pele foram para determinar teor de substância dérmica, umidade, gordura, cinzas, e para alguns segmentos específicos do processo, de cromo, cloretos e cálcio. Os banhos residuais também foram analisados para verificar as quantidades de nitrogênio total com Kjeldahl, sulfetos, cálcio, cloretos, cromo, BDO₅ e DQO.

O trabalho justifica-se, por um lado, na importância sócio-econômica, disponibilidade de matéria-prima e porte da indústria coureiro-calçadista instalada no Brasil e, por outro lado, na necessidade de promover uma base científica para pesquisas no setor, já que os dados encontrados na literatura, na maioria das vezes, não dizem respeito à matéria-prima do Brasil.

Em termos práticos, o trabalho trará contribuições importantes que poderão evitar a aplicação excessiva de insumos químicos habitualmente empregados na prática industrial e diminuir a concentração de contaminantes nos efluentes líquidos de curtumes, uma vez que - com o balanço de massa proposto - poderão ser analisadas variações no processo que não interfiram no produto final.

O presente trabalho está composto por cinco capítulos, a começar por este de introdução, seguido pelo Capítulo 2 de fundamentação teórica e revisão bibliográfica. Neste, são apresentados o processo de fabricação do couro, conceitos, utilização de insumos e finalidades dos mesmos, assim como dados da literatura que abordam o comportamento da pele e dos banhos residuais do processo, considerando o impacto ambiental causado, bem como apontando melhorias possíveis para redução da poluição causada por curtumes. O Capítulo 3 apresenta a metodologia dos experimentos realizados. No Capítulo 4, são relatados os resultados e a discussão destes e no 5 as conclusões e sugestões para continuidade deste trabalho. O trabalho ainda é composto por 1 anexo e 6 apêndices, onde estão apresentados a metodologia e os dados obtidos detalhadamente, bem como informações adicionais. O Anexo A traz a “Resolução Conama” com os limites de concentrações para descarte dos efluentes líquidos. Constam, no Apêndice A, os métodos analíticos empregados com materiais utilizados e procedimentos. O Apêndice B apresenta os resultados e o desvio padrão de todas as análises realizadas em escala piloto. O Apêndice C demonstra os resultados das análises de amostras retiradas do processo em escala industrial. No Apêndice D, é apresentado um processo preliminar piloto no qual foi testado o experimento piloto antes de realizá-lo para o balanço definitivo. Consta, no Apêndice E, os balanços de massa efetuados nos processos,

com os valores de todos os componentes do balanço. E por fim, no Apêndice F são apresentadas possibilidades de redução de água através de integração mássica e processo em contra-corrente.

- Entidades Colaboradoras

O presente trabalho de pesquisa faz parte de um projeto que consiste na investigação e desenvolvimento de processos otimizados de produção de couros. Os executores são o LACOURO (Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente da UFRGS) e empresas do ramo - indústria química BASF S.A. e curtume KERN MATTES S.A..

A empresa BASF S.A. coloca no mercado um amplo sortimento de produtos químicos. No Brasil, a BASF é representada desde 1910. A fabricação de produtos iniciou em 1958, nas instalações de Guaratinguetá, e existem cerca de 5.500 pessoas empregadas no País. Atualmente essa empresa dedica uma atenção especial à linha de fabricação de produtos para couro, desde que, em 1912, o Dr. Edmund Stiasny sintetizou o primeiro tanante sintético, nos seus laboratórios. Para a produção de couros é oferecida uma linha completa de produtos requeridos para todas as fases do processamento do couro nas operações de ribeira, curtimento, acabamento molhado e acabamento final. Em Sapucaia do Sul, está concentrado o setor nacional para pesquisa, desenvolvimento, representação e assistência técnica da BASF ao setor de couros, onde a empresa possui instalado o prédio de administração, curtume piloto, laboratórios, depósito e distribuição de produtos. A empresa é na Rua Primo Vacchi, 323, CEP. 93214-290, Sapucaia do Sul- RS.

O CURTUME KERN-MATTES S.A tem suas instalações na cidade de Portão, em um terreno de 165.000 m², com 15.000 m² de área construída. Neste local encontra-se, além do setor administrativo, um pavilhão principal, equipado com tecnologia para o tratamento do couro. Além disso, conta com uma completa rede de tratamento de efluentes, utilizada inclusive por empresas de outros segmentos. Os produtos finais acabados, couros napa, como verniz e camurça, destinados à confecção de calçados, são curtidos e tratados para atingir seu grau máximo de sofisticação, resultando num produto superior. Atualmente (2004), este curtume possui 200 funcionários. O CURTUME KERN-MATTES S.A. está localizado na Rua Júlio de Castilhos, 2554, CEP. 93180-000 - Portão - RS.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos

Este capítulo destina-se à fundamentação teórica e à revisão bibliográfica do trabalho. A descrição do processo de fabricação padrão do couro, os conceitos de balanço de massa e a aplicação deste ao processo de produção de couro são explanados.

Inicialmente, é feita uma breve descrição sobre as características da pele animal, assim como sua estrutura e formação. Também é apresentado o processamento das peles em couro, para melhor compreensão do contexto dessa pesquisa, dando ênfase aos processos de couro realizados na fase molhada. Após a apresentação da pele e do processamento do couro, são apresentados os produtos químicos utilizados nos processos de ribeira e curtimento, além das suas funções na transformação de peles em couros.

São revisados os valores encontrados na literatura sobre o consumo de água para processamento de peles, a qualidade da água para uso no processo, os parâmetros analisados em águas residuais e os dados existentes sobre composição química da pele. Na seqüência, são apresentados os conceitos de balanço de massa, baseado na lei de conservação de massa. Estas definições são o embasamento para executar o balanço no processo do couro.

Para encerrar a revisão bibliográfica, é mostrada a situação ambiental do setor e são explanadas algumas orientações quanto às tecnologias limpas que visem minimizar impactos ambientais da atividade em questão.

2.1 Pele

Define-se como pele a camada protéica que reveste o corpo dos animais superiores, geralmente coberta por pêlos ou lã, a fim de conferir-lhes proteção a agentes externos. O homem utiliza a pele animal, desde os primórdios para sua proteção contra intempéries. Entretanto, a pele animal não pode ser diretamente utilizada, pois entra em putrefação rapidamente, necessitando assim sofrer o processo de curtimento para proteção contra autólise (autodestruição das células pelas suas próprias enzimas hidrolisantes) e agentes externos.

A pele retrata muitas características importantes e específicas do animal como: idade, sexo, alimentação, meio ambiente de vida e saúde. É um órgão que tem a função de proteger e manter a temperatura do corpo, além de atuar como um depósito de lipídeos (FERNÁNDEZ e GOLBERG, 2004).

2.1.1 Histologia da pele

A estrutura da pele é verificada com um corte transversal como está representado na Figura 2.1, que mostra as três camadas formadoras da pele: epiderme, derme e hipoderme. A epiderme representa 1% da espessura total e é removida nas operações de depilação e caleiro. A derme compreende 85% da espessura e é a parte que forma couro. A hipoderme ocupa 14% da espessura e é removida na operação de descarte. A derme, por sua vez, também é dividida em camadas, a camada papilar ou termostática (camada com cavidades devido à raiz dos pêlos e as glândulas sudoríparas e sebáceas) e a camada reticular (camada formada por fibras grossas que se entrelaçam, composta principalmente pelo colagênio, é a camada que originará o couro) (MASANELLA, 1985; BASF, 2004).

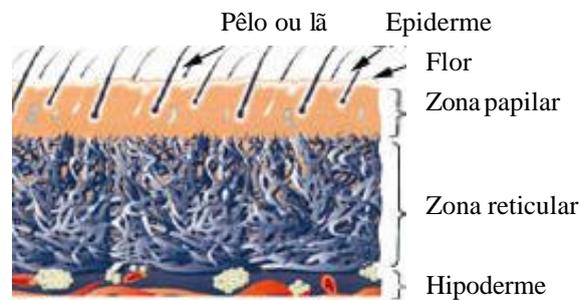


Figura 2.1: Estrutura da pele . Fonte: Fernández e Golberg (2004)

A principal proteína formadora da pele é o colagênio, que é composto por cadeias de aminoácidos (principalmente glicina e prolina) unidos entre si. Esta estrutura é responsável por importantes propriedades, como: uma grande resistência ao rasgamento e uma alta capacidade de absorção de água, de forma que é capaz de absorver umidade uniformemente por toda a estrutura e liberá-la depois de algum tempo (HOINACKI, 1989). Segundo Gutterres (1996), o colagênio apresenta-se sob a forma de uma rede de fibras ramificadas e entrelaçadas em todas as direções, sendo que as propriedades das peles são determinadas, principalmente, pela orientação e arranjo das fibras. Segundo Hoinacki (1989), o colagênio é uma proteína e, como tal, contém nitrogênio numa determinada proporção. Reich (1999) apresenta o colagênio como um biopolímero de múltiplas propriedades que, conjuntamente com a celulose e a lignina, encontra-se entre as matérias-primas renováveis mais importantes.

2.1.2 Partes da pele

A pele é dividida em 3 regiões: cabeça, grupão e flancos, como apresenta a Figura 2.2. Segundo Escudero *et al.*(1985), o grupão é responsável por aproximadamente 46% do peso total da pele fresca, a cabeça 26% e os flancos 28%.



Figura 2.2: Regiões da pele bovina

Para facilitar o manuseio e o trabalho em curtumes, divide-se a pele em dois meios, como mostra a Figura 2.3. Isto não é feito para couros fabricados para estofamento que exigem uma área maior.

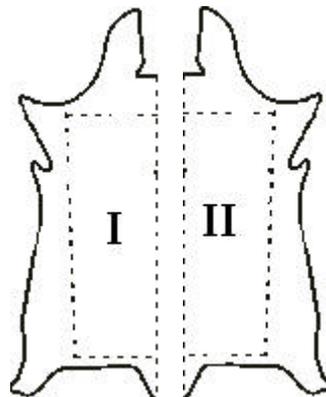


Figura 2.3: Pele dividida em dois meios

2.1.3 Conservação da pele

A conservação tem por finalidade interromper a decomposição da pele, preservando-a até o início do processamento.

Os sistemas de conservação existentes podem ser divididos em dois: sem sal (secagem, irradiação, resfriamento e liofilização) e com sal (salga a seco, salmouragem/salga, salga/ secagem e salga em fulão) (HOINACKI, 1994).

Para Buljan (1995), o sistema de conservação pode ser principalmente com sal ou por resfriamento. Este autor faz uma comparação entre os dois sistemas, destacando as vantagens do efluente oriundo do processo que utiliza peles conservadas por resfriamento (isentas de sal), mas menciona que o uso de cloreto de sódio é o método de menor custo. O autor também

mostra alternativas de conservação como uso de biocidas, anti-sépticos, bactericidas e por irradiação. Também apresenta a possibilidade de processar a pele até o estado piquelado ou curtido para depois armazenar.

Bailey (1995) sugere o uso de KCl para substituir o NaCl, já que esse causa contaminação ambiental. O autor testou o produto, comparando com o NaCl, armazenando as peles por 40 dias, 3 meses e 6 meses. Os resultados obtidos para a conservação de peles com KCl foram bons e comparáveis com a conservação com NaCl, além de haver a possibilidade deste produto ser aplicado no solo como fertilizante, após ser usado para conservação.

Contudo, o baixo custo e a existência do NaCl em abundância o tornam o agente de conservação mais usado, seu uso proporciona a desidratação da pele impedindo o desenvolvimento bacteriano e a ação enzimática. O processo de salga é realizado geralmente no local onde o animal é abatido, pois as peles devem ser conservadas por este método entre 3 e 4 horas após o abate.

Conforme Stoop (2003), em 1000 kg de pele fresca (com matéria seca variando de 35-40%) são colocados 350 kg de cloreto de sódio. A pele absorve em torno de 200 kg de sal e perde 350 kg de água. Segundo a BASF (2004), é adicionado para - peles bovinas - 30 a 40% de sal sobre o peso da pele verde, e essa absorve 11 a 14% de sal. Segundo Pektort, apud Adzet (1985), a quantidade de sal utilizada para conservação deve ser superior a 25% e inferior a 50% do peso da pele bruta. No Brasil, utiliza-se sal do mar, o qual para atender as especificações necessita a adição de um desinfetante, porque este sal possui micróbios.

O processo de absorção do sal e perda da umidade vai diminuindo com o tempo até atingir o equilíbrio em 30 dias (MAUTONE, 1984). Conforme Adzet e Bonet (1985), a pele salgada contém 12,5% de sal e 44,5% de umidade.-

2.2 Processamento de peles

A transformação das peles em couros implica na passagem das mesmas por uma série de processos e operações químicas e mecânicas realizadas em etapas. As etapas de processamento da pele em couro podem ser agrupadas em: ribeira, curtimento, recurtimento e acabamento.

A ribeira é composta por operações em meio aquoso e operações mecânicas. As etapas que compreendem a ribeira são: bater sal, pré-remolho, pré-descarne, remolho, depilação /caleiro, descarne, divisão, desencalagem, purga e píquel. Após as operações de ribeira, a pele apresenta-se preparada para receber o agente curtente, o qual proporciona a estabilização da estrutura. Após a etapa de curtimento, a pele passa a ser denominada couro; e quando o curtimento é feito com cromo, o couro é chamado de "*wet-blue*" devido a sua umidade e coloração.

Após o curtimento, o couro passa para a fase de acabamento. O acabamento pode ser subdividido em três etapas, são elas: acabamento molhado ou recurtimento, pré-acabamento e acabamento propriamente dito.

A seguir, são explicadas as etapas pelas quais as peles são submetidas para transformar-se em couro acabado. Os conceitos são encontrados em literaturas clássicas do couro e foi feita uma coletânea dos autores: Heidemann (1993), Adzet *et al.* (1985), Gratacos *et al.* (1962), John (1998), Hoinacki *et al.* (1994 e 1985), Gutterres (2004) e vade-mécuns de curtidor da BASF (2004) e da BAYER (1987).

2.2.1 Bater sal

É uma operação introduzida mais recentemente, que surgiu para diminuir a concentração de cloretos nos efluentes de curtumes, que recebem a pele conservada com sal. Consiste em bater a pele em equipamento designado para este fim, fulão de bater, onde o sal superficial é retirado por ação mecânica. A operação de bater sal serve, também, para padronizar o remolho.

2.2.2 Pré-remolho

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

2.2.3 Pré-descarne

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

2.2.4 Remolho

O remolho pode ser conceituado como processo de limpeza e reidratação das peles. Os principais objetivos do remolho são: interromper a conservação da pele e retorná-la, o máximo possível, ao estado de pele fresca; reidratar a pele uniformemente em toda a sua superfície e espessura; extrair as proteínas globulares; retirar os produtos químicos eventualmente adicionados durante a conservação; extrair materiais (como sangue, sujeiras e esterco) e preparar as peles adequadamente para as operações e processos seguintes.

O processo de remolho pode ser realizado de três maneiras: em tanques (sistema mais lento, geralmente utiliza-se para remolhos prévios de peles secas), em molinetas de formato semicilíndrico (usados para processar com pouca ação mecânica) e em fulões (sistema mais veloz, de aplicação mais generalizada, principalmente para peles pesadas). Atualmente, empregam-se também os fulões compartimentados e com misturadores. Independentemente

do tipo escolhido, o remolho deve ser feito no menor tempo possível, já que ele interrompe o processo de conservação favorecendo o ataque de bactérias (que precisam de água para sua reprodução).

O remolho é uma etapa de suma importância para o couro. Um remolho mal feito ou insuficiente pode ocasionar sérios inconvenientes para os processos seguintes, resultando em problemas de qualidade para o couro. Alguns dos problemas são: manchas, flor solta e couro armado. Isto é explicado pelo fato de todos os produtos químicos, utilizados na depilação, curtimento e tingimento, penetrarem na pele por meio da água. Assim, nas zonas da pele mal remolhada a água não penetra tão facilmente como nas zonas bem remolhadas onde são depositadas maiores quantidades de produtos.

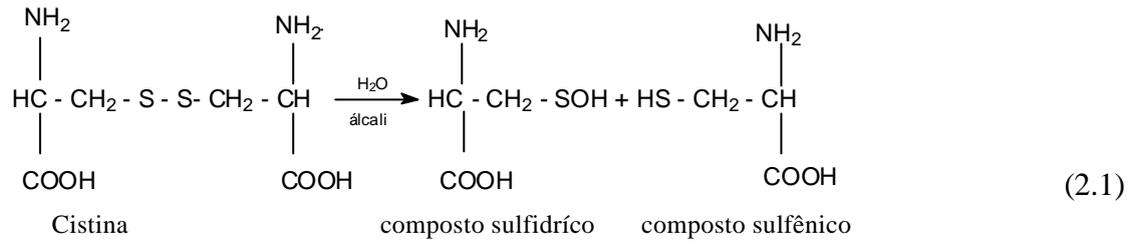
2.2.5 Depilação/ caleiro

O processo de depilação e caleiro é feito para atender os seguintes objetivos: retirar o pêlo ou a lã da pele, remover a epiderme, intumescer e separar as fibras e fibrilas do colagênio, continuar o desengraze que tem início no remolho e modificar as moléculas de colagênio, transformando alguns grupos reativos e algumas ligações entre as fibras. A consecução dos objetivos citados é fundamental para a obtenção de couros de qualidade, entretanto para peles em que se deseja preservar a epiderme e os pêlos ou a lã, devem-se empregar sistemas adequados de trabalho, sem depilação.

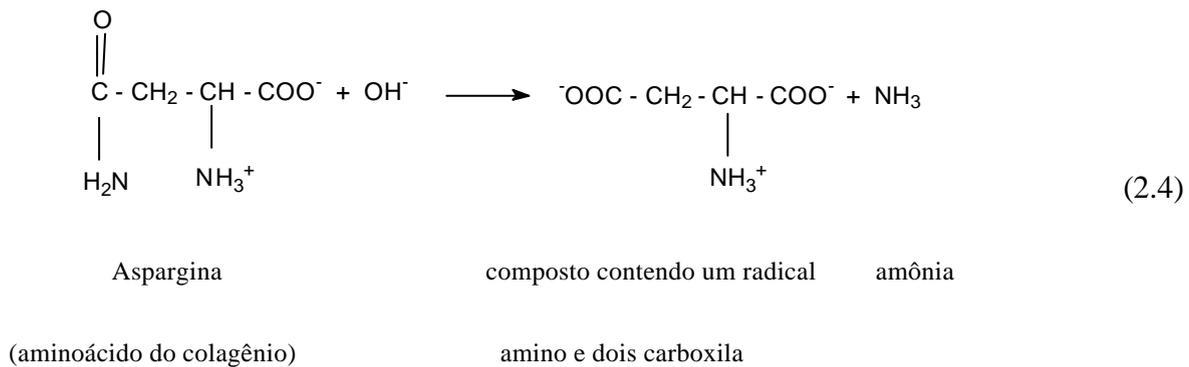
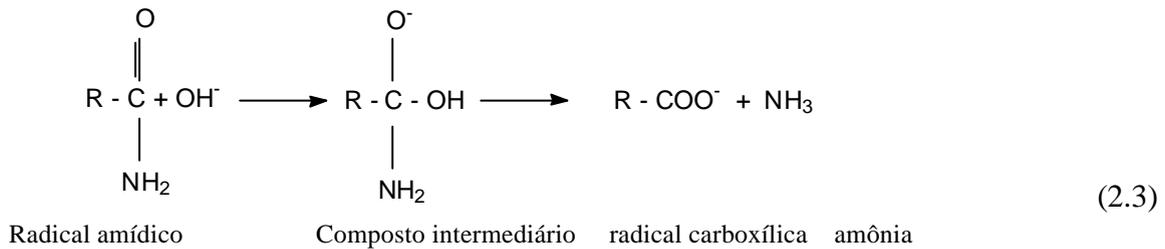
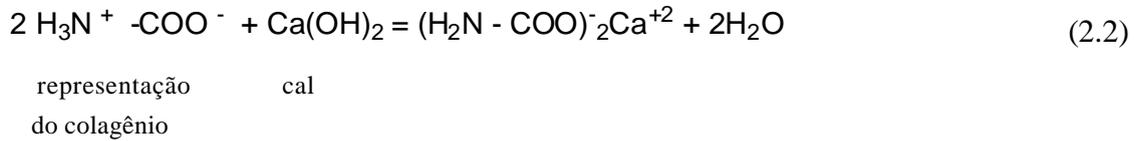
O sistema mais usado e conhecido é o sistema cal sulfeto, no qual o hidróxido de cálcio (cal) funciona como fonte de álcali, indicado devido sua baixa solubilidade, evitando assim que concentrações muito elevadas de íons hidroxilas sejam alcançadas no meio. O seu papel na depilação é importante por causar inchamento e intumescimento da pele e desdobramento nas fibras.

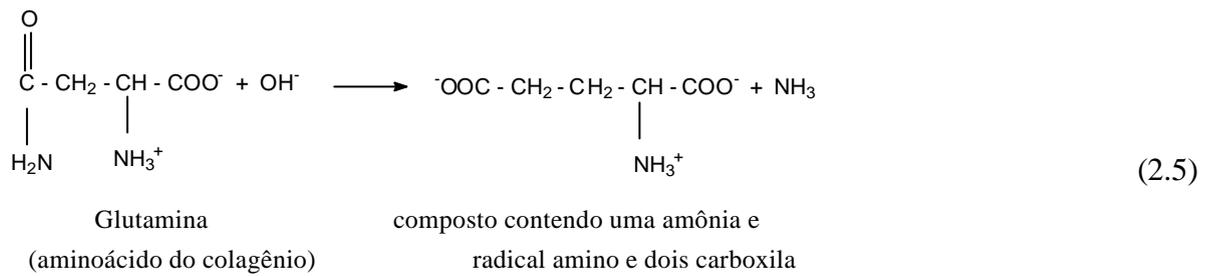
Dois tipos de inchamento podem acontecer na pele: osmótico e liotrópico. O inchamento osmótico, relacionado ao fenômeno físico-químico da osmose, ocorre quando a pele é colocada em soluções ácidas ou alcalinas, e fixa íons da solução. A água passa para o seu interior para equilibrar as concentrações de íons nas soluções do interior e fora da pele. O inchamento liotrópico é causado por sais neutros depositados na estrutura da pele, chamados sais liotrópicos, que rompem as pontes de hidrogênio entre as cadeias polipeptídicas. O inchamento ocasiona o aumento de espessura da pele. Devido à absorção de água na pele, também se verifica o seu intumescimento, que é consequência do enrijecimento (tensionamento) do tecido tridimensional de fibras com diminuição da compressibilidade da pele.

Durante as etapas de depilação e caleiro, ocorrem reações com a pele e os produtos adicionados em meio aquoso (MASANELLA *et al.*, 1985; HOINACKI *et al.*, 1994). Uma importante reação é a decomposição da queratina, proteína que constitui o pêlo e a epiderme. Através da ação de produtos químicos é rompida a ponte dissulfeto da cistina (aminoácido constituinte da queratina), com esta ruptura ocorre a degradação da queratina e consequentemente do pêlo e da epiderme (equação 2.1).



Devido ao caráter anfótero do colagênio, este pode reagir com compostos de reação ácida ou básica. Como o processo é alcalino, ocorre a reação 2.2 com o hidróxido de cálcio (cal) (HOINACKI *et al.*, 1994; GUTTERRES, 2004). O colagênio apresenta ainda aminoácidos que têm grupos amídicos, como a glutamina e a aspargina. As aminas agem por substituição nucleofílica, em que o grupo OH⁻ toma lugar do NH₂ e forma derivados de ácidos carboxílicos, conforme a reação 2.3, a reação 2.4 com a aspargina e a reação 2.5 com a glutamina (HOINACKI *et al.*, 1994; GUTTERRES, 2004).





Há também o ataque sobre as gorduras naturais da pele. Estas formam sabões de cálcio por meio da reação dos ácidos graxos livres presentes na pele, com o hidróxido de cálcio, como mostra a reação 2.6, ou seja, baseia-se na transformação química de gorduras em substâncias solúveis em água, resultando na saponificação de gorduras (HOINACKI *et al.*, 1994).



ácido graxo livre cal sabão de cálcio (insolúvel)

2.2.6 Descarne

O descarne é realizado em máquina de descarnar que tem por objetivo eliminar os materiais aderidos ao carnal (tecido subcutâneo e adiposo). Sua finalidade é facilitar a penetração dos produtos químicos aplicados em etapas posteriores. Antes do descarne, a pele geralmente sofre recortes visando aparar e remover apêndices que não foram removidos no matadouro ou frigorífico.

2.2.7 Divisão

Em seguida ao descarne, a pele é submetida à divisão em duas camadas: a camada superior (flor) e a inferior (raspa). Deve-se observar que há perda da espessura das camadas assim obtidas em etapas posteriores. Por esta razão, a espessura da divisão deve ser 25% maior que a desejada no material pronto. A espessura é medida em décimos de milímetros (linhas).

Em alguns casos, a divisão não é efetuada ou é realizada em outros momentos como: antes do caleiro, após o píquel ou após o curtimento ao cromo. Em qualquer caso, podem ser observadas vantagens e desvantagens, sejam do ponto de vista da racionalização do trabalho dentro do curtume, ou da qualidade e das propriedades do couro assim obtido.

2.2.8 Desencalagem

Este processo remove as substâncias alcalinas depositadas ou quimicamente combinadas à pele. Na desencalagem, são utilizados agentes que reagem com a cal, dando origem a produtos de grande solubilidade facilmente removíveis por lavagem. Consegue-se assim reverter o inchamento da pele já desprovida de pêlo (Barros *et al.*, 2001).

A desengalagem é tanto mais rápida e intensa quanto menor o volume de água utilizado, em temperaturas entre 30 a 37°C. O controle do processo é feito com indicador fenolftaleína, cuja coloração muda de rosa (condição básica) para incolor (em pH=8,0-9,8) quando a desengalagem está concluída.

Os fatores que influenciam na desengalagem são: água, espessura da pele (quanto mais espessa é a pele, maior será o tempo de desengalagem), temperatura (em temperaturas mais elevadas há mais energia cinética nas moléculas de água, o que facilita sua mobilidade) e o tipo de pele (a desengalagem é mais lenta quando a pele se encontra mais intumescida).

2.2.9 Purga

A purga age sobre as peles retirando materiais queratinosos degradados, desdobrando gorduras em ácidos graxos e glicerol e decompondo fibroplastos. Na purga, enzimas proteolíticas limpam a pele dos restos de epiderme, pêlo e gordura, originando uma flor mais fina e sedosa. Peles não submetidas a tratamento de purga apresentam tato áspero, com acentuação de certos defeitos nas operações complementares.

2.2.10 Píquel

O píquel tem por objetivo preparar as fibras colágenas para uma fácil penetração do curtente cromo. Para tal, o píquel deve acidificar a pele. A operação de píquel é muito importante para a etapa seguinte que é o curtimento.

Caso a pele não esteja piquelada, o pH seria elevado e os sais dos agentes curtentes minerais adquiririam uma basicidade elevada. Como conseqüência, haveria um sobrecurtimento nas camadas mais exteriores da pele, o que dificultaria a difusão do curtente nas camadas mais internas. Haveria assim uma contração da flor e uma precipitação sobre esta do agente mineral hidrolizado.

Nesta etapa, também ocorre a complementação da desengalagem e a interrupção da atividade enzimática devido a acidez do banho, no qual a pele se encontra.

2.2.11 Curtimento

Nesta etapa, ocorre o aumento da estabilidade de todo o sistema do colagênio, diminui a capacidade de intumescimento do mesmo, aumenta a temperatura de retração e o couro é estabilizado face às enzimas e aos microrganismos. Devido à grande variedade de couros, é fácil supor que são muitos os tipos possíveis de curtimento existentes, sendo o mais utilizado o curtimento ao cromo.

No curtimento ao cromo, a difusão e a fixação do curtente estão diretamente ligados à basicidade do sal. A basicidade representa o número de hidroxilas ligadas ao átomo de cromo e pode ser expressa em percentual. O aumento da basicidade do curtente diminui a difusão do sal, mas aumenta a fixação deste. Na Tabela 2.1 estão indicadas a basicidade de Schorlemmer e a ação curtente dos sais. Sais de cromo com baixa basicidade levam a couros com flor lisa, porém vazia. Por outro lado, alta basicidade leva à flor áspera. A temperatura também é importante, para curtimento com sais de cromo auto-basificantes. Recomenda-se trabalhar nas etapas finais com temperaturas entre 35 a 40°C. Sais neutros provenientes do píquelo podem interferir na constituição dos sais de cromo, além de melhorar a capacidade de combinação da pele com os complexos de cromo, que tem ação encorpante na pele.

Tabela 2.1: Relação entre a basicidade e poder curtente

Nome	Fórmula	Basicidade	Ação curtente
Sulfato de cromo	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0 %	Muito reduzida
Sulfato monobásico de cromo III	CrOHSO_4	33,3 %	Boa
Sulfato tetrabásico de cromo III	$\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$	66,6 %	Demasiado elevada
Hidróxido de cromo III	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	100 %	Precipitação sem ação curtente

Fonte: Bayer: curtir teñir acabar (1987)

Na reação dos sais de cromo com a proteína, o sal de cromo aniônico passa a catiônico, pois o composto aniônico não tem ação curtente, possuindo maior velocidade de difusão. Com o tempo, temperatura e alcalinidade, o complexo fica catiônico e aumenta sua fixação. Na Figura 2.4 podemos ver o sal com característica aniônica e a Figura 2.5 mostra o aumento da basicidade (HOINACKI *et al.*, 1994).

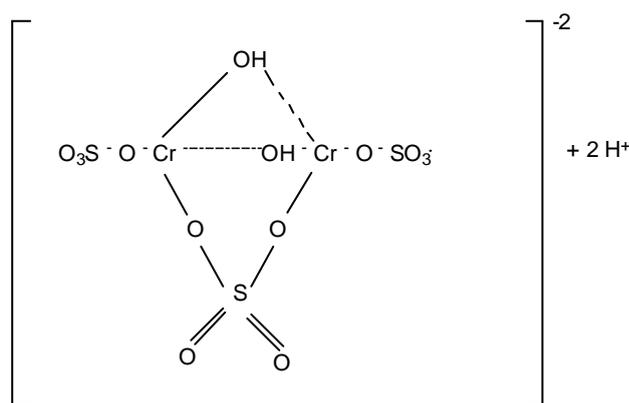


Figura 2.4: Sal curtente com característica aniônica

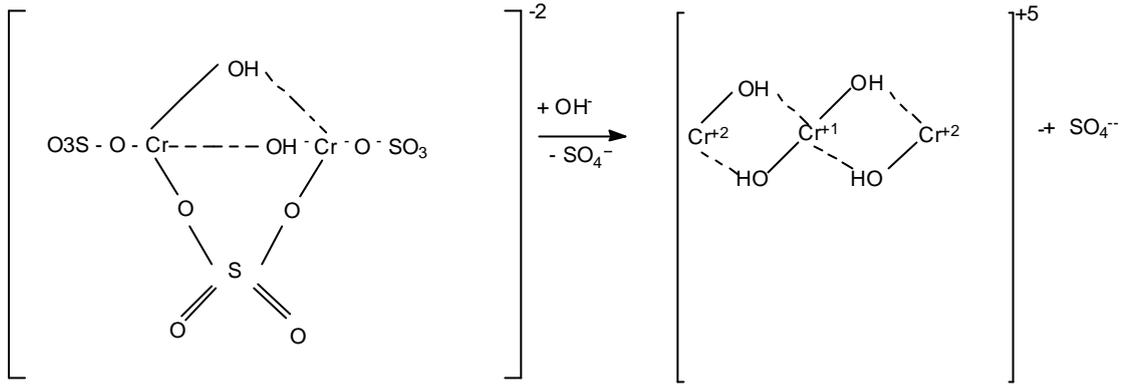


Figura 2.5: Aumento da basicidade

Com a basificação do composto durante o curtimento, tem-se a reação do complexo de cromo com a proteína; como o esquema na Figura 2.6, onde o cromo se liga diretamente ao grupo carboxílico do colagênio (GUTTERRES,1996).

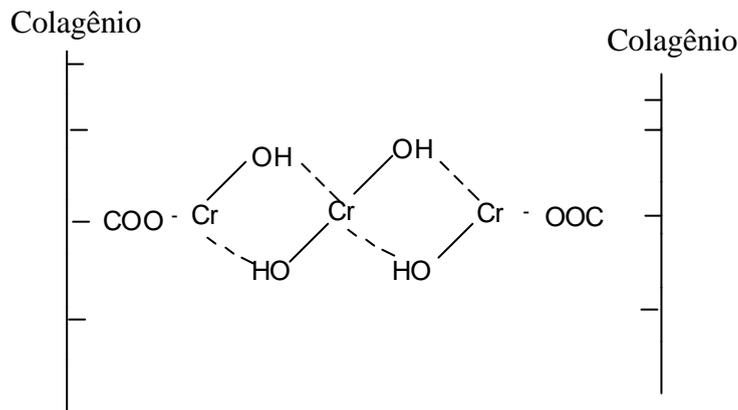


Figura 2.6: Reação do complexo de cromo com a proteína

2.2.12 Enxugamento e rebaixamento

O enxugamento é uma etapa mecânica que elimina o excesso de água para facilitar o rebaixamento do couro.

No rebaixamento, o couro passa por uma máquina que uniformiza a espessura do couro, esta etapa é conhecida por gerar uma elevada quantidade de resíduo sólido (farelo de *wet-blue*).

2.2.13 Acabamento

Acabamento molhado ou recurtimento

O acabamento molhado ou recurtimento compreende as seguintes etapas:

- a) Lavagem ácida (em couros curtidos com sais de cromo): para eliminação de depósitos de sais curtentes presentes na superfície;
- b) Neutralização: para ajustar o pH do couro e abrandar a sua carga catiônica;
- c) Recurtimento: nesta etapa, definem-se parte das características físico-mecânicas, tais como maciez, elasticidade, enchimento e algumas características da flor, como: toque, tamanho do poro da flor, etc;
- d) Tingimento: esta etapa é executada com o objetivo de melhorar o aspecto conferindo cor aos couros;
- e) Engraxe: esta etapa influi, acentuadamente, em algumas características, tais como a resistência à tração e a impermeabilidade, maciez, flexibilidade, toque e elasticidade do couro.

Secagem e pré-acabamento

Após o recurtimento, são realizadas etapas que envolvem a eliminação de água por ação mecânica e secagem, assim como etapas de pré-acabamento:

- a) Máquina de enxugar e estirar: os couros são submetidos à operação de estiramento e enxugamento, visando abrir e alisar o couro e eliminar o excesso de água;
- b) Secagem: existem diferentes sistemas de secagem, cada um apresentando suas particularidades e vantagens, como ganho de área, maciez, lisura de flor e etc;
- c) Condicionamento: consiste na reposição de água, visando atingir a percentagem adequada que permita a execução do trabalho mecânico de amaciamento sem afetar as fibras do couro;
- d) Secagem final estirada: realizada após o amaciamento dos couros;
- e) Lixamento: etapa realizada de acordo com o tipo de couro, no lado da flor ou do carnal, com o objetivo de efetuar uma correção, com a atenuação de defeitos ou a diminuição do tamanho dos poros;
- f) Máquina de desempoar: eliminação do pó dando condições ao couro de receber o acabamento.

Acabamento

O acabamento praticamente constitui a última etapa do processamento. São aplicadas composições de produtos sobre a flor do couro por meio de pistolas ou equipamento especial. A principal finalidade do acabamento é a de melhorar o aspecto e servir, ao mesmo tempo, como proteção para o couro.

2.3 Produtos químicos usados no processamento de couros

2.3.1 Produtos Químicos empregados no remolho

O principal agente do remolho é a água, contudo adicionam-se produtos químicos para auxiliar esta operação, os quais estão descritos a seguir.

2.3.1.1 Tensoativos

Os tensoativos são substâncias que atuam na tensão superficial dos líquidos, permitindo a penetração da água na pele com mais facilidade. Os sabões e detergentes diminuem a tensão superficial da água, pois diminuem a atração entre as moléculas de água. A molécula de um tensoativo é constituída de duas partes, uma com característica apolar (hidrofóbica) e outra com característica polar (hidrófila).

Os tensoativos podem agir como emulsionantes, detergentes, umectantes, dispersantes e solubilizantes. Um tensoativo para o remolho deve possuir funções emulsionantes (para manter no banho as graxas naturais da pele, evitando que causem manchas no couro e penetração desuniforme de produtos), detergente (limpar as peles) e umectante (para aumentar a velocidade de reidratação) (MOREIRA,1994).

Segundo a Cognis (2004), um tensoativo é um composto químico que tem uma parte de sua molécula solúvel em água e outra solúvel em óleos. Os tensoativos mais solúveis em água caracterizam-se pelo poder detergente e umectante, já os menos solúveis são bons emulsionantes de graxas. Os tensoativos aniônicos ($R-SO_3Me$, onde Me é um metal alcalino, um íon amônio ou uma amina) são os que possuem um ou mais grupos funcionais que ao se ionizarem em solução aquosa fornecem íons orgânicos carregados negativamente que, além de serem responsáveis pela tensoatividade, compõem a classe de maior interesse sócio-econômico. Os tensoativos não iônicos são $R-[O-CH_2-CH_2]_nOH$ onde o R é o radical hidrocarboneto e $-[O-CH_2-CH_2]_n$ é um grupo de moléculas de óxido de etileno que formam a parte hidrófila da molécula. Pertencem a este grupo, os tensoativos que não se ionizam quando dissolvidos em água. Tensoativos anfóteros são os que contém em sua estrutura tanto o radical ácido como o básico. Dependendo do pH da solução, exibem características aniônicas ou catiônicas, possuindo uma forte afinidade pela água. Tensoativos catiônicos são os que, ao se ionizarem em solução aquosa, fornecem íons orgânicos carregados positivamente.

2.3.1.2 Álcalis

Os compostos mais empregados são o hidróxido de sódio (soda cáustica) ou o carbonato de sódio (soda barrilha). Suas funções são: aumentar a velocidade de reidratação, devido ao inchamento osmótico provocado por ele; formar tensoativos aniônicos naturais (sabões) com ácidos graxos livres, oriundos das gorduras naturais da pele e acertar o pH para atuação das enzimas nos remolhos enzimáticos (MOREIRA, 1994).

2.3.1.3. Enzimas

As enzimas usadas no remolho são as proteases ou enzimas proteolíticas, que aceleram o processo e possibilitam a obtenção de uma flor mais lisa e limpa.

2.3.1.4 Sais

O cloreto de sódio é empregado no remolho de peles secas e verdes, uma vez que o sal favorece a dissolução de proteínas globulares (BARROS *et al.*, 2001). As concentrações de 30 g.L⁻¹ até 50 g.L⁻¹ de sal favorecem a reidratação da pele devido ao efeito liotrópico que esta substância exerce (MOREIRA, 1994). Também podem ser usados os seguintes sais: cloreto de cálcio, sulfeto de sódio, bissulfito de sódio e citrato de sódio.

2.3.1.5 Ácidos

Os ácidos são usados quando se deseja preservar o pêlo, pois a queratina não resiste a agentes alcalinos. O ácido mais usado é o ácido fórmico, seguido pelo ácido sulfúrico (BARROS *et al.*, 2001; MOREIRA, 1994).

2.3.1.6 Bactericidas

As peles, ao se reidratarem, voltam a ficar em condições favoráveis para o desenvolvimento ou atuação de bactéria, por isso a necessidade de bactericidas. Segundo Moreira (1994), há a necessidade de bactericidas quando o remolho tiver duração superior a oito horas ou se o sal ou a água estiverem contaminados, caso contrário é desnecessário o seu uso.

2.3.2 Produtos químicos empregados na depilação/caleiro

A quantidade de produtos depilantes deve ser mínima, que assegure uma boa depilação, com o banho mais curto possível, conseguindo-se, assim melhores resultados com menor contaminação da água.

Cabe salientar que o efeito mecânico auxilia o processo de penetração e difusão dos produtos depilantes, e o atrito entre as peles favorece o desprendimento do pêlo e da epiderme. Deve-se cuidar para que as fibras que estão sob movimento no estado inchado não se rompam com muita tensão. Tudo isso pode gerar um aumento de temperatura, que deve ser controlado. Deve-se considerar as reações exotérmicas da depilação e também evitar os fenômenos de abrasão, que são provocados na flor das peles pelas paredes mal polidas do

reator (fulão). Dentro dos produtos que compõem o caleiro podem-se citar os colocados a seguir.

2.3.2.7 Hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2)

O hidróxido de cálcio ou cal apagada é um pó cristalino branco empregado em sistemas de depilação e caleiro. Ca(OH)_2 é o produto mais utilizado no caleiro, embora não seja insubstituível. O Ca(OH)_2 é suficientemente alcalino para exercer ataque químico e o íon cálcio tem um efeito liotrópico que cessa o inchamento osmótico provocado pela alcalinidade, permitindo a ação do caleiro até as últimas fibras e fibrilas do colágeno. Sua ação é suave e lenta, aumentando com a temperatura e com a concentração, ainda sendo pouco solúvel (FERNÁNDEZ e GOLBERG, 2004).

A primeira função deste agente químico é de alcalinizar o banho para que a hidrólise da ponte dissulfeto ocorra como mostrou a equação 2.1. Sozinho, o cal, não tem poder depilante, pode comportar-se como imunizador de pêlo, é usado como agente auxiliar junto com produtos depilantes a fim de provocar um efeito tampão de pH 11,5-12 (zona adequada para o depilado) e apresenta baixa solubilidade. Segundo Masanella (1985), possui uma solubilidade de $1,29 \text{ g.L}^{-1}$ a 20°C . Por seu efeito liotrópico especial, limita a turgência que outros produtos produzem na pele. A baixa solubilidade pode provocar problemas de abrasão e irregularidades sobre as peles.

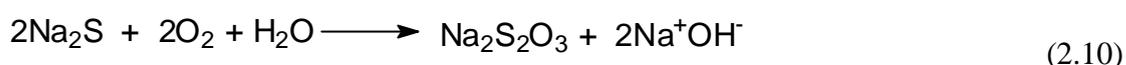
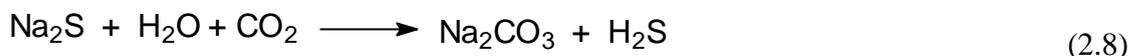
Borba *et al.* (1993) menciona que parte do cálcio deposita-se mecanicamente como Ca(OH)_2 e a fração restante liga-se por forças de atração iônica nas carboxilas ionizadas de colagênio ou encontra-se atraída por radicais OH. Logo, a cal que se adiciona no processo durante a operação de depilação, encontra-se na pele em três formas: combinada com a pele (por enlace alcalino e com os grupos carboxílicos do colagênio), dissolvida nos líquidos que ocupam os espaços interfibrilares e depositada em forma de lamelas sobre as fibras, ou como sabões de cálcio formados com a gordura da pele (GRATACOS *et al.*, 1962; KLOGER, 1993).

2.3.2.1 Sulfeto de sódio (Na_2S)

O Na_2S apresenta-se no comércio sob forma de escamas e, segundo a BASF (2004), contém cerca de 60% de pureza. Por formar soluções de pH muito alto (superior a 12), e por seu poder redutor, é o principal produto na maioria dos processos de depilação. Provoca inchamentos e forte turbidez à pele. Em altas concentrações e temperaturas superiores a $30\text{-}35^\circ\text{C}$ são capazes de hidrolisar a pele quase completamente, por isso devem-se tomar precauções e empregar só a quantidade mínima necessária. As peles tratadas só com enxofre, tem configuração compacta (ausência de efeito liotrópico). Por ser depilante, o sulfeto elimina os restos de pêlo e epiderme dissolvendo-os e saponifica facilmente gorduras (sabões solúveis) (FERNÁNDEZ e GOLBERG, 2004).

Segundo Moreira (1994), uma vez que o sulfeto de sódio possui caráter básico, reage com a água formando o sulfidrato de sódio e o hidróxido de sódio conforme a reação 2.7. Além de alcalinizar o banho, o sulfeto de sódio tem poder depilante e sofre alterações quando

em contato prolongado com o ar. Ocorrem reações com anidrido carbônico (2.8) e com o oxigênio (2.9 e 2.10).



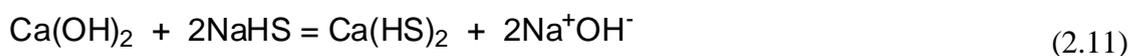
Como o Na_2S , é redutor e de hidrólise alcalina, mas gera um pH menor em solução, deve-se complementar o processo de depilação com outro produto que seja mais alcalino, como o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para que possa atuar como depilante. Este ataca menos a pele que o Na_2S , e não provoca elevado inchamento.

2.3.2.2 Bissulfeto de sódio (NaHS)

Segundo a BASF (2004), o NaHS é um produto semelhante ao Na_2S por seu tipo de ação, mas devido a alcalinidade que confere ao banho ao hidrolisar-se, o inchamento é, na maioria dos casos, insuficiente para produzir um efeito de caleiro completo e, por isso, se emprega quase sempre junto ao Na_2S .

Também é usado em combinação com cal, em misturas triplas de enxofre, NaHS e cal. Está última combinação é cada vez mais freqüentemente usada (com sucesso), posto que com a substituição parcial do enxofre pelo NaHS (mais de 50 %), reduz-se apreciavelmente o inchamento exagerado da depilação só com enxofre (FERNÁNDEZ e GOLBERG, 2004).

A alcalinidade eleva-se quando se usa o NaHS com a cal devido a reação 2.11.



2.3.2.3 Sais neutros

Em geral, não se obtém bons resultados no couro com a adição de sais no caleiro. São utilizados sal comum (NaCl) (em baixas concentrações, ou seja, menor que 5%), hidróxido de sódio (soda cáustica) e um dos mais usados é o CaCl_2 (cloroeto de cálcio) (FERNÁNDEZ e GOLBERG, 2004).

2.3.2.4 Aminas

Segundo Fernández e Golberg (2004), as aminas geram um efeito liotrópico benéfico, análogo ou melhor ao da cal. Usam-se como produtos auxiliares ou como agentes principais, neste caso deve ser utilizada com NaOH ou outro alcalóide. Estes tipos de agentes de depilação são cada vez mais utilizados por sua maior facilidade de remoção no tratamento de águas residuais.

O uso de aminas apresenta bons resultados; sozinhas provocam inchamento liotrópico sem dar turbidez à pele. O problema da depilação com aminas é o custo elevado, portanto é utilizada apenas em casos especiais ou quando os sulfatos criam sérios problemas no tratamento de águas residuais de um curtume.

2.3.2.5 Peróxido de hidrogênio

Morera *et al.* (2003), através de um experimento em planta piloto, propõem a depilação onde o principal produto depilante é o peróxido de hidrogênio (em sistema com recuperação do pêlo) e demonstra sua viabilidade ambiental devido à redução no DQO (de 30%), nos materiais em suspensão (de 60%) e nos sólidos solúveis de (20%), alegando que se pode usar a água para reciclo ou reuso, além da qualidade do couro não ser prejudicada.

2.3.2.6 Produtos auxiliares

Os mais comuns são os tensoativos não iônicos emulsionantes ou detergentes. Evidentemente, são úteis por facilitar tanto a difusão dos produtos depilantes - ao tornar a solução mais molhante - como por facilitar o ataque à raiz do pêlo.

2.3.3 Produtos químicos empregados na desengalagem

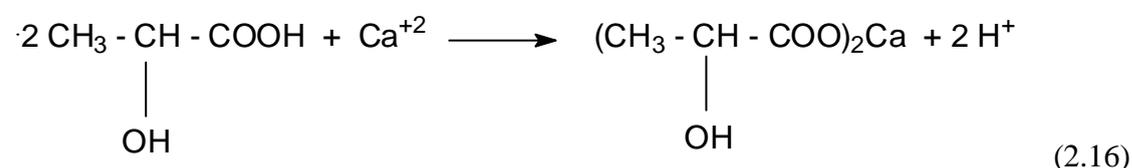
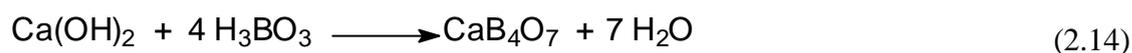
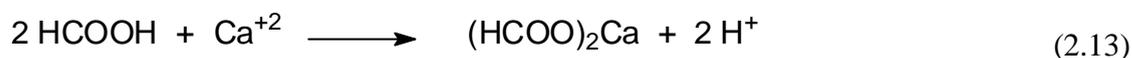
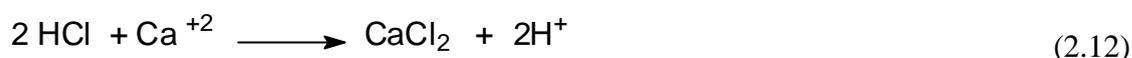
A desengalagem visa à eliminação do cálcio da pele. Uma parte pode ser eliminada sem produtos desengalantes, pois uma lavagem profunda da pele com água elimina o hidróxido de cálcio dissolvido nos líquidos retidos no tecido fibroso e depositado sobre as fibras, sendo que o restante é eliminado por meio de ácidos ou por meio de sais amoniacais. Na desengalagem, são usados produtos que têm alta reatividade frente ao cálcio e que resultam em produtos altamente solúveis, de modo a possibilitar a eliminação por lavagem posterior. Caso não se verifique uma eliminação suficiente de cal, podem ser observados problemas como: aumento de basicidade no curtimento ao cromo, couro armado e flor solta.

A quantidade de desengalante depende da quantidade de cal empregada no processo anterior, do tipo de desengalante, da avaliação da desengalagem desejada e da espessura da pele. Na adição de produtos podem agregar-se ácidos fortes de desengalagem, mas de forma lenta, para descartar inchamento ácido e algum tipo de fixação não desejada.

Abaixo são descritos os produtos empregados para a operação de desengalagem.

