



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Reuso do Efluente no Banho de Recurtimento do Couro

Autor: Luisa SfatOSki Oldra

Orientador: Caroline Borges Agustini

Porto Alegre, setembro de 2022

Autor: Luisa SfatOSki Oldra

Reuso do Efluente no Banho de Recurtimento do Couro

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química*

Orientador: Caroline Borges Agustini

Banca Examinadora:

Professora Mariliz Gutterres Soares, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Doutora Taysnara Simioni, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

2022

RESUMO

A indústria do couro é uma grande consumidora de água e produtos químicos. Com a busca por melhorias e a pressão social por práticas mais sustentáveis, esse ramo da indústria vem sendo pressionado a modificar seus processos e torná-los mais amigáveis ambientalmente. Desta maneira, este trabalho teve como objetivo realizar testes em escala laboratorial, reproduzindo o processo aplicado na etapa de recurtimento com taninos vegetais e sintéticos e fazendo o reuso do efluente, buscando reduzir a geração do mesmo e diminuir o consumo de água e tanino. Os testes foram realizados no LACOURO (Laboratório de estudos em couro e meio ambiente). Inicialmente os couros denominados A, B, C e D foram recurtidos para geração do primeiro efluente (A-D). Em seguida foi aplicado o reuso. O couro I foi recurtido com reuso e sem completar o banho; o couro J foi recurtido com reuso e completando o banho e o couro H foi recurtido com reuso, completando o banho e elevando a temperatura. Em seguida, com o efluente gerado no processo de recurtimento do couro H foi realizado um segundo e terceiro reuso, nos couros E e F, respectivamente. Cada efluente e couro recurtido gerados foram analisados para se verificar a qualidade do processo. A análise da quantidade de tanino no efluente, da cor do couro recurtido, da resistência da flor a ruptura e aspectos visuais da superfície mostraram que o recurtimento com reuso não só apresentou boa qualidade e redução no consumo de água e tanino como também melhorou a eficiência do processo com relação a absorção de tanantes devido ao aumento da adstringência no banho. Espera-se que esses resultados motivem as indústrias a adotarem essa prática e possam ter um ganho ambiental, econômico e produtivo.

Palavras-chave: *reuso, recurtimento, tanino, efluente, couro.*

ABSTRACT

The leather industry is a major consumer of water and chemicals. With the search for improvements and the social pressure for more sustainable practices, the tanneries have been pressured to modify its processes and make them more environmentally friendly. The objective of this work was to carry out tests on a laboratory scale, reproducing the process applied in the retanning step using vegetable and synthetic tannins and reusing the effluent, in order to reduce its generation. Moreover, increasing the consumption of water and tannin was also a goal. The tests were made at LACOURO. Initially the hides named A, B, C and D were retanned to generate the first effluent (A-D). Then reuse was applied. Leather I was re-tanned without completing the bath, while Leathers J and H were re-tanned with reuse and completed bath. For H Leather's tests were also applied, increasing temperatures we also applied. Then, with the effluent generated in the retanning process of H leather, a second and third reuse were carried out in leathers E and F respectively. Each effluent and retanned leather generated were analyzed to verify the quality of the process. The analysis of the amount of tannin in the effluent, the color of the retanned leather, the resistance of the grain to rupture and the visual aspects of the surface showed that the retanning with reuse not only presented good quality and reduced water and tannin consumption, but also improved efficiency of the process in terms of tannin absorption due to the increase in astringency in the bath. It is expected that these results may stimulate the leather industry to adopt this practice, possibly making environmental, economic and productive improvements in its operations.