2.3.3.1 Ácidos

Há vários ácidos usados na desengalagem. O ácido clorídrico é um desengalante forte, apresenta elevado grau de ionização. A reação do ácido clorídrico com o cálcio pode ser vista na equação 2.12 onde forma-se o cloreto de cálcio solúvel em água. Existe perigo de inchamento ácido quando se usa o HCl e faz-se uma desengalagem apenas superficial. O ácido sulfúrico é um desengalante forte, forma o CaSO₄ de pouca solubilidade e pode causar manchas. Serve apenas para realizar desengalagem superficial. O ácido bórico é um ácido fraco, de boa penetração e sem perigo de inchamento ácido; a equação 2.14 mostra sua reação com o cálcio. O ácido fórmico é um desengalante forte, proporciona desengalagem superficial, sendo a reação mostrada na equação 2.13. O ácido acético tem ação mais suave que o fórmico e apresenta maior poder de difusão (reação mostrada na equação 2.15) e o ácido láctico tem atuação branda, em razão de estar em parte na forma de lacto (reação mostrada na equação 2.16) (BASF, 2004).



2.3.3.2 Sais amoniacais

A desengalagem com sais amoniacais se dá com a reação entre o hidróxido de cálcio e o sal amoniacal, onde se substitui a cal pelo amoníaco, os sais amoniacais só podem reagir com o cal dissolvido entre as fibras, ou seja, não conseguem reagir com o cal ligado ao colagênio (GRATACOS *et al.*, 1962).

Os sais empregados são o cloreto de amônio e o sulfato de amônio, que são produtos utilizados muito freqüentemente, por apresentarem resultado rápido é viável economicamente; e o acetato de amônio, que produz excelentes resultados, mas não é econômico (FERNÁNDEZ e GOLBERG, 2004). Também é utilizado em combinação com sais de amônio o bissulfito de sódio.

2.3.3.3 Outros

A desengalagem com CO₂ (anidrido carbônico) é um método ambientalmente correto, contudo pesquisas mostram que esse desengalante apresenta dificuldades de atravessamento

na pele, sendo ineficaz na remoção total do cálcio, principalmente em peles grossas. Um estudo detalhado sobre descalcagem com CO₂ pode ser encontrado na dissertação de Jablonski (1999).

Também são usados compostos orgânicos de ésteres (ésteres cíclicos) obtendo-se resultados similares à descalcagem com CO₂ livre de nitrogênio. São utilizadas, ainda, misturas com ácidos carboxílicos e esses compostos orgânicos de ésteres (FERNÁNDEZ e GOLBERG, 2004).

2.3.4 Produtos químicos empregados na purga

Geralmente, este processo é realizado com enzimas de determinados bolores da espécie *Aspergillus*. Alguns fatores têm enorme influência na purga, a saber: sais como sulfatos, cloretos e nitratos (que possuem ação ativadora sobre as proteases), pH, temperatura (entre 30 a 40°C), concentração da purga e tempo de tratamento.

As enzimas hidrolisam as ligações polipeptídicas e podem ser classificadas em: endopeptidases e exopeptidases. O papel principal da purga é desempenhado pelas endopeptidases - que hidrolisam proteínas nativas; já as exopeptidases desempenham papel secundário, atuando sobre proteínas degradadas formadas durante a depilação e o caleiro (PFANNMULLER, apud HOINACKCI, 1994).

2.3.5 Produtos químicos empregados no píquél

O píquél é realizado geralmente com cloreto de sódio, ácido sulfúrico, ácido fórmico e água. Ao executar o processo de píquél, as peles devem ser previamente tratadas com solução salina. A adição de NaCl evita o inchamento em meio ácido, que ocorre quando certos grupos básicos da proteína combinam com prótons resultando cargas positivas.

No píquél, também podem ser utilizados sais de alumínio com o objetivo de obter-se flor mais fechada. Além disso, podem ser empregados produtos com leve ação curtente, tais como: sais de cromo ou alumínio e aldeídos, visando tornar as peles menos sensíveis à ação de curtentes principais.

Alternativas de tecnologias limpas propõem produtos que sejam isentos de sal ou usem pouco sal. As indústrias químicas propõem produtos comerciais à base de ácidos aromáticos não inchantes.

2.3.6 Produtos químicos empregados no curtimento

Os produtos empregados no curtimento podem ser divididos em produtos orgânicos (naturais ou sintéticos) e produtos inorgânicos.

Os curtentes orgânicos naturais são os mais antigos produtos orgânicos, assim como os extratos vegetais, diversos aldeídos e quinonas, parafinas sulfocloradas e inúmeras resinas. A pele curtida desta forma caracteriza-se por sua rigidez e pouca solidez à luz. A desvantagem

de sua utilização está na grande quantidade de curtentes que se necessita. A vantagem é que a pele curtida com produtos orgânicos não produz alergias. Sua principal utilidade é como couro de sola de calçado, principalmente por apresentar um couro firme. Os curtentes orgânicos sintéticos foram desenvolvidos para suprir a carência de extratos taninos vegetais de determinados países e para proporcionar efeitos e propriedades especiais ao couro.

No curtimento com produtos inorgânicos, é mais usado o curtimento com cromo de valência +3. Uma pele curtida com cromo caracteriza-se por formar um couro de ótima qualidade, podendo ser utilizada para diferentes fins. Além disso, a pele curtida ao cromo possui grande permeabilidade ao ar e ao vapor e possui elevada estabilidade hidrotérmica, ou seja, é resistente à fervura. Os couros secos podem resistir temperaturas de até 300°C. Os agentes curtentes de cromo mais comuns são: alúmen de cromo (subproduto da indústria orgânica), dicromatos (a matéria-prima para sua obtenção é a cromita), sulfato básico de cromo (obtido a partir do dicromato básico de potássio reduzido a cromo trivalente em meio ácido) e sulfato de cromo comercial. Os sulfatos de cromo são sólidos de cor verde e cujo conteúdo varia entre 22 e 27% de óxido de cromo.

2.4 Água e processamento de couros

A água utilizada nos processos de fabricação do couro deve atender alguns parâmetros quanto à concentração de materiais. Os curtumes geralmente empregam água de arroios, de rios ou subterrânea.

2.4.1 Qualidade da água empregada no processo

A água empregada nas operações de curtume deve obedecer alguns critérios, para determinadas etapas, que são citados a seguir.

No remolho, a água deve estar isenta de matéria orgânica e bactérias para não favorecer o desenvolvimento bacteriano. A água a ser empregada nesta etapa, também deve apresentar dureza de, no máximo, 4 a 5 °Ha (1°Ha= grau Alemão = 17,9 p.p.m.= 1 parte de CaO em 100000 partes de água), pois águas duras podem causar intumescimento nas fibras (HOINACKI, 1989; BASF,2004). A relação entre o volume de água e a massa das peles varia em função do tipo de equipamento empregado e do estado da matéria-prima a ser remolhada. Nos equipamentos como tanques e molinetas exige-se maior volume de água de remolho (500-1000% sobre o peso da pele), em fulões exige-se 100 a 300% de água. Conforme o estado de conservação da pele, estes valores também variam, sendo menores os volumes para peles verdes e maiores para peles secas (MOREIRA, 1994).

Quanto menor o volume de banho de depilação e caleiro, mais concentrada será a solução e mais facilmente os produtos em solução atacam a raiz do pêlo. Como os produtos depilantes são alcalinos e hidrolisam o colagênio, deve-se ter cuidado em não elevar muito suas concentrações para não danificar a pele.

Na desengalagem, a água deve estar isenta de carbonatos, pois, do contrário, se produziriam carbonatações na camada flor. Esta carbonatação provoca o aparecimento de manchas na pele de difícil eliminação. Na purga, o pH e a temperatura devem ser de acordo com a enzima usada; geralmente o pH permanece em torno de 7,5 a 8,5 e a temperatura entre 30 e 40°C, respectivamente. No caso do píquél e do curtimento, o pH do banho deve ser ácido e a temperatura em torno de 40 a 50°C. Segundo a Basf (2004), a água dura é inofensiva para as operações de píquél e curtimento ao cromo.

2.4.2 Consumo de água

Sabe-se que o planeta Terra é composto por uma enorme quantidade de água (72%). Contudo, 97 % da água existente é salgada, imprópria para consumo e 2% está inacessível, em geleiras ou florestas. Logo, tem-se disponível 1%, do qual a metade é água subterrânea e a outra metade está em rios e lagos. Deste 1 % acessível, 10% são destinados para consumo doméstico, 70% para irrigação de plantações e 20% são utilizados pelas indústrias. Até 2050, a Organização Mundial da Saúde calcula que 50 países enfrentarão crise no abastecimento de água (NEUTZLING e TÜRCK, 2004).

Os curtumes empregam grandes quantidades de água nos processos, pois muitos tratamentos da pele se dão em meio aquoso e em regime de bateladas, tornando esta uma atividade industrial geradora de uma grande quantidade de efluentes líquidos, os quais, por sua vez, exigem investimentos e custos operacionais significativos em seu tratamento, visando enquadrá-los nos padrões de emissão normalmente exigidos pela legislação ambiental. Ramirez et al (2003), ao fazerem um estudo revisando os processos de ribeira, concluíram que se empregam 35 a 40 litros de água para processar um quilograma de pele, além de utilizarem em média 40 a 75 % de excesso de produtos químicos em processos tradicionais, ou seja, processos que não empregam nenhuma tecnologia para minimizar o consumo de água e produtos químicos.

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

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

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

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

Segundo Buljan (1995), são empregados, em média, 30.000 L de água por tonelada de peles salgadas, que geram 250 kg de couros curtidos, ou seja, a relação empregada de água, peles salgadas e couros produzidos é de 120:4:1. Conforme este autor, a produção anual mundial de peles bovinas é de 5,3 milhões de toneladas em peso salgado úmido, porém este número vem crescendo, segundo a FAO (2001), em 2000 a produção foi de 5,8 milhões.

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

2.4.3 Águas residuais e parâmetros analisados

Existe um controle ambiental das águas residuais dos curtumes. Alguns parâmetros permitidos para descarte do efluente estão na resolução CONAMA PORTARIA N.º 05/89 e constam no Anexo A desta dissertação.

Dois parâmetros muito importantes para determinar o grau de poluição de um efluente são a DBO₅ e a DQO. A DBO₅ mede a quantidade de oxigênio utilizado na oxidação bioquímica da matéria orgânica, num determinado período de tempo (5 dias), ou seja, quantia de oxigênio necessária para o processo de oxidação da matéria orgânica da água. Quanto maior a DBO₅, maior o grau de poluição da água.

A DQO é um método mais rápido para determinação da quantidade de matéria orgânica. Esta análise é um teste amplamente utilizado para avaliar a carga poluidora de efluentes domésticos e industriais, que é dada em termos da quantidade total de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica a dióxido de carbono e água. Uma das maiores limitações da determinação do DQO é a impossibilidade de diferenciar a matéria orgânica oxidável por processos biológicos e a matéria orgânica não biodegradável, além deste parâmetro não fornecer qualquer indicação sobre a velocidade da degradação biológica. Tais informações são importantes quando se estuda o impacto do lançamento de um efluente com alto teor de matéria orgânica em um corpo d'água.

Dexheimer (1993), ao fazer um monitoramento físico-químico e microbiológico de efluentes de curtumes, apresentou como parâmetros principais DBO₅ e DQO, que representam o consumo de oxigênio capaz de oxidar sulfetos, proteínas, sais diversos, etc. Estes parâmetros estimam o somatório destas substâncias presentes. Este autor também relatou a importância de analisar o nitrogênio advindo do amônio das etapas de desencalagem e de

alcalinizações com amoníacos e o nitrogênio orgânico, oriundo das degradações do colagênio e dos pêlos.

Para Font (1985), é grande o volume da água residual de remolho, com pH levemente ácido ou básico, dependendo dos auxiliares empregados e da presença de gorduras, sangue, proteínas solúveis, tensoativos, cloreto de sódio ou outros conservantes, conforme a pele em processo. Na depilação e caleiro, o volume de água residual é menor que no remolho, mas sua contaminação é tão elevada que, em alguns casos, chega a ser responsável por mais de 50% do efluente total do curtume. Esta água é caracterizada por alta alcalinidade, pH de 12-14, elevados conteúdos de pêlos e proteínas, basicamente queratina, cal, sulfetos, assim como pequenas quantidades de graxas. A água provinda da desencalagem e purga contém sais solúveis de cálcio e nitrogênio, devido aos sais amoniacais e são levemente alcalinas. No píquel, há uma elevada concentração de cloreto de sódio e ácidos, que confere uma elevada acidez, sendo freqüente também a presença de biocidas. O curtimento ao cromo não utiliza um volume grande de água, mas os banhos residuais são concentrados em produtos químicos, sendo caracterizados por pH ácido, elevada salinidade, abundância de sais de cromo e fibras de couro em suspensão e também pode ter gorduras emulsionadas.

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

A importância do estudo destes parâmetros para um tratamento distribuído, tem despertado interesse de autores para pesquisar formas de trabalho através de tecnologia mais limpa no setor de couro. O mesmo não acontece com o estudo das peles nas diversas etapas de tratamento, há uma escassez destes dados na literatura. Aponta-se que há um enfoque em pesquisas muito maior para o controle ambiental. Contudo, acredita-se que haveria necessidade de incentivar os curtidores a pesquisarem e manterem um estudo paralelo da pele e sua relação com os insumos adicionados. O meio ambiente é importante, assim como a ecoeficiência, muitas vezes não comentada pelos autores. Os trabalhos são muitas vezes apenas motivados por uma imposição ambiental, enquanto que a análise da ecoeficiência teria muito a contribuir para a indústria.

Existem muitos estudos sobre os efluentes líquidos oriundos dos processos de curtume. As pesquisas buscam metodologias para regenerá-los ou dar um melhor destino para estes.

Baumgarten, Buer e Scholz (2004) pesquisaram os efluentes de curtumes utilizando membranas para tratá-los. Os parâmetros avaliados foram: DQO, sólidos totais, NTK (nitrogênio total com Kjeldahl), gordura; e, para alguns segmentos, também foram analisados

cloretos, cálcio, sulfetos e cromo. Os resultados com os quais os autores depararam-se são mostrados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Parâmetros das águas residuais das operações de ribeira e curtimento (Baumgarten, Buer e Scholz, 2004)

Etapa do processo	DBO ₅ mg L ⁻¹	Sólidos totais g L ⁻¹	NTK mg L ⁻¹	Gordura mg L ⁻¹	Cloretos mg L ⁻¹	Cálcio mg L ⁻¹	Sulfetos mg L ⁻¹	Cr mg L ⁻¹
Remolho	12000	1,5 –5	600	2200	45000	-	-	-
Caleiro	20000	7,5	1500	1500	-	2200	5000	-
Lavagem	1300	0,57	80	2300	-	300	250	-
Desencalagem/ Purga	15000	2	4500	3600	-	-	-	-
Desengraxe (peles de ovelha)	10000	2	1500	300	-	-	-	-
Piquel/ Curtimento	6000	-	-	-	30000	-	-	3500

O Guia Técnica de Producción Más Limpia para Curtiembres (2002) mostrou que, em média, 1000 Kg de peles salmouradas geram 195 Kg de flor e perde-se 60 Kg de carnaça no descarne. O guia também apresenta o consumo de água para as etapas de ribeira e curtimento, assim como suas concentrações residuais, que podem ser conferidos na Tabela 2.3 a seguir.

Tabela 2.3: Volume de água e parâmetros das operações de ribeira e curtimento

Etapa do processo	Volume de água	Sólidos totais	DBO ₅	DQO	NTK	NaCl	Sulfetos	Cr
Remolho	6 - 10	4 - 10	10 - 12	25 - 27	1,5 - 3,8	91 - 140	-	-
Depilação	9 - 12	150 - 187	40 - 50	100 - 130	5,8	25	5 - 8,5	-
Desencalagem e purga	5 - 7	37 - 40	5	12	5 - 7	1	0,05 - 0,5	-
Curtimento	1 - 4	175 -	3	7	1	99 - 116	-	5,2 -
Volume de água = m ³ .(t de pele) ⁻¹			Demais parâmetros = Kg.(t de pele) ⁻¹					

Fonte: Guia técnica de Producción más limpia para curtiembres (2002)

No artigo de Gupta (2000), que trata sobre atingir a efetividade da produção e aumentar a competitividade nos negócios através da tecnologia mais limpa, o autor - ao escrever sobre o impacto ambiental da indústria do couro - apresentou as seguintes características gerais do efluente de curtume: pH=7,5-8,5, DBO₅ (mg L⁻¹)= 1200-2500, cloretos (mg L⁻¹)= 4500-6500, sólidos totais (mg L⁻¹) = 17000-25000, sulfetos (mg L⁻¹) = 20-40 e cromo total (mg L⁻¹) = 80-250. Ele comentou que, na Índia, são descartados por curtumes 60000 m³ de água por dia.

Thorstensen (1997), ao estudar os efluentes de curtume, encontrou para o banho residual de remolho: 40-50 g L⁻¹ de sólidos totais, 1,2-2 g L⁻¹ de DBO, 3-5 g L⁻¹ de DQO e pH de 7,5-9,0; e, para banho de processos de ribeira: 30-50 g L⁻¹ de sólidos totais, 5-10 g L⁻¹ de DBO, 10-25 g L⁻¹ de DQO, 0,3-0,5 g L⁻¹ de sulfetos e pH de 10-13. Já no curtimento com cromo, verificou-se 30-60 g L⁻¹ de sólidos totais, 0,4-0,8 g L⁻¹ de DBO, 1-2 g L⁻¹ de DQO, 3-5 g L⁻¹ cromo e pH de 2,5-4,5.

Mais informações sobre estudos de efluentes dos curtumes podem ser encontrados em artigos/livros escritos por: Sreeram e Ramasami (2003), sobre curtimento de forma sustentável através da recuperação e melhor utilização do cromo onde apresentam os parâmetros medidos nos efluentes de curtume; Ramos (2004) realizou um trabalho para reutilizar o efluente de curtume como adubo; Cassano *et al.* (2001) estudaram os efluentes das etapas de ribeira e curtimento para regenerá-los com membranas; e autores como RAO *et al.* (2003), Marsal (2002), Claas e Maia (1994) e Font (1985) apresentaram os resultados de parâmetros dos banhos residuais a fim de enfatizarem seu impacto ambiental.

2.5 Composição e análises químicas das peles

A pele é composta por água, substância dérmica, gordura e cinzas. As composições de peles verdes, salgadas e couro *wet-blue* são mais conhecidas. A seguir, são apresentadas as composições das peles encontradas na literatura.

Segundo Masanella (1985), a composição da pele recém esfolada é 64% água, 33% proteínas, 2% gordura, 0,5% substâncias minerais e 0,5% outros. Este autor destacou o

elevado conteúdo de água da pele, afirmou também que 20% desta água está combinada com as fibras de colagênio e não dão sensação de umidade e que o restante da água está livre entre as fibras. Bienkiewicz, apud Masanella (1985), colocou que das proteínas da pele, em torno de 95% é colagênio, 1% elastina, 1-2% queratina e o restante são proteínas não fibrosas.

Conforme Adzet e Bonet (1985), a pele fresca (vacum) contém 62-65% de água, 2-4% de gordura, 1-2% de sais e 32-34% de proteínas; já a salgada contém 43-46% de água, 3-5% de gordura, 13-16% de sais e 35-37% de proteínas.

Lollar, apud Gratacos *et al.* (1962), apresentou a composição de peles no estado fresco: 62,60% água, 0,74% cinzas, 32,0% substância dérmica, 4,46% gordura; e no estado salgado: 44,4 % água, 14,80% cinzas, 36,70% substância dérmica, 4,10% gordura.

O teor de cinzas da pele corresponde, muitas vezes, ao conteúdo de sais adicionados. Gratacos (1962) citou Paessler e Sluyter, que encontraram valores de cinzas entre 2,3 e 4,2% expressos em base seca. Este autor também citou McLaughlin e Theis, que encontraram 0,36 -0,49 % de cinzas para pele verde. Segundo a BASF (2004), os teores de substâncias minerais encontrados na literatura para pele em seu estado verde são de 0,5 - 1 %.

Hoinacki (1989) apresentou a composição da pele: proteínas (35%), lipídeos (2%), glicídeos (1%), sais minerais (1%), água (61%) e outras substâncias (1%). Para Adzet *et al.* (1985), uma pele vacum apresenta 64% água, 33% proteínas, 2% graxas. Herfeld (1990) apresentou 17% de cinzas em pele salgada.

A água é o componente majoritário na pele. Segundo Gutterres^a (2003), a composição da pele varia com tipo, raça, idade, sexo e condições de vida do animal. O conteúdo de água da pele fresca situa-se entre 60 e 70 %. Segundo a autora, a grande capacidade da pele de absorver e reter água está associada à ação termorreguladora no corpo do animal. A água deve, também, estar disponível em quantidade suficiente como meio solvente para efetuar intercâmbio dos materiais, o qual ocorre essencialmente em solução. Parte da água existente na pele, não ligada quimicamente, encontra-se nos espaços entre fibras e nas próprias fibras (água capilar, água interfibrilar), outra parte é quimicamente ligada ao colagênio (água estrutural, água de hidratação). A deposição da água na estrutura fina de colagênio ocorre por meio de ligações nos grupos básicos e ácidos das cadeias laterais dos aminoácidos e, também, nos grupos hidroxilas e nos grupos peptídicos.

A percentagem de substância dérmica é muito importante, pois esta é o componente da pele formador do couro. John (1998) salienta a importância de realizar a análise de nitrogênio total com Kjeldahl para determinar a perda desta substância formadora do couro nas operações do processo. A perda de nitrogênio indica a degradação da estrutura protéica e a conseqüente diminuição da resistência do couro. Esta degradação pode ser devida à má conservação, inadequada condução do processo e excessiva presença de ácido forte.

Quanto à composição do wet-bue, valores percentuais de substância dérmica em base seca encontrados na literatura, variam entre 87,15 - 90,72% (GUTTERRES, 2003a). Tóth

(1976) apresentou que no *wet-blue* havia 4,26-6,22% de óxido de cromo e 88,95 % de substância dérmica.

Existe a especificação da norma NBR 13525, na qual o couro semi-acabado e acabado curtidos ao cromo devem conter no mínimo 3,5% de óxido de cromo (CTCCA, 2002). A NBR 13525, apud Nadin e Frick (2004), também especifica 50 a 60% de matéria volátil, 0,5% de substâncias extraídas em diclorometano e 12% de cinzas. Segundo Borba *et al.* (1993), ao padronizar o *wet-blue*, também é permitido residual de 0,3% de cálcio.

2.6 Balanço de Massa

Os conceitos fundamentais e equações relacionadas a balanço de massa foram elaborados através de estudos baseados em bibliografias de engenharia química como: Bennett e Myers (1978) e Incropera (1998). O balanço de massa é fundamental para a análise de um novo processo, bem como de um processo já existente. No caso do estudo do processo de couros, o conhecimento do fluxo de matéria (ou balanço de massa) envolvido pode ser um dos procedimentos usados para tomada de decisões no processo industrial.

A operação de um processo pode ser classificada conforme o comportamento das variáveis ao longo do tempo. Na operação em regime estacionário, os valores das variáveis de processo (temperatura, pressão, vazões, concentrações, etc.) não variam com o tempo em qualquer posição fixa e, na operação em regime transiente, os valores das variáveis de processo variam com o tempo em alguma posição fixa do processo.

Na elaboração de um balanço de massa devem ser bem definidos: o volume de controle, que pode ser um processo completo, um equipamento ou um conjunto de equipamentos e as correntes envolvidas no balanço de massa que atravessam as fronteiras do volume de controle. Assim, o balanço de massa é o inventário de um determinado material em relação a um sistema definido.

Um sistema é classificado em função da sua transferência de massa através de sua fronteira, durante o intervalo de tempo de interesse, em aberto (há transferência de material através da fronteira do sistema) e fechado (não há transferência de material através da fronteira do sistema).

Analogamente, a operação de um processo pode ser classificada como batelada, contínua e semibatelada ou semicontínua. Na operação em batelada, a massa não cruza as fronteiras do processo durante o tempo da batelada. O sistema é alimentado e os produtos são retirados de uma só vez, no início e ao final do tempo de processo, respectivamente. Assim, o processo ao longo da batelada se comporta como um sistema fechado. Na operação contínua, há continuamente a passagem de massa através das fronteiras do sistema pelas correntes de entrada e saída. Desta forma o sistema se comporta como um sistema aberto.

Um balanço de massa de qualquer processo pode ser representado pelo esquema da Figura 2.7.

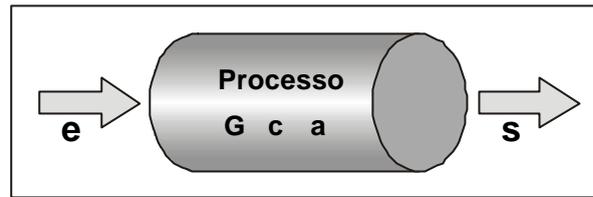


Figura 2.7: Balanço de massa genérico

O balanço da grandeza em relação à fronteira definida é dado pela equação 2.17:

$$\{e\} - \{s\} + \{G\} - \{c\} = \{a\} \quad (2.17)$$

onde:

- e = quantidade da grandeza que entra através da fronteira
- s = quantidade da grandeza que sai através da fronteira
- G = quantidade da grandeza gerada no interior do sistema
- c = quantidade da grandeza consumida no interior do sistema
- a = quantidade da grandeza acumulada no interior do sistema

Qualquer atividade de gestão passa primeiramente pelo conhecimento das variáveis que regem o sistema analisado. No caso do estudo de repercussões ambientais de uma atividade, o conhecimento do fluxo de matéria (ou balanço de massa) envolvido é o procedimento para tomada de decisões (SOARES, 2003).

O balanço de massa é baseado na lei de conservação de massa (2.18), ou de Lavoisier, que nos diz que a massa não pode ser criada, nem destruída. Logo, não havendo acúmulo de massa no interior de um equipamento, tem-se ao longo de um determinado intervalo de tempo que:

$$\text{massa total na entrada} = \text{massa total na saída} \quad (2.18)$$

2.6.1 Balanços de massa envolvendo a indústria do couro

Buljan, Reich, e Ludvik (2000) elaboraram um estudo do balanço de massa na fabricação do couro e deixaram claro que a realização de um balanço ajudaria o curtidor na gestão do processo. Os cálculos feitos foram baseados em um curtimento hipotético de pele bovina. Devido à grande variabilidade da matéria-prima, foram feitas algumas suposições e negligenciados alguns aspectos do processo. Os componentes analisados para determinar a eficiência do processamento do couro foram: colagênio, cromo, água entre outros, bem como, rendimentos e perdas. No balanço, foram usadas peles salmouradas, cujos principais materiais identificados foram colagênio, epiderme e tecido subcutâneo. Os 1000 kg de uma pele salmourada consistiam de 280 kg de colagênio, 60 kg de carnaça, 55 kg de epiderme, de 400 kg água, 200 kg de sal e 5 kg de sujidades. No estudo, os autores consideraram que os produtos químicos adicionados não permanecem na pele, uma vez que, ácidos e sais de

amônia reagem com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e o Na_2S é oxidado, enquanto que quantidades negligenciáveis de NH_3 e H_2S escapam para o ar, sendo desconsiderados nos cálculos. Foram levadas em conta, nas etapas antecedentes ao curtimento, somente água e colagênio. Os autores mencionaram que em 1100 kg de pele caleirada, 262 kg são colagênio e o restante é água. No curtimento, 75% da oferta de cromo permanece na estrutura com o colagênio, em 262 kg de *wet-blue*, onde 119 kg é colagênio, 131 kg é água e 12 kg é cromo.

Ludvík (2000) fez um balanço do curtimento ao cromo, no qual analisou curtimento convencional, com alto esgotamento, com recuperação do cromo e com reciclo. No curtimento convencional, dos 100% de oferta de cromo, 75% se ligam com o colagênio e os 25% restante vão para o efluente. No caso de alto esgotamento, o aproveitamento de 75% passa para 98%, aumentando a absorção de cromo no colagênio.

Herfeld (1990) apresentou a seguinte composição para pele salgada: 25% substância dérmica, 17% cinzas, 40% água, 8% pêlos e 10% restos de pele. Também mencionou que, para 1 tonelada de pele, gerava de água residual 30-40m³ e 240 Kg de couro acabado.

O Guia Técnica de Producción más Limpia para Curtiembres (2002) mostrou que, em média, 1000 kg de peles salmouradas geram 195 kg de flor e perdem 60 kg no descarte. O guia apresentou o consumo de água para as etapas de ribeira e curtimento em escala industrial de curtumes da Bolívia. Neste guia, encontra-se um método para elaborar um balanço de massa e energia em curtumes e evidencia-se os benefícios que traria ao meio ambiente. Apresentou-se que para 1000 kg de pele salgada que entram no processo, requerem 450 kg de diferentes reagentes químicos e como resultado se obtém 255 kg de couro acabado.

Cabeza *et al.* (1998) elaboraram um trabalho sobre o desperdício no processo do couro (estudo em escala piloto da separação do cromo e da proteína), para isto encontraram, na pesquisa, que 1 tonelada de pele salgada rende 200 kg de couro e 600 kg de resíduo sólido (250 kg curtidos e 350 kg não curtidos), sendo que 100 kg são perdidos na água.

Stoop (2003) elaborou um estudo envolvendo balanço de massa do processo, cujos resultados podem ser conferidos na Tabela 2.4, no qual ao entrar 1000 kg de peles salgadas, o autor avaliou as peles nos processos de remolho, caleiro e curtimento. O *wet-blue* deste estudo, após enxugado, finalizou com uma massa total de 564 kg.

Tabela 2.4: Balanço de massa (STOOP, 2003)

Remolho			
Correntes de entrada pele	Correntes de saída 1 Pele	Correntes de saída 2 efluente líquido	Correntes de saída 2 resíduo sólido aparas
440 matéria orgânica	370 matéria orgânica	180 matéria orgânica	40 matéria orgânica
235 matéria inorgânica	10 matéria inorgânica	227 matéria inorgânica	0,5 matéria inorgânica
325 água	680 Água		50 água
Caleiro			
Correntes de entrada Pele		Correntes de saída 1 pele	
330	matéria orgânica	285	matéria orgânica
9,5	matéria inorgânica	9,5	matéria inorgânica
600	Água	600	água
Curtimento			
Correntes de entrada pele	Correntes de saída 1 pele	Wet-blue após enxugado	
215	matéria orgânica	214	matéria orgânica
9	matéria inorgânica	8	matéria inorgânica
600	água	335	água
		6,5	chromo

Obs: todos os valores estão em kg

Bertran *et al.* (2003) estudaram a relação de cromo fixado e cromo residual em função da temperatura, mostrando os resultados em balanço de massa. Estudos desta dimensão são esperados a partir deste trabalho, para poder determinar o processo de melhor rendimento do cromo.

Sammarco *et al.* (1993), ao realizarem um curtimento com fixação quase total do curtente, mostraram em forma de um balanço de massa a composição da pele caleirada (69,1% = umidade e substância volátil a 102°C, 0,7-2,4% = cinzas, 0% = óxido de cromo, 29,5-95,5% = substância dérmica) e do *wet-blue* (72,5% = umidade e substância volátil a 102°C, 2,5-7,1% = cinzas, 1,6-5,9% = óxido de cromo, 25-90,1% = substância dérmica). O balanço apresentou que, dos 6,8% ofertados de cromo, 6,6% foram fixados na pele com um rendimento de 97%.

Covington (1995), ao referir-se a um balanço de cromo, menciona que existe, em média, uma perda de 30% nos curtumes, também apresenta os resultados de um curtume chinês onde é ofertado 83% de curtente e 56% se liga ao couro, restando 27%. Este autor apresenta ainda condições de processo para aumentar o rendimento deste. As condições que

possibilitam esse rendimento são: diminuição do volume de água e aumento do tempo de operação.

2.7 Situação ambiental do setor

Os curtumes são conhecidos como um vilão ao meio ambiente devido ao fato de consumirem uma grande quantidade de água nos processos produtivos, como já visto no item 2.4.2, e por empregarem produtos tóxicos como cromo e sulfeto e gerarem altas carga de DBO₅ e DQO. Cabe também destacar que aproximadamente 60% do peso da pele que ingressa no processo é eliminada como resíduo líquido e sólido (FERNÁNDEZ e GOLBERG, 2004). Cada vez mais estas indústrias estão buscando o emprego de novas técnicas menos agressivas ao ambiente, isto se dá também devido a exigências de leis ambientais. Os resíduos líquidos já foram mencionados, mas além deste ainda existem os resíduos sólidos e os atmosféricos como indicam os itens a seguir.

Segundo Dexheimer (1993), o resíduo sólido é composto por lodo, farelo do rebaixamento e aparas. Este autor desconsidera a carnaça do descarte, uma vez que esta é subproduto. A maior parte dos resíduos sólidos é gerada nas etapas de descarte, recorte de aparas, rebaixamento e lixamento. No descarte, o resíduo sólido é, em sua maior parte, formado de gorduras e os curtumes podem vendê-lo para fabricação de sabões. As aparas retiradas - principalmente na forma caleirada - têm dois destinos importantes, um é para “petshops” matéria prima para osso de cachorro, e outra é a indústria de gelatina. Visto que estes dois resíduos têm destinos industriais, a preocupação fica com o farelo do rebaixamento do *wet-blue*, que é um resíduo tóxico devido ao fato de conter cromo. Há pesquisas que buscam o melhor destino para este resíduo. No Rio Grande do Sul, eles são armazenados em aterros na maioria das vezes. Outro destino muito usado na Europa é a incineração e outra proposta é a separação do cromo e da proteína por enzimas.

Segundo Godinho *et al.* (2003), para cada couro curtido ao cromo é gerado cerca de 3 a 4 kg de resíduo da operação de rebaixamento. Os autores mencionam que no Brasil a disposição destes resíduos em aterros é atualmente a opção mais utilizada pelas empresas. A técnica de incineração, para o destino final dos resíduos sólidos de *wet-blue* e da indústria calçadista, torna-se atraente em função destes apresentarem poder calorífico suficiente para que a reação de combustão seja auto-sustentável e as cinzas geradas no processo de incineração apresentarem alta concentração de cromo. Estas características permitem, em uma combustão controlada, a recuperação do cromo contido nas cinzas para reaproveitamento industrial, bem como a utilização da energia gerada na reação de combustão em outros processos produtivos (VIEIRA, GODINHO e MARCÍLIO, 2004).

As emissões atmosféricas são causadas por odores desagradáveis nos locais de armazenamento de resíduos sólidos biodegradáveis e por efluentes contendo sulfeto. O uso de pinturas e lacas também geram odores devido aos solventes (FERNÁNDEZ e GOLBERG, 2004).

2.7.1 Melhorias que beneficiam o meio ambiente: tecnologias limpas

Existem muitas sugestões e propostas para melhorar a questão ambiental da atividade curtidora. Em 1993, Aloy *et al.* listaram opções de tecnologias limpas para cada operação do processo, como eliminar o uso do sal para conservação, depilar com recuperação dos pêlos, reciclar os banhos de caleiro e de curtimento, entre outras. Continuando com propostas de melhoria, Garda (2004), ao escrever sobre desenvolvimento sustentável, propõe que os frigoríficos lavem, retirem os apêndices da pele (que seriam retirados ao chegar no curtume) e façam um descarte. Assim os curtumes receberiam a matéria prima que realmente iriam aproveitar. Outra sugestão importante é a de instalar medidores de vazão nos fulões.

O problema terá menor dimensão se a formação destes resíduos for evitada, isto é, minimizando as perdas. Se os resíduos são minimizados, resultam dois benefícios: redução dos custos do tratamento de efluente e redução dos custos em matérias primas.

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

Covington (1995) apresentou técnicas de recuperação do cromo, como precipitar e recuperar com ácido o cromo do efluente líquido, com digestão enzimática ou desnaturação alcalina e decomposição para liberar o cromo que pode ser reciclado de aparas e farelo da rebaixadeira.

Na década de 70, a principal estratégia usada pelas indústrias de processos para a redução de poluição foi o tratamento de final de tubulação (*end-of-pipe*). Esta técnica consiste em enviar todas as correntes geradoras de efluente líquido para uma mesma estação de tratamento, onde são submetidas a uma série de tecnologias apropriadas, utilizadas para deixá-las em níveis aceitáveis pelas normas vigentes para o despejo. Apesar de ser uma técnica muito utilizada, atualmente é um modelo de gestão de resíduos ultrapassado, que vem sendo deixado de lado por não se adaptar a atual realidade industrial, pois no tratamento de final de tubulação, os resíduos são concentrados e armazenados em aterros ou diluídos e despejados, o que não elimina o problema, apenas o muda de local, ou seja, estes produtos podem sofrer alterações químicas ou físicas, porém não podem ser destruídos.

O conceito de reuso de água começou a ser estudado efetivamente no início da década de 80. Estudos começaram a ser realizados para resolver o problema de Planejamento de Distribuição de Águas e Efluentes (*WAP – Water/Wastewater Allocation Planning, 2003*), que consiste na determinação de uma rede de interconexões de correntes de água dentro dos processos, onde o consumo de água fresca é minimizado enquanto os processos recebem água de qualidade adequada. Neste contexto, surgiu a idéia de minimizar a quantidade de efluentes

gerados durante o processo e realizar o tratamento no ponto onde é gerado, conhecido como tratamento distribuído. Em geral, o custo do tratamento de misturas de correntes com características diferentes é maior do que o custo do tratamento das correntes individuais.

Considerando estes argumentos, as indústrias de processos químicos têm mostrado um grande interesse na implementação de políticas de reciclo/reuso, em que os poluentes são recuperados em correntes de processo, usando tipicamente processos de separação. 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. Segundo El-Halwagi (1997), a integração mássica é baseada em princípios de engenharia química combinados com análise de sistemas usando ferramentas gráficas ou de otimização. O primeiro passo a ser tomado, ao usarem técnicas de integração mássica, é o desenvolvimento de uma representação total da alocação de massa de todo sistema a partir do ponto de vista das espécies envolvidas.

Informações e exemplos de integração mássica podem ser encontrados no artigo de Wang e Smith (1994) e no livro de El-Halwagi (1997) citados, ou em apostilas de Tecnologias Limpas (TRIERWEILER, 2004) e na dissertação de Fontana (2002), que desenvolveu um problema padrão na área de integração mássica.

Segundo El-Halwagi (1997), existem estratégias que podem ser usadas para reduzir o desperdício industrial num processo químico. Compõem estas estratégias: redução na fonte, boas práticas, reuso/ reciclo (diretos ou com regeneração), segregação, tratamento e disposição.

As características destas medidas, que devem ser empregadas para gerenciar o resíduo industrial, assim como exemplos empregados em curtumes são listadas a seguir:

- 1) Redução na fonte: incluem ações na planta industrial para reduzir a quantidade ou toxicidade do desperdício na fonte onde é gerado. Exemplos para curtumes: conservação da pele sem sal; depilação com recuperação de pêlos, uso de enzimas e aminas; desengalgação com sais livres de amônio, uso de CO₂ e ácidos de sais orgânicos, no piquel reduzir ou eliminar o sal usando produtos não inchantes e banhos curtos; e controle de vazão, de tempo e temperatura; etc;
- 2) Boas práticas: consiste em eliminar práticas que reduzem a eficiência do processo em termos de consumo de reagentes, de energia, tempo etc. Estão incluídas nas boas práticas manter o curtume limpo e organizado, uso de EPIs, manutenção dos equipamentos e instalações, operar o fulão sempre com a porta fechada, gastar água somente quando necessário - cuidando para que torneiras e mangueiras permaneçam bem fechadas, reduzir a perda de produtos químicos, modernização do lay-out dos curtumes, etc;
- 3) Reuso: envolve a reutilização de correntes já processadas, que carregam consigo poluentes. Para Wang e Smith (1994), reuso é quando o efluente é usado

diretamente em outras operações desde que o nível de contaminantes não interfira no processo, o efluente pode ser misturado com um efluente de outro processo ou com água fresca. Nos curtumes poderiam se reusadas as água de lavagens.

- 4) Regeneração-reuso: remoção total ou parcial de contaminantes do efluente líquido para reutilizar esta corrente em outra operação, o efluente é regenerado por tratamento parcial para remover os contaminantes que impediriam seu reuso, para então ser reusado em outra operação. Aqui também o efluente pode ser misturado com outro efluente ou água fresca. Neste caso, a água que é reusada após a regeneração não pode entrar novamente no processo onde foi previamente usada (WANG e SMITH, 1994).
- 5) Reciclo: assim como o reuso, envolve a reutilização de correntes já processadas, que carregam consigo poluentes. No caso do reciclo, a corrente é utilizada no mesmo processo que a gerou. Tipicamente, tecnologias de separação são os elementos chaves em sistemas com reciclo para recuperar materiais de valor como a água. Um exemplo empregado na maioria dos curtumes é o caleiro, no qual geralmente se efetua um peneiramento para remoção de sólidos finos e uma decantação para remoção de precipitados e cal. A reciclagem é direta, podendo ser total ou parcial, de acordo com as exigências do processo de depilação.
- 6) Regeneração-reciclo: remoção total ou parcial de contaminantes do efluente líquido para reutilizar esta corrente na mesma operação que originou este efluente, correntes exaustas podem ser regeneradas através do parcial ou total tratamento para remoção de poluentes que, caso contrário, impediriam o reciclo e, então, podem ser recicladas na mesma unidade. Para Wang e Smith (1994), na regeneração com reciclo, o efluente é regenerado por tratamento parcial para a remoção dos contaminantes e o efluente retorna para o mesmo processo onde foi previamente usado. Como exemplos aplicados a curtume tem-se a recuperação do cromo por precipitação, etc; para precipitação do cromo, utiliza-se soda, cal, carbonato de sódio e óxido de magnésio, na redissolução se usa ácido sulfúrico.
- 7) Segregação: consiste, simplesmente, em evitar a mistura de correntes. Em muitos casos, segregar correntes com resíduos na fonte faz com que estas correntes sejam ambientalmente aceitas, reduzindo, conseqüentemente, o custo de tratamento. Além disso, segregação de correntes com diferentes composições evita diluições desnecessárias de correntes, reduzindo o custo de remoção de poluente a partir de uma corrente mais concentrada. A segregação pode também resultar em níveis de composição que permitam que estas correntes segregadas sejam recicladas diretamente nas unidades;
- 8) Tratamento: refere-se à aplicação de processos físicos, biológicos e químicos para reduzir a toxicidade ou volume das correntes de efluentes que serão descartadas, este é o efetuado na maioria dos curtumes;

- 9) Disposição: envolve técnicas empregadas após os processos, que manipulam o que será desperdiçado. Os locais onde são armazenados os materiais desperdiçados são projetados e geralmente fiscalizados por uma legislação ambiental, os curtiúmes do Estado dispõem seus resíduos em aterros especiais de resíduos industriais perigosos.

Capítulo 3

Metodologia

A presente pesquisa foi realizada em três escalas de trabalho: 1) bancada- análises químicas realizadas no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente da UFRGS; 2) piloto- na indústria química BASF S.A.; 3) industrial- no curtume Kern-Mattes S.A..

Inicialmente, foi realizado um acompanhamento do processo em curtume, com o objetivo de entender melhor as diferentes etapas envolvidas no processamento de peles. Nesta etapa, foi realizada a amostragem das peles e dos banhos para testar e adequar as análises químicas necessárias para caracterizá-los.

As análises químicas selecionadas neste trabalho levaram em consideração aspectos ambientais e de qualidade do produto final - o couro. Para caracterizar a pele em cada etapa do processo, as seguintes análises foram realizadas: substância dérmica, água, cinzas, gordura e, para alguns segmentos específicos do processo, cromo, cloretos e cálcio. Para caracterizar os banhos residuais, os seguintes parâmetros foram analisados: sulfetos, cálcio, cloretos e cromo. Também foram avaliados, em alguns banhos, NTK (nitrogênio total com Kjeldahl), DQO e DBO₅. Estas análises foram escolhidas, uma vez que estas substâncias estão presentes nos curtumes e suas quantificações são importantes do ponto de vista ambiental.

Após as amostragens e análises preliminares, partiu-se para os experimentos realizados nos processos piloto e industrial, nos quais foram analisadas as formulações a serem utilizadas, a metodologia de amostragem e a definição das análises químicas para a caracterização das peles e das águas residuais durante o processo, assim como para elaboração do balanço de massa para os processos piloto e industrial.

Foi feito um estudo das correntes parciais de entrada e saída, medindo-se as quantidades de água, produtos químicos e pele, com o objetivo de construir balanços de massa para cada etapa do processo, bem como para elaborar o balanço global.

Uma dificuldade encontrada neste trabalho foi definir a matéria-prima (pele) para os experimentos, uma vez que esta é um produto natural com particularidades decorrentes das

condições de criação, idade, alimentação e meio ambiente do animal, tornando cada pele única. A alternativa encontrada, para minimizar o erro, foi estudar peles da mesma procedência. O processo piloto foi feito com uma única pele, o que possibilitou avaliar a influência do processo sobre a mesma. Já no processo industrial, não foi possível resgatar a mesma pele ao longo do processo, coletando-se as amostras de peles aleatoriamente.

3.1 Materiais

Neste item, são apresentados os materiais que foram utilizados durante a realização deste estudo: as peles, principal componente do processo; a água, principal insumo para a realização do processamento de peles, usada em grandes quantidades; e os produtos químicos, utilizados para a transformação da pele em couro. Os materiais utilizados para a elaboração das análises químicas estão descritos no Apêndice A.

3.1.1 Pele

As peles usadas nos experimentos são do tipo bovina, da raça zebuína, oriundas de matadouro localizado na cidade de Barreiras. As peles possuem uma massa em torno de 26 ± 4 kg quando chegam ao curtume e estão conservadas com sal.

Realizaram-se testes preliminares, executando o processo com a pele inteira, composta por flancos e grupão. Concluiu-se que o experimento piloto, base para o balanço de massa, deveria ser elaborado somente com o grupão, uma vez que as análises químicas do grupão e dos flancos mostraram diferenças importantes.

3.1.2 Produtos químicos

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

Existe uma grande diversidade destes produtos, os quais são oferecidos pela indústria química. Para a formulação do processo piloto, trabalhou-se com produtos oferecidos pela BASF S.A., e na formulação industrial seguiram-se os procedimentos adotados no curtume, onde os produtos químicos são fabricados pela BASF e por outras companhias.

Os produtos utilizados estão descritos nas Tabelas 3.1 e 3.2. As funções específicas de sais, ácidos e álcalis empregados no processo já foram mencionadas na revisão bibliográfica desta dissertação. As observações importantes sobre os produtos químicos comerciais utilizados, como as descrições dos produtos de acordo com seus fornecedores e as percentagens de pureza de alguns produtos, estão listadas a seguir.

- 1) Agente de piquel - Picaltal (BASF S.A.): consiste de uma mistura de ácidos aril sulfônicos, constituídos à base de ácidos sulfônicos aromáticos, com efeito não intumescente, para uma piquelagem sem adição de sal e ácidos sulfúrico e fórmico;
- 2) Agente desengraxante - Decaltal A (BASF S.A.): consiste de uma mistura de sais e ácidos orgânicos e inorgânicos, isentos de nitrogênio;
- 3) Agente remolhante - Igualem MK (MK Química): um complexo organo-fosfatado alcalino, é um auxiliar de remolho que possui difusão rápida, permitindo um remolho completo em curto espaço de tempo, além de proporcionar efeito desengraxante;
- 4) Alvejante - Alvox MK (MK Química): sua composição é clorito de sódio. É um alvejante para todos os tipos de peles em tripa, proporcionando a descoloração dos pigmentos naturais da pele e a remoção de resíduos e sujeiras não removidas totalmente nas etapas de caleiro e purga. Também possui efeito de desengraxe, pois atua sobre as gorduras naturais da pele;
- 5) Amina - Koramin MK (MK Química): é uma combinação de aminas e auxiliares balanceados, que proporciona um equilíbrio entre o efeito depilante e o efeito anti-inchante característicos desta linha de produtos;
- 6) Auxiliar de depilação e caleiro - Mollescal LS (BASF S.A.): é um produto que afrouxa os pêlos e reduz o inchamento, permitindo redução na demanda química de oxigênio, bem como no teor de sulfetos nos efluentes. É uma solução aquosa de compostos orgânicos com efeito redutor, isento de sulfeto de sódio;
- 7) Cal – Ca(OH)_2 : contém 22,75% de cálcio e um teor de cinzas de 72,80%;
- 8) Enzima - Batan 100 (MK Química): é uma enzima proteolítica de origem bacteriana, possui sua atividade enzimática de aproximadamente 4000 LVU/g.
- 9) Enzima - Basozym 10000 (BASF S.A.): mistura de extratos pancreáticos e sais, com aspecto de pó âmbar, possui sua atividade enzimática de aproximadamente 5000 LVU/g, sua temperatura e pH de atuação são respectivamente, entre 32-34°C e 7,5-8,5;
- 10) Enzima - Koramin NF: é constituída de compostos poliamino-hidroxilados com poder tamponante, isenta de sais de amônio, sendo indicada quando se faz necessário diminuir o teor de nitrogênio dos processos;
- 11) Fungicida- Biocide C3 (ATC do Brasil): é um fungicida e microbicida, desenvolvido para a proteção de couros contra todos tipos de desenvolvimento de fungos e microrganismos;
- 12) Fungicida - Biocide CB (ATC do Brasil): é um fungicida altamente concentrado, com dois princípios ativos, desenvolvido para a preservação de peles piqueladas, *wet-blue*, *wet-white*, *crust* e couros acabados. Pode ser usado para combater o desenvolvimento de resistência de todos os tipos de fungos aos biocidas existentes;

13) Licor de cromo: é obtido através de uma redução do cromo VI para o cromo III com ácido sulfúrico e glicose, feita no curtume e que contém em torno de 12% de óxido de cromo;

14) Neutralizante - Neutrigan MOS (BASF S.A.): é um produto basificante, composto por óxido de magnésio (96%), que conduz a uma elevação lenta e contínua do pH;

15) Óleo - Lipoderm Licker LA-LP (BASF S.A.): é um óleo natural (de peixe), sulfitado, para o engraxe de couros. Possui múltiplas aplicações, sendo as principais as de proporcionar ao couro maciez e um bom enchimento;

16) Sulfato básico de cromo - Chromosal (BAYER): segundo a análise realizada, o chromosal contém 27% de óxido de cromo; a basicidade deste sulfato de cromo é de 33%, que corresponde à razão entre a quantidade de cromo ligada a grupos OH e a quantidade total de cromo presente. A percentagem determinada de cinzas no chromosal foi de 27,39 %;

17) Tensoativo - Eusapon BRN (BASF S.A.): é uma combinação sinérgica de compostos orgânicos surfactantes iônicos e não-iônicos;

18) Tensoativo - Tecnpol DX-100 (Tecnipiel): é um tensoativo não-iônico/aniônico, que apresenta um excelente poder detergente e de umectação dos couros.

3.1.3 Água

A maior parte do processo é realizada em meio aquoso. A água funciona como um meio de transporte, tanto para solubilizar e remover os componentes indesejáveis da pele e sujidades, como para introduzir os produtos químicos. A água usada no processo piloto é da concessionária local de abastecimento de águas da região onde se encontra a indústria química. A do processo industrial é subterrânea e de açude, sem tratamento prévio.

3.2 Trabalhos experimentais de ribeira e curtimento

Os trabalhos experimentais de ribeira e curtimento foram divididos em duas partes: piloto e industrial. A importância de se realizar um balanço de massa em escala piloto, foi para determinar a verdadeira relação pele-água-produtos químicos, uma vez que, em escala industrial não existe um total domínio da relação de todas as peles com o banho. Entretanto, para validar o experimento piloto, foram realizadas também as análises de peles processadas em escala industrial, o que mostrou a importância deste trabalho para a indústria do couro.

3.2.1 Controles realizados durante o processo

Os controles realizados durante o processo foram: pH, massa específica dos banhos e temperatura de retração.

- **pH**

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

- **Grau Baumé (°Bé)**

O °Bé é uma medida de massa específica dos banhos residuais feita com densímetros de Baumé (aerômetros). É pouco precisa (erro $\pm 2\%$), mas prática e rápida para ser efetuada em campo.

Para a realização da medida, coloca-se a amostra em uma proveta transparente de tamanho adequado e insere-se o aerômetro na proveta, que deve flutuar sob a água sem tocar as paredes e o fundo da proveta, sendo que a medida é lida em °Bé. Para converter o valor de °Bé para g.cm^{-3} (ρ), basta usar a equação 3.1 de conversão apresentada a seguir (BRAND GMBH):

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

- **Indicadores ácido-base para pele**

Nas peles descalcada e purgada, é feito um corte em toda espessura da pele e adicionam-se gotas de indicador ácido-base. Nos experimentos, foi utilizada fenolftaleína para verificar o pH da pele, cuja mudança de cor rosa para incolor ocorre em pH 8,0-9,8.

- **Temperatura de Retração**

O colagênio que compõe a pele possui uma forma estrutural bem definida devido às interações moleculares. Estas interações podem ser rompidas em presença de água e sob aumento da temperatura, fazendo as cadeias de colagênio assumirem formas indefinidas. O efeito macroscópico deste fenômeno é a retração da pele que é dependente da etapa de processo e do tipo de curtimento.

A retração é uma medida que se faz para conferir o grau de curtimento do couro, pois uma pele curtida não deve retrair em água fervente, por um período de 1 a 3 minutos, devido à estabilidade hidrotérmica que o curtimento deve conferir ao couro. Para este teste, foi elaborado um método que tem como objetivo determinar a temperatura de retração de peles e couros. Para a realização do teste de retração, confeccionou-se um aparelho para determinar a temperatura de retração, a este aparelho foram acoplados um termômetro, um béquer e uma chapa aquecedora com agitação magnética.

A amostra para efetuar o teste é retangular de $(10 \times 2) \text{ cm}^2$, com dois orifícios na amostra, ao longo da maior dimensão, um em cada extremidade. Como o teor de umidade da

amostra influencia na temperatura de retração, coloca-se a amostra em água destilada com agitação durante 15 minutos, a fim de condicionar a amostra. Prende-se a amostra nos ganchos fixo (inferior) e móvel (superior) do aparelho, fazendo a maior dimensão ficar na vertical, sem que haja uma tensão significativa no fio. Fixa-se o aparelho em um béquer contendo uma barra magnética e água destilada - suficiente para cobrir completamente a amostra. Ajusta-se a referência e acopla-se um termômetro ao aparelho, sendo que a extremidade desse termômetro deve estar na mesma altura que a metade do comprimento da amostra. Utilizando uma chapa aquecedora com agitação magnética, aquece-se o banho. Quando há retração, o disco gira e, neste momento, registra-se a temperatura de retração. Deve-se esperar o final da retração para retirar a amostra do aparelho e realizar as medidas de comprimento e largura final (após retração). Para calcular as retrações linear e superficial, utilizam-se as equações 3.2 e 3.3, respectivamente:

$$Rl = \frac{(Ci - Cf) \times 100}{Ci} \quad (3.2)$$

Onde:

Rl = Retração linear (%);

Ci = Comprimento inicial da amostra (cm);

Cf = Comprimento final da amostra (cm).

$$Rs = \frac{(CiLi - CfLf) \times 100}{CiLi} \quad (3.3)$$

Onde:

Rs = Retração superficial (%);

Ci = Comprimento inicial da amostra (cm);

Cf = Comprimento final da amostra (cm);

Li = Largura inicial da amostra (cm);

Lf = Largura final da amostra (cm).

Uma representação esquemática do equipamento construído está mostrada na Figura 3.1.

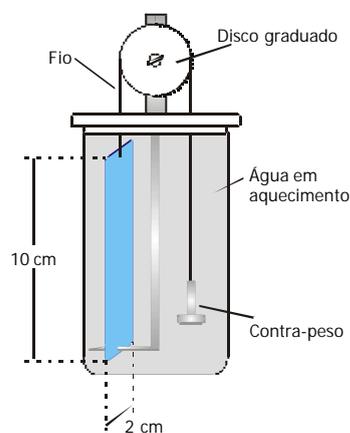


Figura 3.1: Equipamento para aferir a temperatura de retração

A temperatura de retração é feita na prática industrial, apenas após o curtimento, a título de controle do seu efeito sobre a pele, então denominada couro. Para a caracterização das peles, foram feitas medidas de temperatura de retração após os outros estágios de tratamento.

3.2.2 Processo Piloto

O processo piloto seguiu o fluxograma apresentado pela Figura 3.2. A pele salgada entra no processo e sai na forma de *wet-blue*. Antes de proceder com o processo piloto, fez-se um trabalho preliminar, denominado de piloto teste, o qual está apresentado no Apêndice D desta dissertação.

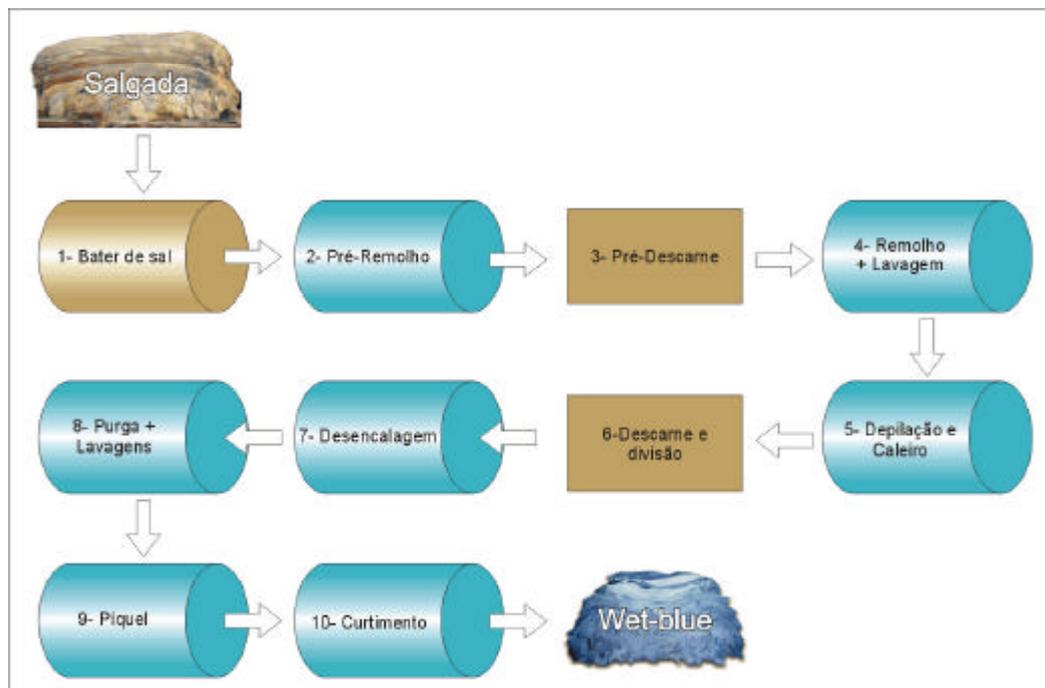


Figura 3.2: Fluxograma do Processo Piloto

O processo piloto teve duração de 4 dias, durante os quais foram executadas todas as operações de ribeira e o curtimento com uma pele (dois meios). As operações em meio aquoso foram realizadas em um fulão piloto da indústria química, já as operações mecânicas de bater sal, pré-descarne, descarne e divisão foram feitas em máquinas do curtume. O fulão piloto utilizado para o processo está apresentado na Figura 3.3. É construído de material inox e vidro e possui capacidade para processar 40 kg de pele em rotação de 6 a 8 rpm.



Figura 3.3: Fulão do processo piloto

Na etapa de bater sal do processo piloto, a pele passou pelo fulão de bater sal apresentado na Figura 3.4. A pele é colocada em uma extremidade e é transportada para a outra, devido a uma leve inclinação. A sua rotação é de 6 rpm e a pele permanece neste em torno de 2 minutos. O sal existente na superfície da pele sai através dos orifícios existentes na área lateral do fulão de bater. A quantidade de sal perdida varia bastante, pois as peles que possuem maior quantidade de sal na superfície perdem maior parte de sal nesta etapa. Caso as peles cheguem com menor quantidade de sal superficial, a quantidade de sal perdida nesta operação será menor.



Figura 3.4: Fulão de bater sal

Após a etapa de bater, foram retirados os flancos da pele, permanecendo, para continuar o processo, apenas o grupão, o qual foi dividido em dois meios. O peso da pele serviu como base para a formulação das etapas seguintes até o caleiro. As amostras para a realização de análises da pele durante todo o processo foram retiradas antes e depois de cada etapa do processo (aleatoriamente do meio I e II). As amostras dos banhos foram coletadas ao findar de cada etapa.

Os meios salgados passaram para o pré-remolho, feito para preparar a pele para um pré-descarne sem danificá-la. A máquina de pré-descarne tem por objetivo eliminar os materiais aderidos ao carnal (tecido subcutâneo e adiposo) com o objetivo de facilitar a penetração dos produtos químicos aplicados em etapas posteriores. O princípio da máquina de

pré-descarne é o mesmo da máquina de descarne, e consiste em passar a pele por meio de um cilindro de borracha e outro de lâminas helicoidais. A pele é transportada em sentido contrário a este último cilindro, que está ajustado para pressionar a pele, de forma a assegurar o corte (ou eliminar definitivamente) só do tecido subcutâneo (gordura e/ou carne) aderido a ela.

Após, os dois meios foram colocados no fulão piloto e submetidos às operações de remolho, lavagem de remolho e caleiro. A pele caleirada, denominada tripa, foi levada para o curtume, onde foi descarnada e dividida. Na divisão, a pele foi cortada em duas camadas, a superior, denominada de flor, ajustada em 2 mm de espessura; e a inferior, denominada raspa. O funcionamento da máquina de dividir baseia-se na ação de rolos de transporte em conjunto com o movimento da navalha. Os rolos de transporte conduzem a pele de tal forma que a mesma é obrigada a entrar em contato, de frente, com a navalha, que se movimenta transversalmente na horizontal, sendo, então, a pele dividida em duas camadas. A flor caleirada voltou para o fulão para as etapas seguintes até o curtimento.

A formulação seguida no processo piloto, a duração de cada etapa, assim como os controles de processo efetuados estão descritos na Tabela 3.1. Esta metodologia foi baseada no uso de produtos e quantidades habitualmente usadas na indústria do couro. Os produtos químicos foram pesados com precisão de 0,01 g, as peles foram pesadas em uma balança com precisão de 20 g. Na Tabela 3.1, é apresentada a seqüência dos processos de ribeira e curtimento do processo piloto, assim como as percentagens em relação à pele salgada e à tripa dividida, usadas para calcular a massa dos produtos químicos e água adicionados. Também compõem a Tabela dados como: o tempo de rotação do fulão e os controles realizados neste processo piloto.

O Apêndice F dessa dissertação, baseado nos resultados obtidos com o processo piloto, apresenta propostas para reduzir o consumo de água em curtumes aplicando integração mássica através da programação matemática e utilização de processos em contra-corrente.

Tabela 3.1: Formulação de Ribeira e Curtimento do Processo Piloto

A base para calcular a quantidade de produtos adicionados até a depilação e caleiro é a seguinte:				
Massa: 13,19 kg				
Quantidade: 1 pele (2 meios)				
Processo	%	g	Produtos	Rodar (h)
Pré-remolho	-	13000	Água	00:15
Pré-descarne*				
Remolho	200	26380	Água	
	0,15	19,79	Eusapon BRN	
	0,2	26,38	Soda Barrilha	
	0,15	19,79	Bactericida	03:00
	0,1	13,19	Soda Barrilha	10:00
Lavagem de remolho	150	19785	Água	
Depilação e Caleiro	40,00	5276	Água	
	1,00	131,90	Cal hidratada	
	0,50	65,95	Mollescal LS (auxiliar)	
	0,10	13,19	Eusapon BRN	01:00
	1,00	131,90	Sulfeto de Sódio	00:40
	1,00	131,90	Sulfeto de Sódio	03:00
	50,00	6595	Água	
	1,50	197,85	Cal hidratada	00:30
	1,00	131,90	Cal hidratada	00:30
Colocar no Automático** (roda 10' por hora)				20:00
Descarne*				
Divisão*				
Após a divisão a base para calcular os produtos é 90% do peso tripa:				
Massa: 5,90 kg				
Quantidade: 1 pele (2 meios)				
Processo	%	g	Produtos	Rodar (h)
Desencalagem	300,00	17700	Água	
	3,00	177	Decaltal A	00:40
	0,12	7,08	Eusapon BRN	
	0,40	23,60	Bissulfito de sódio	01:15
Purga I	40,00	2360	Água	
	0,04	2,36	Basozym 10000	00:15
Lavagem de purga I	300,00	17700	Água	00:15
Purga II	40,00	2360	Água	
	0,04	2,36	Basozym 10000	00:15
Lavagem de purga II	300,00	17700	Água	00:15
Píquel	30,00	1770	Água	
	3,00	177	Picaltal (agente de píquel)	
Curtimento	6,00	354	Chromosal B	
	0,10	5,90	Lipoderm Licker LA LP (óleo)	02:00
Colocar no Automático** 5' por hora				12:00
	0,15	8,85	Neutrigan MOS	07:00

- *operações mecânicas
- ** significa que o fulão irá girar 5/10 minutos e permanecer parado por 1h

3.2.3 Processo industrial

O fluxograma do processo na indústria é similar ao piloto, mas possui algumas particularidades, como uma lavagem após o caleiro; apenas uma purga, e não duas como no

piloto; e o pré-remolho é realizado em um fulão co-corrente. Estas diferenças estão evidenciadas (circundadas) no fluxograma da indústria apresentado na Figura 3.5.

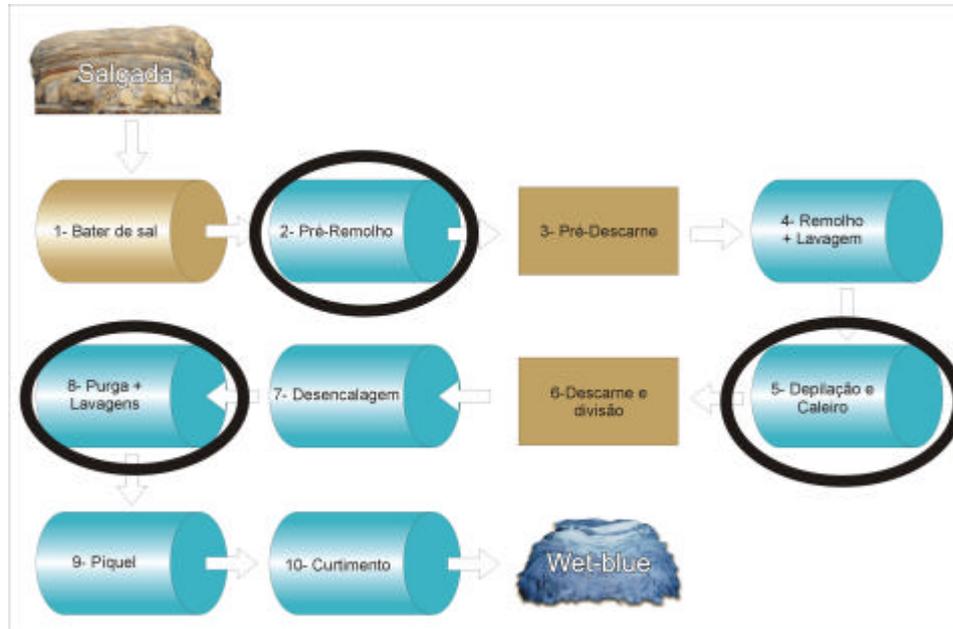


Figura 3.5: Fluxograma do processo industrial

Todas as etapas foram realizadas no curtume, sendo que as operações mecânicas foram efetuadas nas mesmas máquinas que o processo piloto, uma vez que levou-se a pele piloto para efetuar estas operações na indústria. A etapa de pré-remolho foi realizada em um fulão chamado “charuto”, uma fotografia deste fulão está apresentada na Figura 3.6. A parte inferior da figura apresenta a ampliação da abertura de entrada do fulão. Neste equipamento a água entra em co-corrente com a pele, como já foi mencionado.

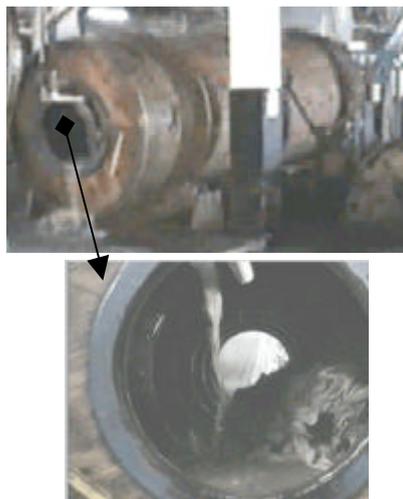


Figura 3.6: Fulão de pré-remolho

As etapas de remolho/lavagem e depilação/caleiro/lavagem são realizadas em um fulão, cuja fotografia está apresentada na Figura 3.7. Este fulão tem capacidade para processar 3,4 toneladas de pele pré-descarnada, com rotação entre 3 e 4 rpm.



Figura 3.7: Fulão de remolho e depilação/ caleiro

Já os fulões usados para as etapas da desencalagem até o curtimento são menores, possuem capacidade para processar 2500 kg de pele e a rotação destes é entre 7 e 8 rpm. Uma fotografia destes fulões pode ser visualizada na Figura 3.8.

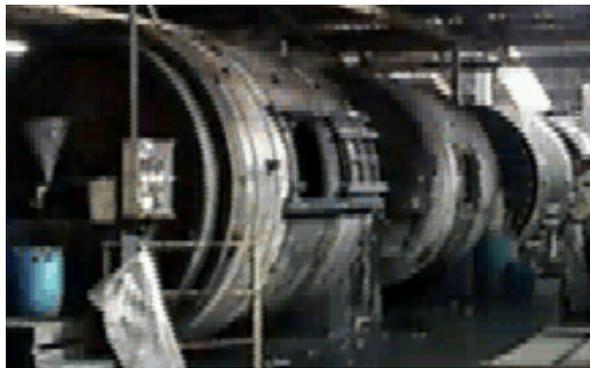


Figura 3.8: Fulões de pré-curtimento e curtimento

O processo industrial seguiu a formulação adotada pela empresa e os controles estão apresentados na Tabela 3.2, que mostra as etapas sofridas pela pele, em ordem de realização. A massa utilizada como base da formulação do remolho e do caleiro é a das peles pré-descarnadas, e não a da pele salgada como no piloto. Já a massa para as operações é a da tripa dividida, como no processo piloto. Alguns produtos químicos comerciais diferem dos utilizados no piloto, como o alvejante no píquel, que proporciona ao couro *wet-blue* um tom mais claro, facilitando o tingimento com cores claras; e o sulfato básico de cromo, neste caso, preparado a partir da redução do cromo hexavalente com ácido sulfúrico, formando o licor de cromo.

Tabela 3.2: Formulação de ribeira e curtimento do processo industrial

A base para calcular a quantidade de produtos adicionados até a depilação e caleiro é:				
Massa: 3400 kg Quantidade: 130 peles				
Processo	%	kg	Produtos	Rodar (h)
Pré-remolho			Água	
Remolho	200,00	6.800	Água	
	0,50	17,0	Igualém MK (agente	
	0,20	6,8	Soda Barrilha	
	0,10	3,4	Tecnopol DX-100	05:00
Lavagem de remolho	400,00	13.600	Água	
Depilação e Caleiro	150,00	5.100	Água 30°C	
	0,50	17,0	Amina	
	1,00	34,0	Cal	
	0,10	3,4	Koramin NF (enzima)	01:00
	0,10	3,4	Tecnopol DX-100 (tensoativo)	
	1,80	61,2	Sulfeto de Sódio	01:00
	1,25	42,5	Cal	01:00
	1,25	42,5	Cal	01:00
Lavagem	300	10.200	Água	
Colocar no Automático 10' por hora até completar 14 horas				
A base para calcular a quantidade de produtos adicionados até a depilação e caleiro é:				
Massa: 2.500 kg Quantidade: 120 peles				
Processo	%	kg	Produtos	Rodar (h)
Desencalagem	300,00	7.500,0	Água	
	0,20	5,0	Sulfato de Amônio	00:20
	30,00	750,0	Banho residual	
	2,00	50,0	Sulfato de Amônio	00:20
	0,12	3,0	Tensoativo	
	0,40	10,0	Bissulfito de sódio	01:15
Purga	40,00	1.000,0	Água	
	0,04	1,0	Enzima	00:15
Lavagem de Purga I	300,00	7.500,0	Água	00:15
Lavagem de Purga II	300,00	7.500,0	Água	00:15
Píquel	30,00	750,0	Banho residual	
	2,00	50,0	Sal	
	0,30	7,5	Alvox MK (alvejante)	00:10
	2,00	50,0	Picaltal (agente de	00:20
Curtimento	6,00	150,0	Licor de Cromo	
	0,30	7,5	Tecnsoft ML4 (álcool graxo)	
	0,07	1,8	Biocide C3 (fungicida)	01:00
	0,56	14,0	Ácido Sulfúrico	00:15
	6,00	150,0	Licor de Cromo	01:00
	0,03	0,8	Biocide CB (fungicida)	01:00
	0,24	6,0	Cromeno FB (basificante)	02:00
Aquecer 5° por hora até 50°C, Manter em 50°C durante 4 horas. E rodar mais 5 horas				

Os estudos efetivados no processo industrial foram divididos em três partes, conforme explicado a seguir.

Parte I

Acompanhou-se o processo desde o recebimento das peles pelo curtume até o curtimento. Foram retiradas amostras de três peles nos seguintes estados: salgada, remolhada, depilada/ caleirada, purgada e *wet-blue*. Foram coletadas amostras das águas residuais das mesmas etapas de ribeira e curtimento. Assim como no trabalho piloto, realizaram-se todas as análises químicas para as peles e águas residuais.

Parte II

Foram realizadas medidas de massa em cinco lotes de peles que chegaram ao curtume. Nestes lotes, as peles chegaram conservadas com sal - provindas de matadouros ou frigoríficos e foram pesadas na chegada, após a retirada das aparas e pré-descarne. Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar as diferenças das peles provenientes de matadouro e frigorífico, além de verificar a quantidade de aparas e carnaça nesses 5 lotes.

Parte III:

Para um controle dos resíduos sólidos gerados nas operações mecânicas, foi realizada uma avaliação das quantidades desses, por meio de pesagem de cinco peles antes e depois das operações mecânicas do processo (bater sal, pré-descarne, descarne e divisão) e de cinco couros *wet-blue*, para se ter uma idéia de quanto da pele salgada é transformada em *wet-blue*. Com esse estudo, foram efetuados balanços de massa para as etapas mecânicas.

3.3 Métodos analíticos

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

As amostras das peles foram retiradas do grupão e armazenadas sob refrigeração. As amostragens dos banhos residuais foram feitas conforme a ABNT NBR 13336 (1995), tendo as amostras sido armazenadas a 4°C. O pH foi determinado imediatamente. Alguns banhos residuais, além do armazenamento a 4°C para conservação até a execução das análises, tiveram tratamentos diferenciados. Na determinação de nitrogênio e DQO, nos banhos adicionou-se ácido sulfúrico até pH < 2; e para sulfetos, adicionaram-se 4 gotas de acetato de zinco 2 N.

As análises executadas neste trabalho estão mostradas a seguir, sendo que mais detalhes destas análises químicas podem ser conferidos no Apêndice A, destacando-se: procedimento, material e cálculos.

3.3.1 Análises em pele

- Teor de umidade

A metodologia empregada na realização das análises de teor de umidade foi desenvolvida a partir da ABNT NBR 11029 (2001). A norma de couros considera este teor de umidade a matéria volátil que é a quantidade de substância evaporada a $102\pm 2^\circ\text{C}$ até massa constante.

Segundo Maioli e Silva (2000), este método não determina o valor exato de umidade, uma vez que outras substâncias podem ser volatizadas ou gorduras podem ser oxidadas a esta temperatura. Hoff (2002), apresenta, em sua dissertação, a norma brasileira NBR 11029 (1988) que sugere o método de destilação com a utilização do extrator Dean-Stark para a determinação do teor de umidade no couro. Este método emprega o xileno e o resultado é a leitura direta do volume de água destilada do couro no extrator. Foram realizados, neste trabalho, alguns testes com Dean-Stark e os resultados não mostraram diferenças significativas para esse experimento.

John (1998) chamou o valor encontrado, através desta análise, de umidade mais matéria volátil a 102°C , sendo esse o conceito certo para essa análise.

Contudo, considerou-se que este método determina o teor de umidade da pele, uma vez que nesta temperatura (102°C) a quantidade de matéria volátil é tão pequena que pode ser desconsiderada para estas peles no estado inicial do processo; e esta é a norma utilizada internacionalmente, nas normas da IUC/5 e DIN 53304 (1277), para determinação da umidade das peles.

- Cloretos

As determinações dos teores de cloretos totais solúveis seguiram a ASTM D 4653 - 87 (1998), e foram realizadas em amostras de peles salgada, pré-remolhada, pré-descarnada e remolhada.

- Proteína, substância dérmica (SD)

Através da determinação de nitrogênio total com Kjeldahl (NTK) contido na pele, é possível determinar o valor da substância dérmica (SD). Este valor tem grande importância no experimento, pois ele retrata a verdadeira quantidade de matéria prima (pele) que se transforma em couro. Através desta análise, acompanha-se a quantidade de proteína na pele e suas perdas no decorrer do processo. Para calcular o conteúdo de SD através do NTK, multiplica-se o teor de NTK por um fator igual a 5,62. Segundo Robert et al. (1965), este fator representa uma média dos fatores dos resultados de muitas peles de animal, mas não pode ser considerado exato, uma vez que existe variação de raça, espessura, etc., e ficou definido como $5,62 \pm 3\%$. Para os experimentos realizados neste trabalho, considerou-se apenas o 5,62.

A norma seguida para esta análise foi a ASTM D 2868-96. Segundo a norma, a repetibilidade da análise diz que a diferença entre dois resultados obtidos pelo mesmo analista em dias diferentes deve ser 0,9% relativo, ou seja, dois valores são considerados suspeitos se diferem mais que 1,8% relativo. A reprodutibilidade desta análise, que é a diferença entre dois resultados obtidos por analistas diferentes, também conforme a norma, indica que estes dois valores não podem diferir mais que 4,2% relativo. Procedeu-se a análise de SD nas peles durante todo o experimento ao findar de cada operação.

- Gordura (substâncias extraíveis com hexano e diclorometano)

A gordura presente na pele é extraída através de solventes. Primeiramente, realizou-se a análise segundo a ABNT NBR 11030-Couro - Determinação de substâncias extraíveis em diclorometano- (1997). Realizaram-se análises preliminares para a determinação do tempo mínimo necessário às extrações com diclorometano, de forma que o erro inerente à análise fosse o menor possível.

Após a determinação do tempo mínimo de extração, seguiu-se um estudo de aprimoramento dos demais procedimentos a serem efetuados no decorrer das análises. Para tal, testaram-se os dois métodos em separado (ASTM (D 3495 – 83) e ABNT NBR) para aferir se toda gordura estava saindo com um solvente. Após este teste, decidiu-se fazer as duas extrações, uma vez que após a extração com o primeiro solvente havia uma quantidade significativa de gordura, que foi retirada com o segundo solvente, ou seja, ao usar os dois solventes foi atingido o melhor resultado e optou-se por realizar desta forma a determinação de gorduras, primeiro a extração com hexano e, na seqüência, com diclorometano.

O método, empregado para a realização das análises do teor de substâncias extraíveis com solvente baseados nas normas, sofreu algumas modificações devido ao aparelho utilizado ser um conjunto para determinação de gorduras da Tecnal, modelo TE-044, que tem o mesmo fim do Soxhlet, recomendado pela norma. A análise de gordura foi efetuada em todas as peles em estudo.

- Cinzas

Esta análise foi efetuada com o intuito de caracterizar o teor de sais presentes na pele, pois o método determina a quantidade de inorgânicos não voláteis a 600°C. A norma seguida foi a ASTM D 2617-96, e também foi realizada para todas as peles.

- Cálcio

No processo piloto, a análise foi feita por absorção atômica pelo laboratório da BASF S.A., sendo que no industrial seguiu-se a norma ABNT NBR 13732- (1996). Esta análise foi realizada em peles após o processo de caleiro, no qual o cálcio é adicionado.

- Cromo no wet-blue

A determinação do óxido crômico seguiu a norma ABNT NBR 11054 (1999). A norma é aplicável a todos os couros contendo sais de cromo. No experimento, realizou-se a análise no *wet-blue*.

3.3.2 Análises em água residual

As águas residuais foram analisadas não só para elaboração do balanço, mas para sua caracterização após cada etapa. A finalidade foi o impacto ambiental causado por estes banhos residuais e para propiciar tomadas de decisões com intuito de minimizar este impacto.

- Cloretos

A análise de cloretos seguiu a norma ABNT NBR 13337- (1995), e foi efetuada em banhos residuais de pré-remolho, remolho e lavagem de remolho.

- Análise de óxido de cálcio

A análise de óxido de cálcio em águas residuais foi determinada segundo a norma ABNT NBR 13343- (1995). Os banhos residuais, nos quais foram verificados a presença de óxido de cálcio, bem como a concentração deste, foram: caleiro, desencalagem, purgas e lavagens.

- Sulfetos

Esta análise seguiu a norma ABNT NBR 13340- (1995). Foram determinados os teores de sulfetos para todas as etapas seguintes à adição deste.

- Cromo

A análise de cromo seguiu a norma ABNT NBR 13341- (1995), verificado no banho residual de curtimento.

- Determinação de sólidos totais

Foram determinados sólidos totais, através da norma ABNT NBR 13572- (1996), para todas as águas residuárias do processo.

- NTK (nitrogênio total de Kjeldahl)

Conforme a norma ASTM D- 3590-89, foi realizada a medida de NTK, em algumas águas residuais como: pré-remolho, remolho, caleiro, píquel e curtimento. Estas foram as escolhidas pelo fato de serem as que possuem maior conteúdo de NTK.

- Determinação de DBO₅ (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio)

As análises de DBO₅ e DQO foram realizadas em laboratório externo. A análise de DBO₅ foi realizada pelo método manométrico oxitop, medição livre de mercúrio, sistema de simples operação, não tóxico, para medições de até 400.000 mg.L⁻¹ de DBO₅. O resultado obtido é um valor de pressão manométrica que é convertido automaticamente, podendo-se ler diretamente a concentração em mg L⁻¹ de DBO₅. O método utilizado para determinação de DQO foi refluxo fechado.

Foram feitas análises de DBO₅ e DQO de amostras compostas a partir de alíquotas de águas residuais das etapas de ribeira. As concentrações residuais nas águas do processo analisadas são provindas dos seguintes processos: depilação e caleiro, pré-remolho + remolho, ribeira (Pré- remolho + Remolho + Caleiro + Desencalagem + Purga I e II+ Lavagens I e II) e píquel + curtimento.

3.3.3 Construção do Balanço de massa para o processo piloto

Para construir o balanço de massa, primeiramente definiu-se o processo, as fronteiras nas quais o balanço será efetuado e o seu fluxograma. O fluxograma do processo estudado está representado pela Figura 3.9 a seguir.

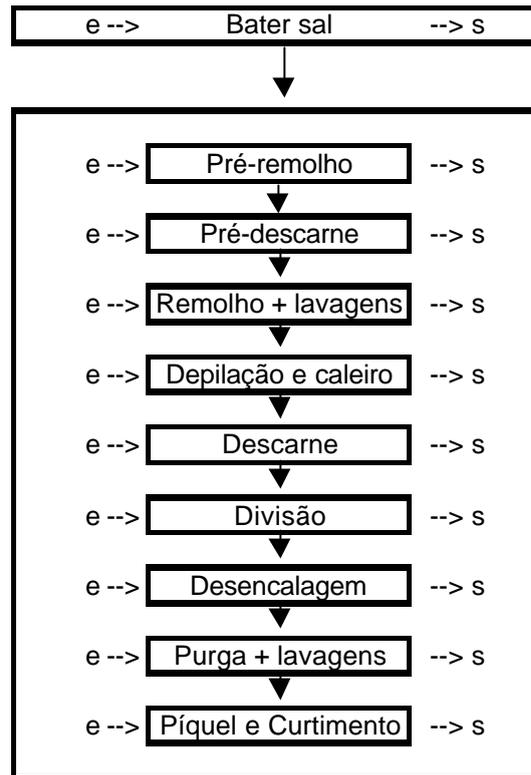


Figura 3.9: Fluxograma com as etapas de Ribeiro e Curtimento

A representação do balanço de materiais de uma operação unitária do processo encontra-se na Figura 3.10.

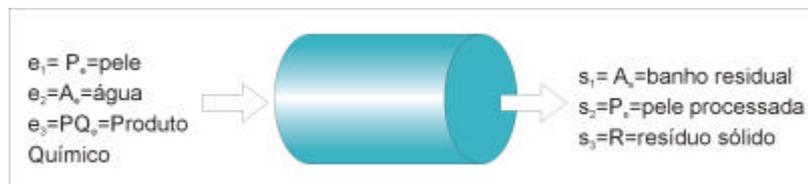


Figura 3.10: Correntes de entrada e saída do balanço de massa

O balanço pode ser definido pelas equações (3.4):

$$(Ae) + (Pe) + (PQe) = (As) + (Ps) + R$$

$$\text{entra} = \text{sai} \quad (3.4)$$

onde,

Pe = massa de pele que entra no sistema;

Ae = massa de água adicionada;

PQe = massa de produtos químicos adicionados;

As = massa do banho residual que sai;

Ps = massa de pele processada que sai;

R = massa de resíduo sólido (somente nas etapas mecânicas).

Nesta etapa do trabalho, considerou-se a massa de pele que entra (Pe) como um todo sem quantificar a quantidade de água e/ou produtos químicos presentes na mesma. Assim, a massa de pele engloba a água, os produtos químicos e a pele propriamente dita. O banho residual, por sua vez, contém a água residual, os produtos químicos não absorvidos e/ou liberados pela pele, bem como sujeiras e pele desprendidas da pele.

Portanto, ao efetuar o balanço de massa global, em cada etapa do processo, foram consideradas como massas medidas de entrada: a massa da pele, a massa de água demandada e os produtos químicos adicionados. Considerou-se a maioria dos produtos químicos inertes no balanço, sendo avaliados apenas o cloreto de sódio, a cal, o sulfeto de sódio, o óleo e o sulfato básico de cromo e como massas medidas de saída a massa da pele. A massa do banho residual, a qual pode conter além de água, produtos químicos e pele, foi calculada por diferença, para fechar o balanço mássico.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

No presente capítulo, são apresentados, inicialmente, os resultados de testes preliminares para a construção do experimento e para a adequação das análises químicas, assim como os resultados dos controles efetivados durante os processos.

Na seqüência, são exibidos os resultados analíticos obtidos da pele do processo piloto e das peles do processo industrial, bem como é feita uma comparação destes. Seguindo com as análises, a subsequente parte deste capítulo é referente aos resultados analíticos efetuados nas águas residuais dos processos piloto e industrial.

A partir das análises e controles dos processos, são expostos os balanços realizados para cada operação unitária do processo piloto, que são as seguintes: bater sal, pré-remolho, pré-descarne, remolho, depilação/ caleiro, descarne e divisão, desencalagem, purga e píquel/ curtimento. Após o balanço de massa das etapas do processo, são apresentados os balanços realizados durante o processo para os seguintes componentes: água, substância dérmica, cinzas, gorduras, cloretos, cálcio e cromo. Também é apresentado o balanço global do processo piloto.

O balanço para o processo industrial foi realizado somente para as etapas mecânicas, nas etapas restantes não foram realizados balanços. Pois, apesar das peles serem formadas por colagênio, que tem uma estrutura única, elas possuem características próprias, como: defeitos, percentagem de gordura, sujidades, etc. Este fato dificulta que uma pele de amostra seja representativa para o balanço, além do processo industrial processar bateladas de peles inteiras.

4.1 Adequação da metodologia do experimento das análises químicas

Para estabelecer a pele usada no experimento, levou-se em consideração que essa possui zonas com propriedades diferentes e optou-se por realizar o processo apenas com o grupão. Esse procedimento foi adotado devido aos seguintes fatores relacionados ao grupão:

essa é a zona mais rica em substâncias colágenas, a mais valorizada na indústria do couro, representa mais de 45 % do total da pele (a região da cabeça representa 25% e os flancos 30%), além de ser do grupão que são retiradas amostras para controles de qualidade em indústrias, conforme as normas técnicas para couro.

Outro motivo importante para processar apenas o grupão, foi a necessidade de se trabalhar com uma amostra o mais uniforme possível para a elaboração do balanço, pois ao processar apenas uma zona, diminuiu-se a variabilidade de substância dérmica e dos produtos que penetram na pele. Caso fossem processados os flancos, nos quais a estrutura é mais frouxa, haveria um acúmulo de produtos químicos e água superior nestas partes, impossibilitando ter apenas uma amostra para representar a pele e haveria a necessidade de analisar amostras do grupão e dos flancos após cada etapa. Este fato foi verificado em um experimento realizado no processo piloto-teste, no qual avaliou-se o teor de água dos flancos e do grupão. Estes valores médios podem ser conferidos na Tabela 4.1, os demais com o desvio padrão desses estão no Apêndice D.

Tabela 4.1: Teor de água nas regiões de flancos e grupão da pele

Pele	Teor de Água (% em massa)	
	Grupão	Flancos
Salgada	37,93 ± 0,71	45,26 ± 0,06
Pré-remolhada	54,23 ± 0,21	55,86 ± 0,17
Remolhada	67,95 ± 0,14	72,53 ± 0,01
Caleirada	68,21 ± 0,17	78,06 ± 0,06
Tripa dividida	73,24 ± 0,26	77,51 ± 0,03
Desencalada	69,4 ± 0,03	72,81 ± 0,08
Purgada	68,79 ± 0,14	74,2 ± 0,82
Piquelada	67,02 ± 0,28	69,65 ± 0,08
Wet blue	68,03 ± 0,04	74,47 ± 0,77

Quanto às análises químicas, muitas vezes há a necessidade de serem adaptadas à realidade de trabalho. Outra ocorrência corriqueira é a falta de informações detalhadas nas normas que deixam muitas dúvidas na execução da análise. Neste trabalho, realizaram-se adaptações e testes para as análises de substância dérmica e de gordura, que estão apresentados a seguir:

- Substância dérmica (SD)

As primeiras análises para determinar a substância dérmica foram feitas seguindo a norma ABNT NBR 11065- (1995). No entanto, ao comparar os resultados com dados da literatura e ao realizar o somatório dos componentes da pele, de substância dérmica, gordura, cinzas e água, não atingiu 100%. Obteve-se um valor de 83% e considerou-se este resultado não satisfatório. Decidiu-se enviar a amostra para ser analisada em laboratório externo e os resultados obtidos para a mesma amostra, o *wet-blue*, estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Percentual mássico de substância dérmica (%SD) determinada pela NBR 11065

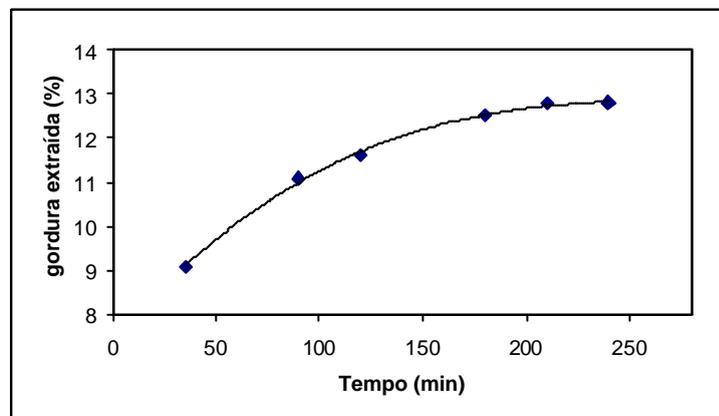
Amostra	% SD (bs)	Desvio Padrão
Wet blue SD determinada no LACOURO	71,29	0,32
Wet blue SD determinada por laboratório externo	72	Não informado

O valor de substância dérmica continuou inferior ao da literatura. Buscou-se, então, a norma ASTM D 2868-96 e como obteve-se valores aceitáveis, esta norma foi utilizada para a análise de substância dérmica neste trabalho.

- Gorduras / substâncias extraíveis em solventes

Realizaram-se análises preliminares para a determinação do tempo mínimo necessário às extrações com diclorometano de forma que o erro inerente à análise fosse o menor possível.

O couro utilizado no experimento desta análise preliminar foi um couro engraxado para estofamento. A percentagem extraída de gordura com diclorometano no decorrer do tempo da extração, pode ser observada no gráfico da Figura 4.1, que apresenta a linha de tendência da extração de gorduras em função do tempo.

**Figura 4.1:** % de gordura extraída com diclorometano em função do tempo

Com base neste experimento definiu-se que o solvente permaneceria extraindo gordura por um tempo de 4 horas, uma vez que, a partir deste período, a curva atinge o patamar e considerou-se que toda gordura já tenha sido extraída.

Após a determinação dos tempos mínimos de extração, seguiu-se um estudo de aprimoramento dos demais procedimentos a serem efetuados no decorrer das análises. Para tanto, foram coletadas amostras de pele no curtume. Testaram-se os dois métodos (ASTM e NBR) consecutivos para aferir se toda gordura estava saindo com um solvente, e os resultados das análises encontram-se apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: % mássica de gordura para as peles do processo piloto-teste

Pele	% extraída com Hexano (bs*)	Média	Desvio Padrão	% extraída com Hexano + diclorometano (bs*)	Média	Desvio Padrão.
Salgada	13,64	12,61	2,34	14,7	13,69	2,47
	11,54			13,75		
	15,3			16,04		
	9,96			10,26		
Remolhada	0,17	0,24	0,09	0,36	0,37	0,22
	0,31			0,37		
Purgada	0,1	0,34	0,35	0,32	0,64	0,60
	0,75			1,33		

* bs = base seca

A análise dos resultados desse teste mostra que parte da gordura sai com o primeiro solvente e o restante com o segundo. Decidiu-se fazer as duas extrações, já que após a extração com o primeiro solvente havia uma quantidade significativa de gordura, ou seja, ao usar os dois solventes foi atingido o melhor resultado de extração de gorduras. Optou-se então, por realizar, desta forma a determinação do teor de gorduras.

4.2 Resultados dos controles efetuados durante os processos

- Processo piloto

No processo piloto, foram efetuados os controles de pH, °Bé, retração e atravessamento com corte feito em toda a espessura da pele, além de controles organolépticos (de toque e visual). Os resultados desses controles, para cada etapa do processo piloto, estão apresentados na Tabela 4.4.

O controle mais importante para as operações de ribeira e curtimento é o pH, uma vez que a pele apresenta carácter anfótero e sua carga total varia com o pH do banho, tornando este controle importante para a maioria das etapas. Na depilação e no caleiro, o pH deve ser alcalino para causar o inchamento da pele e, na seqüência, este deve baixar e se tornar ácido no píquél para que o curtente possa penetrar na pele.

O °Bé que está relacionado com a densidade é importante, pois fornece uma idéia da remoção do sal (NaCl) nas etapas de remolho e da cal no caleiro. Este controle apresenta a facilidade de ser realizado em campo e fornecer o resultado instantâneo. O °Bé é maior no pré-remolho (devido a presença de sal), e diminui com a sua eliminação na lavagem de remolho. Depois, o °Bé aumenta no caleiro com adição da cal.

O controle visual é feito para verificar se a pele está bem depilada. O corte é feito na pele desencalada e/ ou purgada para aferir a alcalinidade com indicador fenolftaleína. O controle de toque é feito na pele após a purga, onde o dedo polegar é friccionado e deve

permanecer a digital, caso a pele já esteja purgada, indicando a presença de vazios devido à limpeza enzimática.

Tabela 4.4: Resultados dos controles do processo piloto

Etapa	Tempo de operação (h)	pH, °Bé, Corte ou Observação
Pré-remolho	00:15	° Bé = 5
	00:15	pH= 8
Remolho	03:00	pH= 8,53
	10:00	pH= 8,69 °Bé= 4
Lavagem de remolho	00:15	pH= 8,40 °Bé= 0,5 < 1
Depilação e Caleiro	01:00	pH= 12,28
	04:30	pH= 12,44 °Bé= 3
	20:00	pH: 12,80 °Bé= 3
Desencalagem	00:40	pH= 8,37
	01:15	fenolftaleína (pele): traços de rosa pH= 8,29
Purga I	00:15	pH= 8,34 impressão digital
Lavagem de purga I	00:15	pH= 8,30
Purga II	00:15	pH= 8,38
Lavagem de purga II	00:15	pH= 8,08 fenolftaleína (pele): incolor
	00:30	pH= 3,06
Curtimento	21:00	pH= 4,02 0% Retração

Os resultados dos testes de retração para todas as peles do processo piloto, após cada etapa, estão apresentados na Tabela 4.5. Verificou-se que as etapas iniciais do processo apresentam temperaturas de retração mais altas. A pele caleirada mostrou-se a mais frágil frente ao aquecimento. Este fato ocorre devido à pele já estar intumescida, com suas ligações afastadas, sendo um alvo fácil para retração. No curtimento, atinge-se a maior temperatura de retração devido à fixação dos agentes curtentes que estabilizam a estrutura.

Tabela 4.5: Temperatura de Retração nas peles durante o processo

Pele	T de retração (°C)	Retração linear (%)	Retração superficial (%)
Salgada	64	30	40,5
Salgada	65	-	22,3
Pré-remolhada	64	30	54,5
Pré-remolhada	66	-	16,3
Remolhada	66	24	46,8
Caleirada	47	14	39,8
Desencalada	56	4	23,2
Purgada	61	22	41,5
Piquelada	53	25	48,8
Piquelada	54	-	17,2
<i>Wet-blue</i>	106	2	11,8

- Processo industrial

Os controles do processo industrial foram os mesmos do piloto, uma vez que o piloto foi baseado nesse. Os resultados encontrados estão na Tabela 4.6, que também apresentam os valores esperados.

Os valores de pH foram medidos com papel indicador universal e não com peagâmetro, por isso os resultados estão apresentados em faixas. Os valores de pH e °Bé foram medidos em todos os fulões, apresentando assim 5 valores para o °Bé, sendo que o pH de todos os fulões permaneceram na mesma faixa e, portanto, na tabela está informado apenas um valor.

Tabela 4.6: Controles realizados no processo industrial

Processo	Tempo para Rodar (h)	pH, °Bé, Corte ou Observação valores esperados	Fulão 1 – 2 – 3- 4 – 5 valores medidos
Pré-remolho		°Bé = 3	
Remolho	05:00	°Bé = 6	°Bé 7,10 – 5 – 6 – 7 – 6,5
Lavagem de remolho		pH: 8,5 - 9,0 °Bé < 1	°Bé 0 – 0 – 0 – 0 – 0 pH: 8,5 - 9,0
Depilação e Caleiro	04:00	pH: 12,5-13 °Bé = 5	°Bé 5,6 – 5,5 – 6 – 5,5 – 4,5 pH: 12,5-13
Desencalagem	02:05		
Purga + lavagens	00:45	pH: 8,8 Corte: Incolor (fenolftaleína)	pH: 8,8
Píquel	00:30	pH: 3,2	pH: 3,2
Curtimento	01:00	pH: 3,8/4,0	pH: 3,8/4,0
	03:15	pH: 3,8-4,0 0% Retração	pH: 3,8-4,0

4.3 Análises químicas

As análises químicas serviram para caracterizar as peles e os banhos dos processos. Os resultados destas análises estão apresentados nos itens seguintes.

4.3.1 Caracterização das peles do processo piloto

As análises químicas são necessárias para determinar os teores das substâncias presentes na pele que antecedem e sucedem cada etapa, pois desta forma é possível caracterizar as peles no decorrer do processo. As análises químicas foram escolhidas conforme sua importância para cada etapa do processo. E os resultados são apresentados na Tabela 4.7. No apêndice B, constam os resultados individuais das análises que resultaram nestes valores médios.