Keywords: *re-use, retanning, tannin, effluents and leather*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação das ligações entre tanino e o colágeno	6
Figura 2: Couros em banho inicial com água para hidratação.....	11
Figura 3: Fulões utilizados para os experimentos.....	12
Figura 4: Representação esquemática com a sequência de reuso aplicada.....	12
Figura 5: Soluções para construção da curva de calibração, à esquerda a solução de acácia, no centro o efluente coletado e à direita a solução de tanigan.....	14
Figura 6: Curva de concentração (Acácia)	15
Figura 7: Curva de concentração (Tanigan)	16
Figura 8: Couros A, B, C e D após recurtimento.....	17
Figura 9: Corpo de prova; Lastômero; Ruptura pela distensão da flor.....	20
Figura 10: Espaço tridimensional do padrão CIELAB.....	21
Figura 11: Cor apresentada pelos couros recurtidos analisados pelo DeltaColor.....	24
Figura 12: Seção transversal do couro A à esquerda e superfície exposta à direita.....	25
Figura 13: Seção transversal dos couros I, J e H (respectivamente da esquerda para a direita).....	25
Figura 14: Seção transversal do couro E e F (respectivamente da esquerda para a direita).....	26
Figura 15: Lado flor dos couros recurtidos com reuso do efluente.....	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Testes de análises de qualidade do couro.	8
Tabela 2: % de Insumos adicionados às formulações.	9
Tabela 3: Efluente gerado e de reuso para cada couro.	13
Tabela 4: Absorbância resultante para cada concentração das soluções com acácia.	14
Tabela 5: Absorbância resultante para cada concentração das soluções com tanigan.	15
Tabela 6: Formulação dos banhos de desacidulação e recurtimento.	16
Tabela 7: Dados do banho de desacidulação dos couros I, J e H.	17
Tabela 8: Dados do banho de recurtimento com reuso dos couros I, J e H.	18
Tabela 9: Dados de concentração e absorbância dos efluentes H e E.	19
Tabela 10: Dados do banho de recurtimento dos couros E e F com reuso.	19
Tabela 11: Dados do banho de desacidulação dos couros E e F.	19
Tabela 12: Dados de concentração de tanino nos banhos.	22
Tabela 13: Massa de tanino absorvido com relação a massa do couro.	22
Tabela 14: Força aplicada na distensão da flor até sua ruptura.	23
Tabela 15: Dados obtidos no padrão CIELAB para os couros recurtidos.	24

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Pele: matéria prima do couro.	3
2.2	Processo do couro	3
2.3	Recurtimento: operação e fatores de influência	5
2.3.1	Recurtimento com tanino	5
2.4	Qualidade do couro	7
2.5	Demanda de água e químicos	8
2.6	Reuso do Efluente	9
3	Materiais e Métodos	11
3.1	Couro	11
3.2	Procedimentos	11
3.2.1	Construção da Curva de Calibração	13
3.2.2	Recurtimento inicial e geração do banho	16
3.2.3	Reuso dos banhos	17
3.3	Análises de qualidade	19
3.3.1	Resistência da flor	19
3.3.2	Cor	20
3.3.3	Análise qualitativa das superfícies	21
4	Resultados e Discussões	22
4.1	Tanino absorvido – Massa final no couro recurtido	22
4.2	Testes de qualidade	23
4.2.1	Resistência da flor: Ruptura e distensão	23
4.2.2	Colorimetria	23
4.2.3	Análise das superfícies no microscópio	25
4.3	Redução no consumo de água e tanino	27
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	28
	REFERÊNCIAS	29

1 Introdução

Projetos de melhoria contínua, otimização e ampliação de produção são rotineiros nas indústrias. Diante desses projetos a gestão ambiental integrada a fins econômicos está cada vez mais presente e a pressão da sociedade, dos clientes e dos órgãos ambientais com relação a esses assuntos vem sendo cada vez maior.

Quando tratamos da indústria do couro, aspectos ambientais da produção são muito discutidos e criticados. Esse ramo da indústria é considerado um dos mais poluidores de recursos hídricos, além de ser um grande consumidor de água, produtos químicos e gerador de resíduos.

Em média, são consumidos 500 litros de água para cada unidade de pele salgada processada nos curtumes do Brasil. Ou seja, um curtume de porte médio que processa cerca de 3.000 peles por dia consome 1.500 m³ de água por dia, o que é um valor bem significativo (Ferrari, 2009).

Em 2009 um levantamento de dados feito em um estudo de casos nos curtumes do Rio Grande do Sul mostrou que, na etapa de ribeira, são consumidos entre 3 e 7 litros de água por Kg de pele processada. Na etapa de curtimento esse consumo aumenta ficando entre 5 e 9 L/kg e na etapa de recurtimento são consumidos entre 6 e 13 litros de água por kg de wet-blue processado (Aquim, 2009).