Tabela 4.7: Resultados das análises químicas da pele do processo piloto

Amostra	% água		% gordura		% NTK		% SD		% Cloretos		% Ca		% Cr ₂ O ₃		% cinzas	
	bu	bs	bu	bs	bu	bs	bu	bs	bu	bs	bu	bs	bu	bs	bu	bs
Estado das peles																
Salgada	43,51 ± 0,06	4,08	6,83 ± 0,48	7,21	12,75	40,52	71,66 ± 0,92	12,68 ± 0,06	-	-	-	-	13,74	24,32 ± 1,07		
Pré-Remolhada	52,10 ± 0,22	2,17	4,53 ± 0,28	6,38	13,31	35,84	74,80 ± 2,46	6,20 ± 0,01	-	-	-	-	8,85	18,85 ± 0,04		
Pré-descarnada	52,23 ± 0,38	1,12	2,34 ± 0,22	6,60	13,81	37,06	77,61 ± 0,99	5,65 ± 0,01	-	-	-	-	8,24	17,26 ± 0,42		
Remolhada	67,59 ± 1,42	0,29	0,88 ± 0,20	5,49	16,94	30,83	95,17 ± 0,35	0,51 ± 0,12	-	-	-	-	0,57	1,89 ± 0,24		
Depilada/Caleirada	73,33 ± 1,25	0,14	0,54 ± 0,22	4,50	16,09	25,26	90,40 ± 1,13	-	0,86	-	-	-	1,39	5,23 ± 0,24		
Tripa Dividida	70,64 ± 0,36	0,14	0,47 ± 0,16	4,85	16,68	27,24	93,76 ± 0,67	-	0,83	-	-	-	1,12	3,64 ± 0,41		
Desencalada	68,16 ± 1,72	0,25	0,75 ± 0,02	4,98	16,42	27,96	92,28 ± 1,70	-	0,59	-	-	-	0,72	2,38 ± 0,06		
Purgada	68,16 ± 0,79	0,13	0,42 ± 0,09	5,78	17,26	32,48	97,76 ± 0,42	-	0,48	-	-	-	0,14	0,45 ± 0,00		
Piquelada	66,06 ± 0,52	0,11	0,35 ± 0,11	5,78	17,26	32,48	96,97 ± 0,42	-	0,45	-	-	-	0,28	0,96 ± 0,03		
<i>Wet-blue</i>	73,37 ± 2,84	0,33	0,98 ± 0,02	4,91	15,45	28	88,04 ± 0,07	-	0,48	2,02	6,05 ± 0,19	3,35	10,62 ± 0,21			

SD = substância dérmica

NTK = nitrogênio total com Kjeldahl

% = % mássico

bu = base úmida

bs = base seca

- Teor de água nas peles

No gráfico apresentado pela Figura 4.2, pode-se observar uma hidratação progressiva da pele salgada (que estava desidratada pela ação do sal utilizado para conservação) até a etapa de caleiro, onde é verificado o segundo maior pico de teor de umidade, o qual ocorre devido à absorção de água por efeito osmótico. Após o caleiro, ocorre a eliminação do inchamento da pele até o píquel. Encontrou-se um alto teor de água no *wet-blue*, o que pode

ser explicado por a pele estar isenta de outros materiais, permanecendo apenas substância dérmica, cromo e água; e, no caso, um pouco de óleo, adicionado para fazer um pré-engraxe no curtimento. Este valor de umidade, quando comparado com o da literatura é superior, porque, neste trabalho, o teor de água do *wet-blue* foi medido sem o couro descansar ou ser enxugado, isto é, foi feita a análise da pele nas condições em que saiu do fulão.

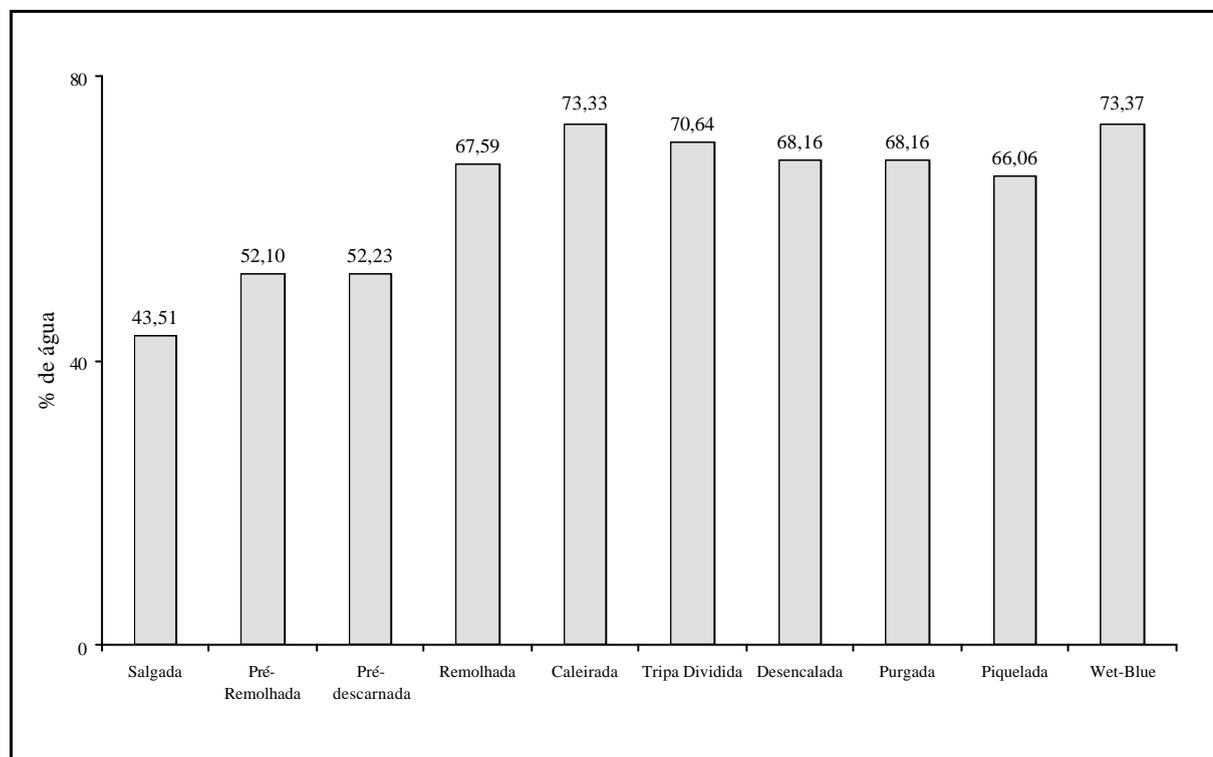


Figura 4.2: % mássica de água das peles após cada etapa do processo

- Cloretos em peles

A determinação do teor de cloretos totais foi realizada nas amostras de pele salgada, pré-remolhada, pré-descarnada e remolhada. A Figura 4.3 apresenta os resultados obtidos. Observa-se a diminuição do teor de cloretos, confirmando um dos objetivos das primeiras etapas (pré-remolho e remolho) que é a remoção do sal. A análise de cloretos também foi efetuada para a pele caleirada, embora possa haver uma quantidade residual de cloreto, este método não detectou nenhuma quantidade para a pele resultante dessa etapa.

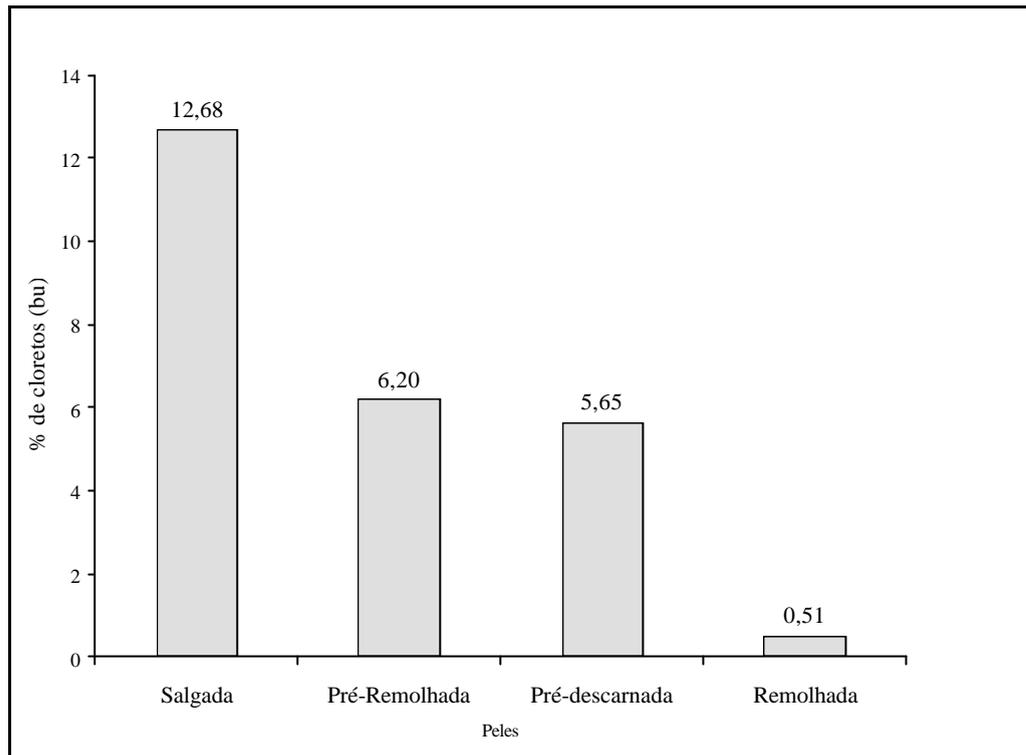


Figura 4.3: Teor de cloretos das peles após algumas etapas do processo piloto

- Proteína, substância dérmica da pele

O valor da substância dérmica (SD) tem grande importância no experimento, pois retrata o aproveitamento da pele no processo, uma vez que esta é o componente da pele que forma o couro. A Figura 4.4 apresenta a evolução da substância dérmica durante o processo.

Para um processo ideal de ribeira e curtimento, a substância dérmica, que constitui o tecido de fibras, deveria ser constante em massa, assim toda matéria-prima se transformaria em couro conseguindo um rendimento total do processo. Contudo, nos processos reais as perdas existem e a avaliação da substância dérmica é fundamental para apontar os pontos do processo onde há uma maior perda desta, e buscar melhorias para minimizá-las.

O aumento percentual da substância dérmica até remolho deve-se à eliminação progressiva de gorduras, sujidades e sal. A queda relativa do valor de substância dérmica na pele calcirada é devido à remoção da epiderme e dos pêlos e à presença de cal e sulfeto de sódio na pele. A diminuição relativa da substância dérmica no *wet-blue*, ocorre também devido à introdução do cromo na pele.

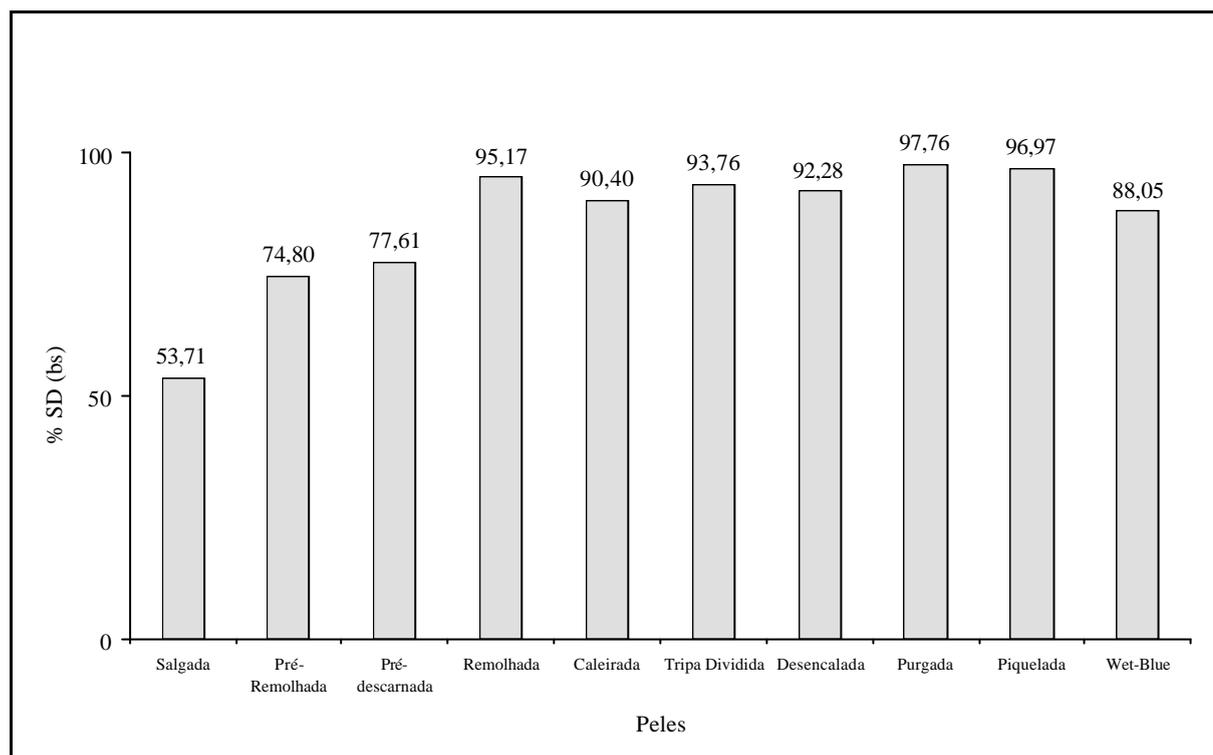


Figura 4.4: Teor de SD das peles após cada etapa no processo piloto

- Gordura da pele

A gordura da pele *in natura* deve ser removida nas etapas de ribeira, pois ela dificulta a entrada de produtos na pele, além de favorecer a degradação da mesma.

Os resultados dos teores de gordura nas peles estão apresentados na Tabela 4.8. Observa-se que nas etapas iniciais de pré-remolho, pré-descarne e remolho, maior quantidade de gordura está presente e é removida. A partir do remolho ela se mantém e aumenta no *wet-blue* devido a adição do óleo. Na Figura 4.5, as colunas representam o teor de substâncias extraíveis em solventes do processo piloto juntamente com os resultados de um piloto teste de outra pele da mesma procedência, no qual foi avaliada a gordura. A tendência da presença de gordura permaneceu a mesma para os dois experimentos e além disso as diferenças exemplificam o que já foi mencionado anteriormente sobre cada pele apresentar características próprias, pois é percebido que a pele do piloto teste continha muito mais gordura em seu estado inicial.

Tabela 4.8: Teor de substâncias extraíveis da pele, durante dois processos piloto

Peles	piloto teste (% mássica em base seca)	piloto (% mássica em base seca)
Salgada	13,69 ± 2,47	6,83 ± 0,48
Pré-remolhada	13,87 ± 1,54	4,53 ± 0,28
Pré-descarnada	1,08 ± 0,09	2,34 ± 0,22
Remolhada	0,37 ± 0	0,88 ± 0,20
Caleiro	0,67 ± 0,18	0,54 ± 0,22
Tripa dividida	0,47 ± 0,40	0,47 ± 0,16
Desencalada	0,74 ± 0,09	0,75 ± 0,02

Continuação		
Peles	piloto teste (% mássica em base seca)	piloto (% mássica em base seca)
Purgada	0,64 ± 0,60	0,42 ± 0,09
Piquelada	-	0,35 ± 0,11
<i>Wet-blue</i>	0,56 ± 0	0,98 ± 0,02

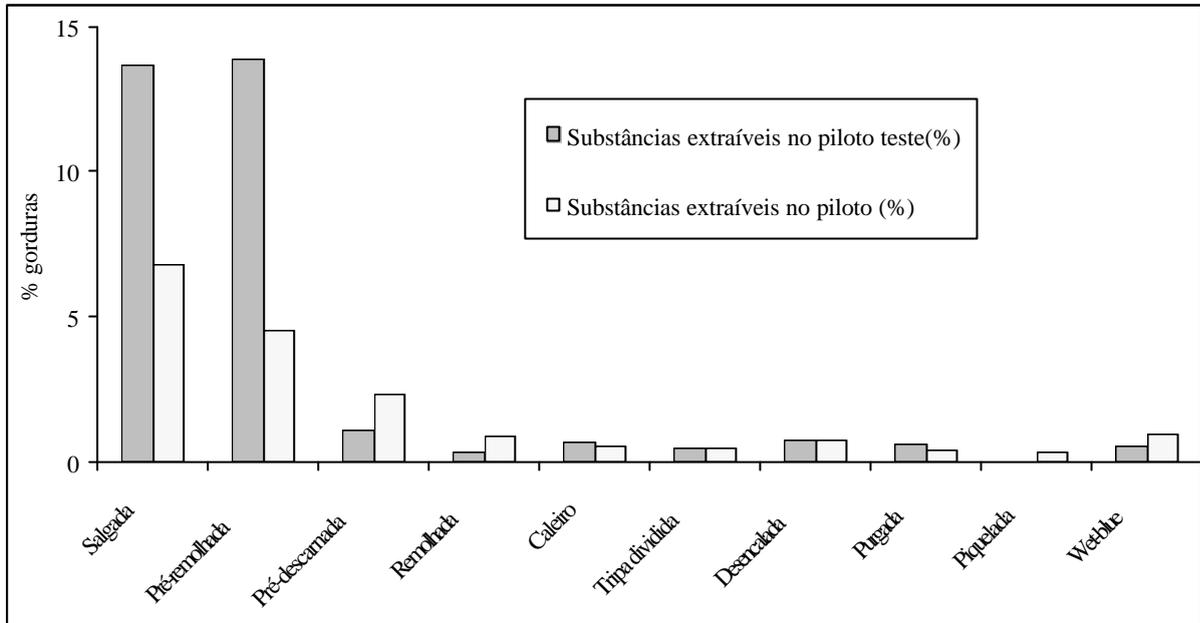


Figura 4.5: Teor de gorduras das peles após as etapas, durante dois processos piloto

- Cálcio em pele

O teor de cálcio foi determinado por absorção atômica, no laboratório da indústria química BASF, para os seguintes estados da pele: calcirada, tripa dividida, descalcada, purgada, piquelada e *wet-blue*. Os resultados desta análise podem ser conferidos na Figura 4.6. No experimento piloto, percebeu-se que embora seja de interesse do curtidor que todo o cálcio seja removido, há a presença desse no *wet-blue*.

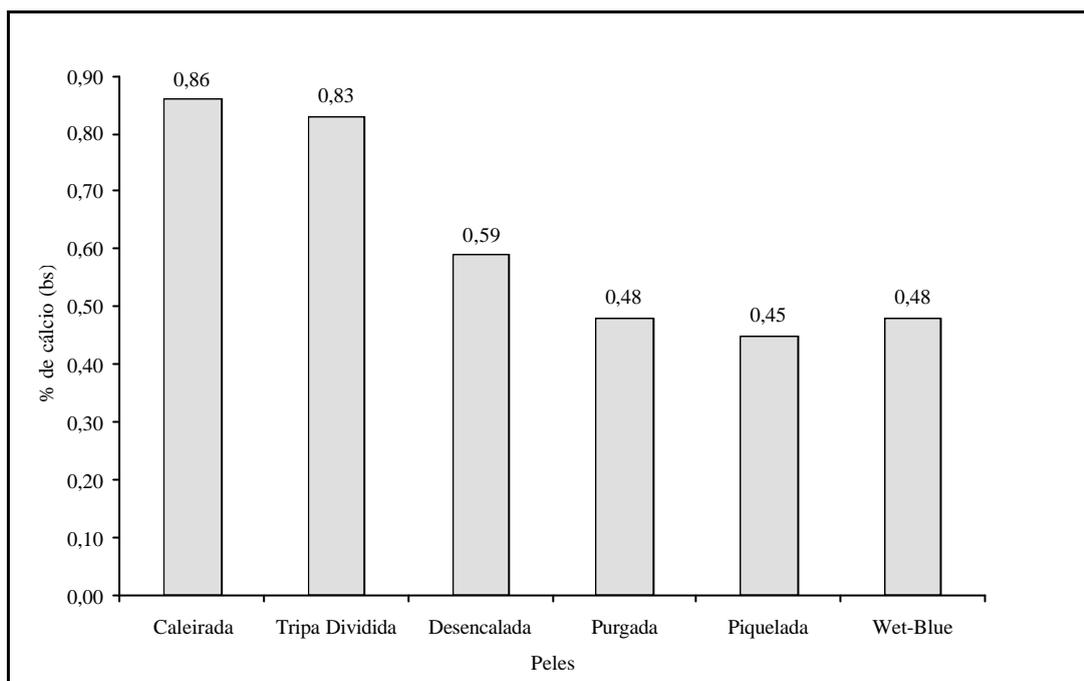


Figura 4.6: Teor de cálcio na pele após as etapas do processo piloto

- Cromo no *wet-blue*

A quantidade de cromo presente no couro é relevante, uma vez que este é o agente curtente que se liga à substância dérmica. A análise de óxido de cromo, realizada para o processo piloto resultou em 6,05% em base seca como mostrou na Tabela 4.7. Baseado no valor mínimo para o *wet-blue* de 3,5% de óxido de cromo, este valor mostrou-se satisfatório.

- Cinzas

A análise de cinzas foi efetuada com o intuito de caracterizar o teor de substâncias minerais presentes na pele. Os resultados dessa análise podem ser conferidos na Figura 4.7. Percebe-se que maiores teores de cinzas estão relacionados com os conteúdos de cloretos, cálcio e cromo adicionados na pele, respectivamente, nos estados conservados, de caleiro e de curtimento, que se somam à quantidade de substâncias minerais da pele no seu estado natural, como apresentado no item 2.5 da revisão bibliográfica. A influência dos sais adicionados no processo que refletem em aumento de cinzas, pode ser vista no gráfico das áreas apresentado na Figura 4.8.

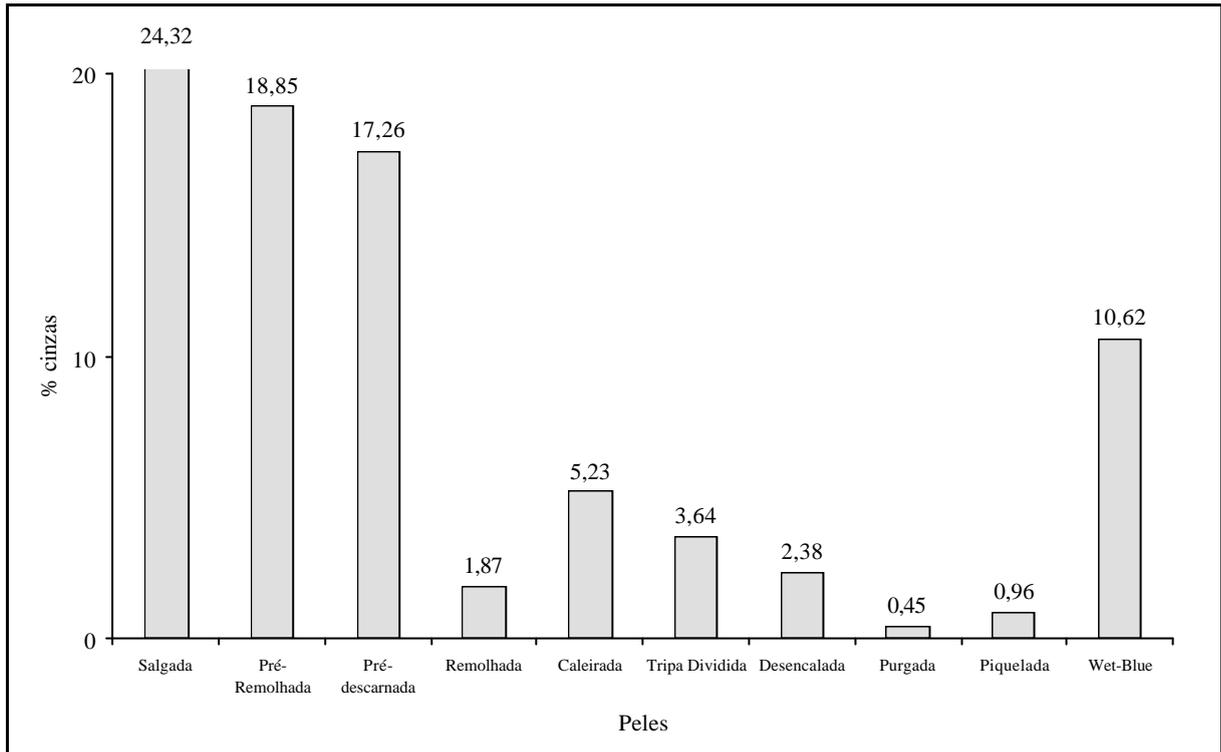


Figura 4.7: Teor de cinzas na pele após cada etapa do processo piloto

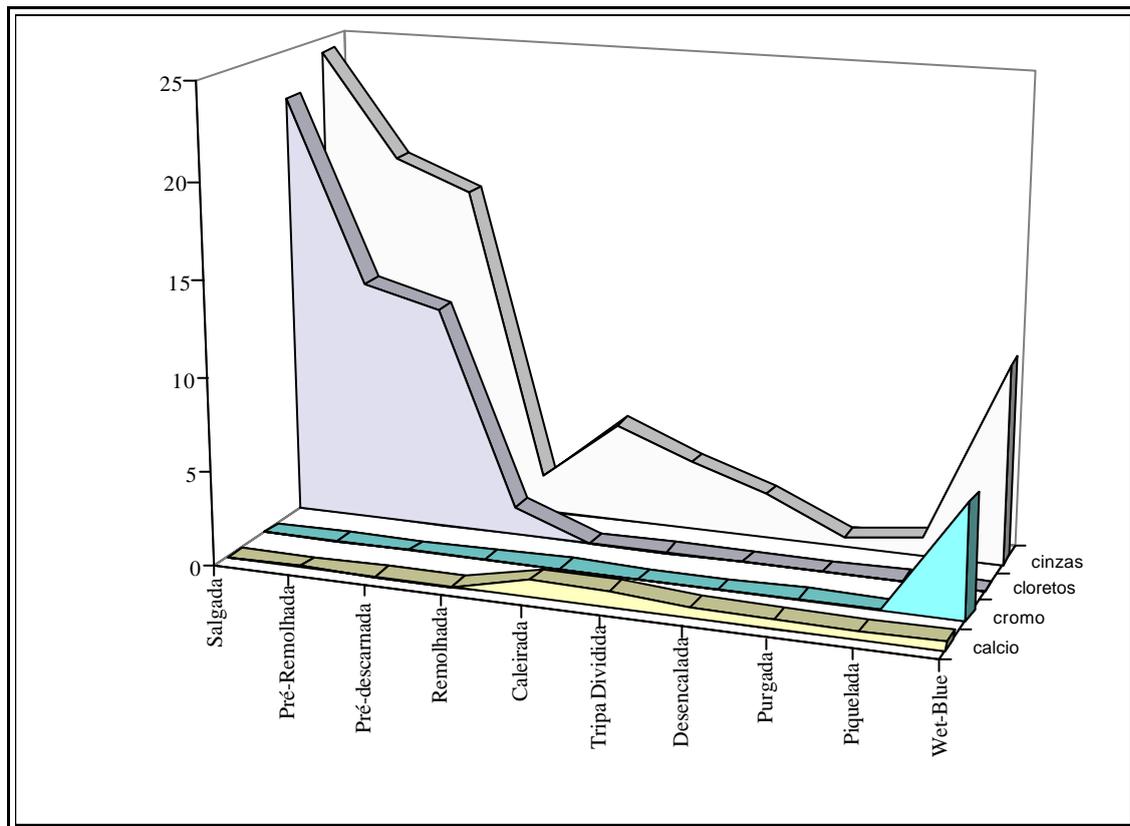


Figura 4.8: Teor de cinzas e produtos adicionados no processo piloto

- Composição das peles do processo piloto

Investigou-se a pele no decorrer do processo avaliando-se os 4 componentes formadores desta: água, substância dérmica, cinzas e gorduras. Essas quatro substâncias devem somar 100% da massa da pele, mas alguns materiais não foram identificados e outros estão em excesso, devido ao próprio desvio padrão das análises e às variações de composição da própria pele. Mesmo assim os valores mostrados na Tabela 4.9 são bastante ilustrativos da composição da pele nas etapas do processo.

Tabela 4.9: Materiais identificados nas peles durante o processo piloto (bu)

%	Salgada	Pré-Remolhada	Pré-descarnada	Remolhada	Depilada/caleirada	Tripa dividida (flor)	Desencalada	Purgada	Piquelada	Wet-blue
água	43,51	52,10	52,23	67,59	73,3	70,64	68,16	68,16	66,06	73,37
cinzas	13,74	8,85	8,24	0,62	1,39	1,12	0,72	0,14	0,28	3,35
G	4,08	2,17	1,12	0,29	0,14	0,14	0,25	0,13	0,11	0,33
SD	40,55	35,83	37,05	30,8	25,25	27,23	27,95	31,1	32,5	24,97
N.I.	-1,88	1,05	1,36	0,7	-0,08	0,87	2,92	0,47	1,05	-2,02
Σ	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

G= gordura

SD= substância dérmica

N.I.= material não identificado ou identificado a mais

% = percentagem mássica

Essas composições da pele, em base úmida, processada no piloto estão apresentadas na Figura 4.9. Através dessa, podem ser visualizadas as mudanças ocorridas na constituição química da pele, desde o estado salgado de conservação até couro *wet-blue*.

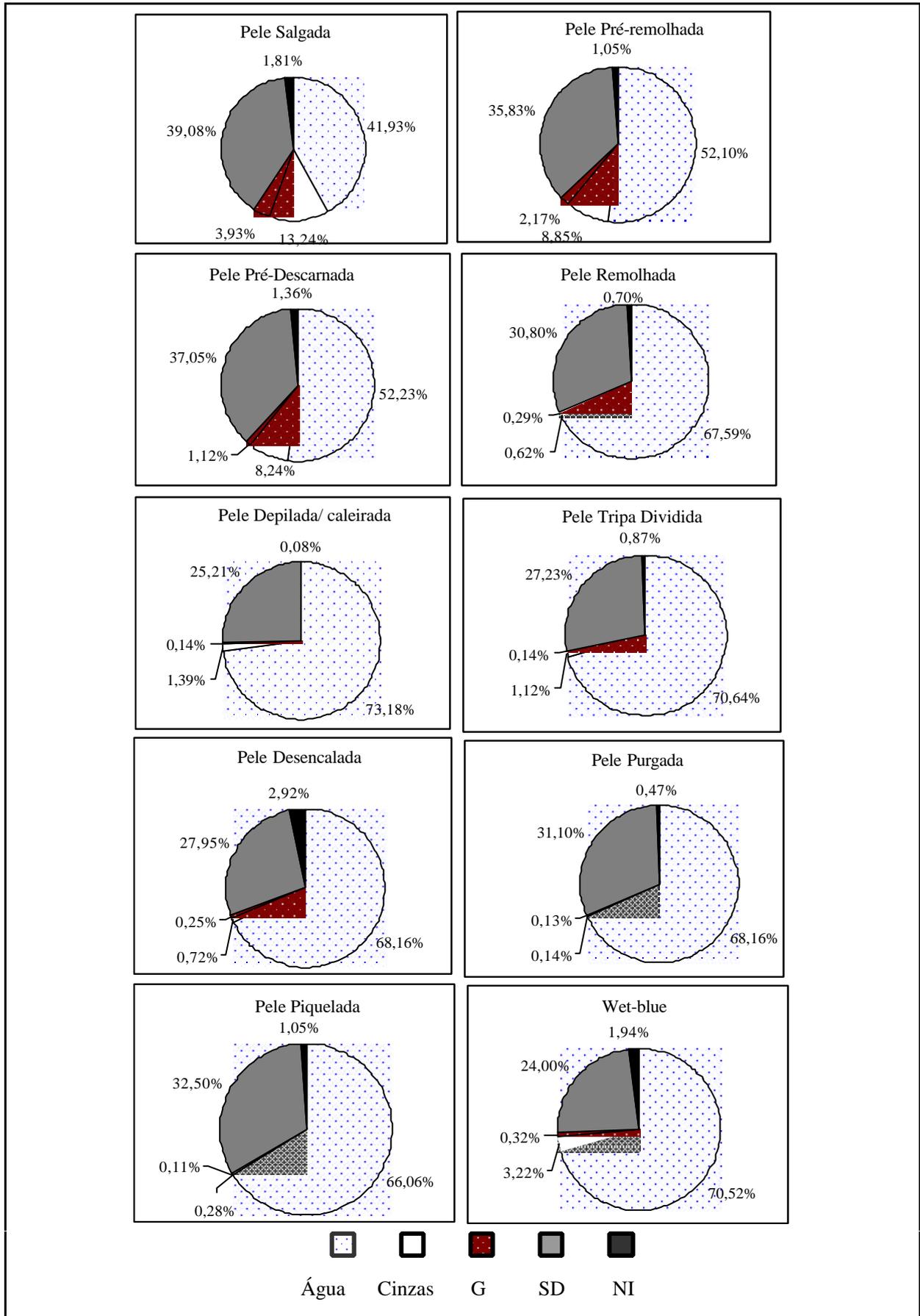


Figura 4.9: Composição das peles durante os processos de ribeira e curtimento

Um dos componentes mais relevantes é o teor de umidade, pois apresenta a maior proporção para qualquer das etapas, varia de 42%, na pele salgada a 74% no couro *wet-blue*, pois nesta última condição a pele está praticamente isenta de gorduras naturais, sujidades etc., permanecendo somente água, curtente e substância dérmica.

Na Figura 4.9, foi mostrada a quantidade relativa de substância dérmica que varia de acordo com a presença dos outros componentes. Mas, perdas reais de substância dérmica podem ocorrer em diversas circunstâncias, como quando a pele é mal conservada ou a operação de remolho é demorada e a pele começa a degradar por ação de bactérias. Também pode ocorrer degradação e solubilização do colagênio da pele em todas etapas onde não há controle adequado de sua execução. Assim, devem-se prevenir estes problemas com rígido controle das variáveis de operação (tempo, temperatura, ação mecânica, etc.) e adição de produtos químicos de ação branda, quando necessário, e de efeito e reatividade adequados. Altas temperaturas devem ser evitadas e o uso de bactericidas pode ser requerido em etapas demoradas, como o remolho.

Verifica-se que a percentagem de cinzas e gordura na pele são bem inferiores as percentagens de água e substância dérmica, a gordura animal é praticamente toda removida e as cinzas, como já citado, acompanham a adição dos produtos químicos.

4.3.2 Série de análises com a pele caleirada do processo piloto

Realizaram-se análises com a pele caleirada do processo piloto para determinar a variância e o desvio padrão (DP) das análises. A maioria das análises deste trabalho foram executadas em triplicata, mas para a pele caleirada, cada análise foi repetida no mínimo 9 vezes, o que fornece dados mais consistentes em relação aos erros analíticos. Valores médios dos resultados obtidos estão apresentados, em percentual mássico, nas Tabelas 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10. No Apêndice B, estão os valores de todas as análises.

A Tabela 4.10 apresenta o valor médio do teor de umidade da pele caleirada e observa-se que esse varia de 70,84 à 74,63%.

Tabela 4.10: Teor de umidade da pele caleirada do processo piloto

% de água	
Média (9 repetições)	72,73
DP	1,89
Variância	3,58

A Tabela 4.11 apresenta os valores médios das análises de nitrogênio total e substância dérmica, observando-se que a substância dérmica varia de 89,68 à 93,14% (bs). A Tabela 4.12 de cinzas para a pele caleirada mostra que o percentual mássico de cinzas têm variação de 4,41 à 5,47% (bs).

Tabela 4.11: Teor de nitrogênio total com Kjeldahl (NTK) e Substância dérmica (SD) da pele caleirada do processo piloto

	% NTK (bu)	% NTK (bs)	% SD (bu)	% SD (bs)
Média (23 repetições)	4,49	16,26	25,18	91,41
DP	0,31	0,31	1,81	1,73
Variância	0,10	0,09	3,29	2,99

Tabela 4.12: Teor de cinzas da pele caleirada do processo piloto

	% de Cinzas (bu)	% de Cinzas (bs)
Média (9 repetições)	1,35	4,94
DP	0,15	0,53
Variância	0,02	0,28

A Tabela 4.13 apresenta o valor médio de cálcio da pele caleirada, este valor pode variar de 0,86 à 1,05% em base seca.

Tabela 4.13: Análise de cálcio da pele caleirada do processo piloto

	% Ca (bu)	% Ca (bs)
Média (9 repetições)	0,26	0,96
DP	0,036	0,10
Variância	0,001	0,31

O valor médio do percentual mássico de gordura está apresentado na Tabela 4.14, observa-se que nesta etapa do processo o teor de gordura varia de 0,49% à 1,04% em base seca.

Tabela 4.14: Análise de % substâncias extraíveis com diclorometano e hexano (gorduras) da pele caleirada do processo piloto

	% mássico de gordura (bu)	% mássico de gordura (bs)
Média (9 repetições)	0,22	0,77
DP	0,08	0,27
Variância	0,006	0,07

4.3.3 Caracterização das peles do processo industrial

A caracterização das peles do processo industrial é importante para a validação do processo piloto. Para isso, foram coletadas, aleatoriamente, amostras de 3 peles no curtume nos seguintes estados: salgada, remolhada, caleirada, purgada e curtida com óxido de cromo (*wet-blue*).

Os resultados das análises feitas na pele são apresentados na Tabela 4.15, e no Apêndice D - estão os resultados das análises que geraram esta média.

Tabela 4.15: Resultados médios das análises químicas das peles no processo industrial

Amostra	Teor de água		% gordura		% NTK		% SD		% Cloretos		% Ca		% Cr ₂ O ₃		% cinzas	
	%	bu	bs	bu	bs	bu	bs	bu	bs	bu	bs	bu	bs	bu	bs	
Peles																26,07
Salgada I	43,52 ± 0,29	2,59	4,59 ± 0,74	5,76	10,19	32,39	57,27 ± 4,85	2,09 ± 0,08	-	-	-	-	-	8,7	± 4,41	28,64
Salgada II	42,60 ± 0,36	1,82	3,16 ± 1,30	10,83	10,83	60,86	60,86 ± 1,04	2,51 ± 0,10	-	-	-	-	-	10,3	± 3,84	21,21
Salgada III	36,23 ± 1,49	11,13	17,33 ± 2,36	9,74	9,74	54,73	54,73 ± 1,79	2,28 ± 0,06	-	-	-	-	-	7,61	± 0,59	5,50
Remolhada I	63,78 ± 0,62	0,35	0,96 ± 1,26	5,69	17,13	32,01	96,27 ± 0,29	0,18 ± 0,04	-	-	-	-	-	1,74	± 0,38	6,36
Remolhada II	64,47 ± 0,69	0,23	0,66 ± 0,30	5,51	15,32	30,94	86,09 ± 0,79	0,17 ± 0,02	-	-	-	-	-	1,96	± 0,61	5,72
Remolhada III	58,30 ± 1,19	0,39	0,95 ± 0,18	6,78	16,13	38,08	90,65 ± 0,77	0,16 ± 0,01	-	-	-	-	-	2,36	± 0,46	7,58
Caleirada I	66,18 ± 0,79	0,27	0,80 ± 0,12	5,26	15,49	29,55	87,07 ± 2,01	-	-	1,22 ± 0,04	-	-	-	2,54	± 0,69	6,24
Caleirada II	70,05 ± 0,11	0,22	0,75 ± 0,06	4,94	16,49	27,76	92,71 ± 0,34	-	-	0,93 ± 0,10	-	-	-	1,87	± 1,15	8,58
Caleirada III	71,62 ± 0,29	0,29	1,01 ± 0,06	4,54	16,18	27,06	90,93 ± 0,13	-	-	1,05 ± 0,09	-	-	-	2,43	± 1,26	1,14
Purgada I	68,80 ± 0,35	0,14	0,46 ± 0,03	5,33	17,07	29,97	95,95 ± 0,73	-	-	0,21 ± 0,05	-	-	-	0,34	± 0,21	1,06
Purgada II	68,48 ± 0,36	0,16	0,50 ± 0,03	5,51	17,41	30,98	97,84 ± 2,55	-	-	0,24 ± 0,05	-	-	-	0,27	± 0,11	1,42
Purgada III	68,22 ± 0,25	0,05	0,16 ± 0,13	5,55	17,44	31,20	98,03 ± 0,91	-	-	0,12 ± 0,05	-	-	-	0,04	± 0,11	9,03
<i>Wet-blue</i> I	69,10 ± 0,22	0,59	1,91 ± 0,11	4,45	14,42	24,99	81,04 ± 0,55	-	-	0,09 ± 0,001	3,10	4,49 ± 0,19	2,73	± 0,37		

Continuação

Amostra	Teor de água	% gordura		% NTK		% SD		% Cloretos	% Ca	% Cr ₂ O ₃		% cinzas	
		bu	bs	bu	bs	bu	bs			bu	bs	bu	bs
Peles	%	bu	bs	bu	bs	bu	bs	bu	bs	bu	bs	bu	bs
<i>Wet-blue</i> II	68,59 ± 0,95	0,58	1,85 ± 0,22	4,64	14,77	26,09	83,00 ± 0,66	-	0,05 ± 0,01	2,80	4,09 ± 0,28	2,5	8,05 ± 0,68
<i>Wet-blue</i> III	67,18 ± 0,35	0,40	1,27 ± 0,06	4,78	14,57	26,84	81,90 ± 1,06	-	0,08 ± 0,003	2,78	4,13 ± 0,13	2,5	8,50 ± 0,05

%= % mássica

SD = substância dérmica

NTK = nitrogênio total com Kjeldahl

bu = base úmida

bs = base seca

Com estes resultados, percebe-se que a composição da pele varia devido às suas características naturais, independentemente do processo ser industrial ou piloto, ratificando o uso do experimento piloto para realização de testes com a pele. A comparação entre as três peles do processo industrial e a do processo piloto para teor de água, cinzas, substância dérmica, gordura, cloretos, cálcio e cromo, está apresentada nas Figuras 4.10 à 4.16.

A comparação do teor de água entre as peles I, II, III do curtume e a do piloto está apresentada na Figura 4.10. A umidade da pele salgada, estado no qual as quatro peles podem ser consideradas indiferentes da escala e do tipo de processo, uma vez que ainda não sofreram nenhum tratamento que as distinguisse, apresenta uma variação pequena. Observa-se que a pele industrial III possui o menor teor de água. Após o remolho, a pele do processo piloto mostrou-se a mais hidratada e a pele III do processo industrial a menos hidratada, o que evidencia que as diferenças existentes independem da escala. No caleiro, a pele piloto continua sendo a mais hidratada com diferença mínima em relação às peles do processo industrial. Foi na pele purgada onde se deu a maior uniformidade das 4 peles. No estado *wet-blue*, a pele piloto novamente é a mais hidratada.

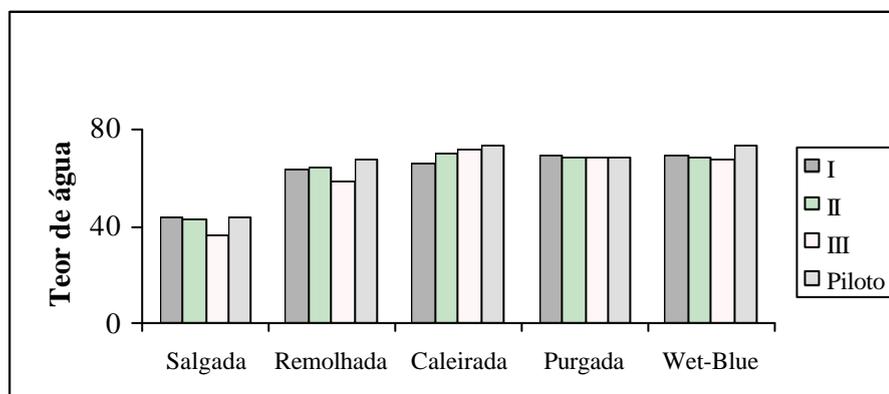


Figura 4.10: Teor de água de peles em processo industrial e piloto

A comparação do teor de cinzas nas quatro peles analisadas está apresentada na Figura 4.11. As cinzas nas peles salgadas e remolhadas são compostas, em sua maioria, por cloreto

de sódio. A maior variação é encontrada nas amostras de peles salgadas devido a não uniformidade do processo de salga. Através da análise da pele remolhada, verifica-se que o remolho do piloto eliminou uma maior quantidade de sal. Os conteúdos em cinzas atingem a maior paridade na pele purgada, a qual deveria estar isenta de sais provenientes de produtos químicos adicionados à pele, contendo apenas os sais da própria pele. No *wet-blue*, o conteúdo de cinzas da pele piloto é levemente superior ao determinado nas peles do processo industrial, devido à percentagem de cromo incorporado ter sido superior.

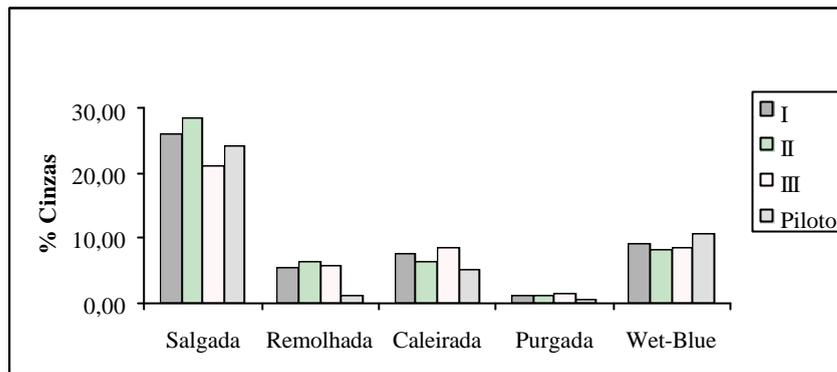


Figura 4.11: Teor de cinzas de peles em processo industrial e piloto

A quantidade de substância dérmica (Figura 4.12), teve uma variabilidade nas peles das operações iniciais e depois foi se uniformizando. A pele do processo piloto no estado *wet-blue* foi a que apresentou o maior percentual de substância dérmica, provavelmente, um fator contribuinte para isso foi o alto controle realizado no piloto.

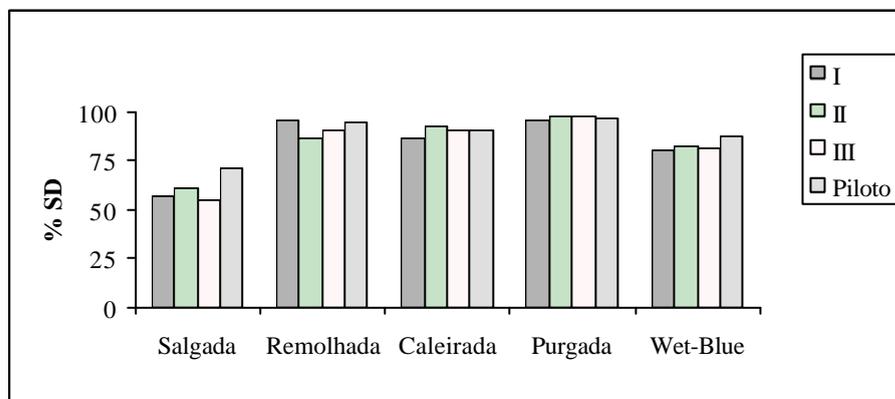


Figura 4.12: Teor de substância dérmica de peles em processo industrial e piloto

O teor de gordura das 4 peles analisadas (Figura 4.13) não apresentou diferenças entre os processos pilotos e industrial. Um fator que colaborou foi o fato das operações mecânicas, nas quais se remove a gordura do carnal da pele, serem as mesmas para todas as peles.

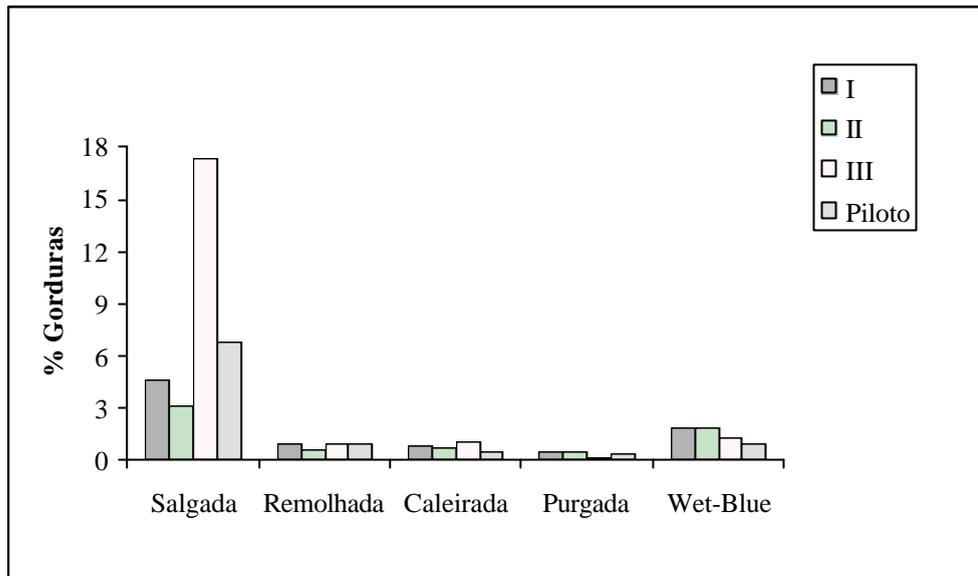


Figura 4.13: Teor de gordura de peles em processo industrial e piloto

Na comparação do teor de cloretos (Figura 4.14), para as peles, encontrou-se a maior variabilidade, essa diferença não foi decorrente do processo, uma vez que a pele salgada do processo piloto foi retirada da barraca no curtume, assim como as peles do processo industrial, sem ter passado por nenhuma operação preliminar. Esta diferença deve-se a não uniformidade do processo de salga realizado para a conservação das peles.

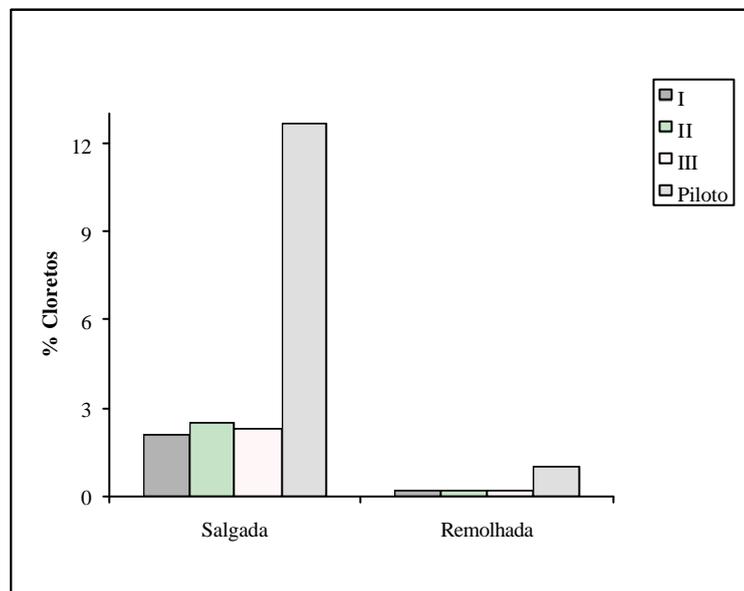


Figura 4.14: Teor de cloretos de peles em processo industrial e piloto

Como apresenta a Figura 4.15, o valor do teor de cálcio que entra na pele piloto, na etapa do caleiro, é um pouco inferior ao das peles industriais, mas elas também diferem entre si. Na etapa de purga, percebe-se que, na indústria, este cálcio é mais removido, o que é justificado pelo trabalho mecânico entre o grande número de peles no fulão da indústria.

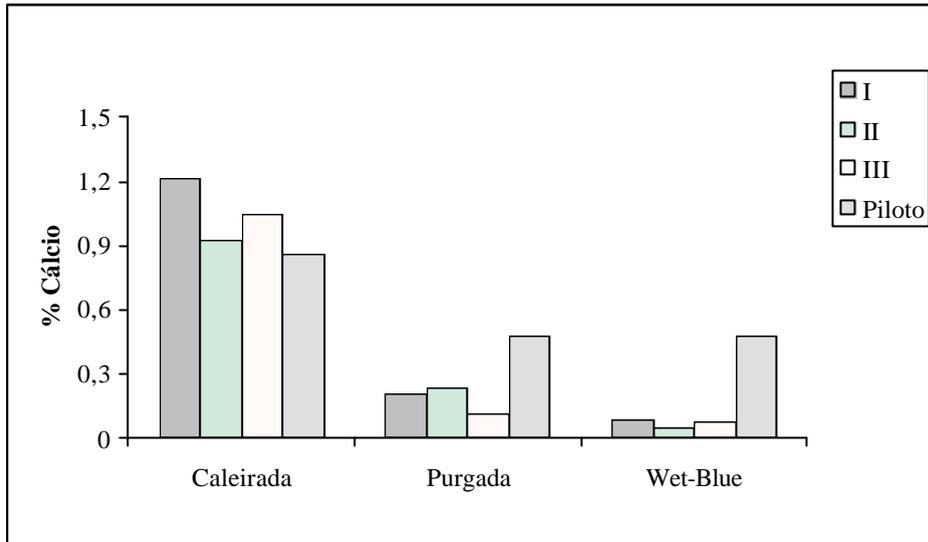


Figura 4.15: Teor de cálcio de peles em processo industrial e piloto

A Figura 4.16 apresenta os percentuais de óxido de cromo para os quatro couros *wet-blue*. No processo piloto, foi fixada maior quantidade do curtente à base de cromo, isso pode ser explicado pelo alto cuidado com a operação de curtimento, pela operação efetuada com alto esgotamento do cromo e por adicionar sal de cromo de origem diferente no piloto, além da oferta do piloto ser um pouco maior (piloto: 6% do sulfato básico com 27% de óxido de cromo; e industrial: 12% do licor com 12% de óxido de cromo).

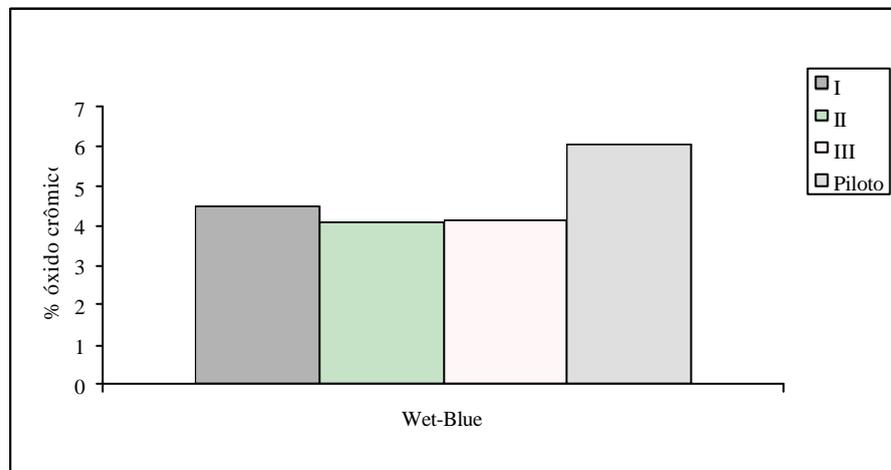


Figura 4.16: Teor de óxido de cromo de peles em processo industrial e piloto

Com estes resultados, percebe-se que a pele varia devido às suas características naturais independentemente do processo ser industrial ou piloto, ratificando o uso do experimento piloto para testes com a pele.

4.3.4 Caracterização das águas residuais do processo piloto

Para caracterizar as águas residuais foram analisados os seguintes parâmetros: cloretos, cálcio, sulfetos, cromo, sólidos totais, pH, NTK, DQO e DBO₅. Os resultados estão apresentados nos itens a seguir.

4.3.5 Análise de cloretos

Os resultados obtidos em relação à concentração de NaCl, encontrados na Figura 4.17, tornam clara a diminuição da quantidade de sal presente nos banhos residuais com o avanço do processo de ribeira. Esses reproduzem de forma bastante próxima o esperado.

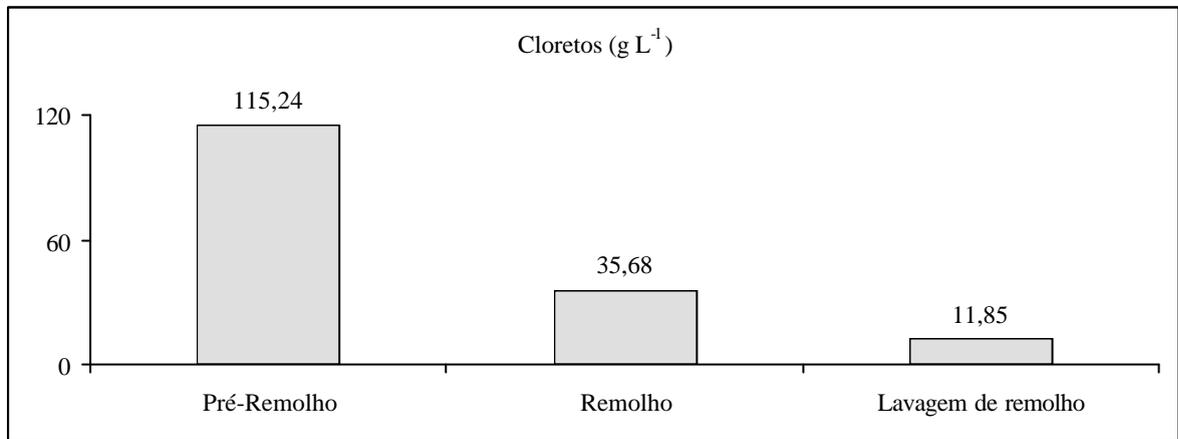


Figura 4.17: Concentração de cloretos nas águas residuais

4.3.6 Análise de óxido de cálcio

Os resultados encontrados nas análises de óxido de cálcio em águas residuais são mostrados na Figura 4.18. O cálcio é adicionado na forma de cal. Nos banhos, o cálcio encontra-se de outras maneiras como hidróxido, cloretos e sulfatos de cálcio, mas é determinado como óxido de cálcio. A maior concentração foi no banho residual de depilação e caleiro, sendo que esta concentração vai decrescendo até que se aproxima de zero.

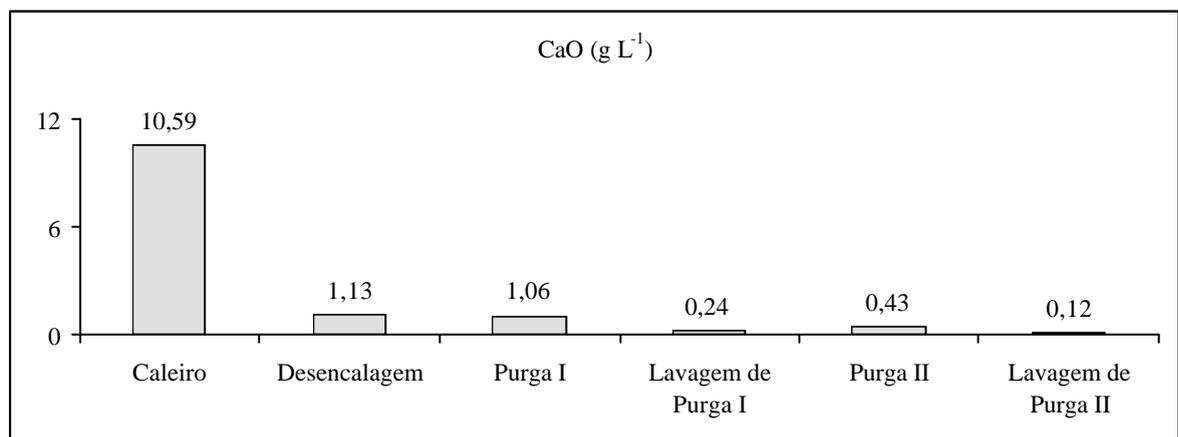


Figura 4.18: Concentração de óxido de cálcio nas águas residuais

4.3.7 Análise de sulfetos

O gráfico da Figura 4.19 apresenta os valores encontrados nas etapas de caleiro e desencalagem. Cabe salientar que foi medido o teor de sulfetos para todas as etapas seguintes e não foi detectada a presença deste composto para as etapas posteriores à desencalagem.

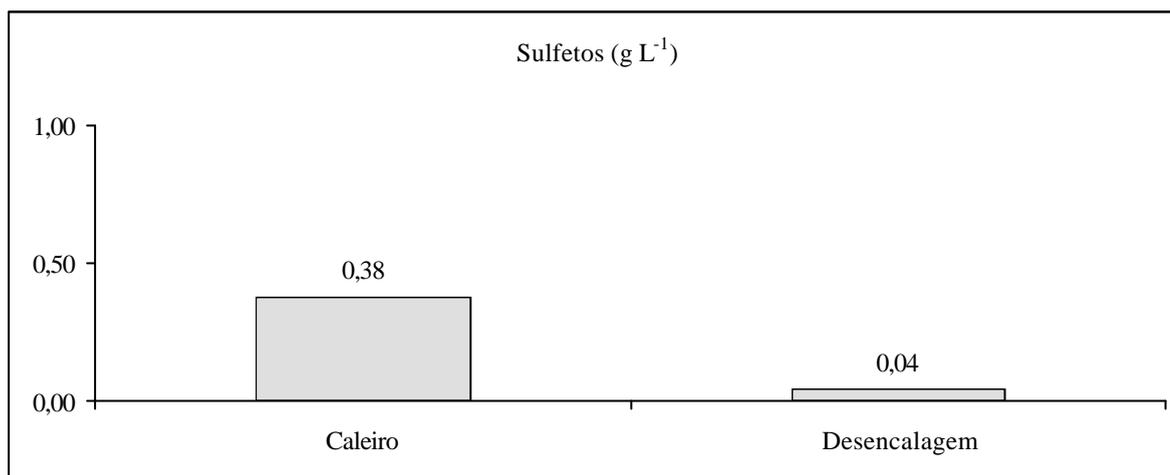


Figura 4.19: Concentração de sulfetos nas águas residuais

4.3.8 Análise de cromo

A concentração de óxido de cromo encontrada para a água residual de curtimento foi de $1,2 \text{ g.L}^{-1}$, resultando num total de 2,05 g de óxido de cromo dissolvidos em 1,7 L de água. Pode-se concluir que grande parte do cromo ofertado ficou ligado à pele, mas que ainda existe uma quantidade de óxido de cromo que poderia ser reciclada. A Resolução Conama, que está no Anexo A dessa dissertação, decreta que o valor permitido de descarte é de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$. Se descartasse 2,05g de cromo na água residual oriunda de todos os processos de ribeira e curtimento do processo piloto, que resultou em um volume de 124,09 L, resultaria em uma concentração de $16,52 \text{ mg.L}^{-1}$, necessitando um sistema de tratamento de efluente para a remoção de cromo antes do descarte.

4.3.9 Determinação de sólidos totais

Foi determinado o teor de sólidos totais para todas as águas residuais do processo, sendo os resultados apresentados na Figura 4.20. Observa-se que no início do processo, a água residual apresenta um alto valor de sólidos totais, ocasionado pelo sal de conservação e pelas sujidades que são removidas da pele, depois percebe-se um aumento de sólidos totais no caleiro, que é justificado pela remoção dos pêlos da pele para o banho. No *wet-blue*, foi visível a quantidade de fibras que restaram no carnal do couro devido à operação de divisão, refletindo nos sólidos totais.

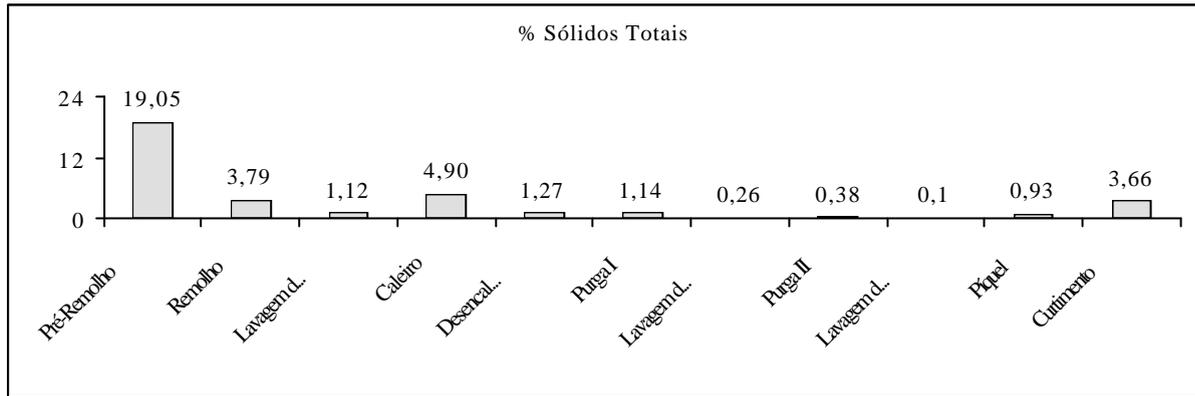


Figura 4.20: Teor de sólidos totais nas águas residuais

4.3.10 Determinação do pH

O pH é um parâmetro importante nas diversas etapas de um sistema de tratamento da água (coagulação, desinfecção, controle da corrosividade, remoção de dureza, etc.). Valores de pH afastados da neutralidade tendem a afetar as taxas de crescimento dos microrganismos. Esses fatores tornam essa medida fundamental para todos os efluentes. No caso de curtumes, na maioria das etapas mantém-se o pH alcalino. Como se observa na Figura 4.21, trabalha-se em diferentes valores de pH, dependendo da etapa de processo em curtume, o que justifica a necessidade de tanques de homogeneização para coletar efluentes antes do tratamento

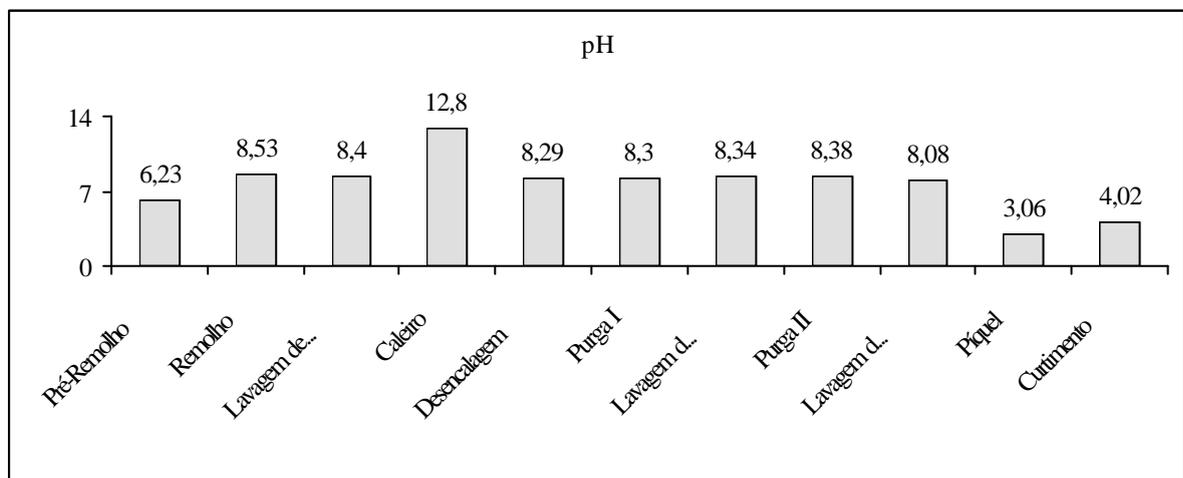


Figura 4.21: Valor de pH das águas residuais

4.3.11 Análise de NTK (nitrogênio total com Kjeldahl)

Foi realizada a medida de NTK em algumas águas residuais, os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.22. A concentração de conteúdo de nitrogênio encontrada no banho, na maioria das etapas, é devida a perda de substância dérmica da pele para o banho, mas em alguns casos existem outros contribuintes de nitrogênio, como no início do processo o sangue que ficou na pele, no caleiro a presença de pêlos e epiderme que também contém nitrogênio na sua estrutura.

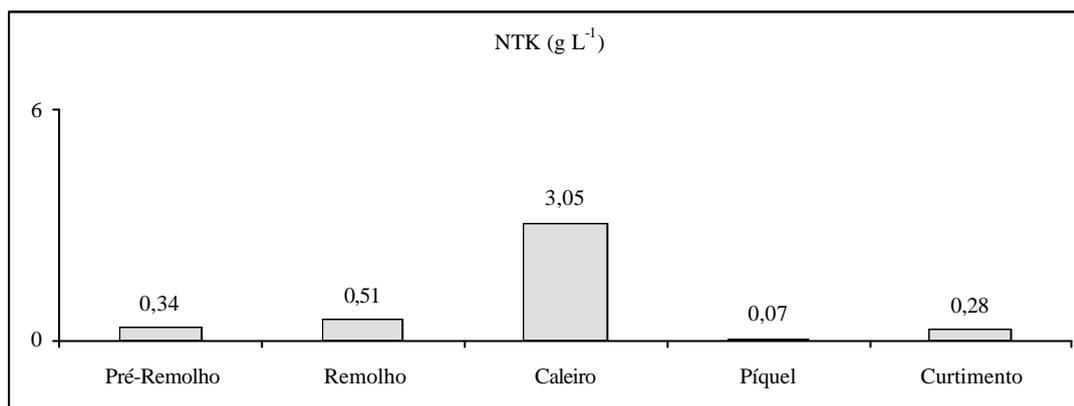


Figura 4.22: Teor de NTK das águas residuais

4.3.12 Determinação de DBO₅ e DQO

Nas caracterizações das águas residuais, foram feitas análises de DBO₅ e DQO de amostras compostas a partir de alíquotas em quantidades proporcionais as de entrada de água das etapas de ribeira. As concentrações residuais nos banhos de processo analisadas são apresentadas na Tabela 4.16.

Tabela 4.16: Resultados das concentrações de DBO₅ e DQO

Amostra(Banho residual)	DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	DQO(mg.L ⁻¹)
Depilação e Caleiro	13500	46464
Pré-remolho +Remolho	2500	11968
*Ribeira	11600	38720
Píquel-+curtimento	15000	>50000

* ribeira = Pré-remolho + Remolho + Caleiro + Desencalagem + Purga I e II+ Lavagens I e II

Observa-se que os teores de DBO₅ e DQO são muito elevados, sendo a DQO superior a três vezes a DBO₅. Como era esperado, ao ter sido usada menor quantidade de água neste processo piloto, o efluente ficou concentrado em matéria orgânica. Todos os valores são nitidamente elevados e devido a isso, a maioria dos curtumes utiliza o tratamento secundário de efluentes para eliminar a elevada carga orgânica.

4.3.13 Caracterização das águas residuais do processo industrial

Na Tabela 4.17 estão listados os resultados dos parâmetros dos banhos do processo industrial.

Tabela 4.17: Resultados dos parâmetros analisados nas águas residuais do processo industrial

Banho residual	pH	NTK (g L ⁻¹)	Sólidos totais (g L ⁻¹)	Cloretos (g L ⁻¹)	Sulfetos (mg L ⁻¹)	Óxido crômico (g L ⁻¹)	Cálcio (g L ⁻¹)
Pré-remolho	7,11	0,19	125,11	116,12	-	-	-
Remolho	9,11	0,21	78,34	3,72	-	-	-
Lavagem de Remolho	9,09	0,08	9,7	8,41	-	-	-
Caleiro	12,51	4,87	84,76	-	3223	-	2,76
Lavagem do Caleiro	12,52	1,86	41,2	-	783,13	-	1,45
Desencalagem	9,49	3,04	18,89	-	334,60	-	0,53
Purga	9,31	3,99	22,76	-	39,02	-	0,41
Lavagem da Purga I	9,27	1,11	2,87	-	-	-	0,16
Lavagem da Purga II	9,24	0,69	9,06	-	-	-	0,04
Píquel	3,20	1,73	32,23	20,06	-	-	0,62
Curtimento	3,72	1,09	35,93	13,39	-	1,11	0,32
Efluente Total	7,7	0,68	19,29	17,11	999,95	0,15	0,18

*NTK= nitrogênio total com Kjeldahl

A seguir será apresentada uma comparação das águas residuais dos processos piloto e industrial.

- Análise de cloretos

Pode-se comparar os resultados das análises de cloretos das águas residuais dos processos piloto e industrial na Figura 4.23. Percebe-se que as concentrações de cloretos partem do pré-remolho com valores semelhantes, no remolho o banho do curtume apresenta maior concentração e, na lavagem, essas tornam-se semelhantes novamente.

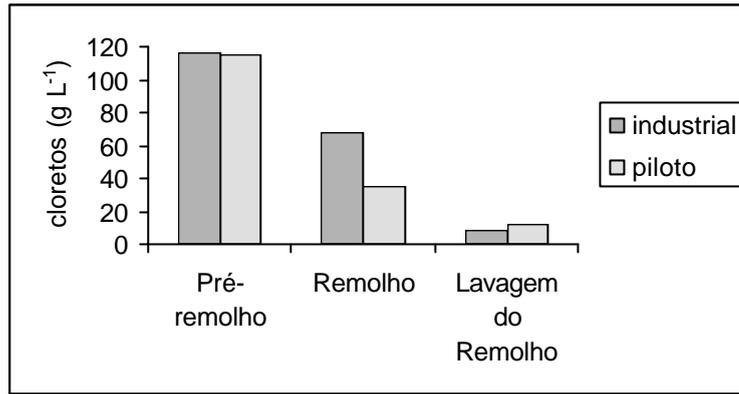


Figura 4.23: Concentração de cloretos nas águas residuais

- Análise de óxido de cálcio

Nas análises de óxido de cálcio, a remoção do cálcio do piloto cessou mais cedo e foi detectada a presença de cálcio até a etapa de purga, já na escala industrial foi detectada a presença do óxido de cálcio até o banho de curtimento. Os resultados encontrados são mostrados no gráfico da Figura 4.24.

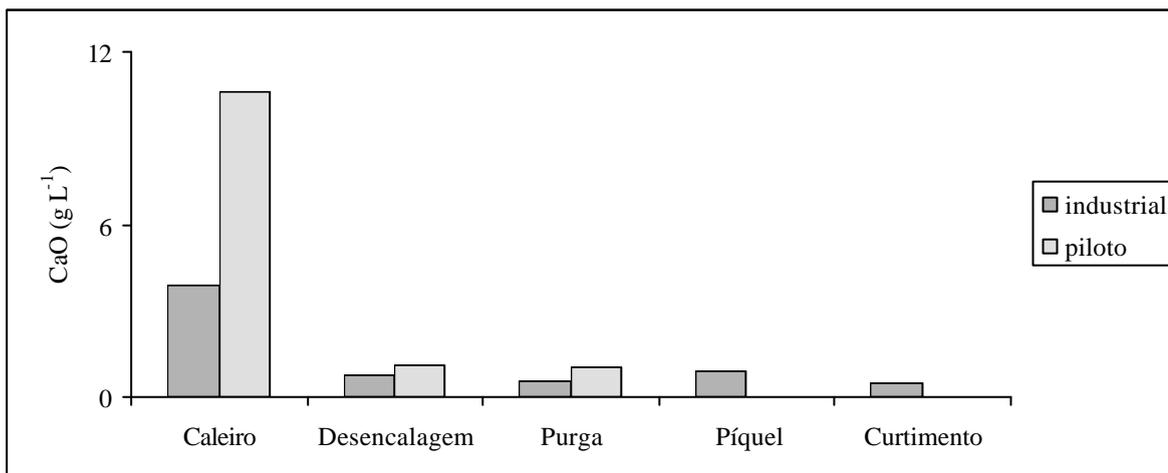


Figura 4.24: Concentração de óxido de cálcio nas águas residuais

- Análise de sulfetos

A Figura 4.25 apresenta os valores encontrados para sulfetos. Neste parâmetro foi encontrada a maior disparidade (piloto × industrial). A justificativa para tanta diferença é que, no processo piloto, devido à falta do efeito mecânico, que no curtume é proporcionado entre as peles quando estas atritam umas com as outras, deixou-se a operação de depilação e caleiro se completar em um tempo maior e parte do sulfeto pode ter sido evaporado. Cabe salientar que foi medido o teor de sulfetos para todas as etapas seguintes e não foi detectada presença de sulfetos com esta técnica para as etapas posteriores à desencalagem.

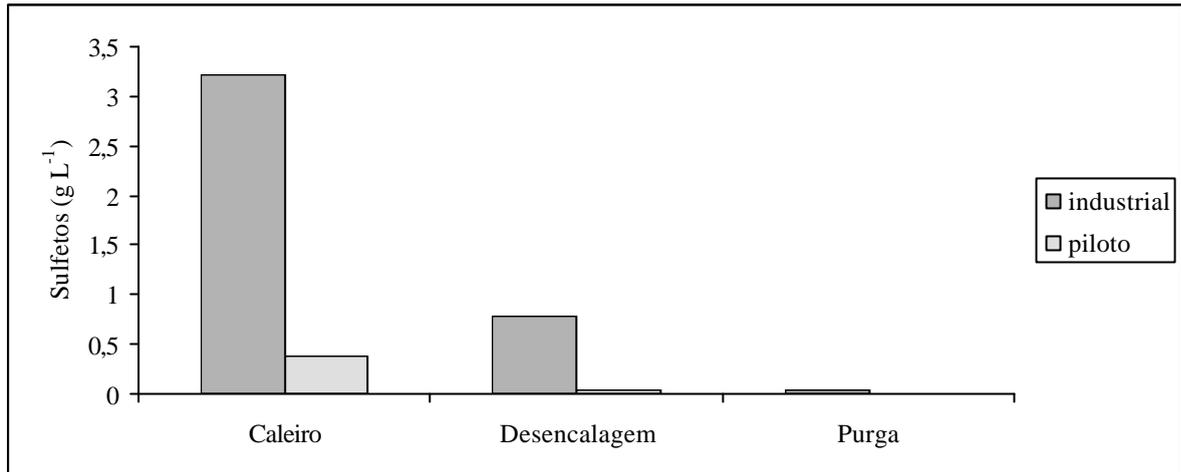


Figura 4.25: Concentração de sulfetos nas águas residuais

- Análise de cromo

Os teores de cromo nos banhos foram bem próximos. Para o processo industrial, foi usado licor de cromo diferente do processo piloto que utilizou um sulfato básico de cromo comercial. A Figura 4.26 apresenta visualmente a pequena diferença conferida entre os processos.

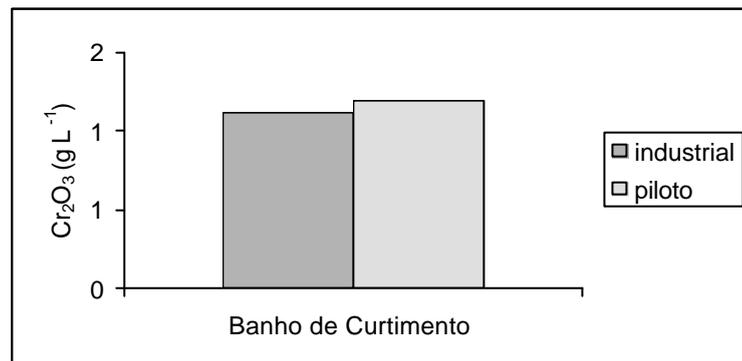


Figura 4.26: Concentração de óxido de cromo nas águas residuais

- Determinação de sólidos totais

Apesar de existirem diferenças de quantidades de sólidos entre as duas escalas de trabalho, conforme mostra a Figura 4.27, a presença de sólidos seguiu a mesma tendência, de acordo com o já comentado no item 4.3.9.

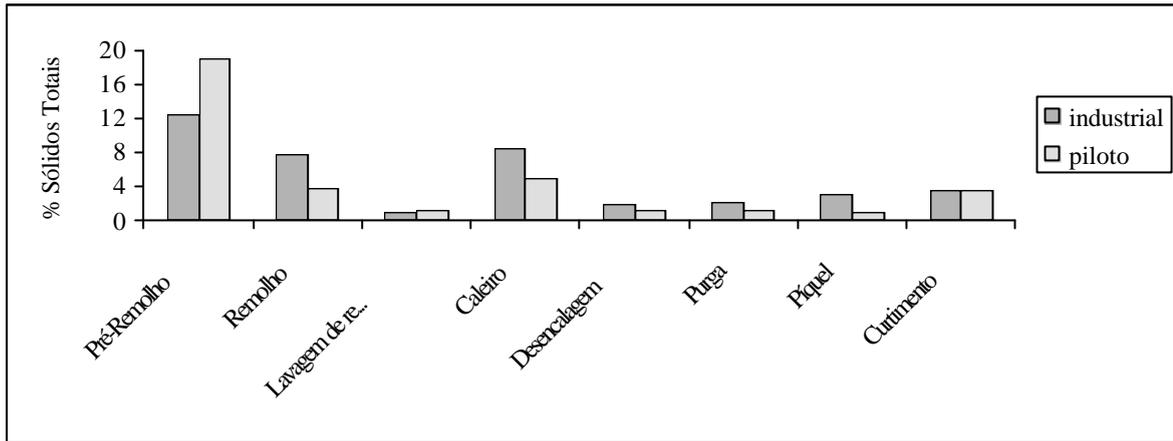


Figura 4.27: Concentração de sólidos totais nas águas residuais

- Determinação do pH

As medidas de pH do processo industrial identificaram banhos residuais mais alcalinos que no piloto na maioria das etapas. Os resultados são mostrados a seguir na Figura 4.28.

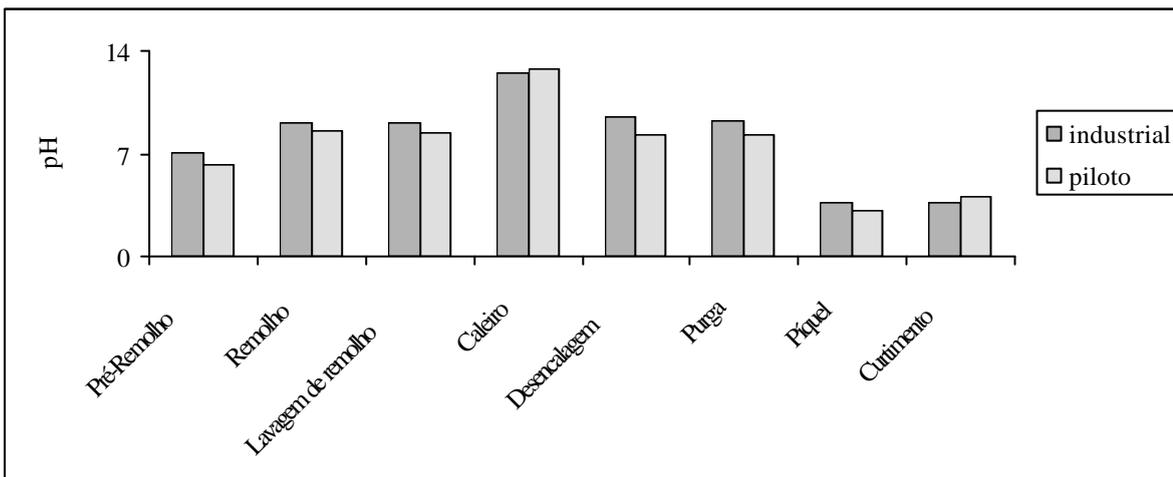


Figura 4.28: Valor de pH das águas residuais

- Análise de NTK (nitrogênio total com Kjeldahl)

Para as etapas de depilação e calceiro, píquel e curtimento, o processo industrial apresentou valores de nitrogênio superiores e nas etapas iniciais os valores maiores encontraram-se no processo piloto como mostrados na Figura 4.29. Estas amostragens de águas dos banhos do processo industrial foram realizadas em dias em que excepcionalmente não estava sendo realizado reciclo de banhos de calceiro no curtume, ou seja as peles piloto e industrial foram processadas em condições semelhantes.

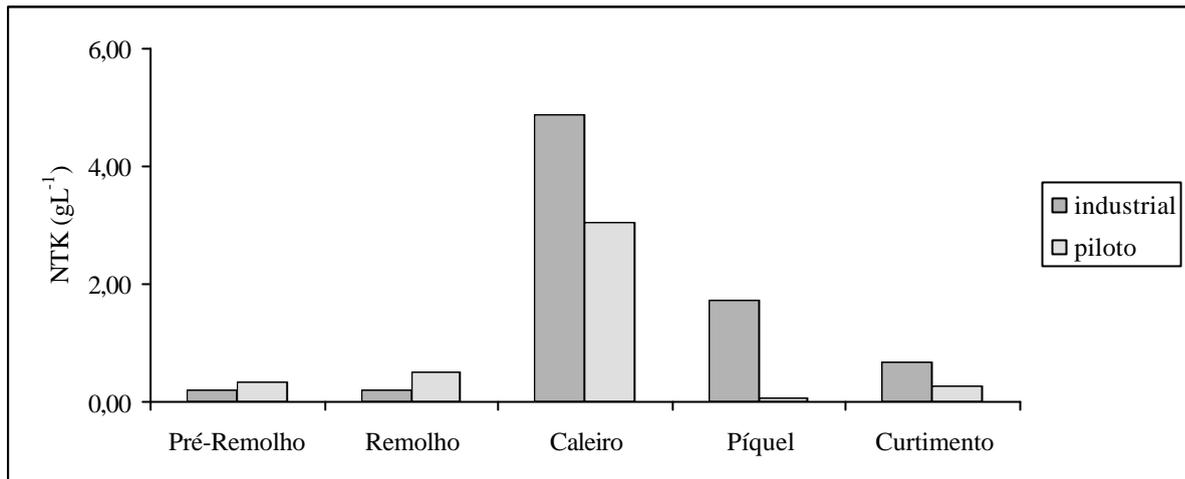


Figura 4.29: NTK das águas residuais

Ao efetuar as comparações dos banhos residuais, percebeu-se que apesar de algumas diferenças, justificadas pela quantidade de peles, o processo piloto apresentou fidelidade ao industrial seguindo a mesma tendência para as análises, permitindo estudos de aprimoramento através do ensaio piloto.

- Resultados de parâmetros de um efluente completo de curtume após tratamento

Na Tabela 4.18 estão as concentrações de um efluente final, após um tratamento em sistema depurador no curtume. O tratamento do efluente é do tipo convencional onde se faz pré-tratamento para separação de gorduras e sólidos grosseiros, reciclo de caleiro para o processo, tratamento físico-químico, tratamento aeróbio com lodo ativado e em lagoa de polimento. O efluente tratado encontra-se de acordo com os parâmetros exigidos para seu descarte. Os dados foram fornecidos pelo órgão fiscalizador que, bimestralmente, coleta amostras do descarte do curtume, referentes às médias de valores dos parâmetros dos anos de 2001, 2002 e 2003.

Tabela 4.18: Dados do efluente final do curtume após tratamento na estação de efluentes

Ano	DBO(mg L ⁻¹)	DQO(mg L ⁻¹)	S, Suspensos(mg L ⁻¹)	Cr total (mg L ⁻¹)	pH	sulfetos(mg L ⁻¹)
2001	57,05	206,31	40	0,21	7,76	0,15
2002	52,77	263,85	82	0,11	8,35	0,1
2003	75,5	320,78	95,5	0,39	7,14	0,1
*Parâmetros	108	324	108	0,45	6-8,5	0,2

*Parâmetros = estipulados pela resolução CONAMA n.º 20

4.4 Balanços de massa do processo piloto

Para a elaboração do balanço de massa e análise detalhada do que ocorre nas diferentes etapas, fez-se um estudo das correntes parciais de entrada e saída, medindo-se as quantidades de água adicionadas, assim como as massas da pele. Para determinar o que ocorre

com a pele após cada operação e a concentração das águas residuais, utilizaram-se as análises químicas, já apresentadas.

- Balanços de massa do processo piloto

Os resultados do balanço de massa global efetivado no processo piloto, assim como algumas de suas particularidades, estão apresentados a seguir.

Para remover o sal superficial da pele do experimento, a mesma foi submetida à ação mecânica de bater sal no curtume. Esta é uma operação benéfica do ponto de vista ambiental, pois reduz a quantidade de água necessária para remolho, assim como a concentração de sal dessa água residual. A Figura 4.30 apresenta o balanço dessa etapa, na qual a pele perdeu 5 kg de sal, saindo com 18 kg. Este valor é bem elevado, o que confere sua importância.

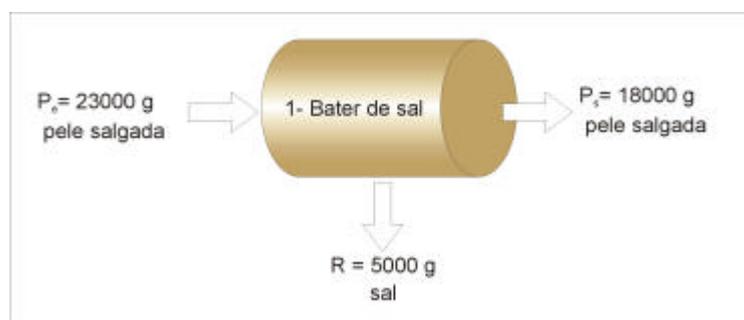


Figura 4.30: Balanço de massa para o batedor de sal

Após a etapa de bater, foram retirados os flancos da pele, permanecendo para continuar o processo só o grupão pesando 13,190 kg, valor que foi a base para a formulação das etapas seguintes até o caleiro.

Ao findar de todas operações, foram retiradas amostras da pele, o que justifica a massa da pele que sai de uma operação entrar com menor massa na etapa seguinte.

O pré-remolho foi realizado com água, no fulão piloto. No pré-remolho houve uma parcial hidratação e remoção do sal da pele como pode ser observado nos dados apresentados na Figura 4.31. Após, a pele foi encaminhada ao pré-descarne.

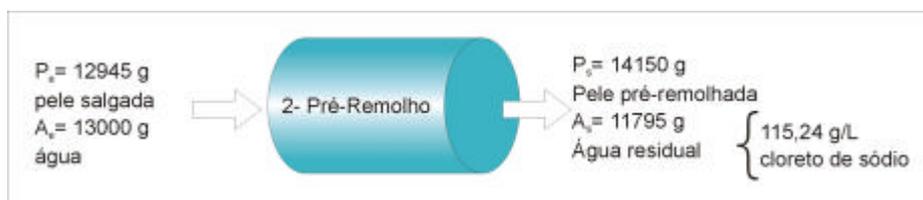


Figura 4.31: Balanço de massa para o pré-remolho

Ao fazer a relação em porcentagem de pele e água, tem-se na entrada respectivamente em pele e água 49,89:50,11 e na saída, 54,54:45,46.

O pré-descarne foi realizado no curtume na máquina de pré-descarnar. A pele possuía no início 13,924 kg e saiu com 11,278 kg, gerando 2,646 kg de carnaça. O balanço da etapa de pré-descarne do processo piloto é apresentado na Figura 4.32.

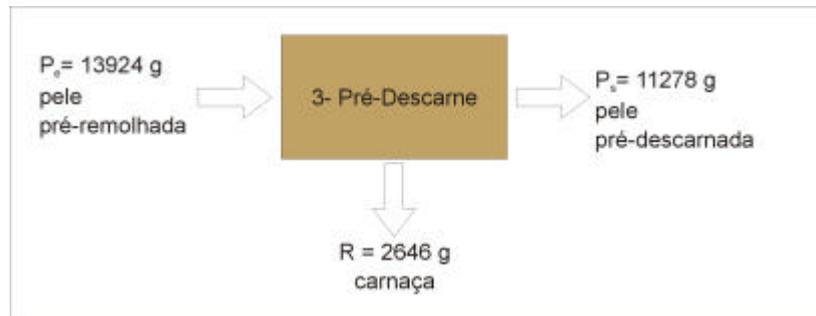


Figura 4.32: Balanço de massa do pré-descarne

Após o descarne a pele é remolhada e lavada. O processo de remolho durou aproximadamente 21 horas, e percebeu-se que a pele continuou sendo hidratada. Assim como no pré-remolho houve a remoção do sal, como apresentado na Figura 4.33 os produtos químicos foram considerados inertes, considerando apenas água e pele.

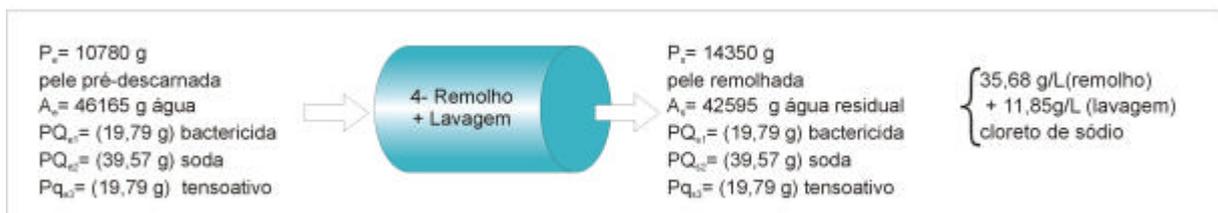


Figura 4.33: Balanço de massa para o remolho + lavagem

Considerando os auxiliares de remolho adicionados inertes, descartou-se a relação pele, produto químico e água, permanecendo apenas com a relação pele e água que é na entrada 18,93:81,07 e na saída 25,20:74,80.

Após o remolho, a pele foi submetida à depilação/ caleiro. A Figura 4.34 mostra o balanço de massa para esta etapa. Nesse balanço, a cal e o sulfeto de sódio adicionados foram avaliados, permanecendo como inerte apenas o tensoativo e o auxiliar de caleiro.

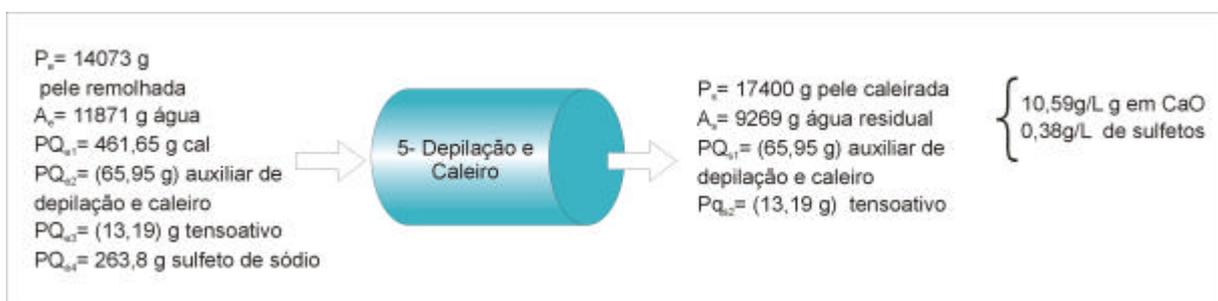


Figura 4.34: Balanço de massa para depilação e caleiro

A relação pele: água: produto químico (cal + sulfeto), desconsiderando a pureza desses produtos é de 52,77: 44,51: 2,72. Se for considerada a quantidade de cálcio que entra na forma de cal, uma vez que a percentagem de cal obtida através de análise química foi de

22,75% em cálcio, calcula-se que entraram 105,03 g de cálcio. Tem-se a relação pele: água: cálcio que corresponde às seguintes frações 54,03: 45,57: 0,40.

Na saída, tem-se no banho residual 98,16g de CaO, ou seja, 70,12 g de cálcio, e por diferença resulta 34,91 g de cálcio depositado na pele, logo dos 100% de cálcio que entraram, 66,76% permaneceram no banho residual e 33,24% na pele. As análises realizadas na pele revelaram o valor de 39,91g de cálcio, então, a partir dessa análise, tem-se na pele 38% e 62% no banho. A relação pele e água na saída ficou em 65,25% : 34,75%.

Partiu-se então para o descarne. Nesta operação, remove-se a carnaça e com ela a gordura ainda encontrada na hipoderme da pele do animal, com o intuito de cada vez mais facilitar a entrada de produtos pelo lado do carnal da pele. Após o descarne, a pele passa por uma divisão em duas partes (flor e raspa), a flor (com 0,2 mm) continua no processo piloto. A Figura 4.35 mostra o balanço de massa do descarne e da divisão. No balanço da divisão fica claro que a quantidade da pele que irá se transformar em couro é bem menor que a que entra no processo.

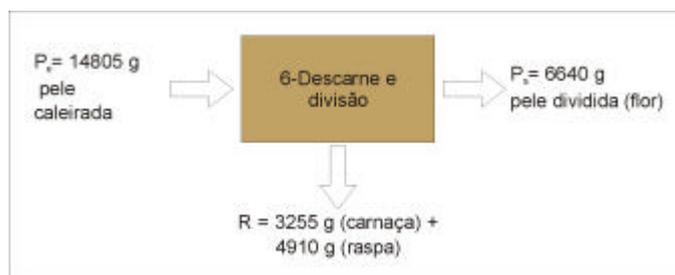


Figura 4.35: Balanço de massa do descarne e divisão

A tripa dividida (flor), continuou no processo piloto, e foi submetida à descalcagem como mostra o balanço da Figura 4.36.

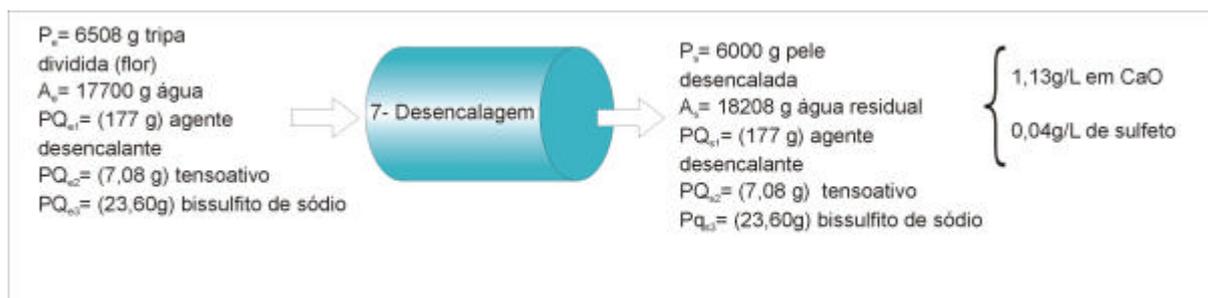


Figura 4.36: Balanço de massa da descalcagem

A relação pele água ficou respectivamente na entrada e saída em 26,88:73,12 e 24,79:75,21.

A pele sofreu as etapas de purga I e II, com sucessivas lavagens I e II, sendo o balanço de massa mostrado na Figura 4.37.



Figura 4.37: Balanço de massa de purga + lavagens

Da mesma forma na purga, os produtos químicos, neste caso enzimas, não foram avaliados e a relação pele água ficou, respectivamente na entrada e saída, em 12,86: 87,14 e 12,03: 87,97.

Após, a pele foi preparada para receber o agente curtente no processo do píquel. O balanço de massa de píquel e curtimento está mostrado na Figura 4.38. No balanço, é mostrada a adição de óleo (pré-engraxe), essa adição é opcional e tem como objetivo proporcionar maciez ao produto.



Figura 4.38: Balanço de massa do píquel e curtimento

No píquel e curtimento, o produto químico avaliado foi o óxido de cromo que entra na forma de sulfato básico de cromo com teor de 27% de óxido de cromo, logo, entram 95,58 g de óxido de cromo. A relação pele : água : óxido de cromo fica: 73,85:24,81:1,34; e a relação pele : água : produtos químicos (sulfato de cromo e óleo) é 71,21:23,92:4,86.

Quanto ao óxido de cromo, na análise do banho residual, dos 100% que entraram, 2,14% permaneceram no banho e 97,86% se ligou ao colagênio. Através da análise do *wet-blue*, 91,45 g permaneceram ligadas ao colagênio, ou seja, dos 100% ofertados, 95,68% se ligaram ao colagênio e 4,32% permaneceram no banho. Apesar da pequena discrepância, destes cálculos, verifica-se que a percentagem de cromo retida na pele é elevada. A relação pele água na saída é de 76,74:23,26.