Dados disponibilizados pelo Guia Brasileiro do Couro em 2005 registraram que existem, aproximadamente, 91 curtumes no estado do Rio Grande do Sul. São 34 que realizam todas as etapas da operação (o que representa 37%) e em torno de 45% dos curtumes no RS já recebem o couro na forma de wet-blue, realizando apenas o acabamento molhado e final. Dos 18% restantes, 10% realizam apenas o curtimento e 8% apenas o acabamento final (operações sem meio aquoso).

Muitos estudos e pesquisas são produzidos com relação ao efluente gerado pelas indústrias do couro, abordando temas como formas de tratamento de efluente, reuso do efluente tratado, redução do consumo de água e produtos químicos e a maioria envolvendo a etapa de curtimento.

Algumas indústrias já vêm adotando medidas ambientalmente mais amigáveis e otimizando seus processos, mas os dados ainda mostram um consumo elevado de água e químicos e elevada geração de resíduos e efluentes, de forma que estamos tratando de um assunto com ampla faixa de aplicação para mudanças e melhorias.

Pensando principalmente nos curtumes do Rio Grande do Sul e, assim, nas etapas de acabamento molhado, esse trabalho tem por objetivo realizar testes reproduzindo o processo aplicado na etapa de recurtimento e fazendo o reuso do efluente, em diferentes condições, buscando minimizar a geração do mesmo, diminuir o consumo de água e o consumo de agente recorrente.

Avaliando os resultados gerados será possível definir qual a melhor condição de processo com reuso, os impactos gerados no couro recurtido (comparando-o com o couro recurtido sem reuso) e as vantagens da realização do reuso do efluente.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Pele: matéria prima do couro.

A principal matéria-prima na indústria do couro é a pele. Estando fresca, 33% de sua composição é proteína e, desta parcela, cerca de 95% é colágeno (GUTTERRES, 2008a). O potencial de modificação e as propriedades do colágeno propiciam que a pele seja transformada em couro.

Essa matéria prima é formada por três camadas. A mais externa é a epiderme, composta principalmente por queratina e corresponde aproximadamente a 1% da espessura total da pele. No processamento, essa camada é removida quimicamente nas etapas de depilação e caleiro que ocorrem no início do processo (COVINGTON, 2011).

A camada mais interna da pele é chamada de hipoderme. Essa camada é formada por vasos sanguíneos, nervos, tecido adiposo e conectivo. Ela é responsável por unir a pele ao corpo do animal. Ao ser realizado o descarte, antes da etapa de curtimento, a hipoderme é eliminada mecanicamente da pele (PRIEBE, 2016).

Entre as duas camadas citadas tem-se a derme que dará origem ao couro. Ela corresponde a 85% da espessura total da pele, sendo constituída por duas subcamadas: termostática e reticular (DETTMER, 2012). A primeira também é conhecida como sub-camada superior ou flor e nela encontram-se os pelos e glândulas. Após a etapa de depilação (que remove a epiderme) ela fica exposta. Já a segunda camada é composta por fibras de colágeno orientadas em todas as direções e sentidos, sendo apenas fibrosa. Ambas as camadas são de extrema importância na confecção do couro, uma vez que a primeira é a que fornece o aspecto ao produto final e a segunda é a responsável pela resistência à tração e ao rasgo.

2.2 Processo do couro

A pele recebida pelas indústrias deve primeiramente ser conservada. Para esse fim é realizada, principalmente, a salga que consiste em adicionar sal na pele de forma que as ações bactericidas sejam inibidas através da desidratação. Esse método de conservação é o mais utilizado em peles bovinas no Brasil (MOREIRA, 2016).

A matéria prima, após a realização da salga, fica armazenada em barracas, em seguida é levada ao processamento que envolve diversas etapas. Essas etapas são divididas em quatro grupos: operações de ribeira, curtimento, acabamento molhado e acabamento final. No decorrer do processo é feito o uso de produtos químicos e grande volume de água e as operações ocorrem em fulões ou maquinários específicos de cada etapa.

As operações de ribeira são as responsáveis por remover da pele as diversas substâncias e impurezas, ou seja, retirar o que não é transformado em couro (mantém só a derme). Consiste em uma operação de limpeza e eliminação de matérias que não são de interesse para a produção do couro.