4.5 Balanço global

O balanço global realizado para os processo de ribeira e curtimento pode ser verificado na Tabela 4.19. Este balanço apresenta, como correntes de entrada, a pele salgada, o total de água adicionado e o somatório de todos os produtos químicos aplicados. Como correntes de saída, considerou-se o *wet-blue*, o banho residual, a carnaça removida nas etapas mecânicas, a raspa retirada por divisão e as amostras retiradas da pele para efetuar as análises químicas.

Tabela 4.19: Balanço global dos processos de ribeira e curtimento (piloto)

Correntes de entrada		Correntes de saída 1	Correntes de saída 2= efluente líquido e resíduo sólido	
13190	g pele salgada	5677	g <i>wet-blue</i>	124088
130626	mL água			mL água
1085	produtos químicos			2646
				g carnaça do pré-descarne
				3255
				g carnaça do descarne
				4910
				g raspa da divisão
				4326
				amostras + aparas
145 kg		146 kg		

O balanço revela informações importantes do processo, como o seu consumo de água e produtos químicos. O consumo de água foi de 131 L, como já mencionado, aproximadamente 10 litros por quilograma de pele salgada. A massa total dos produtos químicos adicionados nos processos foi de 1642 g, sendo avaliados no balanço 1085 g e os demais considerados inertes. É importante salientar que 1079,45 g dos produtos químicos são cal, sulfeto e cromo, produtos preocupantes ao meio ambiente. E o banho residual do processo somou aproximadamente 124,1L.

4.6 Balanço por componentes

O balanço de massa para cada componente tem como objetivo analisar com maiores detalhes cada etapa do processo de transformação da pele em couro, isto é, como a água e os produtos são liberados e/ou absorvidos pela pele e em que etapas estes insumos poderiam ser minimizados para reduzir o impacto ambiental.

Os componentes escolhidos para os balanços parciais foram: água, substância dérmica, gordura, cinzas, cloreto de sódio, cálcio e cromo. Nos itens a seguir, pode-se verificar os valores do balanço por componente parcial.

Os valores das correntes de entrada e saída por componentes foram calculados multiplicando-se a fração mássica dos componentes determinada analiticamente pela quantidade da pele em cada etapa.

4.6.1 Água

Devido à grande importância da água, consta, nesse estudo, um balanço de massa para esse componente. Foi considerado que a medida da água residual de cada banho seria a quantidade de água que entrou menos a quantidade de água absorvida pela pele, ou mais a quantidade eliminada de água pela pele. Essa quantidade de água na pele foi determinada usando o valor da umidade e matéria volátil a 102°C.

O processo piloto consumiu aproximadamente 10 L por kg de pele salgada. Esse consumo de água, quando comparado ao consumo de curtumes, é menor conforme dados apresentados no item 2.4.2 da revisão bibliográfica. O emprego de menor quantidade de água

foi facilitado em virtude dos seguintes fatores: 1) houve um alto controle da água utilizada; 2) as lavagens do experimento foram realizadas com o fulão fechado sem desperdício; 3) no curtume faz-se o remolho até o banho ter °Bé menor que 1 e, para ser atingido este padrão de qualidade, há um consumo de água de lavagem superior ao piloto, pois controla-se o efeito de salinidade provocado por muitas peles; 4) no processo de depilação e caleiro usou-se apenas 40% de água sobre o peso salgado para aumentar o atrito e facilitar a saída do pêlo e 5) ter-se trabalhado apenas com uma pele.

O balanço para o componente água foi realizado para todas as etapas realizadas no fulão, com adição de água. Todas as correntes utilizadas para o balanço da água dos processos estudados estão demonstrados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20: Balanço de massa da água para processar 13900 g de pele salgada

Processos que consomem água	Ae	APe	APs	Hs
Pré- remolho	13000	5632	7372	11260
Remolho + Lavagem	46165	5630	9699	42096
Depilação e Caleiro	11871	9885	12759	8996
Desencalagem	17700	4597	4090	18208
Purga I+ Lavagem I+ Purga II+ Lavagem II	40120	4035	3776	40379
Píquel /Curtimento	1770	3591	4165	1196
Σ	130626	33371	41862	122135

Ae= massa de água adicionada ao processo

APe= massa de água que entra no processo contida na pele

APs= massa de água que sai do processo contida na pele

Hs= massa de água que sai do processo

As unidades são em gramas

O balanço total da água tem os resultados apresentados na Tabela 4.21.

Tabela 4.21: Balanço global de água

Correntes de entrada	Massa (g)
Somatório de todos Ae	130626
Somatório de todos APe	33371
Total	163997
Correntes de saída	Massa (g)
Somatório de todos Hs	122135
Somatório de todos APs	41862
Total	163997

A água total que sai do processo, obtida através do teor de umidade absorvido ou eliminado pela pele e a água adicionada, é de 122 L, logo, a acumulada na pele durante todos os processos é de aproximadamente 8,5 L, que foi calculada através da diferença entre a água de entrada e a de saída. Este valor provavelmente é o somatório da umidade do *wet-blue*, da

água contida nas amostras retiradas para análise e da água perdida nas etapas mecânicas (contida na carnaça, nas aparas e na raspa).

4.6.2 Substância dérmica

O balanço de substância dérmica (SD) é o de maior interesse para a indústria do couro, pois o conhecimento das etapas em que ocorrem perdas da substância dérmica é fundamental para melhorar o processo, uma vez que esta perda representa redução no rendimento do produto final, o couro. Com base nos resultados apresentados na Tabela 4.22, pode-se conferir que no decorrer do processo a substância dérmica vai diminuindo, caracterizando perdas de processo. Nas operações de descarne e divisão, é verificado o maior valor de substância dérmica perdida, contudo sabe-se que na divisão a parte inferior - a raspa - é destinada a fabricação da camurça, justificando esse alto valor perdido. As máquinas de pré-descarne e descarne podem estar retirando também pele formadora de couro além da carnaça. Em meio aquoso, encontrou-se um valor significativo de SD perdida na etapa de curtimento, isso pode ser atribuído a três fatores: à alta temperatura de trabalho (50°C), à agitação mecânica do fulão e ao desprendimento das fibras “cortadas”, que sobram sobre a superfície inferior do couro, denominada carnal, quando este é dividido.

Tabela 4.22: Balanço de massa da substância dérmica (SD)

Processo	SDe (g) substância dérmica que entra contida na pele	SDs (g) substância dérmica que sai contida na pele	SDp (g) substância dérmica perdida
pré-remolho	5240	5070	170
pré-descarne	4989	4181	808
remolho	3997	4426	-430*
depilação/ caleiro	4341	4195	146
descarne e divisão	3569	1828	1742

Continuação

Processo	SDe (g) substância dérmica que entra contida na pele	SDs (g) substância dérmica que sai contida na pele	SDp (g) substância dérmica perdida
desencalagem	1792	1763	29
purga	1739	1724	15
píquel/ curtimento	1640	1331	309

*erro no valor de substância dérmica analisado devido à desuniformidade de quantidade de água presente na pele antes do remolho

O balanço global que avalia apenas as correntes de entrada e as saídas pode ser verificado na Tabela 4.23 e a equação deste balanço é a 4.1.

Tabela 4.23: Balanço global de massa para substância dérmica

correntes de entrada (g)		correntes de saída (g)	
5240	da pele salgada	1331	wet blue
		2550	pré-descarne/descarne/ divisão
		≅936	Amostras
		*423	água residual
5240	Total	5240	Total

* Este valor foi obtido por diferença das análises realizadas na pele antes e depois das operações, pressupõe-se que grande parte deste deve-se à perda da SD para água e o restante engloba os erros analíticos.

$$SD_{\text{pelesalgada}} = SD_{\text{wet - blue}} + SD_{\text{perdidanas operações mecânicas}} + SD_{\text{perdidacom as amostras}} + SD_{\text{perdidapara água}}$$

$$5240 = 1331 + 2550 + 936 + 423 \quad (4.1)$$

$$5240 = 5240$$

4.6.3 Gordura

A Tabela 4.24 apresenta os resultados obtidos no balanço efetuado para gorduras. Verifica-se que a maior quantidade de gordura eliminada da pele para o efluente líquido ocorre na operação de remolho. Esta gordura forma sabão quando combinada com hidróxido ou emulsionada por tensoativos. Há perdas de gordura significativas nas operações mecânicas por meio das máquinas com lâminas, conforme desejado.

Tabela 4.24: Balanço de massa da gordura (G)

processo	Ge (g) gordura que entra contida na pele	Gs (g) gordura que sai contida na pele	Gp (g) gordura perdida
pré-remolho	499	307	192
pré-descarne	302	126	176
remolho	121	41	80
depilação/ caleiro	40	25	15
descarne e divisão	21	9	12
desencalagem	9	14	-5*
purga	14	7	7
píquel/ curtimento	7	15	-8

* O aumento de gordura, para esta etapa, não era esperado, contudo é um valor pequeno que pode ser explicado por erro analítico e por a pele estar vazia facilitando a retirada de gordura pelo solvente

O balanço global (Tabela 4.25) considerou como correntes de entrada a massa de gordura da pele salgada e o óleo adicionado no curtimento, já as correntes de saída foram a gordura que sai contida no *wet-blue* e nas etapas mecânicas de pré-descarne, descarne e divisão, a equação que demonstra este balanço é a 4.2.

Tabela 4.25: Balanço de massa global da gordura

correntes de entrada (g)		correntes de saída (g)	
499	da pele salgada	15	wet blue
5,9	óleo de pré-engraxe	188	pré-descarne/descarne/divisão
		15	gordura contida nas amostras
		*287	água residual
505	total	505	total

- Este valor foi obtido por diferença das análises realizadas na pele antes e depois das operações, pressupõe que grande parte deste deve-se à perda da gordura para água e o restante engloba os erros analíticos.

$$G_{\text{pele salgada}} + G_{\text{pq}} = G_{\text{wet - blue}} + G_{\text{perdida nas operações mecânicas}} + G_{\text{perdida com as amostras}} + G_{\text{perdida para água}} \quad (4.2)$$

$$499 + 5,9 = 15 + 188 + 15 + 287$$

$$505 = 505$$

4.6.4 Cinzas

A Tabela 4.26 mostra o balanço das cinzas presentes na pele durante as etapas do processo de ribeira e curtimento. Essa cinza é perdida em maior quantidade no remolho, depois do pré- remolho, devido ao sal que é removido. Na etapa de caleiro este valor aumenta devido à adição de cal e, no curtimento, devido ao sal de cromo absorvido pela pele.

Tabela 4.26: Balanço de massa das cinzas (C)

processo	Ce (g) cinzas que entra contida na pele	Cs (g) cinzas que sai contida na pele	Cp (g) Cinzas perdida
pré-remolho	1778	1278	501
prédescarne	1257	930	327
remolho	889	88	801
depilação/ caleiro	86	243	-156*
descarne e divisão	207	71	136
desencalagem	70	45	24
purga	45	8	37
píquel/ curtimento	8	161	-153**

* o valor negativo é devido à cal adicionada

** o valor negativo é devido ao sulfato básico de cromo adicionado

Também foi realizado o balanço global para as cinzas (Tabela 4.27), onde foram avaliadas a presença de cinzas da pele salgada e as cinzas dos produtos químicos adicionados nas correntes de entrada e, para as correntes de saída, foi avaliada a presença de cinzas no *wet-blue* formado, no material retirado do processo nas etapas de pré-descarne, descarne e divisão e o conteúdo que ficou nas águas residuais foram determinados por diferença. A equação deste balanço é a 4.3.

Tabela 4.27: Balanço de massa global das cinzas

correntes de entrada (g)		correntes de saída (g)	
1778	cinzas contida na pele salgada	161	Wet blue
327,8	cinzas contida na cal	463	pré-descarne/ descarne/divisão
		101	amostras
$354 \times 0,28 = 99,1$	cinzas contida no sulfato básico de cromo	*1481	água residual
2205	total	2205	Total

* Este valor foi obtido por diferença das análises realizadas na pele antes e depois das operações, pressupõe que grande parte deste deve-se à perda de cinzas para água e o restante engloba os erros analíticos.

$$C_{\text{pelesalgada}} + C_{\text{pq}} = C_{\text{wet-blue}} + C_{\text{perdidas nas operações mecânicas}} + C_{\text{perdidas com as amostras}} + C_{\text{perdidas para água}} \quad (4.3)$$

$$1778 + 327,8 + 99,1 = 161 + 463 + 101 + 1480$$

$$2205 = 2205$$

4.6.5 Sal- cloreto de sódio

Elaborou-se o balanço para o componente sal. Para a etapa de bater sal, os valores foram medidos por diferença de massa. Para as demais etapas, foram analisadas as quantidades de sal presentes na pele e no banho. O balanço total de sal tem os resultados apresentados na Tabela 4.28.

Tabela 4.28: Balanço do componente sal (NaCl)

Bater sal		
Correntes de entrada	Corrente de saída 1	Corrente de saída 2= resíduo sólido
5000 g sal na pele	-	5000 g sal
Pré-remolho		
Correntes de entrada	Corrente de saída 1	Corrente de saída 2= efluente líquido
1641 g sal na pele	877 g sal na pele	1359 g sal
	2236 g de sal (pele+ banho)	
Remolho e Lavagem		
Correntes de entrada	Corrente de saída 1	Corrente de saída 2= efluente líquido
609 g sal na pele	73 g sal na pele	1181 g sal
	1254 g de sal (pele+ banho)	
Global		
Correntes de entrada	Correntes de saída 1	Correntes de saída 2
6641 g sal na pele	73 g sal na pele	7540 g sal
6641	7613	

Massa excedente nas correntes de saída = 972 g

OBS: As correntes de saída 2 foram analisadas no banho residual as demais foram análises na pele

A diferença do sal que entra com o que sai pode ser explicada pela não uniformidade do sal superficial sobre a pele, pois para saber a quantidade de sal das peles no decorrer do processo, fizeram-se análises químicas, onde retirou-se uma amostra de pele para analisar. A análise foi repetida por três vezes e estes valores não diferiram entre si, então descartou-se o erro de análise e concluiu-se que o sal depositado não se distribui igualmente sobre a pele.

4.6.6 Cálcio

O cálcio estudado no balanço entra na forma de cal, logo foi efetivada a análise de cálcio na cal resultando em 22,75% de cálcio. A cal é pouco solúvel, o que explica a sobra de 13 g de cálcio no balanço.

Tabela 4.29: : Balanço do cálcio

Depilação/ Caleiro		
Correntes de entrada	Correntes de saída 1	Correntes de saída 2= efluente líquido
105,03 g de cálcio adicionada	40 g cálcio na pele	70 g cálcio
Descarne / divisão		
Correntes de entrada	Correntes de saída 1	Correntes de saída 2= resíduo sólido
34 g cálcio na pele	16 g cálcio na pele	18 g cálcio
Desencalagem		
Correntes de entrada	Correntes de saída 1	Correntes de saída 2= efluente líquido
16 g cálcio na pele	11 g cálcio na pele	15 g cálcio
Purgas / lavagens		
Correntes de entrada	Correntes de saída 1	Correntes de saída 2= efluente líquido
11 g cálcio na pele	8 g cálcio na pele	7 g cálcio
Global		
Correntes de entrada	Correntes de saída 1	Correntes de saída 2= efluente líquido
105,03 g cálcio	8 g cálcio na pele	110 g cálcio

Massa excedente nas correntes de saída = 13 g
 OBS: As correntes de saída 2 = efluente líquido foram analisadas no banho residual as demais foram análises na pele

As dissensões, das correntes de entrada e saída, são explicadas pela baixa solubilidade do cálcio.

4.6.7 Cromo- óxido de cromo

O balanço de óxido de cromo (Tabela 4.30) é importante para verificar o aproveitamento do cromo. O processo em estudo é com alto esgotamento do curtimento utilizado, resultando em 95,68% de óxido de cromo retido na estrutura de colágeno.

Tabela 4.30: Balanço de massa global do óxido de cromo

Correntes de entrada	Massa(g)
Massa de Cr ₂ O ₃ adicionada	95,58
Total	95,58
Correntes de saída	Massa(g)
Massa de Cr ₂ O ₃ na pele	91,45
Massa de Cr ₂ O ₃ no banho	2,05
Total	93,50
Massa de Cr ₂ O ₃ perdida ou erro	2,08

4.6.8 Balanço de massa do processo industrial

Como mencionado na metodologia (Capítulo 3), os experimentos em curtume contaram, ainda com as partes II e III, referentes aos balanços de massas. O balanço de massa do processo foi elaborado apenas nas etapas mecânicas de bater sal, pré-descarne, descarne e

divisão. Também, avaliou-se a massa das peles ao entrar na desencalagem e ao findar do curtimento.

- Parte II:

As peles chegam ao curtume na forma salgada, de frigoríficos e matadouros. Analisaram-se cinco lotes de pele chegando ao curtume. A Tabela 4.31 apresenta as massas dessas peles em 3 estados, assim como a procedência da mesma. Um fato que pode ser observado é a diferença de peso de peles provenientes do frigorífico e do matadouro, ou seja, as peles oriundas do frigorífico contém mais gordura aderida ao carnal apresentando massas mais elevadas. Isso é explicado pela maneira como é feita a esfolagem; no matadouro é retirada a gordura junto com a carne, diferentemente do frigorífico, onde resta a gordura na pele. Contudo, as peles vindas dos frigoríficos apresentam-se em melhor qualidade. Devido a isso, o quilograma da pele de frigorífico é mais valorizado que de matadouros.

Tabela 4.31: Massa média de lotes de peles em diferentes estados para processamento em curtume

Quantidade	Massa média salgado (kg)	Massa média aparado (kg)	Massa média pré-descarnado (kg)	Origem	Preço por kg em R\$ (23/06/2004)
500	29	28,4	25,1	Matadouro	2,64
500	24,2	23,9	21,5	Matadouro	2,64
400	29,4	29,1	25,1	Matadouro	2,64
600	29,7	28,2	24,1	Matadouro	2,64
500	34	32,4	25,1	Frigorífico	3,35

- Parte III

Esta etapa do trabalho consta do acompanhamento por meio de pesagem de peles em curtumes, conforme apresentado a seguir.

- Operação de bater sal:

As peles que chegam ao curtume pesam em torno de 23 à 34 kg. Para verificar a perda de sal na operação de bater sal foram pesadas 5 peles antes e depois do processo. Percebeu-se que a operação de bater sal é bem variada, dependendo da quantidade de sal adicionado na pele, do transporte desta ao curtume e do transporte dentro do curtume. No balanço de massa dessa etapa, verificou-se que o residual de sal varia, podendo apenas 5 peles no fulão

perderem os mesmos 5 kg de sal perdidos em uma única pele, como ocorreu na pele que passou pelo mesmo fulão de bater e depois foi utilizada no processo piloto.

Tabela 4.32: Balanço mássico da etapa de bater sal do curtume

Correntes de entrada	Massa (kg)
Massa de 5 peles	120
Total	120
Correntes de saída	Massa (kg)
Massa de 5 peles	115
Massa de sal residual	5
Total	120

- Operação de pré-descarne:

Na operação de pré-descarne, as mesmas 5 peles que foram avaliadas na operação anterior, foram pesadas. Ao entrar, as 5 peles, pesavam 130 kg e, ao sair do pré-descarne, diminuíram para 100 kg, ou seja, geraram 30 kg de carnaça, que é aproveitada em outras indústrias. A operação de pré-descarne depende da esfolagem feita no animal, apresentando uma variação, para as peles avaliadas, de 2 a 7 kg de carnaça por pele.

Tabela 4.33: Balanço mássico do pré-descarne do curtume

Correntes de entrada	Massa (kg)
Massa de 5 peles pré-remolhadas	130
Total	130
Correntes de saída	Massa (kg)
Massa de 5 peles	100
Massa de carnaça	30
Total	130

- Operação de descarne:

As 5 peles que entraram no descarne, caleiradas, escolhidas aleatoriamente, somaram 140 kg e, após o descarne, somavam 118 kg.

Tabela 4.34: Balanço mássico da etapa de descarne do curtume

Correntes de entrada	Massa (kg)
Massa de 5 peles caleiradas	140
Total	140
Correntes de saída	Massa (kg)
Massa de 5 peles	118
Massa de carnaça	22
Total	140

- Operação de dividir:

As peles caleiradas e descarnadas passam por uma divisão, onde a espessura final da camada superior (flor) fica em torno de 2,5mm. Então, após a divisão, as 5 peles que tinham 118 kg passaram a 65 kg de pele (flor).

Tabela 4.35: Balanço mássico da etapa de divisão do curtume

Correntes de entrada	Massa (kg)
Massa de 5 peles caleiradas e descarnadas	118
Total	118
Correntes de saída	Massa (kg)
Massa da flor de 5 peles	65
Massa da raspa de 5 peles	53
Total	118

- Desencalagem, purga, píquel e curtimento

Este balanço de operações aquosas foi efetuado apenas para o conhecimento da massa de pele que se transforma em *wet-blue*. Entram em média 2500 kg de peles no fulão, ou seja, 100-110 peles (divididas). Aleatoriamente, 5 peles foram pesadas antes da desencalagem, resultando em 60 kg. Essas peles passaram pela desencalagem, purga, píquel e curtimento, sendo que, ao findar pesaram 65 kg.

Tabela 4.36: Balanço de massa global para as etapas de desencalagem- purga- píquel e curtimento

Correntes de entrada	Massa (kg)
Massa de 5 peles de flor caleirada	60
Correntes de saída	Massa (kg)
Massa de <i>wet-blue</i>	65

O aumento de massa nessas etapas foi devido à fixação do cromo no couro. Um resultado importante desses balanços foi determinar o aproveitamento de pele salgada que se transforma em *wet-blue*. Verificou-se que 120 kg de peles salgadas resultam em 65 kg de *wet-blue*.

Cabe salientar que o balanço efetuado no processo industrial evidencia as diferenças e a não uniformidade do material que está sendo processado: a pele; o que explica, de certa forma, algumas discrepâncias nos resultados obtidos nas análises realizadas no processo piloto.

4.7 Consumo de Águas e Produtos Químicos do Processo Industrial

O processo industrial, para processar 3400 kg de pele pré-descarnada, consumiu aproximadamente 35700 L de água para as etapas de remolho, lavagem de remolho, depilação e caleiro e lavagem, sendo que a maior parte foi empregada nas lavagens para eliminação do sal no remolho (13600 L), e no caleiro (17300 L). A etapa de depilação e caleiro não é preocupante, visto que se faz reciclo dessa água residual. Nas etapas posteriores à divisão (desencalagem, purga, lavagens de purga, píquel e curtimento), para 2500 kg de pele, foram consumidos 23500 L de água. O maior consumo foi nas lavagens de purga, necessárias para retirada da cal e das substâncias indesejáveis ao couro, e a água residual, mais problemática, é a de curtimento composta por aproximadamente 750 L de água. O total de água adicionada foi de 59200 L. A massa total dos produtos químicos adicionados nos processos foi de 738 kg, sendo que 300 kg destes é licor de cromo, produto preocupante ao meio ambiente.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

O objetivo principal deste trabalho foi determinar a composição das peles e dos banhos residuais em cada etapa dos processos de Ribeira e Curtimento, para realizar o balanço de massa dessas etapas. Através deste trabalho foi possível um conhecimento detalhado da composição das peles e dos banhos, aprofundando os conhecimentos de fabricação do couro.

Para a realização do desenvolvimento experimental, foi necessário executar uma série de passos, a começar por testes analíticos para encontrar métodos e sistema de amostragem adequados que quantificassem as correntes do balanço. Foram utilizadas análises químicas, baseadas em normas técnicas específicas para couro.

Ao realizar a revisão bibliográfica da composição das peles e dos componentes presentes nos banhos residuais de curtumes. Percebeu-se que há uma carência de dados referente ao estudo da composição da pele no processo de ribeira. As águas residuais são mais pesquisadas, principalmente devido ao elevado consumo de água em curtumes, gerando efluentes com altas concentrações de DBO₅, DQO e cloretos, além de conter produtos como cromo e sulfeto. Concluiu-se, que se nos estudos existissem preocupações com as características e qualidade da pele, além dos aspectos ambientais, esse processo poderia estar mais evoluído, inclusive colaborando no emprego de tecnologias limpas.

Um fator relevante dos experimentos foi verificar a importância dos controles nos processos. O alto controle proporcionou um menor consumo de água (\cong 10 litros por quilograma de pele salgada) no processo piloto que no processo industrial (\cong 17,5 litros por quilograma de pele pré-descarnada).

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

Conclusões dos resultados analíticos

- A metodologia experimental e as técnicas analíticas empregadas foram adequadas, apresentando a possibilidade de seguirem-se os estudos do processamento do couro. As seguintes metodologias para análise da pele ficaram bem definidas: substância dérmica, matéria volátil, cloretos, cromo, gordura e cálcio, assim como a medida de retração da pele com a temperatura. Para os banhos residuais as técnicas analíticas implementadas foram para determinação de cloretos, cromo, sulfeto, nitrogênio total com Kjeldahl e cálcio;
- Houve possibilidade de quantificar a composição das peles no decorrer do processo, indicando que esta é basicamente água, substância dérmica, gordura e cinzas. Os resultados da composição da pele durante os processos de ribeira e curtimento mostraram-se condizentes com a evolução do processo, e esta caracterização é útil como referência para embasar melhorias de processo e qualidade do produto couro, uma vez que há escassez de dados dessa espécie reportados em literatura;
- Verificou-se que a percentagem mássica de cinzas na pele é influenciada pela adição de produtos como cloreto de sódio, compostos de cálcio e de cromo;
- Através da análise do teor de água presente nas peles, percebeu-se que há uma diferença significativa entre os flancos e o grupão, indicando que a estrutura dos flancos é mais frouxa permitindo com que mais água ou produtos penetrem;
- Nas análises de gordura, percebeu-se que para remover toda a gordura era necessário o emprego de dois solventes sucessivamente o hexano (apolar) e o diclorometano (pouco polar);
- Para determinar a substância dérmica, a norma que melhor representou esse valor foi da ASTM , uma vez que a norma brasileira mostrou-se ineficaz;
- Comparando os resultados analíticos da pele do processo piloto com 3 peles do processo industrial, concluiu-se que uma pele em escala piloto foi representativa do processo em curtumes;
- As análises químicas dos banhos residuais após os processos de ribeira e curtimento são importantes para conhecer os teores dos componentes presentes nas águas residuais de cada etapa. Estes dados são essenciais para proposição de alternativas que reduzam o impacto ambiental das indústrias, tais como: minimização do uso da água e das suas contaminações no processo produtivo, implementação de recírculos e reuso da água, recuperação de produtos químicos, implementações de tratamento distribuído diminuindo o tratamento “end of pipe”, que seria utilizado apenas em último caso, e, neste caso, o aprimoramento do sistema de tratamento final de efluentes;

- No efluente líquido verificou-se a presença de elevados teores de matéria orgânica, com altos índices de DBO e DQO, que nos curtumes é geralmente removida em processos biológicos de tratamento aeróbio. As concentrações de óxido de cromo foram de, respectivamente, $1,2 \text{ g.L}^{-1}$ e $1,11 \text{ g.L}^{-1}$, nos processos pilotos e industrial, sendo permitido para descarte $0,45 \text{ mg.L}^{-1}$, bem inferior ao residual encontrado. Logo, exige-se que este efluente seja tratado, e desperta a atenção para a potencialidade de reciclo do cromo após prévia regeneração. O mesmo sucede-se com o cálcio e o sulfeto, só que neste caso, a maioria dos curtumes já fazem o reciclo desses no processo de depilação e caleiro.

Conclusões do balanço de massa:

- Com a conciliação dos resultados das análises químicas efetuadas nos processos piloto e no industrial, concretizou-se a possibilidade de elaborar um balanço do processo do couro utilizando uma pele;
- O balanço de massa do processo é de grande importância para determinação do aproveitamento dos materiais, da quantidade de poluentes gerados em cada etapa de ribeira e no curtimento, bem como da água utilizada;
- A operação de bater sal é indispensável para redução deste no efluente líquido, pois a pele perde até 5 kg, do componente nesta etapa. Na pele piloto, isto representa 66% do total de sal contido na mesma, que seria solubilizado e descartado na água, caso não houvesse essa operação;
- Percebeu-se, ao efetuar o balanço que nas peles salgadas e pré-remolhadas não há uniformidade do sal de conservação nas peles;
- A gordura natural da pele é removida nas etapas iniciais;
- Através do balanço de massa, constataram-se que nas etapas do processo há perda de substância dérmica. Essas foram relevantes nas operações mecânicas, o que revela a importância de aferir máquinas com frequência, e no curtimento;
- O processo piloto, ao processar uma pele salgada de 13,190 kg, gerou 2,646 kg de carnaça de pele pré-remolhada (pré-descarne), 3,225 kg de carnaça da pele caleirada e, após divisão, 4,910 kg de raspa caleirada. A operação de pré-descarne poderia ser eliminada em curtume se fosse feita no próprio frigorífico ou matadouro. E a massa do *wet-blue* obtido foi de 5,677 kg, ou seja 43% da inicial. Esse valor foi inferior ao esperado devido a grande quantidade de amostras retiradas ($\cong 4 \text{ kg}$);
- No curtume, 130 kg de pele geraram 30 kg de carnaça no pré-descarne; a massa de carnaça no descarne foi de 22 kg, e na divisão, foram gerados 53 kg de raspa. No final o processo resultou em 65 kg de *wet-blue*, ou seja, dos 100% (120 kg) de pele salgada, 54% formaram o *wet-blue*;

- A pesquisa demonstra a viabilidade de utilizar o balanço de massa no processamento de peles em couros, tornando possível a identificação dos pontos positivos e negativos das etapas de transformação da matéria-prima pele em *wet-blue*. Desta forma os dados obtidos podem ser utilizados como ferramenta para implementação da gestão e gerenciamento de melhorias no processo de produção de curtumes para melhor aproveitamento da pele, redução de custos com produtos químicos e diminuição das concentrações de contaminantes nos efluentes líquidos de curtumes sem comprometer o desempenho do processo. Exemplos da implementação de melhorias podem ser vistos no Apêndice F.

Além da importância da análise das águas residuais para estudos de melhorias que diminuam o impacto ambiental, a grande contribuição do trabalho foi a de gerar informações sobre as composições da pele em várias etapas de tratamento. Este tema é pouco pesquisado, havendo carência de dados que sirvam para aprofundar pesquisas e melhorar o processo visando a qualidade do produto final.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Continuar o balanço de massa para as demais etapas do processo: de acabamento molhado a produto terminado;
- Minimizar a adição de produtos químicos e água, para confrontar com o balanço de massa desta dissertação, verificando a quantidade requerida de sal e produtos químicos necessária para produzir um couro de qualidade;
- Aplicar, testando a eficiência e a viabilidade, as seguintes sugestões de tecnologias limpas: segregação das correntes de águas para tratamento/reciclo e reuso das águas utilizadas e das águas de lavagem; implementação de meios de tratamentos especiais das águas por filtração; processos de separação por membranas e outros para reutilização em sistema de circuito fechado ou tratamento final do efluente; técnicas de recuperação do cromo, como precipitar e recuperar com ácido o cromo do efluente líquido, com digestão enzimática ou desnaturação alcalina e decomposição para liberar o cromo que pode ser reciclado de aparas e farelo da rebaixadeira; operação de depilação e caleiro com enzimas e aminas; etc.;
- Testar empiricamente a integração mássica proposta no apêndice H. Propor uma simulação considerando mais de um contaminante ao mesmo tempo e modelagem com regeneradores;
- Aprofundar os métodos analíticos específicos para o couro.

Referências Bibliográficas

- ADZET e BONET. Remojo. In: ADZET *et al.*. Química –Tecnica de Teneria, Barcelona, 1985.
- ADZET, A. MASANELLA, G. E., ESCUDERO, R. L., FONT, C. P. *et al.*. Química –Tecnica de Teneria, Barcelona, 1985.
- ALOY, M. *et al.*. Recommendations on Clean Technologies for Leather Production. XXII Congresso IULTCS, 1993, Brasil, Anais vol I p. 45-47, 1993.
- ASSOCIAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO RIO GRANDE DO SUL (AICSUL). Boletim Estatístico do Couro 2003, 2004.
- BAILEY, D. G.. KCl for preservation. Anais do XXIII International Union Leather Technologists and Chemists Societies Congress", Friedrichshafen, 1995.
- BARROS, M. A. S. D., ARROYO, P. A., AGUIAR, E. F. S., GARCÍA, P. Á.. Programa CYTED: C/ Amantel, 4 28015 Madrid, España Ediciones CYTED I Edición: 2001 ISBN: 84-931538-4-2, 2001.
- BASF. Vade- mécum do Curtidor. 4º edição, revisada e ampliada, abril 2004.
- BAUMGARTEN, S, BUER, T. O. SCHOLZ, W. Erfahrungen mit Membranverfahren in unterschiedlichen Prozess-stufen der Lederherstellung. Freiburger Kpllagensymposium, 23. Und 24., Filk Freiberg, september, 2004.
- BAYER: CURTIR, TEÑIR, ACABAR, 6º edição , Alemanha, 1987.
- BELAVSKY, E.. O Curtume no Brasil. Oficinas Gráficas da Livraria do Globo S. A. Porto Alegre- Brasil, p 22-23, p. 74, 1965
- BENNETT, C.O ., MYERS, J.E.. Fenômenos de Transporte: quantidade de movimento, calor e massa. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, LTDA. p. 29, 1978.
- BERTRAN O., BACARDIT A., BORRÀS M.D., BALCELLS S. Relación de cromo fijado y cromo residual en función de la temperatura. XXVII Congreso IULTCS- International Union of leather technologists and Chemists Societies , Cancún, México,2003.
- BIANCHI, V. L., CEREDA, M. P. Balanço de massa de uma fábrica de farinha de mandioca de médio porte do Estado de São Paulo. Revista Energia na Agricultura, vol. 14, n. 3, 1999.

- BORBA, A. L., PERES, R. M., WEBER, J.C.. Padronização de Wet-blue- Uma nova etapa no Processo de Curtimento. XXII Congresso IULTCS, Brasil, Anais vol I p. 55-61, 1993.
- BRAND GMBH + CO KG, Fábrica de aparatos de laboratório, Catálogo General, Wertheim (Alemanha).
- BULJAN, J., REICH, G., LUDVIK, J. Mass Balance in Leather Processing. United Nations industrial development Organization. Regional Programme for Pollution Control in the Tanning Industry in South-East Asia, 2000.
- BULJAN, J.. Raw hide, trade and preservation. Anais do XXIII International Union Leather Technologists and Chemists Societies Congress", Friedrichshafen, 1995.
- CABEZA *et al.* Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium. Waste Management, Vol. 18, Issue 3, 1, p. 211-218, junho, 1998.
- CASSANO A.; MOLINARI R.; ROMANO M.; DRIOLI E. " Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes. A review", J. of Membrane Science, 181, 111 – 126, 2001.
- CENTRO TECNOLÓGICO DE COURO, CALÇADOS E AFINS (CTCCA). Controle da Qualidade: calçados e componentes. Centro Tecnológico de Couro, Calçados e Afins, Novo Hamburgo, 2002.
- CLAAS, I. C. e MAIA, R. A. M.. Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes, SENAI/RS, Porto Alegre, 1994.
- COGNIS. Definições para Sistemas de Gestão Ambiental. Revista do Couro, ano XXX – edição 172-, p. 88-90, out./nov., 2004.
- COVINGTON, A. D.. Chrome Management. XIII Congreso Latinoamericano de Químicos y Tecnicos de la Industria del Cuero, Colombia, noviembre, 1995.
- DEXHEIMER, M.. Monitoramento Físico- químico e Microbiológico de Efluentes de Curtumes. XXII Congresso IULTCS, 1993, Brasil, Anais vol I p. 140-143, 1993.
- EL-HALWAGI, M. M.. “Pollution Prevention through Process Integration: Systematic Design Tools”, *Academic Press*, San Diego, 1997.
- ESCUDERO, R. L.. Estudio de la Piel. In: ADZET *et al.*. Química –Tecnica de Teneria, Barcelona, 1985.
- FAO, 2001. In: ASSOCIAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO RIO GRANDE DO SUL (AICSUL). Boletim Estatístico do Couro 2003, 2004.

- FERNÁNDEZ, O., GOLBERG B.. CUERONET: La Comunidad del Cuero, Flujograma de Curtiembre. [on line] Disponível na internet. URL: <http://www.cueronet.com/flujograma/flujomenu.htm>. Set. 2004.
- FERREIRA, L. S. *et al.*. Curtumes: do Desperdício à Sustentabilidade. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2004, Curitiba- RS, Cd: 2859, p. 166, set. 2004.
- FONT, C. P. Aguas Residuales de Teneria. In: ADZET *et a.l.*. Química –Tecnica de Teneria, Barcelona, 1985.
- FONTANA, Daniela (2002). “Recuperação de águas de processo- Desenvolvimento de um Problema Padrão”, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.
- GARDA, J. L.. Sustentabilid, El Gran Desafío. XVI Congreso FLAQ TIC (Latino Americano Ed Químicos Y Tecnicos De La Industria Del Cuero), Buenos Aires, p. 280-303, 2004.
- GODINHO, M. *et al.*, Avaliação das Emissões Atmosféricas de um Incinerador de Leito Fixo Para Resíduos Sólidos da Indústria Coureiro-Calçadista. In: XVI Congresso Nacional da Abqtic,2003, Foz do Iguaçu, PR. *Anais em CD-Room*.
- GRATACOS, E., BOLEDA, J., POTAVELLA,M., ADZET, J. M., LLUCH,G.. Tecnologia Química del Cuero, Barcelona, 1962, p13, p87, p.121, 1962.
- Guia Técnica de Producción más Limpia para Curtiembres (2002),Programa de Cooperación Danesa al Sector de Medio Ambiente. Centro de Promoción de tecnologías Sostenibles Camara Nacional de Industrias. Guia técnica de Producción más limpia para curtiembres, Bolivia, 2002.
- GUPTA, P. K. Achieving Production Effectiveness and Increasing Business Competitiveness trough Cleaner Production, 2000. Disponível online: <http://www.unescap.org/itid/publication>. Set.2004.
- GUTTERRES M. Desenvolvimento Sustentável em Curtumes. In: XVI Congresso Nacional da Abqtic,2003, Foz do Iguaçu, PR. *Anais em CD-Room, 2003a*.
- GUTTERRES, M. Absorción de los agentes de curtición y engrase y modificación de la matriz de colágeno. Boletín Técnico de la Asociación Química Española de la Industria del cuero. Barcelona, vol. 54, n. 4 p. 207-215, 2003b.
- GUTTERRES, M.. “Aproveitamento de Serragem de Couro Curtido ao Cromo para Obtenção de Compósitos Utilizados em Chapas”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 1996.

- GUTTERRES, M.. Apostilas de Tecnologia do Couro. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- HEIDEMANN, E.. Fundamentals of Leather Manufacturing. Edit. Eduard Roether. KG, Alemanha, 1993.
- HERFELD, H.: Bibliothek des Leders. Umschau Verlag, Frankfurt am Main, p.149, 170, 173 e 179, 1990.
- HOFF, C. S.. Metodologia de Análise de Dioxinas em Cinzas Obtidas da Incineração de Couro Wet-Blue. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2002.
- HOINACKI, E., MOREIRA, M. V.e KIEFER, C. G.. Manual Básico de Processamento do Couro., SENAI/RS, Porto Alegre, p. 227, p.233-234, 1994.
- HOINACKI, E.. Peles e Couros: origens, defeitos e industrialização. 2. Ed. ver. Ampl. – SENAI/RS, Porto Alegre, 1989.
- INCROPERA, F. P. e De WITT, D. P.. Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa. 4ed.. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora SA, 1998.
- JABLONSKI, M. G. C.. Estudo do emprego do CO₂ na desengalagem de peles bovinas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 1999.
- JOHN, G. Posibles Fallas en el Cuero y en su Producción, Alemanha , 1998.
- KOGLER, M..Indicador de Cálcio para Controle do Processo de Descalcinação. XXII Congresso IULTCS, 1993, Brasil, Anais vol I p. 260-263.
- LUDVÍK, J. Chrome Balance in Leather Processing. United Nations Industrial development Organization. Unido consultant in leather pollution Control, 2000.
- MAIOLI, P., SILVA, A.. Reaproveitamento dos banhos residuais do curtimento em sistema de circuito fechado. Revista do Couro, Janeiro, p. 46-60,2000.
- MARSAL, Augustin Marsal. Reunion del Subprograma VIII en Habana Tecnologia de Materiales. Programa Cyted (ciencia y tecnologia para el desarrollo).Coopreación Iberoamericana,2002.
- MASANELLA , G. E.. Pelambre y Calero. In: ADZET *et al.* Química –Tecnica de Teneria, Barcelona, 1985.

- MAUTONE, A.. Couros e Tanantes, Biblioteca de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1984.
- MOREIRA. In: HOINACKI, E., MOREIRA, M. V.e KIEFER, C. G.. Manual Básico de Processamento do Couro., SENAI/RS, Porto Alegre, 1994.
- MORERA, J.M.; BARTOLÍ, E.; BORRÀS, M.D. Y VILA, M. Pelambre oxidante con peróxido de hidrógeno y recuperación de pelo, (XXVII Congreso IULTCS (International Union of leather technologists and Chemists Societies), Cancún, México,2003.
- NADIN, A., FRICK, F.. Recurtimento características e implicações. Revista do Couro.p76-78. ano XXIX- Estância Velha-RS, Edição 171-agosto / setembro 2004.
- NEUTZLING, I. e TÜRCK, C.. DEMAÉ, Água: bem público universal. Zero Hora, 24 de junho, 2004.
- NUNES, José Alves.Tratamento Físico Químico de Águas Residuárias Industriais/. 2º edição revista e complementada-Aracaju: Grafica Editora J. Andrade, 1996.
- PERRY R. H., GREEN D. W. e J. O. MALONEY, Chemical Engineer's Handbook, 6th Ed. McGraw-Hill, New York, 1984.
- RAMIREZ *et al.*. Proceso de Ribeira: Revvisión a los Procesos Químicos. XXVII Congreso IULTCS (International Union of leather technologists and Chemists Societies), Cancún, México,2003.
- RAMOS, S. M.. Composting of Tannery Effluent with Cow Manure and Wheat Straw. Bioresource Technology, 2004.
- RAO, J. R. *et al.* Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing. Journal of Cleaner Production. 11, 591-599, 2003.
- REICH, G. Die technologische Entwicklung der Lederherstellung. Leder & Häutemarkt, Frankfurt, n.12, p.25-40, 1999.
- ROBERT, E.. The Chemistry and technology of leather. Vol IV- Evaluation of Leather. Edited by Fred O'Flaherty, William T. Roddy. Robert E. Krieger Publishing Compani Malabar, Florida, 1965.
- SAMMARCO, U. *et al.*. Curticion Al Cromo com Fijacion Casi Total del Curtidor Ofrecido. XXII Congresso IULTCS, 1993, Brasil, Anais vol II p. 468-473.
- SMITH, R.. State of the art in process integration, Applied Thermal Engineering, 2000.

- SOARES, S. R., Gestão e planejamento ambiental, centro tecnológico, Dept. de Eng.Sanitária e Ambiental, UFSC, 2003.
- SREERAM, K. J. & RAMASAMI, T.. Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium, *Resources Conservation & Recycling*, 38, 185 – 212, 2003.
- STOOP, M. L. M.. Water Management of Production systems Optimised by Environmentally Oriented Integral Chain Management: case study of leather manufacturing in developing countries. *Technovatin* 23, p.265-278, 2003.
- THORSTENSEN, T. Pollution Prevention and Control for Small Tanneries. *JALCA*, Vol. 92, p.245-255, 1997.
- TÓTH, G. Über die Zusammensetzung der Querverbindungen im Chromleder. *Das Leder*, n. 6, p.114-124, 1976.
- TRIERWEILER, J.. Apostila de Tecnologias Limpas. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004
- VIEIRA, M. S., GODINHO M. S., M, MARCÍLIO, N. R.. Avaliação das Variáveis de Processo Sobre a Produção de Cromato de Sódio (VI) a partir das Cinzas Provenientes da Incineração de Resíduos Sólidos da Indústria Coureira. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2004, Curitiba- PR, Cd: 2980, p. 171, 2004.
- WANG, Y. & SMITH, R.. Wastewater minimization, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 981, 1994.
- WAP – Water/Wastewater Allocation Planning. [on line] Disponível online. URL: <http://www.wrb.state.ri.us/programs/wa/wapac/recommendations/reanalysisoct03.doc>. out. 2004.

Anexo A

PORTARIA N.º 05/89 da SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE

**ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL
SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE**

NORMA TÉCNICA N.º - SSMA N.º 01/89

Referente a critério e padrões de emissão de efluentes líquidos.

1 - APRESENTAÇÃO

A presente norma técnica estabelece critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos de acordo com o que ensejam o artigo 26, inciso II da Lei n.º 7.488, de 14 de janeiro de 1981; artigo 41 do Regulamento sobre a Promoção, Proteção e Recuperação da Saúde Pública (Lei n.º 6.503, de 22 de dezembro de 1972) regulamentado pelo Decreto n.º 23.430, de 24 de outubro de 1974 e, ainda, o artigo 15 da RESOLUÇÃO CONAMA n.º 20, de 18 de junho de 1986. Os critérios e padrões aqui estabelecidos serão observados por toda as fontes poluidoras que lancem seus efluentes líquidos nos corpos d'água interiores do Estado do Rio Grande do Sul.

2 – OBJETIVO

Os padrões de emissão aqui estabelecidos objetivam reduzir a carga poluidora lançada nos recursos hídricos do Estado do Rio Grande do Sul.

3 – DEFINIÇÕES

3.1 - Fontes Poluidoras

Considera-se fontes poluidoras as definidas no inciso II, item a, do artigo 3.º da Lei n.º 7.488, de 14 de janeiro de 1981, e enumeradas no Decreto no 30.527, de 30 de dezembro de 1981, excluídas para os efeitos da presente Norma, as fontes de poluição que não produzam

despejos líquidos.

3.2 - Vazão do efluente

Considera-se vazão do efluente a vazão máxima diária originada pelo Sistema de Tratamento.

3.3 - Área crítica de poluição

Para os efeitos desta Norma Técnica, considera-se área crítica de poluição a área onde a qualidade apresentada pelos mananciais hídricos está em desacordo com os padrões ambientais da classe em que foram enquadrados. As áreas críticas de poluição serão definidas pelo DMA. (Departamento do Meio Ambiente).

3.4 – Áreas de Nascentes

3.4.1 – Para fins desta Norma Técnica, consideram-se nascentes as áreas de drenagem do corpo d'água, definida da seguinte maneira: Todo tributário que em um mapa, do Ministério do Exército, na escala de 1:50.000, apareça como ordem 2, de acordo com o método de classificação dos rios de Horton modificado por Strahler.

3.4.2 – Não será considerada nesta Norma Técnica como 'nascente' aquele corpo d'água que na data de entrada em vigência desta Norma Técnica, já sofreu alteração nas suas características naturais hidro-morfológicas, em consequência da construção de obras de engenharia, tais como canais, diques, eclusas e outras.

4 - ÀREA DE ATUAÇÃO

A presente Norma se destina às fontes poluidoras que produzem despejos líquidos, existentes ou a serem implantadas.

5- CAMPO DE APLICAÇÃO

Esta Norma se aplica em todo o território do Estado do Rio Grande do Sul.

6 – PADRÕES DE EMISSÃO

6.1 - Padrões Gerais

Os efluentes líquidos de fontes poluidoras somente poderão ser lançados nos corpos d'água, direta ou indiretamente, desde que obedeçam as seguintes condições:

6.1.1. - Parâmetros Gerais

6.1.1.1	Temperatura	<40 °C
6.1.1.2	Cor	Não deve conferir mudança de coloração acentuada ao corpo receptor, no ponto de lançamento
6.1.1.3	Odor	Livre de odor desagradável
6.1.1.4	Espumas	Ausentes

6.1.1.5	Materiais flutuantes	Ausentes
6.1.1.6	Sólidos Sedimentáveis	≤ 1,0 ml/l em teste de 1 (uma) hora em "Cone Imhoff"
6.1.1.7	pH	Entre 6,0 e 8,5
6.1.1.8	Dureza	≤ 200 mg/l CaCO ₃
6.1.1.9	Óleos e Graxas: Vegetal ou Animal	≤ 30 mg/l
	Óleos e Graxas: Mineral	≤ 10 mg/l
6.1.1.1 0	Coliformes Fecais	≤ 300 NMP/100 ml

6.1.2 - Concentração Máxima:

6.1.2.1	Fenóis	0,1 mg/l
6.1.2.2	Fluoretos	10 mg/l F
6.1.2.3	Fósforo Total	1,0 mg/l P
6.1.2.4	Nitrogênio Total	10 mg/l N
6.1.2.5	Sulfetos	0,2 mg/l S
6.1.2.6	Alumínio	10 mg/l Al
6.1.2.7	Bário	5,0 mg/l Ba
6.1.2.8	Boro	5,0 mg/l B
6.1.2.9	Cobalto	0,5 mg/l Co
6.1.2.10	Estanho	4,0 mg/l Sn
6.1.2.11	Ferro	10 mg/l Fe
6.1.2.12	Lítio	10 mg/l Li
6.1.2.13	Manganês	2,0 mg/l Mn
6.1.2.14	Molibdênio	0,5 mg/l Mo
6.1.2.15	Vanádio	1,0 mg/l Va
6.1.2.16	Arsênio	0,1 mg/l
6.1.2.17	Cádmio	0,1 mg/l Cd
6.1.2.18	Chumbo	0,5 mg/l Pb
6.1.2.19	Cianetos	0,2 mg/l CN
6.1.2.20	Cobre	0,5 mg/l Cu
6.1.2.21	Cromo Hexavalente	0,1 mg/l Cr ⁺⁶
6.1.2.22	Cromo Total	0,5 mg/l Cr
6.1.2.23	Mercúrio	0,01 mg/l Hg
6.1.2.24	Níquel	1,0 mg/l Ni
6.1.2.25	Prata	0,1 mg/l Ag
6.1.2.26	Selênio	0,05 mg/l Se
6.1.2.27	Zinco	1,0 mg/l Zn
6.1.2.28	Compostos Organofosforados e Carbamatos	0,1 mg/l
6.1.2.29	Surfactantes	2,0 mg/l
6.1.2.30	Outras Substâncias / Elementos	Os limites para cada caso específico serão fixados pelo Departamento do Meio Ambiente

6.1.3 - O lançamento de efluentes que contém cargas orgânicas ou sólidos suspensos obedecerá os seguintes critérios, sendo:

DBO₅ (20 °C): Demanda Bioquímica de Oxigênio, em 5 dias, à 20 °C

DQO: Demanda Química de Oxigênio

SS: Sólidos Suspensos

6.1.3.1 - Fontes Poluidoras Existentes:

Vazão (m ³ /dia)			DBO (20 °C) (mg/l)	DQO (mg/l)	SS (mg/l)
	Q <	20	≤ 200	≤ 450	≤ 200
20	≤ Q <	200	≤ 150	≤ 450	≤ 150
200	≤ Q <	1.000	≤ 120	≤ 360	≤ 120
1.000	≤ Q <	2.000	≤ 80	≤ 240	≤ 80
2.000	≤ Q <	10.000	≤ 60	≤ 200	≤ 70
10.000	≤ Q		≤ 40	≤ 160	≤ 50

6.1.3.2 - Fontes Poluidoras a serem implantadas:

Vazão (m ³ /dia)			DBO (20 °C) (mg/l)	DQO (mg/l)	SS (mg/l)
	Q <	200	≤ 120	≤ 360	≤ 120
200	≤ Q <	1000	≤ 80	≤ 240	≤ 80
1000	≤ Q <	2000	≤ 60	≤ 200	≤ 70
2000	≤ Q <	10000	≤ 40	≤ 160	≤ 50
10000	≤ Q		≤ 20	≤ 100	≤ 40

6.2 - Critérios Gerais:

6.2.1. - As fontes poluidoras localizadas em áreas críticas de poluição por metais pesados ou em corpos d'água referidos no item 3.4.2. ou ainda, que apresentem vazão igual ou superior a 200 m³/dia, terão a aplicação de um fator de 0,9 sobre as concentrações arroladas nos itens 6.1.2.16 e 6.1.2.27.

6.2.2. - Em estabelecimentos com vazão inferior a 10 m³/dia poder-se-á aplicar um fator de 1,1 nas concentrações de metais arrolados nos itens 6.1.2.16 e 6.1.2.27.

6.2.3 - As fontes poluidoras que se localizam em áreas críticas de poluição por matéria orgânica ou em corpos d'água referidos no item 3.4.2 terão aplicação de um fator de 0,9 nas concentrações das substâncias / elementos arrolados nos itens 6.1.3.1 e 6.1.3.2.

6.2.4 - Os efluentes, além de obedecerem aos padrões de emissão da presente Norma Técnica, não deverão conferir ao corpo receptor, características em desacordo com os critérios e padrões de qualidade da água, adequadas aos diversos usos benéficos previstos para o corpo d'água.

7 - RESERVA

A Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente, através do Departamento do Meio Ambiente (DMA), reserva-se o direito de exigir o cumprimento dos padrões de emissão mais restritivos

em decorrência das características do efluente e do corpo receptor.

Considerando o contínuo desenvolvimento das novas substâncias tóxicas, bem como o enquadramento de substâncias / elementos tido por não tóxico em tóxico, também reserva-se o direito de exigir outros padrões de emissão não contemplados na presente norma técnica.

8 - PROJETOS E PRAZOS

8.1 - Fontes de Poluição a Serem Implantadas

As fontes de poluição públicas ou privadas deverão, antes da elaboração do projeto de sistema de tratamento de efluentes, solicitar ao DMA prévia orientação quanto a sua localização e/ou quanto às condições para o lançamento de efluentes líquidos.

8.2 - Fontes de Poluição Existentes

O DMA avaliará o potencial poluidor hídrico das fontes de poluição existentes à data da publicação desta Norma Técnica, fixando prazo para adequação das condições de lançamentos dos efluentes líquidos aos padrões e critérios estabelecidos na presente Norma Técnica.

9 - INFRAÇÕES E PENALIDADES

Os infratores às disposições estabelecidas nesta Norma Técnica estão sujeitos às penalidades e procedimentos administrativos estabelecidos na legislação vigente, destacando-se as penalidades estabelecidas na lei n.º 6.437, de 20 de agosto de 1977, sem prejuízo as sanções judiciais de natureza civil e penal, conforme enseja o artigo 225, inciso VII, § 3.º da Constituição Federal.

Porto Alegre, 16 de março de 1989.

DEPUTADO ANTENOR FERRARI
Secretario de Estado da Saúde e do
Meio Ambiente

Apêndice A

Métodos Analíticos

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

As amostras das peles foram retiradas do grupão e armazenadas sob refrigeração. As amostragens do banho residual foram feitas conforme a ABNT NBR 13336- (1995) armazenadas a 4°C. Alguns banhos residuais para conservação até a execução da análise tiveram tratamento diferenciado, estes foram: para determinar nitrogênio os banhos foram acidificados com ácido sulfúrico até $\text{pH} < 2$ e para determinar sulfetos adicionou-se acetato de zinco.

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

A.1 Análises em pele

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

A metodologia empregada para a realização das análises de matéria volátil foi desenvolvida a partir da norma NBR 11029 -Peles e couros - Determinação do teor de matéria volátil -(2001) da Associação Brasileira de Normas Técnicas. A norma de couros considera que a matéria volátil é a quantidade de substância evaporada a $102 \pm 2^\circ \text{C}$ até massa constante.

Para realização de tal análise, os pesa-filtros devem ser previamente tarados. O período médio necessário para que a massa seja considerada constante (variação máxima de 0,1%), conforme os testes preliminares, é de aproximadamente 16h. Se após 16 horas ainda houver variação, os frascos devem retornar para a estufa por mais 1h. As análises de matéria volátil devem ser realizadas em duplicata e os resultados não podem diferenciar entre si em mais de 0,1%.

- Aparelhagem/ vidraria

- Pesa filtros com tampas;
- Estufa;
- Balança analítica;
- Dessecador.

- Procedimento utilizado

- Secar os pesa-filtros, pelo menos, por 5h em estufa a $102\pm 2^\circ$ C antes de proceder a análise;
- Cortar/ moer aproximadamente 10g da amostra em medidas não superiores a 5×5 mm² e acondicionar em frasco fechado, com tampa;
- Retirar os frascos da estufa e colocá-los em dessecador, por 15 minutos para resfriar;
- Ao término do período, pesar os frascos com tampa em balança analítica empregando uma tenaz para transportá-los. Recordar o valor como M_1 ;
- Pesar, por diferença, aproximadamente 3g da amostra cortada, para o interior do pesa-filtro previamente tarado, em balança analítica, e recordar o valor como $m = M_2 - M_1$;
- Colocar na estufa, em temperatura de $102\pm 2^\circ$ C, até massa constante. O período médio de tempo necessário para que a massa seja considerada constante (variação máxima de 0,1% do peso inicial de amostra pelo período de 1h) é de aproximadamente 12h. Os frascos devem permanecer com a tampa aberta no interior da estufa;
- Retirar os frascos da estufa e colocá-los em dessecador por 15 minutos;
- Ao término do período, fechar os frascos e pesá-los em balança analítica, recordar o valor como M_3 .

- Cálculos

O teor de matéria volátil é dado pela seguinte equação:

$$\%MV = 100 - \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \times 100 \quad (\text{A.1})$$

Onde:

$\%MV$ = teor de matéria volátil;

M_1 = massa do pesa-filtro vazio, em gramas;

M_2 = massa do pesa-filtro com amostra, antes do ensaio, em gramas;

M_3 = massa do pesa-filtro com amostra, após secagem, em gramas.

A.1.2 Cloretos

O método empregado na determinação do teor de cloretos totais solúveis em peles provenientes das etapas de pré-remolho, remolho, pré-descarne e em peles salgadas foi

desenvolvido baseado na norma ASTM D 4653 - 87 da American Society of Testing and Materials.

A alteração feita, para esta análise, foi a possibilidade de realizar a titulação com nitrato de prata apenas em uma alíquota da solução, obtida após a filtração quando a análise é realizada em peles salgadas, nas quais o teor de cloretos é bastante alto. Tal consideração é válida, pois o volume de nitrato de prata tende a ser muito alto sendo necessário um volume de titulante superior a 50 mL.

- Material e reagentes utilizados

- Balão volumétrico de 250 mL;
- Erlenmeyer de 500 mL;
- Bureta de 50mL;
- Pipeta graduada de 5mL;
- Balança analítica;
- Banho termostático 100° C;
- Hidróxido de amônio 0,1 N;
- Solução indicadora de alaranjado de metila;
- Ácido acético 5 – 10 %;
- Cromato de potássio 6%;
- Água destilada.

- Procedimento

- Cortar/ moer aproximadamente 5g da amostra com medidas não superiores a (5x5) mm² e acondicionar em frasco fechado, com tampa;
- Pesar, aproximadamente, 1g de amostra cortada para o interior de um Erlenmeyer previamente tarado, em balança analítica e recordar o valor como *m*;
- Adicionar 200 mL da solução 0,1 N de hidróxido de amônio ao Erlenmeyer;
- Colocar o em um banho termostático à temperatura de aproximadamente 100°C, onde devem permanecer pelo período de 2h;
- Ao final do período, retirar Erlenmeyer do banho e deixá-los esfriar até temperatura ambiente;
- Filtrar o conteúdo dos frascos para o interior de um balão volumétrico de 250 mL, lavando o conteúdo retido no filtro várias vezes;
- Completar o volume do balão com água destilada;
- Transferir a solução do balão para o interior de um Erlenmeyer de 500 mL;
- Adicionar algumas gotas da solução indicadora alaranjado de metila e verificar se a coloração da solução torna-se próxima da cor amarela;

- Caso a coloração for próxima da cor vermelha, adicionar uma quantidade da solução de ácido acético 5 – 10 % até a neutralização, caso contrário segue-se os passos seguintes;
- Adicionar 2 mL de cromato de potássio 6%, medidos em pipeta graduada;
- Titular a solução contida no Erlenmeyer com a solução padrão de nitrato de prata 0,1 N, até o surgimento da coloração vermelho tijolo. Prestar bastante atenção nesta parte do experimento, pois o ponto final da titulação ocorre no momento do surgimento da coloração vermelho-tijolo e pode-se observar uma dificuldade quanto a sua determinação uma vez que o volume de amostra a ser titulada é muito grande;
- Recordar o volume de nitrato de prata consumido na titulação como V_I .

- Cálculos

$$\% \text{Cloretos} = 100 \times 0,0355 \times \frac{(V_I \times N \times f_c)}{m} \quad (\text{A.2})$$

onde:

$\% \text{Cloretos}$ = teor de Cloretos totais nas peles, % em massa;

V_I = volume de nitrato de prata gasto na titulação, em mL;

N = normalidade da solução de nitrato de prata;

f_c = fator de correção do Nitrato de prata.

m = massa de amostra

A.1.3 Proteína, substância dérmica

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

- Material e reagentes utilizados

- Aparelho destilador de nitrogênio;
- Bloco digestor (lavador de gases);
- Frascos Kjeldahl;
- Balão volumétrico de 200 mL.
- Micro-bureta de 10 mL;
- Erlenmeyer de 300 mL;
- Balança analítica;
- Solução de ácido bórico indicadora, preparada conforme a norma ASTM D 2868-96;
- Ácido sulfúrico concentrado;
- Mistura catalítica, preparada conforme a norma ASTM D 2868-96;

- Solução de tiosulfato de sódio 80g/l;
- Solução de hidróxido de sódio 60%;
- Solução de ácido sulfúrico 0,3 N padrão;
- Solução de hidróxido de sódio 0,1 N padrão;
- Sacarose;
- Água destilada.

- Procedimento

Digestão da amostra:

- Pesar, dentro do vidro utilizado no bloco digestor, 0,75g de amostra com precisão de 0,0001g;
- Adicionar $5 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ de mistura catalítica e, manuseando na capela com cuidado, 13 mL de ácido sulfúrico concentrado. Colocar o bloco digestor na capela, ligar a água e o bloco digestor no aquecimento máximo. Proceder a digestão por no mínimo 3 horas. Esta estará completa quando a solução apresentar uma coloração verde clara;
- Deixar esfriar.

Destilação do nitrogênio:

- Encher a caldeira do aparelho destilador de nitrogênio com água destilada;
- Deixar a amostra digerida esfriar;
- Adicionar cerca de 15 mL de tiosulfato de sódio. Agitar e aguardar uma coloração marrom;
- Adicionar uma alíquota volumétrica de 50 mL de solução de ácido bórico à um erlenmeyer de 300 mL. Este erlenmeyer será o frasco receptor do destilador. A ponta do destilador deve ficar imersa na solução indicadora;
- Conectar o frasco Kjeldahl ao destilador. Ligar o resfriamento do destilador;
- Adicionar lentamente cerca de 50 mL de hidróxido de sódio a 60%. Ligar o aquecimento;
- Proceder a destilação até que tenha sido recolhido no mínimo 75 mL de destilado;
- Titular imediatamente o destilado até o ponto final (pH 4,9) com ácido sulfúrico 0,3 N padrão.

- Procedimento para realização do branco:

- deve ser realizado seguindo exatamente o mesmo procedimento, porém substituindo a amostra por 1,0 g de sacarose. Para a titulação do branco, são possíveis duas situações:
 - Solução de ácido bórico e destilado apresentando coloração final verde: Titular com solução de ácido sulfúrico 0,3 N padrão até ponto final violeta.
 - Solução de ácido bórico e destilado apresentando coloração final violeta: Titular com solução de hidróxido de sódio 0,1 N padrão até ponto final verde.

Cálculos

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

$$B = \frac{V_b \times N_b}{N_a} \quad (\text{A.3})$$

onde:

- B – volume do branco, convertido para mL de H_2SO_4 ;
- V_b – Volume de hidróxido de sódio requerido na titulação;
- N_b – Normalidade da solução de hidróxido de sódio padrão;
- N_a – Normalidade da solução de ácido sulfúrico padrão.

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

$$\% \text{Nitrogênio} = \frac{(A \pm B) \times N \times 0,014}{W} \times 100 \quad (\text{A.4})$$

onde:

- A – Volume de ácido sulfúrico requerido na titulação do destilado;
- B – Volume de ácido sulfúrico requerido na titulação do branco. Use o sinal positivo caso o branco tenha sido titulado com hidróxido de sódio. Caso o branco tenha sido titulado com ácido sulfúrico, use o sinal negativo;
- N – Normalidade do ácido sulfúrico 0,3 N padrão;
- W – Massa da amostra em gramas.

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

$$\% \text{NTK, base seca} = \frac{C}{100 - M} \times 100 \quad (\text{A.5})$$

onde:

- $\% \text{NTK}$ = % percentagem de nitrogênio total determinado por Kjeldahl
- C – Percentual de nitrogênio da amostra em base úmida;
- M – Percentual de matéria volátil da amostra.

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

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

O destilador utilizado para análise pode ser visto na **Figura A.1**.



Figura A.1: Foto do destilador utilizado para determinação de substância dérmica

A.1.4 Gordura (substâncias extraíveis com hexano e diclorometano)

Este método visa a determinação da fração total de substâncias, gorduras, solúveis nos solventes Hexano e Diclorometano em todos os tipos de peles e couros. As substâncias em questão são, portanto, compostos apolares e/ou pouco polares, provenientes de operações de engraxe, no caso de couros engraxados, e gorduras naturais produzidas durante a vida do animal, em caso de peles em processamento. A gordura presente na pele é extraída através dos solventes citados.

Primeiramente, realizou-se a análise de acordo com a norma NBR 11030-Couro - Determinação de substâncias extraíveis em diclorometano- (1997), a qual extrai com o solvente diclorometano, e após, de acordo com a norma D 3495 – 83 da ASTM- *Test Method for Hexane Extraction of LEATHER-*, que utiliza como solvente o hexano. Posteriormente, as duas em seqüência: 1) extração com hexano; 2) extração com diclorometano.

O método, empregado para a realização das análises do teor de substâncias extraíveis, baseados nas normas citadas, sofreu algumas modificações devido ao aparelho utilizado ser um conjunto para determinação de gorduras da empresa, modelo TE-044, em lugar do Soxhlet recomendado nas normas, mas o equipamento utilizado tem o mesmo princípio desse.

- Material e reagentes utilizados

- Aparelho modelo TE 004;
- Balança analítica;
- Estufa;
- Dessecador;
- Hexano P.A.;
- Diclorometano P.A..

- Procedimento

- Os frascos, após serem limpos e secos, não devem ser apanhados diretamente com as mãos, deve-se fazer uso de luvas, pinça ou tenaz;
- Secar os frascos do determinador de gorduras por 5h em estufa a $102 \pm 2^\circ \text{C}$;
- Deixá-los esfriar em dessecador por 25 minutos, e após, pesá-los em balança analítica, anotar os valores como *M1*. Colocar cada frasco no aparelho;
- Pesar, por diferença, aproximadamente 5g de amostra, em balança analítica, para o interior da cápsula do aparelho utilizando luvas ou pinça a fim de não haver contaminação por gorduras naturais presente nas mãos. Recordar o valor como *m*;
- Acoplar as cápsulas ao extrator;
- Adicionar 100 mL do solvente a ser utilizado em cada frasco;
- Ligar o aparelho, o arrefecimento e ajustar a temperatura em 130°C ;
- Proceder a extração por 4h, verificando, de tempos em tempos o bom funcionamento do aparelho e as condições da água de resfriamento;
- Passado o período inicial, fechar o compartimento superior a fim de proceder a recuperação do solvente;
- Acompanhar o processo de recuperação do solvente até o momento em que não houver mais evaporação, ou seja, verificação de que não haja mais solvente nos frascos coletores. Em média o processo leva 1h, o solvente recuperado deverá estar totalmente contido no compartimento superior;
- Desligar o aparelho e a água de arrefecimento;
- Erguer os conjuntos de extração a fim de que esfriem por um período de 5 minutos;
- Remover os frascos dos conjuntos e colocá-los em estufa;
- Os frascos devem permanecer em estufa por um período de tempo suficiente para que o solvente residual seja totalmente evaporado;
- Recolher o solvente recuperado nos compartimentos superiores do aparelho de extração para o interior de um frasco devidamente identificado;
- Ao término do tempo de secagem, retirar os frascos da estufa, colocá-los em dessecador por 25 minutos para que esfriem;
- Pesar os frascos em balança analítica e recordar o valor como *M2*, seguindo as mesmas recomendações de pesagem anteriores;

Obs: as análises do teor de substâncias extraíveis devem ser realizadas em triplicata, em função da grande variabilidade das amostras.

- Cálculos

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

$$\% \text{ gordura} = \frac{M2 - M1}{m \times (1 - MV)} \quad (\text{A.6})$$

onde:

$\% \text{ gorduras}$ = teor de substâncias extraíveis em %;

MI = massa inicial do frasco coletor;

$M2$ = massa do frasco coletor após a extração, contendo o material extraído;

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

MV = teor de matéria volátil, previamente analisada.

O equipamento utilizado para a extração pode ser visto a seguir na **Figura A.2**, fizeram-se necessárias algumas alterações, sendo a mais importante a determinação do tempo de extração.

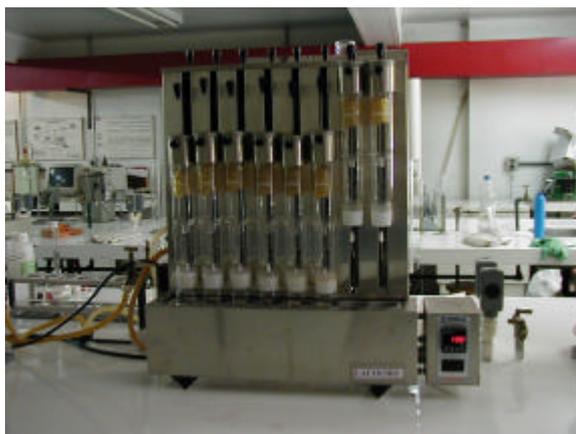


Figura A.2: Conjunto para determinação gordura Tecnal modelo TE-044

A.1.5 Cinzas

Determinar o percentual de cinzas em peles e couros. A análise foi baseada na norma ASTM D 2617-96 da American Society of Testing and Materials. Esta análise foi efetuada com intuito de caracterizar o teor de sais presentes na pele, pois o método determina a quantidade de inorgânicos não voláteis a 600°C.

- Material e reagentes utilizados

- Estufa;
- Pesa-filtros;
- Cadinhos;
- Bico de Bulsen;
- Tela de amianto;
- Forno mufla (até 700°C);
- Balança analítica;
- Ácido clorídrico 1:1.

- Procedimento:*Realização da análise de matéria volátil:*

- Deve-se realizar primeiramente a análise de matéria volátil com a amostra que se deseja conhecer o teor de cinzas. Após a determinação do percentual de matéria volátil, utiliza-se a amostra seca para realização do método de teor de cinzas.

Os cadinhos utilizados para a análise de teor de cinzas devem ser previamente tarados. O procedimento segue abaixo:

- Colocar os cadinhos no forno mufla. Ligar o forno e esperar aquecer até 700 °C. Calcinar os cadinhos durante uma hora nesta temperatura;
- Desligar a mufla e esperar que a temperatura do forno baixe para 400 °C;
- Retirar os cadinhos e colocá-los no dessecador. Esperar esfriar durante 2 horas;
- Pesar os cadinhos em balança analítica com precisão de 0,0001g. Anotar o valor;

Procedimento para realização da análise de teor de cinzas:

- Colocar o cadinho na balança;
- Tarar a balança. Pesar com precisão de 0,0001g aproximadamente 1g de pele seca. Anotar o valor;

OBS: A pele deve ser a restante da análise de matéria volátil e deve estar completamente seca. Para tanto, caso a análise de cinzas não seja imediatamente realizada depois da análise de matéria volátil, recomenda-se guardá-la em pesa-filtros bem fechados com tampa, dentro de dessecador.

- Queimar a amostra em bico de bulsen até que esteja completamente carbonizada, recomenda-se a utilização da tela de amianto (evita danos aos cadinhos);
- Colocar os cadinhos no forno mufla. Ligar o forno e esperar que atinja 600 °C. Calcinar durante 2 horas;
- Desligar o forno e esperar que atinja 400 °C. Retirar os cadinhos do forno e colocá-los em dessecador. Esperar esfriar durante 2 horas;
- Pesar os cadinhos. Anotar o valor;
- Repetir a calcinação até que a variação de massa seja menor que 0,002g.

Limpeza dos cadinhos: enchê-los com ácido clorídrico 1:1 e esperar até o dia seguinte.

- Cálculos:

O valor de teor de cinzas em base seca é calculado por:

$$\%C = \frac{M_f - M_i}{M_a} \quad (\text{A.7})$$

onde:

- $\%C$ = Percentual de cinzas em base seca;
- M_f = Massa final do cadinho pesada depois da última calcinação;
- M_i = Massa inicial do cadinho, pesada quando este foi tarado;
- M_a = Massa da amostra seca, colocada no cadinho.

A.1.6 Cálcio

Determinar o percentual de cálcio em amostra de peles e couros. A análise segue a NBR 13732-Couros - Determinação do teor de cálcio- (1996). No processo piloto as peles foram analisadas por absorção atômica em laboratório externo.

- Material e reagentes utilizados

- Estufa;
- Pesa-filtros;
- Cadinhos;
- Bico de Bulsen;
- Tela de amianto;
- Forno mufla (até 700°C);
- Balança analítica;
- Titulador potenciométrico com eletrodo de referência (Ag/AgCl) e eletrodo seletivo para determinações de cálcio. É necessário também o eletrodo de platina para a fatoração do EDTA.
- Copos Becker;
- Pipetas;
- Ácido clorídrico 1:1;
- Solução de Hidróxido de Sódio 1 M;
- Solução de EDTA (0,05 M) e KOH (0,05 M);
- Solução padrão de CuSO_4 0,05 M;
- Solução de NH_4Cl , 10%.

- Procedimento

- Deve-se realizar, primeiramente, a análise de matéria volátil com a amostra que se deseja conhecer o teor de cálcio. Após a determinação do percentual de matéria volátil, utiliza-se a amostra completamente seca para realização do método de teor de cinzas. Após a última calcinação, realiza-se então a análise de teor de cálcio com a amostra restante dentro do cadinho.
- fatorar o EDTA com a solução padrão de CuSO_4 0,05M. Utilizar o eletrodo de platina.
- diluir a amostra restante dentro do cadinho com 5 mL de ácido clorídrico 1:1. Cuidar para que toda a amostra fique em solução. Para isto, raspar o fundo e as paredes do cadinho com um bastão de vidro com cuidado. Lavar o bastão transferindo quantitativamente para dentro do cadinho a água.
- transferir quantitativamente a amostra em solução para um becker.

- ajustar o pH da amostra para 8,5.

OBS: Análises foram feitas com pH superiores e não foram encontradas diferenças significativas.

- titular a amostra, utilizando os eletrodos Ag | AgCl e o seletivo a íons cálcio.

- Cálculos:

O valor de teor de cálcio em base seca é calculado por:

$$\%Ca = \frac{M_{Ca}}{M_a} \times 100 \quad (\text{A.8})$$

onde:

$\%Ca$ = Percentual de cálcio em base seca;

M_{Ca} = Massa de cálcio;

M_a = Massa da amostra seca, colocada no cadinho no procedimento de determinação de teor de cinzas.

A.1.7 Cromo no wet-blue

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

- Material e reagentes utilizados

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

- Procedimento

- Colocar a cinza obtida através do método anteriormente citado em um frasco de Erlenmeyer de 500 mL, resistente ao calor;
- Enxaguar cuidadosamente o cadinho, inicialmente com ácido sulfúrico e após, com ácido perclórico;
- Adicionar ao frasco de Erlenmeyer o líquido de enxágüe, drenando bem o cadinho;
- Adicionar 5 mL de ácido sulfúrico e 10 mL de ácido perclórico. Ferver até o aparecimento da coloração laranja;
- Continuar o aquecimento por mais 5 min;
- Resfriar a temperatura ambiente e em água fria “banho maria”;
- Diluir o conteúdo em 200 mL. A fim de eliminar o cloro formado, ferver durante aproximadamente 10 min, usando pérolas de ebulição;
- Após novo resfriamento, adicionar 15 mL de ácido fosfórico para mascarar qualquer quantidade de ferro presente;
- Levar o volume da solução até 300 mL e adicionar 20 mL de solução de iodeto de potássio 10%;
- Titular com solução 0,1N de tiosulfato de sódio até a coloração amarelo-palha e, após, colocar 0,5 mL de solução de amido 2%, como indicador, continuando a titulação até a coloração verde-piscina.

- Cálculos

$$\% Cr_2O_3 = \frac{100 \times N \times V \times Me}{g} \quad (A.9)$$

onde:

$\% Cr_2O_3$ = Percentual de óxido crômico ;

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

g = Massa da amostra de couro, em gramas;

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

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

A.2 Análises em águas residuais

A.2.1 Cloretos

O método empregado para a determinação da concentração de Cloreto de sódio em banhos residuais foi baseado na norma NBR – 13337 da ABNT- Banho residual de remolho e píquel - Determinação de cloreto de sódio - (1995).

- Material e reagentes utilizados

- Erlenmeyer de 500 mL;

- Bureta de 50mL;
- Pipeta graduada de 5mL;
- Pipeta volumétrica e 2mL;
- Solução indicadora de alaranjado de metila;
- Solução de nitrato de prata 0,1 N;
- Cromato de potássio 6%;
- Água destilada.

- Procedimento

- Pipetar 2mL da amostra de banho para um Erlenmeyer em pipeta volumétrica;
- Adicionar 20mL de água destilada, medidos em proveta;
- Adicionar 2 mL de cromato de potássio 6%, medidos em pipeta graduada;
- Titular com a solução de nitrato de prata 0,1 N até a obtenção da coloração vermelho-tijolo, fazendo uso de uma bureta de 50 mL;
- Recordar o valor do volume de nitrato de prata consumido.

- Cálculos

A concentração de Cloreto de sódio em g/L é calculada a partir da seguinte formulação:

$$NaCl = VI \times f_c \times 0,1 \times 2,925 \quad (\text{A.10})$$

onde:

$NaCl$ = concentração de Cloreto de sódio, g/L;
 VI = volume de Nitrato de prata gasto na titulação, em mL;
 N = normalidade da solução de nitrato de prata;
 f_c = fator de correção do nitrato de prata.

A.2.2 Análise de óxido de cálcio

A análise de óxido de cálcio em águas residuais foi determinada baseada na ABNT NBR 13343-Banho residual de caleiro e de desencalagem - Determinação do teor de óxido de cálcio – (1995).

- Material e reagentes utilizados

- Titulador potenciométrico com eletrodo de referência (Ag/AgCl) e eletrodo seletivo para determinações de cálcio. É necessário também o eletrodo de platina para a fatoraçoão do EDT;.
- Copos Béquer;
- Pipetas;

- Solução de Hidróxido de Sódio 1 M;
- Solução de EDTA (0,05 M) e KOH (0,05 M);
- Solução padrão de CuSO_4 0,05 M;
- Solução de NH_4Cl 10%.

- Procedimento

- Fatorar o EDTA com a solução padrão de CuSO_4 0,05M. Utilizar o eletrodo de platina;
- Adicionar de 1 a 5 mL de amostra em um copo béquer. Ajustar o pH da amostra para 8,5. Diluir com água o necessário para cobrir o eletrodo;
- Titular a amostra, utilizando os eletrodos Ag | AgCl e o seletivo a íons cálcio.

A.2.3 Análise de sulfetos

Esta análise seguiu a ABNT NBR 13340- Banho residual de caleiro - Determinação do teor de sulfeto (1995), cabe salientar que foram medidos sulfetos para todas as etapas seguintes a adição deste.

- Material e reagentes utilizados

- Copo de becker 100 mL;
- Erlenmeyer de 300 mL;
- bureta de 25 mL;
- pipeta volumétrica de 25 mL;
- pipetas graduadas de 10 mL;
- funil de vidro.
- ácido clorídrico 1:1;
- acetato de zinco saturado (430 g/L (20 °C));
- hidróxido de sódio 6 N;
- iodo 0,025 N;
- tiosulfato 0,025 N;
- amido 5%.

- Procedimento:

- Pipetar volumetricamente 25 mL da amostra (ou um volume maior se a concentração de sulfeto for muito baixa) para um copo de becker que contenha 2mL de acetato de zinco saturado;
- Adicionar 1 mL de hidróxido de sódio;

- Preparar um funil com lã de vidro;
- Filtrar a amostra através da lã de vidro; lavar o copo de Becker várias vezes com água destilada e passar pelo funil com lã de vidro;
- Descartar o filtrado;
- Adicionar a lã de vidro com o precipitado a um frasco de Erlenmeyer contendo 25 mL de iodo 0,025 N acidificado com 5 mL de ácido clorídrico 1:1 (se o iodo descorar, adicionar mais 25 mL de iodo);
- Titular o excesso de iodo com tiosulfato 0,025 N, usando amido como indicador.

- Cálculos:

$$\text{Conc. sulfetos (mg/L)} = \frac{(N1 \times V1 - N2 \times V2) \times Eq \times 1000}{A} \quad (\text{A.11})$$

onde:

- N1* = normalidade exata da solução de iodo;
- V1* = volume da solução de iodo;
- N2* = normalidade exata da solução de tiosulfato;
- V2* = volume de tiosulfato gasto na titulação;
- Eq* = equivalente grama do sulfeto (=16);
- A* = volume da amostra.

A.2.4 Análise de cromo

Esta análise seguiu a ABNT NBR 13341-Banho residual de curtimento e recurtimento - Determinação do teor de óxido de cromo III(1995).

- Material e reagentes utilizados

- Pipetas volumétricas;
- Frasco de Erlenmeyer de 250 mL;
- Chapa de aquecimento;
- Bureta de 50mL;
- Pipetas graduadas de 5 e 25 mL;
- Solução de hidróxido de sódio 4%;
- Peróxido de hidrogênio 20 vol.;
- Solução de sulfato de níquel 5%;
- Solução de ácido clorídrico 50%;
- Solução de iodeto de potássio 10%;
- Solução de tiosulfato de sódio 0,1 N;
- Solução de amido 2%.

- Procedimento

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

- Cálculos

$$Cr_2O_3 = \frac{V \times f_c \times 2,533}{V_{aliquota}} \quad (A.12)$$

onde:

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

V = volume da solução de tiosulfato gasta na titulação;

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

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

A.2.5 Determinação de sólidos totais

Foram determinado sólidos totais através da ABNT NBR 13572-Água residuária e banho residual resultantes de curtume - Determinação de sólidos totais (1996) para todas as águas residuárias do processo.

- Material utilizado

- Cápsula de porcelana ;
- Balança analítica.

- Procedimento

- Tarar a cápsula;
- Pesar a cápsula e tarar, anotando a massa da cápsula M_c ;

- Pesar em torno de 20 g de água residual em uma cápsula de porcelana, anotar este valor M_i ;
- Deixar evaporar o excesso de água na chapa elétrica;
- Colocar na estufa a 102°C por 12 horas, e/ou até peso constante, e guardar este valor M_{fc} , a massa final será o $M_f = M_{fc} - M_c$.

- Cálculo

$$\%ST = \frac{M_f \times 100}{M_i} \quad (A.13)$$

onde:

ST = sólidos totais;
 M_f = massa final descontando a massa do cadinho;
 M_i = massa inicial.

A.2.6 Análise de NTK (nitrogênio total com Kjeldhal)

Análise baseada na norma ASTM D 2868 – 96 da American Society of Testing and Materials. Foi realizada a medida de NTK em algumas águas residuais, este parâmetro é importante por ser um controle ambiental realizado para avaliar o efluente, em curtumes este valor é significativo devido a esta quantidade também representar a de substância dérmica perdida para o banho.

- Material e reagentes utilizados

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

- Procedimento

Digestão da amostra:

- Adicionar 50 mL de amostra no frasco utilizado para digestão;
- Adicionar 5g ± 0,1g de mistura catalítica e, manuseando na capela com cuidado, 13 mL de ácido sulfúrico concentrado. Colocar o bloco digestor na capela, ligar a água e o bloco digestor no aquecimento máximo. Proceder a digestão por no mínimo 3 horas. Esta estará completa quando a solução apresentar uma coloração verde clara;
- Deixar esfriar.

Destilação do nitrogênio:

- Adicionar cerca de 15 mL de tiosulfato de sódio. Agitar e aguardar uma coloração marrom;
- Adicionar uma alíquota volumétrica de 50 mL de solução de ácido bórico à um erlenmeyer de 300 mL. Este erlenmeyer será o frasco receptor do destilador. A ponta do destilador deve ficar mergulhada na solução indicadora;
- Conectar o frasco Kjeldahl ao destilador. Ligar o resfriamento do destilador;
- Adicionar lentamente cerca de 50 mL de hidróxido de sódio 60%. Ligar o aquecimento;
- Proceder a destilação até que tenha sido recolhido no mínimo 75 mL de destilado;
- Titular imediatamente o destilado até o ponto final (pH 4,9) com ácido sulfúrico 0,3 N padrão.

Procedimento para realização do branco:

Deve ser realizado seguindo exatamente o mesmo procedimento, porém substituindo a amostra por 50 mL de água destilada. Para a titulação do branco, são possíveis duas situações:

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

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

- Cálculos

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

$$B = \frac{V_b N_b}{N_a} \quad (\text{A.14})$$

onde:

B – volume do branco, convertido para mL de H₂SO₄;

V_b – Volume de hidróxido de sódio requerido na titulação;

N_b – Normalidade da solução de hidróxido de sódio padrão;

N_a – Normalidade da solução de ácido sulfúrico padrão.

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

$$C \text{ (g/L)} = \frac{(A + B) \times N \times 0,014}{V} \quad (\text{A.15})$$

onde:

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

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

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

V – Volume da amostra em L.

Apêndice B

Análises no processo piloto

B.1 Pele do processo piloto

As tabelas apresentadas, neste item, informam os resultados analíticos que renderam os resultados para as peles do processo piloto, com desvio padrão das análises. As tabelas a seguir informam respectivamente os valores de: umidade (Tabela B.1), gordura (Tabela B.2), substância dérmica (Tabela B.1), cinzas (Tabela B.2), cloretos (Tabela B.5) e óxido de cromo (Tabela B.6).

Tabela B.1: Teor de água da pele nos diferentes estados

Pele	% de água	Média	DP
Salgada	43,5675	43,51	0,06
	43,5131		
	43,4473		
Pré-remolhada	51,8444	52,1	0,22
	52,1835		
	52,2688		
Pré-descarnada	52,2511	52,23	0,38
	51,835		
	52,5956		
Remolhada	69,0815	67,59	1,42
	67,426		
	66,2623		
Caleirada	71,1088	73,33	1,25
	70,8067		
	71,5093		

Continuação			
Pele	% de água	Média	DP
	72,8331		
	73,6941		
	73,4522		
Tripa dividida	70,0489	70,64	0,36
	70,5964		
	70,483		
	70,9219		
	70,7472		
	71,0468		
Desencalada -	69,8654	68,16	1,72
	69,4305		
	69,8376		
	67,0037		
	66,4362		
	66,3846		
Purgada	68,6500	68,16	0,79
	67,2496		
	68,5665		
Piquelada	65,776	66,06	0,52
	66,6589		
	65,7452		
Wet-blue	68,1892	73,37	2,84
	67,3999		
	69,6712		
	73,4153		
	73,3339		

Tabela B.2: % Mássica de gorduras da pele nos diferentes estados

Pele	Diclorometano + Hexano	Média (%) bu.	Diclorometano + Hexano	Média (%) bs	Desvio padrão bs
Salgada	3,76	4,08	6,30	6,83	0,48
	4,14		6,93		
	4,34		7,25		
Pré-remolhada	2,02	2,17	4,21	4,53	0,28
	2,23		4,66		
	2,26		4,72		
Pré-descarnada	1,14	1,12	2,39	2,34	0,22
	1		2,10		
	1,2		2,52		
Remolhada	0,29	0,29	0,89	0,88	0,20
	0,28		0,87		
Caleirada	0,16	0,14	0,61	0,54	0,22
	0,24		0,89		
	0,14		0,54		
	0,1		0,39		
	0,16		0,58		
	0,07		0,24		
Tripa dividida	0,19	0,14	0,64	0,47	0,16
	0,13		0,44		
	0,1		0,33		
Desencalada	0,25	0,25	0,74	0,75	0,02
	0,25		0,75		
	0,26		0,77		
Purgada	0,14	0,13	0,43	0,42	0,09
	0,13		0,4		
Piquelada	0,13	0,11	0,42	0,35	0,11
	0,09		0,27		
Wet-blue	0,33	0,33	0,96	0,98	0,02
	0,33		0,99		
	0,33		0,98		

Tabela B.3: % Mássica de cinzas da pele em diferentes estados

Pele	% de cinzas		Média		Desvio Padrão
	bu	bs	bu	bs	bs
Salgada	14,1562	25,0490	13,74	24,32	1,07
	13,0494	23,0905			
	14,0273	24,8209			
Pré-remolhada	8,4853		8,85	18,85	0,04
	9,0453	18,8837			
	9,0167	18,8240			
Pré-descarnada	8,0976	16,9513	8,24	17,26	0,42
	8,1603	17,0824			
	8,4762	17,7437			
Remolhada	0,6877	2,2218	0,57	1,89	0,24
	0,5978	1,8445			
	0,4544	1,5908			
Caleirada	1,4403	5,4996	1,39	5,23	0,24
	1,3734	5,0721			
	1,3573	5,1125			
Tripa dividida	1,0997	3,6718	1,12	3,64	0,41
	1,1833	4,0243			
	1,0670	3,2115			
Desencalada	0,7243	2,4170	0,72	2,38	0,06
	0,7113	2,3357			
Purgada	0,1430	0,4492	0,14	0,45	0,001
	0,1425	0,4477			
Piquelada	0,2775	0,9437	0,28	0,96	0,03
	0,2891	0,9793			
Wet-blue	3,3203	10,4377	3,35	10,62	0,21
	3,4496	10,5815			
	3,2889	10,8443			

Tabela B.4: % Mássica de substância dérmica da pele em diferentes estados

Amostra	Massa (g)	Volume H ₂ SO ₄ (ml)	% Matéria Volátil	% NTK (BU)	% SD (BU)	% NTK (BS)	% SD (BS)	Média	Desvio padrão
Salgada	1,5366	25,6	43,51	7,15	40,2	12,64	71	71,66	0,92
	1,6073	27,25	43,51	7,27	40,9	12,86	72,3		
Pré-Remolho	1,4771	22,25	52,1	6,46	36,3	13,49	75,8	74,8	2,46
	1,5039	21,51	52,1	6,14	34,5	12,81	72		
	1,4907	22,63	52,1	6,53	36,7	13,63	76,6		
Pré-descarne	1,497	23,24	52,23	6,66	37,4	13,94	78,3	77,61	0,99
	1,5867	24,17	52,23	6,53	36,7	13,68	76,9		
Remolhada	1,5422	19,78	67,59	5,5	30,9	16,98	95,4	95,17	0,35
	1,5535	19,82	67,5	5,47	30,7	16,89	94,9		
Caleirada e Depilada	1,6549	16,4	73,33	4,25	23,9	15,94	89,6	90,4	1,13
	1,5118	16,7	73,33	4,74	26,6	16,23	91,2		
Tripa Dividida	1,4692	16,9	70,64	4,93	27,7	16,82	94,5	93,76	0,67
	1,4541	16,5	70,64	4,87	27,4	16,58	93,2		
Desencalada	1,5281	17,94	69,72	5,04	28,3	16,63	93,5	92,28	1,70
	1,5206	17,4	69,72	4,91	27,6	16,21	91,1		
	1,5063	16,65	70,64	4,74	26,6	16,65	93,6		
Purga	1,5366	19,9	68,16	5,56	31,2	17,45	98,1	97,76	0,42
	1,4992	19,3	68,16	5,52	31	17,34	97,5		
Píquel	1,4827	19,9	66,52	5,76	32,4	17,2	96,7	96,97	0,42
	1,4994	20,26	66,52	5,8	32,6	17,31	97,3		
Wet-Blue	0,2243	7,14	71,61	4,45	25,01	15,68	88,11	88,04	0,07
	0,2502	8	71,54	4,46	25,04	15,66	87,98		
	0,245	7,83	71,76	4,42	24,86	15,66	88,03		

Tabela B.5: % Mássica de cloretos em pele

Pele	Amostra (g)	Volume médio de AgNO ₃ (mL)	Fração em peso de NaCl (%)	Fração média (%)	Desvio Padrão
Salgada	2,4386	75,9	~15,94 (valor excluído!)	12,68	
	2,2113	6,85	12,68		
Pré-remolhada	1,1451	17,35	6,2	6,2	0,0071
	1,1512	17,45	6,21		
Pré-descarnada	1,385	19,16	5,66	5,65	0,0141
	1,4249	19,62	5,64		
Remolhada	2,2025	4,9	0,91	0,51	0,1202
	2,5533	6,75	1,08		
*Salgada -	2,1002	6,65	12,96	12,91	0,0583
	2,1002	6,65	12,96		
	2,0236	6,36	12,87		
	2,0236	6,35	12,85		

*refeita

Tabela B.6: % Mássica de óxido de cromo no wet-blue

Via	Massa Úmida (g)	Massa Seca (g)	Volume de Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	% Cr ₂ O ₃ (bu)	% Cr ₂ O ₃ (bs)	Média (bu)	Média (bs)	Desvio Padrão
1	3,0132	1,0058	21,75	2,01	6,04	2,02	6,05	0,19
2	2,9902	0,9969	21,56	2,01	6,04			
3	3,0290	1,0110	22,00	2,03	6,07			

- Determinação da substância dérmica através da ABNT

A Tabela B.7 mostra os resultados obtidos para as análises de substância dérmica que seguiram a NBR 11065.

Tabela B.7: % Mássica de substância dérmica no Wet-Blue, seguindo a ABNT

% SD (bs)
70,96
71,57
71,55
71,07
71,29
0,3195

B.2 Série de análises com a pele caleirada do processo piloto

Além da análise convencional, realizada para obter as composições das peles, foi elaborado uma série de análises da pele caleirada para testar a variabilidade, o erro e repetibilidade das análises.

A seguir são apresentados os resultados das análises da pele caleirada, com n repetições, do processo piloto nas Tabelas B.8, B.9, B.10, B.11e B.12.

Tabela B.8: Teor de umidade da pele caleirada do processo piloto

Amostra	% Água
1	72,17
2	72,70
3	72,07
4	70,87
5	70,49
6	71,16
7	75,75
8	74,55
9	74,85
Média	72,73
DP	1,89
Variância	3,58

Tabela B.9: % Mássica NTK e SD da pele calcirada do processo piloto

Amostra	% NTK (bu)	% NTK (bs)	% SD (bu)	% SD (bs)
1	4,54	16,4	25,51	92,17
2	4,52	16,32	25,4	91,72
3	4,58	16,54	25,74	92,95
4	4,58	16,45	25,74	92,45
5	4,58	16,66	25,74	93,63
6	4,33	15,62	24,33	87,78
7	4,33	15,62	24,33	87,78
8	4,33	15,62	24,33	87,78
9	4,78	16,41	26,89	92,24
10	4,77	16,38	26,84	92,07
11	4,78	16,4	26,88	92,18
12	4,81	16,5	27,04	92,74
13	4,8	16,47	26,99	92,57
14	4,81	16,5	27,04	92,74
15	4,8	16,46	26,97	92,5
16	4,8	16,46	26,97	92,5
17	4,8	16,46	26,97	92,5
18	4,03	16,14	22,63	90,73
19	4,09	16,2	22,69	91,03
20	4,12	16,26	22,72	91,93
21	4	16,13	22,56	90,52
22	4,03	16,14	22,63	90,73
23	3,96	15,87	22,25	89,18
Média	4,49	16,26	25,18	91,41
DP	0,31	0,31	1,81	1,73
Variância	0,10	0,09	3,29	2,99

Tabela B.10: % Mássica das cinzas da pele calcirada do processo piloto

Amostra	% de Cinzas (bu)	% de Cinzas (bs)
1	1,36	4,96
2	1,37	5,07
3	1,48	5,33
4	1,59	5,71
5	1,11	4,41
6	1,35	4,67
7	1,18	3,99
8	1,3	5,38
9	1,44	4,94
Média	1,35	4,94
DP	0,15	0,53
Variância	0,02	0,28

Tabela B.11: % Mássica de cálcio da pele calcirada do processo piloto

Amostra	% Ca (bu)	% Ca (bs)
1	0,25	0,92
2	0,3	1,07
3	0,31	1,1
4	0,26	1,03
5	0,25	1,03
6	0,31	1,06
7	0,27	0,93
8	0,26	0,91
Média	0,27625	1,00625
DP	0,0262	0,0750
Variância	0,0007	0,2739

Tabela B.12: % Mássica de substâncias extraíveis com diclorometano e hexano (gorduras) da pele calcirada do processo piloto

Amostra	% de gordura (bu)	% de gordura (bs)
1	0,28	1,02
2	0,32	1,17
3	0,27	0,99
4	0,18	0,61
5	0,21	0,74
6	0,31	1,05
7	0,19	0,78
8	0,18	0,72
9	0,24	0,97
10	0,16	0,61
11	0,14	0,54
12	0,1	0,39
Média	0,2150	0,7992
DP	0,0620	0,2118
Variância	0,0038	0,0448

Apêndice C

Análises da indústria

C.1 Análises da pele industrial

A seguir, são apresentados; nas Tabelas: C.1 (teor de umidade), C.2 (percentagem mássica de cinzas), C.3 (percentagem mássica de substância dérmica), C.4 (percentagem mássica de de gordura), C.5 (percentagem mássica óxido de cromo), C.6 (percentagem mássica de cloretos) e C.7 (percentagem mássica de cálcio); os resultados das análises efetuados nas peles do processo industrial.