A pele salgada, após a remoção mecânica do sal, é direcionada para um fulão de remolho para reabsorver a água. Em seguida ocorre a etapa de depilação através de processos químicos

ou enzimáticos e a etapa de caleiro, com pH em torno de 12, que tem por objetivo abrir a estrutura da fibra (GUTTERRES e MELLA, 2014).

Para a realização da etapa de depilação e caleiro a pele deve estar bem hidratada de forma a garantir a penetração uniforme dos produtos empregados, sendo os mais utilizados a cal hidratada e o sulfeto de sódio. Quimicamente esses produtos combinados realizam uma reação de redução e quebram as pontes dissulfeto da queratina auxiliando na desintegração da mesma e facilitando a depilação.

A etapa do descarne pode ocorrer em seguida da calagem ou depois da etapa de remolho, através da operação mecânica o resíduo subcutâneo é removido da pele. Em seguida ocorre a etapa de divisão, onde a pele é dividida em duas partes: a superior (composta pela camada flor) e a inferior (restante da camada reticular denominada raspa).

Após o caleiro ocorre a desencalagem que remove o hidróxido de cálcio (cal) e reverte o inchamento. A pele é então tratada com enzimas para promover a retirada de proteínas não colagênicas e outros materiais degradados na etapa de purga.

O píquel é um banho em meio ácido realizado com o objetivo de preparar as fibras colágenas para receber o agente curtente que irá estabilizar irreversivelmente a pele através de enlaces químicos transversais das cadeias de colágeno com o agente curtente. O agente curtente mais utilizado é o cromo e, quando curtidos com esse material, os couros recebem o nome de *wet-blue*. Aproximadamente 80% dos couros curtidos no mundo são *wet-blue*. Os 20% restantes podem ser curtidos com outros produtos alternativos, como os taninos vegetais (GUTTERRES e MELLA, 2014). O couro *wet-blue* tem um pH em torno de 4.

Após o curtimento a pele passa a ser denominada couro. O acabamento molhado irá ajustar esse material, conferindo características como enchimento, firmeza de flor, porosidade e lixabilidade, permitindo um acabamento final conforme aplicação que será atribuída ao produto.

O excesso de líquido presente no couro é eliminado pela operação de enxugamento para facilitar a realização do rebaixamento, que tem por objetivo ajustar a espessura do couro deixando-o homogêneo com base na especificação da espessura do produto.

O couro rebaixado é encaminhado aos fulões onde ocorrerão as etapas de desacidulação, recurtimento, tingimento, engraxe e lavagem. A desacidulação serve para ajustar o pH ácido, que aumenta de 4 para valores entre 5,0 e 6,5, permitindo a difusão dos produtos químicos nas etapas seguintes (FUCK *et al.*, 2018). O recurtimento é realizado para conferir propriedades específicas e melhorar o desempenho do couro com relação a sua aparência, toque e propriedades químicas e físicas (COOPER *et al.*, 2014).

Os couros estão presentes no mercado em diversas cores. A coloração do material é proporcionada, primeiramente, pela etapa de tingimento e esse processo ocorre, normalmente, no mesmo fulão do engraxe onde óleos são aplicados na forma de emulsão para conferir ao couro maior resistência, impermeabilidade, maciez e flexibilidade, permitindo a sua secagem. O tamanho molecular do óleo deve ser bem selecionado para que a sua deposição na estrutura dérmica ocorra de maneira eficiente (GUTTERRES e MANCOPES, 2013).

Após o acabamento molhado ocorre a secagem para remoção da água oriunda do banho e operações de pré-acabamento como amaciamento, estiramento e lixamento. Por último o couro passa pelo acabamento final onde resinas e pigmentos são aplicados na superfície do material conferindo a aparência e resistência apropriada para cada aplicação do couro acabado (WINTER *et al.*, 2018).

2.3 Recurtimento: operação e fatores de influência

Para um processo de recurtimento eficiente, uma boa etapa de desacidulação deve ser realizada. O pH do couro wet-blue deve ser corrigido de 4,0 para a faixa de 6,0 permitindo assim uma penetração regular dos recurtentes que serão empregados, evitando a sua fixação.