Tabela C.1: Teor de umidade das peles no processo industrial

Pele	Matéria seca (%)	% água	média (%)	Desvio padrão
Salgada I	56,23	43,77	43,52	0,29
Salgada I	56,37	43,63		
Salgada I	56,33	43,67		
Salgada I	56,54	43,46		
Salgada I	57,03	42,97		
Salgada I	56,35	43,65		
Salgada II	57,08	42,92	42,60	0,36
Salgada II	57,19	42,81		
Salgada II	58,00	42,00		
Salgada II	57,26	42,74		
Salgada II	57,69	42,31		
Salgada II	57,20	42,80		
Salgada III	62,63	37,37	36,23	1,49
Salgada III	64,59	35,41		
Salgada III	62,24	37,76		
Salgada III	62,55	37,45		
Salgada III	64,79	35,21		
Salgada III	65,84	34,16		
Remolhada I	36,53	63,47	63,78	0,62
Remolhada I	36,53	63,47		
Remolhada I	35,77	64,23		
Remolhada I	35,53	64,47		
Remolhada I	37,17	62,83		
Remolhada I	35,80	64,20		
Remolhada II	36,38	63,62	64,47	0,69

Continuação				
Pele	Matéria seca (%)	% água	média (%)	Desvio padrão
Remolhada II	35,49	64,51		
Remolhada II	34,69	65,31		
Remolhada II	35,57	64,43		
Remolhada III	42,69	57,31	58,30	1,19
Remolhada III	41,61	58,39		
Remolhada III	41,73	58,27		
Remolhada III	43,34	56,66		
Remolhada III	40,11	59,89		
Remolhada III	40,75	59,25		
Caleirada I	34,82	65,18	66,18	0,79
Caleirada I	33,63	66,37		
Caleirada I	33,41	66,59		
Caleirada I	33,51	66,49		
Caleirada I	34,75	65,25		
Caleirada I	32,83	67,17		
Caleirada II	30,07	69,93	70,05	0,1124
Caleirada II	29,92	70,08		
Caleirada II	29,85	70,15		
Caleirada III	28,7	71,3	71,62	0,2946
Caleirada III	28,12	71,88		
Caleirada III	28,32	71,68		
Purgada I	31,79	68,21	68,80	0,35
Purgada I	30,94	69,06		
Purgada I	31,26	68,74		
Purgada I	30,77	69,23		
Purgada I	31,15	68,85		
Purgada I	31,31	68,69		
Purgada II	31,21	68,79	68,48	0,36
Purgada II	31,77	68,23		
Purgada II	31,04	68,96		
Purgada II	31,90	68,10		
Purgada II	31,38	68,62		
Purgada II	31,83	68,17		
Purgada III	31,80	68,20	68,22	0,25
Purgada III	31,56	68,44		
Purgada III	31,45	68,55		
Purgada III	32,13	67,87		
Purgada III	31,96	68,04		
Purgada III	31,78	68,22		
Wet-blue I	30,94	69,06	69,10	0,22
Wet-blue I	30,51	69,49		
Wet-blue I	31,07	68,93		
Wet-blue I	30,85	69,15		
Wet-blue I	31,13	68,87		
Wet-blue I	30,91	69,09		
Wet-blue II	30,54	69,46	68,59	0,95
Wet-blue II	32,32	67,68		
Wet-blue II	30,87	69,13		
Wet-blue II	30,78	69,22		
Wet-blue II	32,56	67,44		
Wet-blue III	32,55	67,45	67,18	0,35
Wet-blue III	32,80	67,20		
Wet-blue III	32,68	67,32		

Continuação				
Pele	Matéria seca (%)	% água	média (%)	Desvio padrão
Wet-blue III	32,41	67,59		
Wet-blue III	33,33	66,67		
Wet-blue III	33,13	66,87		

Tabela C.2: % Mássica de cinzas das peles do processo industrial

Pele	%Cinzas (bu)	Média (bu)	% Cinzas (bs)	Média (bs)	Desvio Padrão (bs)
Salgada I	9,49	8,7	31,13	26,07	4,4155
	8,8		24,11		
	7,83		22,98		
Salgada II	9,01	10,26735	25,45	28,64	3,8371
	11,76		32,9		
	10,02		27,58		
Salgada III	6,70	7,614012	20,58	21,21	0,5947
	8,88		21,76		
	7,26		21,3		
Remolhada I	1,76	1,74	5,525	5,50	0,3759
	1,91		5,855		
	1,55		5,105		
Remolhada II	2,36	1,96	6,79	6,36	0,6081
	1,57		5,93		
	2,34		5,41		
Remolhada III	2,5	2,36	6,25	5,72	0,4612
	2,24		5,5		
	2,78		8,32		
Caleirada I	2,58	2,54	7,46	7,58	0,6879
	2,27		6,96		
	1,83		6,09		
Caleirada II	2,23	1,8667	7,45	6,24	1,1517
	1,54		5,16		
	2,5		8,7		
Caleirada III	2,75	2,4367	9,78	8,58	1,2643
	2,06		7,26		
	0,3		1		
Purga I	0,42	0,34	1,38	1,14	0,2088
	0,32		1,04		
	0,25		1,16		
Purga II	0,22	0,27	0,94	1,06	0,1124
	0,35		1,09		
	0,41		1,29		
Purga III	0,47	0,44	1,51	1,42	0,1124
	0,46		1,44		
	2,63		9,17		
Wet Blue I	2,68	2,73	8,61	9,03	0,3704
	2,88		9,31		
	2,67		8,65		
Wet Blue II	2,53	2,52	8,2	8,05	0,68192
	2,38		7,31		
	2,22		8,56		
Wet Blue III	2,78	2,58	8,48	8,50	0,0462
	2,76		8,48		

Tabela C.3: % Mássica de substância dérmica (SD) das peles do processo industrial

Amostra	% NTK (bu)	% SD (bu)	% NTK (bs)	Média	% SD (bs)	Média	Desvio Padrão
Salgada I	10,89	61,19	10,89	10,19	61,19	57,27	4,85
Salgada I	9,23	51,85	9,23		51,85		
Salgada I	10,46	58,77	10,46		58,77		
Salgada II	10,81	60,76	10,81		60,76	60,86	1,04
Salgada II	10,65	59,87	10,65		59,87		
Salgada II	11,02	61,94	11,02		61,94		
Salgada III	9,37	52,68	9,37		52,68	54,73	1,79
Salgada III	9,96	55,99	9,96		55,99		
Salgada III	9,88	55,52	9,88		55,52		
Remolho I	17,17	96,49	17,17	17,13	96,49	96,27	0,29
Remolho I	17,15	96,38	17,15		96,38		
Remolho I	17,07	95,94	17,07		95,94		
Remolho II	15,42	86,65	15,42	15,32	86,65	86,09	0,79
Remolho II	15,22	85,53	15,22		85,53		
Remolho III	16,24	91,27	16,24	16,13	91,27	90,65	0,77
Remolho III	15,97	89,78	15,97		89,78		
Remolho III	16,17	90,89	16,17		90,89		
Caleiro I	15,09	84,78	15,09	15,49	84,78	87,07	2,01
Caleiro I	15,64	87,89	15,64		87,89		
Caleiro I	15,75	88,53	15,75		88,53		
Caleiro II	4,96	27,87	16,56	16,5	93,06	92,71	0,34
Caleiro II	4,92	27,67	16,44		92,39		
Caleiro II	4,94	27,76	16,49		92,69		
Caleiro III	4,58	25,76	16,15	16,18	90,78	90,93	0,13
Caleiro III	4,59	25,82	16,19		90,99		
Caleiro III	4,6	25,83	16,2		91,02		
Purga I	17,18	96,57	17,18	17,07	96,57	95,95	0,73
Purga I	16,93	95,15	16,93		95,15		
Purga I	17,1	96,13	17,1		96,13		
Purga II	16,9	95,01	16,9	17,41	95,01	97,84	2,55
Purga II	17,54	98,56	17,54		98,56		
Purga II	17,78	99,95	17,78		99,95		
Purga III	17,55	98,63	17,55	17,44	98,63	98,03	0,91
Purga III	17,52	98,48	17,52		98,48		
Purga III	17,26	96,99	17,26		96,99		
Wet-blue I	14,53	81,66	14,53	14,42	81,66	81,04	0,55
Wet-blue I	14,35	80,63	14,35		80,63		
Wet-blue I	14,38	80,82	14,38		80,82		
Wet-blue II	14,69	82,54	14,69	14,77	82,54	83	0,66
Wet-blue II	14,85	83,47	14,85		83,47		
Wet-blue III	14,58	81,92	14,58	14,57	81,92	81,9	1,06
Wet-blue III	14,38	80,83	14,38		80,83		
Wet-blue III	14,76	82,95	14,76		82,95		

Tabela C.4: % mássica de gordura das peles do processo industrial

Estado da pele	% gordura (bu)		% gordura (bs)		Desvio Padrão (bs)
	Hexano+ diclorometano	Média (bu)	Hexano+ diclorometano	Média (bs)	
Salgada I	2,79	2,59	4,93	4,59	0,74
Salgada I	3,07		5,44		
Salgada I	2,14		3,80		
Salgada I	2,36		4,18		
Salgada II	2,31	1,82	4,03	3,16	1,30
Salgada II	1,48		2,57		
Salgada II	2,54		4,43		
Salgada III	10,73	11,79	16,83	18,49	2,36
Salgada III	11,37		17,83	17,33	
Salgada III	14,01				
Salgada III	11,05		17,33		
Remolhada I	1,01	0,35	2,78	0,96	1,26
Remolhada I	0,03		0,09		
Remolhada I	0,05		0,14		
Remolhada I	0,30		0,84		
Remolhada II	0,14	0,23	0,39	0,66	0,30
Remolhada II	0,16		0,46		
Remolhada II	0,37		1,04		
Remolhada II	0,26		0,74		
Remolhada III	0,36	0,39	0,85	0,95	0,18
Remolhada III	0,31		0,75		
Remolhada III	0,47		1,14		
Remolhada III	0,44		1,05		
Caleirada I	0,26	0,27	0,77	0,80	0,12
Caleirada I	0,31		0,93		
Caleirada I	0,24		0,70		
Caleirada II	0,21	0,22	0,70	0,75	0,06
Caleirada II	0,22		0,74		
Caleirada II	0,24		0,81		
Caleirada III	0,3	0,29	1,05	1,01	0,06
Caleirada III	0,29		1,02		

Continuação					
Estado da pele	% gordura (bu)		% gordura (bs)		Desvio Padrão (bs)
	Hexano+ diclorometano	Média (bu)	Hexano+ diclorometano	Média (bs)	
Caleirada III	0,27		0,94		
Purgada I	0,13	0,14	0,43	0,46	0,03
Purgada I	0,15		0,49		
Purgada I	0,15		0,47		
Purgada II	0,15	0,16	0,47	0,50	0,03
Purgada II	0,16		0,50		
Purgada II	0,17		0,53		
Purgada III	0,02	0,05	0,07	0,16	0,13
Purgada III	0,04		0,12		
Purgada III	0,11		0,36		
Purgada III	0,03		0,10		
Wet-blue I	0,58	0,59	1,88	1,91	0,11
Wet-blue I	0,63		2,02		
Wet-blue I	0,55		1,78		
Wet-blue I	0,60		1,96		
Wet-blue II	0,50	0,58	1,59	1,85	0,22
Wet-blue II	0,63		1,99		
Wet-blue II	0,65		2,07		
Wet-blue II	0,55		1,76		
Wet-blue III	0,40	0,40	1,26	1,27	0,06
Wet-blue III	0,38		1,19		
Wet-blue III	0,42		1,33		
Wet-blue III	0,40		1,29		

Tabela C.5: % Mássica de óxido de cromo do processo industrial

Amostra	% Cr ₂ O ₃ (bu)	% Cr ₂ O ₃ (bs)	Média (bs)	Desvio Padrão
Wet-blue I	3,10	4,48	4,49	0,19
Wet-blue I	3,22	4,68		
Wet-blue I	2,97	4,29		
Wet-blue II	2,60	3,76	4,09	0,28
Wet-blue II	2,96	4,28		
Wet-blue II	2,84	4,21		
Wet-blue III	2,73	4,04	4,13	0,13
Wet-blue III	2,88	4,28		
Wet-blue III	2,75	4,08		

Tabela C.6: % Mássica de cloretos em peles do processo industrial

Pele	Fração em massa de NaCl (%)	Fração média por amostra(%)	Desvio Padrão	Fração média por pele (%)
Remolhada I	0,27	0,23	0,04	0,18
Remolhada I	0,22			
Remolhada I	0,19			
Remolhada I	0,17	0,16		
Remolhada I	0,16			
Remolhada I	0,15			
Remolhada I	0,15	0,14		
Remolhada I	0,14			
Remolhada I	0,14			
Remolhada II	0,18	0,16	0,02	0,17
Remolhada II	0,15			
Remolhada II	0,14			
Remolhada II	0,18	0,18		
Remolhada II	0,16			
Remolhada II	0,19			
Remolhada II	0,15	0,16		
Remolhada II	0,17			
Remolhada II	0,17			
Remolhada III	0,18	0,16	0,01	0,16
Remolhada III	0,15			
Remolhada III	0,15			
Remolhada III	0,16	0,16		
Remolhada III	0,15			
Remolhada III	0,17			
Remolhada III	0,15	0,15		
Remolhada III	0,15			
Remolhada III	0,15			
Salgada I	2,05	2,02	0,08	2,09
Salgada I	2,01			
Salgada I	2,00			
Salgada I	2,07			

Continuação				
Pele	Fração em peso de NaCl (%)	Fração média por amostra(%)		Fração média por pele (%)
Salgada I	2,06			
Salgada I	2,05			
Salgada I	2,17	2,2		
Salgada I	2,21			
Salgada I	2,22			
Salgada II	2,55	2,52	0,10	2,51
Salgada II	2,53			
Salgada II	2,5			
Salgada II	2,46	2,43		
Salgada II	2,42			
Salgada II	2,42			
Salgada II	2,53	2,6		
Salgada II	2,77			
Salgada II	2,51			
Salgada II				
Salgada III	2,24	2,25	0,06	2,28
Salgada III	2,24			
Salgada III	2,28			
Salgada III	2,34	2,35		
Salgada III	2,36			
Salgada III	2,36			
Salgada III	2,22	2,24		
Salgada III	2,27			
Salgada III	2,23			

Tabela C.7: % Mássica de cálcio em peles do processo industrial

Amostra	% Ca (bs)	Média	Desvio Padrão
Caleiro I	1,1780	1,22	0,04
Caleiro I	1,2580		
Caleiro I	1,2250		
Caleiro II	1	0,93	0,10
Caleiro II	0,853		
Caleiro III	1,01	1,05	0,09
Caleiro III	1,09		
Caleiro III	1,19		
Purgada I	0,1724	0,21	0,05
Purgada I	0,2649		
Purgada I	0,2035		

Continuação			
Amostra	% Ca (bs)	Média	Desvio Padrão
Purgada II	0,2359	0,24	0,05
Purgada II	0,2918		
Purgada II	0,1852		
Purgada III	0,1129	0,12	0,005
Purgada III	0,1216		
Purgada III	0,1207		
Wet-blue I	0,0882	0,09	0,001
Wet-blue I	0,0899		
Wet-blue I	0,0881		
Wet-blue II	0,0546	0,05	0,01
Wet-blue II	0,0432		
Wet-blue II	0,0453		
Wet-blue III	0,0861	0,08	0,03
Wet-blue III	0,0831		
Wet-blue III	0,0803		

Apêndice D

Processo piloto teste

Para o piloto teste foram avaliadas massas de entrada e saída da pele, consumo de água, banho residual, análise do sal presente na pele advindo da conservação, pH do banho residual, teor de umidade e gordura das peles. A formulação usada no piloto teste segue a Tabela D.1.

Tabela D.1: Formulação do processo teste

Ribeira e Curtimento			
Massa da pele salgada (M.S.)= 17000g			
Massa da tripa (M.T.)= 6300 g			
Processo	% sobre M.S.	g	Produto
Pré- remolho	100	17000	Água
Pré descarte *			
Remolho	200	34000	Água
	0,15	25,5	Tensoativo
	0,2	34	Soda Barrilha
	0,15	25,5	Bactericida
	0,1	17	Soda Barrilha
Lavagem	150	25500	Água
Caleiro/	40	6800	Água
Depilação	1	170	Cal
	0,5	85	Amina
	0,1	17	Tensoativo
	1	170	Sulfeto
	1	170	Sulfeto
	50	8500	Água
	1,5	255	Cal
	1	170	Cal
Descarte *			
Divisão *			

Continuação			
Processo	% sobre M.T.	g	Produto
Desencalagem	300	18900	Água
	0,20	12,6	sulfato de amônio
	2,00	126	sulfato de amônio
	0,12	7,56	Tensoativo
	0,4	25,2	Bissulfito de Sódio
Purga I	40	2520	Água
	0,04	2,52	Enzima
Lavagem I	300	18900	Água
Purga II	40	2520	Água
	0,04	2,52	Enzima
Lavagem II	300	18900	Água
Píquel	30	1890	Água
	3	189	Agente de píquel
Curtimento	6	378	Cromo
	0,1	6,3	Óleo
	0,15	9,45	Neutralizante

*operações mecânicas

Nos banhos residuais do processo piloto teste foram medidos o pH, para algumas etapas foi analisado cloretos e para o caleiro analisou-se sulfetos. Os resultados obtidos estão na Tabela D.2.

Tabela D.2: Resultados obtidos para os diferentes banhos residuais

Banho residual	Concentração de NaCl (g.L ⁻¹)	Sulfetos (g.L ⁻¹)	pH
Pré- remolho	53,45	-	-
Remolho	35,37	-	-
Lavagem de remolho	7,05	-	-
Caleiro	0	0,3	12,65
Desencalagem 1	-	-	11,46
Desencalagem 2	-	-	8,94
Purga 1	-	-	8,84
Purga 2	-	-	8,62
Píquel	-	-	3,11
curtimento	-	-	3,71

As análises feitas para a pele do piloto teste foram para: cloretos, gorduras e teor de água. A Tabela D.3 apresenta as análises da umidade das peles. A Tabela D.4 apresenta o teor de gorduras extraídas com diclorometano + hexano e a Tabela D.5 mostra os resultados de cloretos em pele.

Tabela D.3: Teor de água nas peles do piloto teste

Peles	Teor de água (% mássica)	Média	Desvio Padrão
Salgada Flanco	45,30522	45,26	0,06
	45,2239		
Salgada Grupão	38,42989	37,93	0,71
	37,42569		
Pré-remolhada Grupão	54,3862	54,23	0,21
	54,08288		
Pré-remolhada Flanco	55,97867	55,86	0,17
	55,73896		
Remolhada Grupão	67,84648	67,95	0,14
	68,04808		
Remolhada Flanco	72,52306	72,53	0,01
	72,53844		
Caleiro Flanco	78,02015	78,06	0,06
	78,10686		
Caleiro Grupão	68,08716	68,21	0,17
	68,33333		
Tripa dividida Grupão	73,41709	73,24	0,26
	73,05594		
Tripa Dividida Flanco	77,53092	77,51	0,03
	77,49134		
Desencalada Grupão	69,41591	69,4	0,03
	69,37633		
Desencalada Flanco	72,75397	72,81	0,08
	72,86861		
Purgada Grupão	68,68786	68,79	0,14
	68,88285		
Purgada Flanco	73,61725	74,2	0,82
	74,77925		
Piquelada Grupão	66,82113	67,02	0,28
	67,21101		
Piquelada Flanco	69,59182	69,65	0,08
	69,70979		
Wet-blue grupão	65,0602	65,03	0,04
	65,001		
Wet-blue flanco	71,5056	72,05	0,77
	72,5942		

Tabela D.4: % Mássica de substâncias extraíveis nas diversas etapas do processo piloto teste

Pele	% Gordura	Média	Desvio Padrão.
Salgada	14,70	13,69	2,47
	13,75		
	16,04		
	10,26		
Pré-remolhada Grupão	12,23	13,87	1,54
	15,28		
	14,10		
Pré-descarnada	1,02	1,08	0,09
	1,01		
	1,06		
	1,08		
	1,23		
Remolhada Grupão	0,37	0,37	0
	0,37		
Caleiro Grupão	0,57	0,67	0,18
	0,88		
	0,45		
	0,64		
	0,80		
Tripa dividida Grupão	0,19	0,47	0,40
	0,76		
Desencalada Grupão	0,80	0,74	0,09
	0,68		
Purgada Grupão	0,32	0,64	0,60
	1,33		
	0,26		
Wet blue	0,56	0,56	0

Tabela D.5: Cloretos totais em peles nas diferentes etapas do processo

Pele	Fração em massa de NaCl (%)	Fração média (%)	
Remolhada	2,64	1,22	1,18
	2,36		
Pré-remolhada	14,52	7,37	7,28
	14,36		
Salgada	27,32	13,38	13,34
	26,76		
Pré-descarnada	15,98	7,46	7,67
	15,82		

D.1 Balanço de massa do processo piloto teste

O balanço de massa do piloto teste foi elaborado apenas com a massa úmida das peles como pode ser visto a seguir na Tabela D.6. O consumo de água e o peso das peles do processo piloto segue a seguir. Neste quadro se verifica que perde-se 1040g de sal na operação de bater sal, o pré-descarne contribui com 4385g de carnaça, subproduto para indústria de sabões, a descarne e a divisão resultam em 12730g de que formam a raspa e

carnaça. Com este estudo conclui-se que o consumo total de água para processar 17,005 kg de pele salgada é de 155,5 L e o total de produtos químicos adicionados é de 1898 g. E isto resulta em 6,2 kg de wet-blue.

Tabela D.6: Balanço de massa do processo piloto teste

Processo	Pe	Ae	Pqe	Ps	As	R
Bater sal	17005	0	0	15965	0	1040
Pré-remolho	15965	17000	0	18631	14334	
Pré-descarne	18285	0	0	13900	0	4385
Remolho e lavagem	12920	59500	102	16940	55582	
Depilação e Caleiro e lavagem	16650	15300	1037	20500	12487	
Descarne e divisão (20 linhas)	19220	0	0	6490	0	12730
Desencalagem	6300	18900	171	5720	19651	
Purga	5660	42840	5	5360	43145	
Píquel e curtimento	5040	1890	583	6200	1313	
Σ		155430	1898		146513	18155

Pe= Pele antes do processo (g)	Ps = Pele após o processo (g)
Ae = Água adicionada (g)	As = banho residual (calculado)
Pqe = Produtos químicos adicionados (g)	R = resíduo sólido

Apêndice E

Balanços de Massa

Neste Anexo estão apresentados os balanços de massa efetuados no presente trabalho, o qual reúne todas as correntes envolvidas como exposto na Tabela E.1.

Tabela E.1: Balanços de massa dos processos de ribeira e curtimento

Bater sal					
Correntes de entrada		Correntes de saída 1		Correntes de saída 2= resíduo sólido	
23000	g pele	18000	g pele	5000	g sal
0	mL água	0	mL água		
Pré-remolho					
Correntes de entrada		Correntes de saída 1		Correntes de saída 2= efluente líquido	
12945	g pele	14150	g pele	11795	mL água
13000	mL água			115,24	g/L sal
56,49	% matéria seca	47,90	% matéria seca	1359,26	g sal
7312,63	g pele seca	6777,85	g pele seca	763,90	g sal*
22,44	% sal	12,94	% sal	192,42	g gordura*
1640,95	g sal	877,05	g sal	170,40	g SD*
6,83	% gordura	4,53	% gordura	500,81	g cinzas*
499,45	g gordura	307,04	g gordura		
71,66	% SD	74,80	% SD		
5240,23	g SD	5069,83	g SD		
24,32	% cinzas	18,85	% cinzas		
1778,43	g cinzas	1277,62	g cinzas		
Pré-descarne					
Correntes de entrada		Correntes de saída 1		Correntes de saída 2= resíduo sólido	
13924	g pele	11278	g pele	2646	g carnaça*
0	mL água			176,07	g gordura na carnaça*
47,90	% matéria seca	47,77	% matéria seca	807,73	g SD na carnaça*

Pré-descarne (continuação)					
Correntes de entrada		Correntes de saída 1		Correntes de saída 2= resíduo sólido	
6669,74	g pele seca	5387,50	g pele seca	327,36	g cinzas na carnaça*
12,94	% sal	11,83	% sal		
863,06	g sal	637,34	g sal		
4,53	% gordura	2,34	% gordura		
302,14	g gordura	126,07	g gordura		
74,80	% SD	77,61	% SD		
4988,97	g SD	4181,24	g SD		
18,85	% cinzas	17,26	% cinzas		
1257,25	g cinzas	929,88	g cinzas		
Remolho + Lavagem					
Correntes de entrada		Correntes de saída 1		Correntes de saída 2= efluente líquido	
10780	g pele	14350	g pele	28397	mL água do remolho
46165	mL água			14198	mL água da lavagem
47,77	% matéria seca	32,41	% matéria seca	42595	mL água total
5149,61	g pele seca	4650,84	g pele seca	35,68	g/L sal do remolho
11,83	% sal	1,57	% sal	1013,19	g sal do remolho
609,20	g sal	73,02	g sal	11,85	g/L sal da lavagem
2,34	% gordura	0,88	% gordura	168,25	g sal da lavagem
120,50	g gordura	40,93	g gordura	1181,44	g sal total
77,61	% SD	95,17	% SD	11278	g sal*
3996,61	g SD	4426,20	g SD	79,57	g gordura*
17,26	% cinzas	1,89	% cinzas	5387,50	g SD*
888,82	g cinzas	87,90	g cinzas	637,34	g cinzas*
19,79	g bactericida			19,79	g bactericida
26,38	g soda			26,38	g soda
19,79	g tensoativo			19,79	g tensoativo
Depilação / Caleiro					
Correntes de entrada		Correntes de saída 1		Correntes de saída 2= efluente líquido	
14073	g pele	17400	g pele	9269	mL água
11871	mL água			10,59	g/L óxido cálcio
32,41	% matéria seca	26,67	% matéria seca	7,56	g/L cálcio
4561,02	g pele seca	4640,58	g pele seca	98,16	g óxido de cálcio
22,75	% cálcio na cal	0,86	% cálcio	70,12	g cálcio
105,03	g cálcio adicionados	39,91	g cálcio	65,12	g cálcio*
0,88	% gordura	0,54	% gordura	0,38	g/L sulfetos
40,14	g gordura	25,06	g gordura	3,52	g sulfetos
95,17	% SD	90,40	% SD	15,08	g gordura*
4340,72	g SD	4195,08	g SD	145,64	g SD*
1,89	% cinzas	5,23	% cinzas	-156,50	g cinzas*
86,20	g cinzas	242,70	g cinzas	65,95	g amina
65,95	g amina			13,19	g tensoativo
13,19	g Tensoativo				
263,80	g sulfeto				

Descarne e Divisão					
Correntes de entrada		Correntes de saída 1		Correntes de saída 2= resíduo sólido	
14805	g pele	6640	g pele	3255	g carnaça *
0	mL água			4910	g raspa*
26,67	% matéria seca	29,36	% matéria seca	12,16	g gordura *
3948,49	g pele seca	1949,50	g pele seca	1741,58	g SD *
0,86	% cálcio	0,83	% cálcio	135,54	g cinzas*
33,96	g cálcio	16,18	g cálcio		
0,54	% gordura	0,47	% gordura		
21,32	g gordura	9,16	g gordura		
90,40	% SD	93,76	% SD		
3569,44	g SD	1827,85	g SD		
5,23	% cinzas	3,64	% cinzas		
206,51	g cinzas	70,96	g cinzas		
Desencalagem					
Correntes de entrada		Correntes de saída 1		Correntes de saída 2= efluente líquido	
6508	g pele	6000	g pele	18208	mL água
17700,00	mL água			1,13	g/L CaO
29,36	% matéria seca	31,84	% matéria seca	14,70	g cálcio
1910,75	g pele seca	1910,40	g pele seca	4,59	g cálcio*
0,83	% cálcio	0,59	% cálcio	0,04	g/L sulfeto
15,86	g cálcio	11,27	g cálcio	0,73	g sulfetos
0,47	% gordura	0,75	% gordura	-5,35	g gordura *
8,98	g gordura	14,33	g gordura	28,60	g SD *
93,76	% SD	92,28	% SD	24,08	g cinzas*
1791,52	g SD	1762,92	g SD		
3,64	% cinzas	2,38	% cinzas		
69,55	g cinzas	45,47	g cinzas		
Puga I, lavagem I, purga II e lavagem II					
Correntes de entrada		Correntes de saída 1		Correntes de saída 2= efluente líquido	
5920	g pele	5540	g pele	2382	mL água purga I
40120	mL água			17868	mL água lavagem I
31,84	% matéria seca	31,84	% matéria seca	2382,35	mL água purga II
1884,93	g pele seca	1763,94	g pele seca	17867,6	mL água lavagem II
				5	
0,59	% cálcio	0,48	% cálcio	40500,0	mL água total
				0	
11,12	g cálcio	8,47	g cálcio	1,06	g/L CaO
0,75	% gordura	0,42	% gordura	1,80	g cálcio
14,14	g gordura	7,41	g gordura	0,24	g/L CaO
92,28	% SD	97,76	% SD	3,06	g cálcio
1739,41	g SD	1724,42	g SD	0,43	g/L CaO
2,38	% cinzas	0,45	% cinzas	0,73	g cálcio
44,86	g cinzas	7,94	g cinzas	0,12	g/L CaO
				1,53	g cálcio
				2,65	g cálcio*
				6,73	g gordura *
				14,99	g SD *
				36,92	g cinzas*

Píquel e curtimento					
Correntes de entrada		Correntes de saída 1		Correntes de saída 2= efluente líquido	
5269	g pele	5677	g pele	1721	mL água
1770,00	mL água	1195,57	mL água	1,19	g/L óxido cromo
31,84	% matéria seca	26,63	% matéria seca	2,05	g óxido de cromo
1677,49	g pele seca	1511,86	g pele seca	4,13	g óxido de cromo*
0,48	% cálcio	0,48	% cálcio	-1,87	g gordura *
8,05	g cálcio	7,26	g cálcio	308,87	g SD *
0,42	% gordura	0,98	% gordura	-153,01	g cinzas*
5,90	g óleo	14,82	g gordura		
7,05	g gordura	88,04	% SD		
97,76	% SD	1331,05	g SD		
1639,91	g SD	10,62	% cinzas		
0,45	% cinzas	160,56	g cinzas		
7,55	g cinzas	6,05	% cromo		
354,00	g chromosal com 27% Cr2O3	91,45	g cromo		
95,58	g cromo				

* Dados obtidos por diferença de massa

OBS: as % de cromo, gordura, SD e cinzas estão em base seca

Apêndice F

Integração Mássica

O trabalho de Integração mássica, para curtumes, foi desenvolvido no PPGEQ (Programa de Pós Graduação em Engenharia Química- UFRGS), foi publicado por Ferreira *et al.* (2004) e objetivou a minimização do consumo de água em curtumes através da integração mássica dos processos. Este apêndice, inicialmente, expõe a programação matemática conforme esse trabalho. Após, é apresentada aplicações do mesmo, utilizando os dados experimentais obtidos de efluentes do processo piloto de ribeira e curtimento desta dissertação. Também, é inserido, neste Apêndice, propostas de operações em contra-corrente para reduzir a utilização de água e, conseqüentemente, a diminuição de efluentes líquidos.

F.1 Programação Matemática

As técnicas de otimização matemática são ferramentas efetivas para minimizar objetivos, como o consumo de água ou geração de efluentes, sujeita a restrições relacionadas às variáveis operacionais dos processos

A construção da superestrutura deve contemplar todas as possíveis unidades e conexões entre as unidades que são candidatas a um projeto ótimo. Inicialmente, configurações redundantes podem estar incluídas na superestrutura, para garantir que as configurações que fazem parte da solução ótima não sejam perdidas.

O projeto da superestrutura é formulado como um problema de programação matemática com equações e variáveis de projeto. As equações de projeto correspondem aos modelos das unidades e suas especificações às restrições do problema. As variáveis de projeto são de dois tipos: contínuas e discretas. As variáveis contínuas descrevem cada uma das unidades (vazão, composição, temperatura e pressão), seu tamanho (volume, área de troca térmica, etc.), bem como custos ou lucros associados a cada unidade. As variáveis discretas definem a estrutura do fluxograma do processo, descrevendo a existência ou não de uma unidade em particular ou de uma conexão.

Uma vez que o problema é formulado matematicamente, a solução é obtida através da utilização de um algoritmo de otimização. Quando uma variável discreta assume valor nulo,

como resultado da otimização, a característica correspondente a esta variável é removida da superestrutura, reduzindo a complexidade da mesma. Assim, a superestrutura inicial é otimizada até reduzi-la a seu projeto final.

Uma representação típica dos problemas de otimização apresenta a seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 \min \quad & z = f(x, y) \\
 & h(x, y) = 0 \\
 & g(x, y) \leq 0 \\
 & x \in X \subseteq \mathcal{R}^n \\
 & y \in Y \subseteq \mathcal{S}^m
 \end{aligned} \tag{F.1}$$

onde: $f(x, y)$ = função objetivo;
 $h(x, y)$ = restrições de igualdade;
 $g(x, y)$ = restrições de desigualdade.

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

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

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

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

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

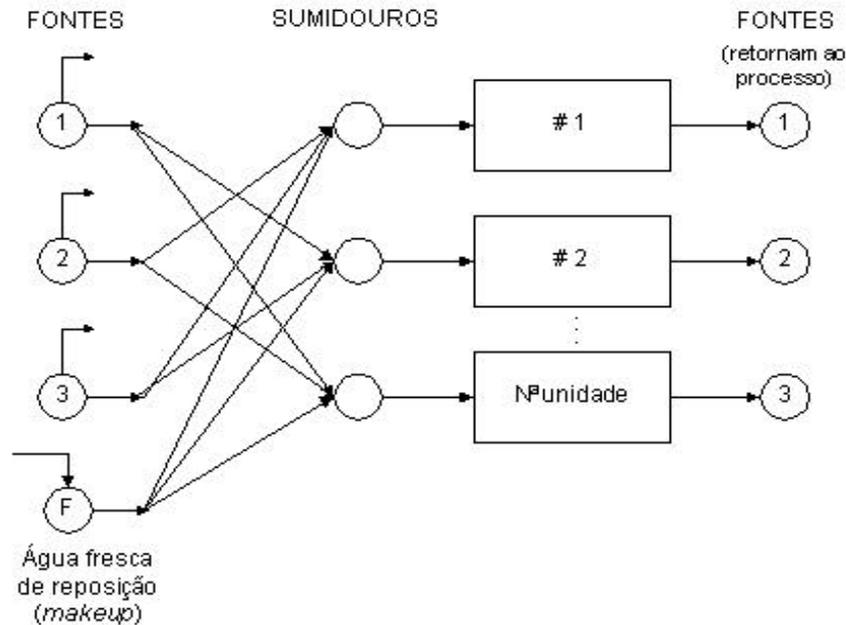


Figura F.1: Esquema da superestrutura.

A representação da Figura F.1 contém em potencial todas as configurações de interesse que permitem que cada fonte seja segregada, misturada, alocada numa unidade, e reutilizada no processo. A tarefa da otimização é encontrar as vazões e composições de cada corrente, enquanto considera as equações de balanço de massa para incorporar as interações entre as unidades e correntes.

As unidades representadas nos blocos da Figura F.1 correspondem aos processos que fazem uso de água. Cabe salientar que normalmente os processos atuam como fontes.

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

F.2 Formulação do tipo NLP

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

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

$$\min F = \sum_{i \in \{C\}} F_i \quad (\text{F.2})$$

Sujeito às seguintes restrições:

a) Balanço de massa global:

$$\sum_{i \in \{C\}} F_i = \sum_{i=1}^{NoU} W_i - \left(\sum_{i \in \{C\}} \sum_{j=1}^{NoP} \dot{M}_{i,j} \right), \quad (\text{F.3})$$

onde: F = taxa mássica de água fresca para *makeup*;

W = taxa mássica de efluente líquido (*wastewater*);

\dot{M} = carga ou vazão mássica de poluente que entra nos processos;

NoU = número total de unidades ($NoU = NoC$);

$\{C\}$ = conjunto das unidades que fazem uso de água;

A Figura F.2 mostra um esquema do balanço de massa global para o sistema considerado.

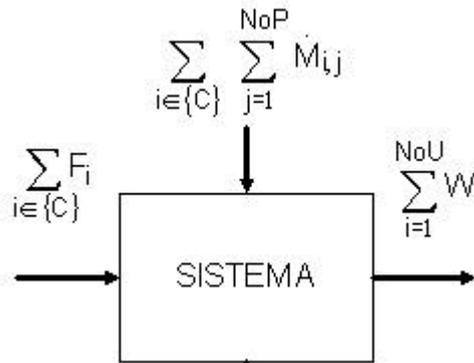


Figura F.2: Esquema do balanço de massa global do sistema.

b) Balanço de massa em volta de cada unidade:

$$Lout_i = \sum_{j=1}^{NoP} \dot{M}_{i,j} + Lin_i \quad (\text{F.4})$$

com:

$$\dot{M}_{i,j} = 0, \text{ para } i \in \{R\} \text{ e } j = 1, \dots, NoP, \quad (\text{F.5})$$

onde: L_{in} = taxa mássica de entrada;
 L_{out} = taxa mássica de saída.

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

$$F_k + \sum_{i \neq k}^{NoU} L_{k,i} = L_{in_k}, \quad (F.6)$$

com:

$$F_k = 0 \text{ para } k \in \{R\}, \quad (F.7)$$

onde: $L_{k,i}$ = vazão mássica de reciclo/reuso que sai da unidade i e entra na unidade k .

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

$$W_k + \sum_{i \neq k}^{NoU} L_{i,k} = L_{out_k}, \quad (F.8)$$

onde: $L_{i,k}$ = vazão mássica de reciclo/reuso que sai da unidade k e entra na unidade i .

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

$$XF_j \cdot F_k + \sum_{i \neq k}^{NoU} X_{out_{i,j}} \cdot L_{k,i} = X_{in_{k,j}} \cdot L_{in_k} \quad (F.9)$$

onde: XF = fração mássica de poluente na água fresca de *make-up*;

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

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

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

$$X_{out_{i,j}} \cdot L_{out_i} = \dot{M}_{i,j} + X_{in_{i,j}} \cdot L_{in_i} \quad (F.10)$$

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

$$X_{in_{i,j}} \leq X_{in_{i,j}}^{máx}, \text{ para } i \in \{C\} \text{ e } j = 1, \dots, NoP \text{ e} \quad (F.11)$$

$$L_{sup_i} = L_{in_i}, \text{ para } i \in \{C\}, \quad (F.12)$$

onde: L_{sup} = limite máximo da vazão mássica operacional, ou seja as unidades estão operando sempre em sua carga máxima.

O limite superior da concentração de poluentes indica que as unidades podem operar até um limite aceitável de poluentes na sua alimentação.

Outra consideração importante feita neste tipo de modelagem foi que as espécies envolvidas não interagem entre si. Não interagir entre si significa não sofrer reações químicas entre as espécies ou não sofrer alterações químicas e/ou físicas. No caso em que há interações entre as espécies essa formulação pode ser seguida, desde que se altere o equacionamento, inserindo as taxas de consumo e produção das espécies.

As hipóteses do modelo são sumarizadas a seguir:

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

A busca de um mínimo consumo de água, é importante para critérios econômicos, pois quanto menor a demanda de água no sistema, mais baixo será o custo operacional. Além de minimizar o consumo de água, a quantidade de efluente líquido a ser tratada e descartada é menor, acarretando uma redução do impacto ambiental.

F.3 Aplicação da integração mássica

Após os estudos efetuados nesta dissertação concluiu-se que as etapas que mais consomem água são as etapas de remolho e de purga, logo, buscou-se integrar as correntes de água nestas etapas. Primeiro, considerou-se somente o sal (NaCl) nas etapas de pré-remolho, remolho e lavagem de remolho; após, executou-se a integração para os processos de pré-remolho, remolho/lavagem e purgas/lavagens, considerou-se como contaminantes a gordura e a substância dérmica (SD).

No item F.3 é proposto efetuar alguns processos em contra-corrente, além dos componentes citados, também considerou-se o cálcio para a etapa de purga e suas lavagens.

A Tabela F.1 apresenta os dados empíricos oriundos do processo e das análises químicas que foram utilizados nos itens F.1, F.2 e F.3.

Tabela F.1: Dados obtidos através do processo e de análises químicas

Processo	Volume adicionado (L)	Volume do efluente (L)	Concentração de NaCl (g L ⁻¹)	Massa de NaCl (g)
Pré-remolho	13	11,8	115,24	1359
Remolho	26,4	28,4	35,68	1013
Lavagem de remolho	19,8	14,2	11,85	168

Continuação				
Processo	Volume adicionado (L)	Volume do efluente (L)	Concentração de SD + Gordura (g L-1)	Massa de SD + Gordura (g)
Pré-remolho	13	11,8	30,76	363
Remolho+lavagem	46,2	42,6	1,86	280*
Purgas+lavagens	40,1	40,5	0,54	22
Processo	Volume adicionado (L)	Volume do efluente (L)	Concentração de Ca (g L-1)	Massa de Ca (g)
Purga I	2,4	2,4	0,76	1,8
Lavagem I	17,7	17,9	0,17	3,0
Purga II	2,4	2,4	0,31	0,7
Lavagem II	17,7	17,9	0,09	1,6

*Considerou-se que a substância dérmica perdida foi de 200 g

Para elaboração da integração mássica há a necessidade de informar 3 itens: a massa de contaminante removida para o efluente, máxima concentração de contaminante que pode entrar nos processos e a máxima concentração que sai de cada operação. Através desses dados o programa matemático fornece a integração do componente água.

F.3.1 Integração Mássica I

A Integração Mássica I corresponde à integração efetuada nas etapas onde considerou-se apenas o sal como contaminante.

Como não foi testada a concentração máxima de sal que pode entrar nas operações, nem encontrada na literatura, convencionou-se que o valor deveria ser menor que o da solubilidade do cloreto de sódio em água, à temperatura de 30°C que é de aproximadamente 360 g. L⁻¹ de água (Perry, 1984).

Considerou-se que o máximo que pode entrar é aproximadamente a metade de sua corrente de saída, visto que este valor fica bem distante da saturação de sal em água. Então os valores estipulados foram:

$$\text{processo 1} = 57,62 \text{ g L}^{-1},$$

$$\text{processo 2} = 17,84 \text{ g L}^{-1}$$

$$\text{processo 3} = 5,93 \text{ g L}^{-1}.$$

A concentração máxima de saída foi estipulada da seguinte maneira: no processo 1 será a soma do que saiu nos três mais um excesso de 50% desse valor, para possíveis elevações do contaminante, e assim sucessivamente para os outros dois, logo tem-se:

$$\text{processo 1} = \frac{(1359 + 1013 + 168) \times 1,5}{11,8} \cong 323 \text{ g.L}^{-1}$$

$$\text{processo 2} = \frac{(1013+168) \times 1,5}{28,4} \cong 63 \text{ g.L}^{-1}$$

$$\text{processo 3} = \frac{168 \times 1,5}{14,2} \cong 18 \text{ g.L}^{-1}$$

Logo os dados fornecidos para realização da integração estão na Tabela F.2.

Tabela F.2: Dados fornecidos para realização da integração mássica I

Processo	Sal no efluente (g)	Máxima concentração permitida para entrar no processo (g L ⁻¹)	Máxima concentração de sal na saída do processo (g L ⁻¹)
Pré-remolho	1359	57,62	323
Remolho	1013	17,84	63
Lavagem de Remolho	168	5,93	18

Com estes valores de fonte os resultados da integração tem-se os resultados obtidos mostrados na Tabela F.3. A lavagem de remolho necessitará água limpa na quantidade de 13,5 L, o remolho de 4,1 L e o préremolho de 0,3 L. Os processo de pré-remolho, remolho e lavagem de remolho descartarão as seguintes quantidades de água respectivamente: 4,8 L, 15,6 L e 0 L. 3,2 L do remolho irão para o pré-remolho e 1,1 L do remolho irão para a lavagem de remolho, 14,7 L da lavagem de remolho irão para o remolho. A comparação entre as quantidades do processo original e integrado pode ser verificada na Tabela F.4.

Tabela F.3: Resultados da programação matemática para a água I

	Pré-remolho (L)	Remolho (L)	Lav. Remolho (L)	Água limpa consumida (L)	Descarte (L)
Pré-remolho	-	3,2	0	0,3	4,8
Remolho	0	-	14,7	4,1	15,6
Lav. Remolho	0	1,1	-	13,5	-

Tabela F.4: Economia do processo integrado I

	Processo original (L)	Processo integrado (L)	Economia (%)
Quantidade de água	59,2	17,9	69,8

Apesar de existirem interferentes que não foram considerados, a possibilidade de reduzir e 70% a água utilizada, torna animadora a implementação da integração mássica nesses processos.

F.3.1 Integração Mássica II

Na Integração Mássica II estão sendo considerados como contaminantes a gordura e a substância dérmica. A concentração destes compostos não foi medida nas águas residuais, mas obtida por diferença dos teores determinados na pele antes e após cada etapa do processo.

Seguiu-se o mesmo procedimento adotado para o contaminante sal, deve-se conhecer a massa de contaminante que sai em cada corrente, a máxima concentração de contaminante que pode entrar nos processos, e a máxima concentração que sai de cada operação.

Considerando que o máximo que pode entrar é a metade de sua corrente de saída tem-se: processo 1 = 16,11 g.L⁻¹, processo 2 = 0,945 g.L⁻¹ e processo 3 = 0,24 g.L⁻¹ como concentrações máximas de matéria orgânica (neste caso SD + gordura).

Considerando que o máximo que pode sair no processo 1 é a soma do que saiu nos três mais uma garantia de um extra de 50%, e assim sucessivamente para os outros dois, tem-se:

$$\text{processo 1} = \frac{(363 + 280 + 22) \times 1,5}{11,8} \cong 85 \text{ g.L}^{-1}$$

$$\text{processo 1} = \frac{(280 + 22) \times 1,5}{42,8} \cong 11 \text{ g.L}^{-1}$$

$$\text{processo 1} = \frac{22 \times 1,5}{40,5} \cong 1 \text{ g.L}^{-1}$$

Com estes valores, o programa de integração não conseguiu simular devido à restrição de contaminante na saída ser muito pequena tornando difícil a integração. Então variaram-se as correntes de saída, uma vez que estas não comprometem o sistema. Os novos valores de concentração máxima de saída foram: 500, 20 e 2 g.L⁻¹. A Tabela F.5 apresenta os novos dados fornecidos.

Tabela F.5: Dados fornecidos ao programa II

Processo	Gordura + SD no efluente (g)	Máxima concentração de gordura + SD permitida para entrar no processo (g.L ⁻¹)	Máxima concentração de gordura + SD na saída do processo (g.L ⁻¹)
Pré-remolho	363	16,11	500
Remolho + lavagem	280	0,95	20
Purgas + lavagens	22	0,24	2

A Tabela F.6 apresenta os resultados da integração mássica obtidos. O remolho e a lavagem consumiriam 7,6 L de água limpa, a purga + lavagens necessitarão de água limpa na quantidade de 11 L. Os processo de pré-remolho, remolho e lavagem de remolho descartarão as seguintes quantidades de água respectivamente: 0,7 L, 14,4 L e 4,1 L. Um volume de 0,3L do remolho irão para o pré-remolho e 6,8L da purga + lavagens irão para o remolho. A comparação entre as quantidades do processo original e integrado pode ser vista na Tabela F.7.

Tabela F.6: Resultados da programação matemática II

	Pré-remolho (L)	Remolho + lavagem (L)	Purgas + Lavagens (L)	Água limpa consumida (L)	Descarte (L)
Pré-remolho	-	0,3	0	0	0,7
Remolho + lavagem	0	-	6,8	7,6	14,4
Purgas + Lavagens	0	0	-	11	4,1

Tabela F.7: Economia do processo integrado II

	Processo original (L)	Processo integrado (L)	Economia (%)
Quantidade de água	99,3	18,4	81,27%

Novamente, os resultados tornam a possibilidade de redução de água elevada, pois reduzir 80,9 L, de uma utilidade tão valiosa como a água, é significativamente desejável.

F.4 Outras propostas para economia de água do processo

Além das duas propostas apresentadas podem ser consideradas outras propostas para diminuir o consumo de água em curtumes, uma destas é proceder as operações de pré-remolho, remolho e lavagem de remolho em contra-corrente, bem como executar a mesma ação para as purgas e suas lavagens. Na Tabela F.8 é mostrado o esquema do processo contra-corrente, no qual o “X” representa o contaminante.

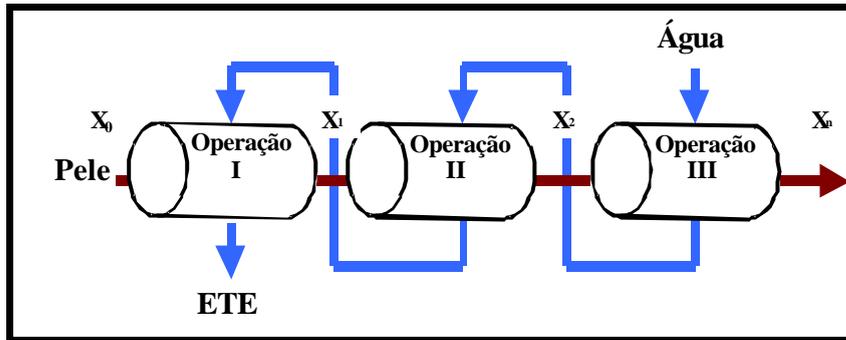


Figura F.3: Esquema do processo em contra-corrente

Para saber o volume gasto no processo contra-corrente, deve-se informar a concentração de saída, logo tem-se:

$$X_p = X_n - X_0 \quad (\text{F.13})$$

onde:

X_0 = massa do contaminante inicial, que entra no sistema (na água);

X_n = massa do contaminante na posição n, no final;

X_p = massa de contaminante perdida para água.

$$C_{\text{máx}} = \frac{X_p}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{F.14})$$

onde:

$C_{\text{máx}}$ = concentração máxima de contaminante admitida;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ = volume de água necessário.

A Tabela F.8 apresenta os dados e os resultados dos processos em contra-corrente, também é mostrada uma comparação do volume de água do processo original e do em contra-corrente. Considerou-se o valor “X₀” a água isenta de contaminante, “X_n” foi obtido através dos dados experimentais.

Tabela F.8: Exemplo do rendimento do processo contra-corrente

considerando os seguintes processos: pré-remolho, remolho e lavagem de remolho							
Contaminante	X ₀ (g)	X _n (g)	X _p (g)	C _{máx} (g L ⁻¹)	V (L) gasto em contra-corrente	V(L) gasto no processo original	economia (%)
NaCl	0	2540	2540	115,24*	22,0	48,8	54,84
considerando os seguintes processos: purga I, lavagem I, purga II, lavagem II							
Contaminante	X ₀ (g)	X _n (g)	X _p (g)	C _{máx} (g L ⁻¹)	V (L) gasto em contra-corrente	V(L) gasto no processo original	economia (%)
CaO	0	7,11	7,11	0,20**	35,6	40,1	11,35
SD+G	0	22	22	0,98***	22,4	40,1	44,02

*Usou-se como concentração máxima de cloretos a encontrada para o banho residual de pré-remolho

**Como o admitido pelo Conama é $\leq 200 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, considerou-se que a concentração admitida de Ca foi $0,2 \text{ g L}^{-1}$

***Assumiu-se o dobro da perda dividida pelo volume total adicionado

F.5 Conclusão

As possibilidades de redução de água em curtumes revelaram-se motivadoras ao apresentarem economias entre 11 e 80% do total de água consumida. Percebeu-se que tanto a integração mássica como a execução de alguns processos em contra-corrente podem trazer economias significativas de água, contudo cabe salientar que os contaminantes foram avaliados separadamente. Um próximo passo seria aplicar regeneradores na integração, tornando real a contaminação de apenas um contaminante, ou fazer com que estes interajam entre si.