Para elevação do pH, são utilizados desacidulantes como bicarbonato de sódio, carbonato de sódio e bicarbonato de amônio. Também podem ser utilizados sais mascarantes como o formiato de sódio e de cálcio que na presença de íons H⁺ formam ácido fórmico que é mais fraco e encontra-se em solução sem ionizar. Em contato com o ácido, o formiato forma um tampão com pH em torno de 4,5, o que evita variações bruscas de pH ao longo do processo (MOREIRA e TEIXEIRA, 2003). Uma elevação muito brusca no pH pode gerar a formação de OH⁻ que provoca manchas no couro. O desejável é uma ação branda e formação de tampão. O pH deve ser próximo do neutro para a realização dessa etapa, mas cada produto tem um comportamento diferente conforme o pH do banho, tendo impacto nos resultados obtidos de penetração, fixação e atuação do recurtente no couro (MOREIRA e TEIXEIRA, 2003).

No recurtimento, as características físico-mecânicas (resistência, maciez, elasticidade e enchimento) e as características relacionadas à flor (porosidade e tato) são definidas e possibilitam a posterior realização do acabamento final sobre o couro.

A temperatura e o tempo de banho também afetam o recurtimento. Para o uso de taninos, temperaturas mais elevadas favorecem a fixação do tanante e temperaturas mais baixas facilitam a penetração (MK Química, 2021). O tempo do banho requerido no processo com uso de taninos é mais longo que no processo com cromo e depende da ação mecânica empregada. Quanto maior a ação mecânica, menor é o tempo necessário, porém ações mecânicas muito vigorosas podem danificar a pele. Tempos mais longos de banho auxiliam na distribuição mais uniforme dos produtos (MOREIRA e TEIXEIRA, 2003).

A influência da ação mecânica do fulão também tem impacto no processo, uma vez que a movimentação das peles gera um efeito que impulsiona o tanino para o seu interior e a movimentação do banho auxilia na difusão, esse efeito é chamado de fulonagem (MOREIRA e TEIXEIRA, 2003). O volume de banho não pode ser muito elevado para não afetar a ação mecânica, pois com menos água maior é o efeito de difusão e penetração dos recurtentes (MK Química, 2021).

2.3.1 Recurtimento com tanino

Taninos são compostos fenólicos vegetais que apresentam boa solubilidade em água e podem ser utilizados como agente curtente. O curtimento com o tanino vegetal de forma geral

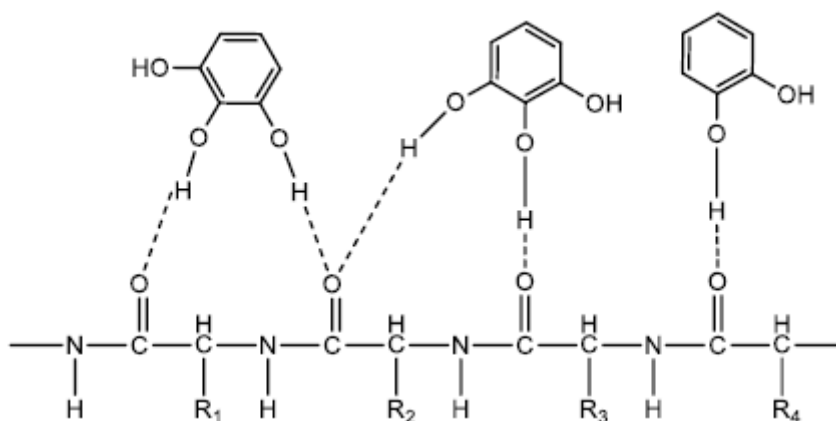
proporciona um material mais firme e com coloração marrom e acaba sendo destinado a um mercado mais específico (GUTTERRES, 2011). A aplicação deste produto no recurtimento é uma alternativa para substituição de outros recurtentes e, sendo o tanino um substrato de origem vegetal (encontrado em troncos, cascas, raízes e folhas), reduz a contaminação ambiental com metais.

Existe uma grande variedade de taninos vegetais que são usados em diversas aplicações. Eles apresentam moléculas grandes e seus pesos moleculares ficam entre 500 e 30.000 Da. Para serem eficientes no processo de curtimento ou recurtimento suas moléculas precisam penetrar na estrutura fibrosa. Taninos com peso molecular superior a 3.000 Da não possuem essa característica e, por esse motivo, não são utilizados para esse fim (FALCÃO e ARAÚJO, 2018).

Os taninos podem ser divididos com base nas suas estruturas e propriedades em dois grupos: os hidrolisáveis e os condensáveis. Os taninos condensáveis são oligômeros (possuem mais de 50 repetições) ou polímeros flavonóides e não sofrem hidrólise. Alguns exemplos deste grupo de taninos são encontrados em árvores como salgueiro, acácia e quebracho.

A ação desses taninos sobre a pele ocorre por meio de interações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio entre seus grupamentos fenólicos (constituinte mais característico) e as moléculas de proteínas do couro. (JORGE & BRITO, 2003). A Figura 1 mostra uma representação da ligação entre o agente curtente e o colágeno presente no couro.

Figura 1: Representação das ligações entre tanino e o colágeno



Fonte: HUSSEIN, 2017.

No tanino vegetal encontram-se compostos tanantes e não-tanantes. Esses possuem estruturas menores e difundem-se para o interior do couro de forma mais rápida que os tanantes. Quando isso ocorre, os espaços capilares aumentam e a penetração dos tanantes é facilitada (MOREIRA, 2003).

O quociente entre a quantidade de tanantes e não-tanantes é conhecido como adstringência e quanto maior seu valor, mais rápida tende a ser a ligação do tanino com a pele, o que diminui a difusão, dificultando a penetração profunda.

A quantidade de tanantes e não tanantes presentes no tanino pode ser calculada obtendo-se inicialmente a quantidade de sólidos solúveis. Em seguida, calcula-se a porcentagem de polifenóis tanantes, conforme descrito na ABNT NBR 11131 (2008), pela diferença entre a quantidade de sólidos solúveis e o percentual de não tanantes (Auad, 2018).

O couro curtido com cromo e recurtido com taninos vegetais apresenta alterações nas suas características. Quando se aumenta o teor de cromo, a absorção do tanino vegetal diminui (MOREIRA e TEIXEIRA, 2003). Uma maneira de auxiliar a absorção é através do uso conjunto de taninos sintéticos. Em geral eles possuem uma ação mais branda, sua dispersão na pele é mais homogênea e o couro não fica com alto enchimento.

O uso de taninos sintéticos deve ser em conjunto com taninos vegetais, uma vez que a pele não é estabilizada apenas com o uso de taninos sintéticos. Apenas quando combinados ocorre uma deposição uniforme da mistura recurtente, a cor original do extrato fica mais clara e a flor livre de uma superdeposição.

Os taninos sintéticos, além de reagirem nos grupos básicos livres do colágeno, podem atuar no complexo cromo e colágeno (MOREIRA e TEIXEIRA, 2003).

O couro atanado, como é conhecido o couro curtido com tanino vegetal e seco, possui considerável dureza e rigidez, gera uma flor com poros mais abertos, pode ser lixado facilmente e prensado para impressão e gravação permanente. Por outro lado, pode ser facilmente polido, escovado e prensado ao calor, o que confere efeito de abrlhantamento da superfície da flor (Auad, 2018).

2.4 Qualidade do couro

A qualidade do couro está atrelada às exigências de fabricantes, conforme a aplicação que será dada ao produto final. Em aspectos mais gerais, a qualidade do couro é reflexo das práticas seguidas no seu processamento desde a criação que o animal teve até as ações durante o processamento final do couro.

As práticas de criação são perceptíveis na pele desde aspectos simples como a alimentação do animal até traços marcantes como ação de parasitas, marcas de fogo e objetos cortantes (BRAZ, 2019). Os modos de abate e a conduta durante o processamento, como controle de temperatura e pH de banhos, limpeza de maquinário, homogeneização de soluções, também impactam no visual e na estrutura do couro.

Um amplo programa de controle de qualidade é requerido para que se tenha uniformidade no produto. Segundo Hoinacki (1989), a realização de ensaios físicos é um meio de garantir a qualidade, uma vez que as propriedades físicas estão atreladas à composição química do couro.

A avaliação do couro a partir de seus comportamentos perante a carga e resistência à tração, carga e resistência ao rasgamento, resistência da flor à distensão pela esfera, determinação de óxidos de cromo, determinação do pH da cifra diferencial e determinação de substâncias extraíveis por diclorometano são meios de verificar, quando executados sob padrões e normas técnicas, a qualidade do couro (ABNT, 1988,1989,1990). A Tabela 1 mostra alguns testes utilizados pelas indústrias e a norma que os rege.

Tabela 1: Testes de análises de qualidade do couro.

Teste	Norma	Objetivo
Ruptura e distensão da flor-Lastômero	NBR 11609	Determinar a distensão da flor de um couro até sua ruptura. Flor é a superfície externa do couro, que apresentava originalmente o pelo, parte que normalmente fica para fora nos sapatos, casacos e artefatos de couro.
Tração	NBR 11041	Determina a resistência à tração dos couros.
Rasgamento Progressivo	NBR 11054	Determina a força de rasgamento dos couros.
Alongamento	NBR 11041	Determina o alongamento dos couros.
Fricção	NBR 12746	Determina a resistência da cor e do acabamento de couro à fricção seca, úmida e ao suor.
Adesão do acabamento	NBR 12835	Determina a adesão do acabamento em couros (camada aplicada sobre a superfície do couro à base de ligantes e pigmentos).

Fonte: Normas ABNT (Associação brasileira de Normas Técnicas) e IULTCS (International Union of Leather Technologists and Chemists Societies).

Analisar a estrutura desse material com outros métodos que não analisam quantitativamente as propriedades, de forma direta, também é importante para verificar o que acontece internamente na estrutura do couro. A observação de amostras em microscópio eletrônico de varredura pode ser empregada em várias etapas da produção para fins de análises estruturais e comparação das transformações proporcionadas durante o processo (Souza, 2010).

2.5 Demanda de água e químicos

O Brasil possui os maiores rebanhos comerciais de bovino do mundo e está entre os cinco grandes produtores mundiais de couro. Segundo o Guia técnico Ambiental da CETESB, em 2012 foram produzidos cerca de 39 milhões de couros bovinos.

A demanda de água nessas indústrias é elevada uma vez que a cada pele salgada processada são consumidos, aproximadamente, 500 litros de água (Ferrari, 2004) e que 1 tonelada de pele salgada gera entre 150 e 350 Kg de couro. Ou seja, em média, com 1 kg de pele é possível obter apenas 0,25Kg de couro (GUIA TÉCNICO, 2015).

Os processos iniciais de ribeira são os que mais consomem água. Empregam-se entre 35 e 40 litros de água por kg de pele processada e utilizam-se entre 40 e 75% de excesso de produtos químicos (Ramirez et.al., 2003).

Ao realizar um estudo de caso para melhoria do processo de acabamento molhado, foi implementado uma comparação entre duas condições. O experimento A representava o processo convencional onde foram consumidos 32 L de água por Kg de pele e 0,71 kg de produtos por kg de pele. Já o experimento B tinha a proposta de redução, usando 18,5 litros de água por Kg de pele e 0,5 kg de produto por kg de pele. Na Tabela 2 podem ser observados os percentuais empregados de cada produto sob a massa de couro. Os couros do processo B mantiveram a qualidade e a quantidade de efluente gerado foi menor (Aquim, 2009).

Tabela 2: % de Insumos adicionados às formulações.

Insumo	% sobre a massa de couro- Experimento (a)	% sobre a massa de couro- Experimento (a)
Água	3200	1850
Óleos	8,2	7,51
Cromo	6	4
Tensoativos	0,3	0,2
Ácido oxálico	0,5	0,4
Formiato de Sódio	1,2	1,2
Dipropilenoglicol	1	0,9
Fixante	4,5	3,1
Corante	3,5	1,3
Tanino	17	15,25
Resina	22,2	16,7
Fungicida	0,3	0,03

Fonte: Aquim, P., 2009.

2.6 Reuso do Efluente

Por consequência do elevado volume de água, tem-se um volume elevado de efluente, sendo ele oriundo dos banhos nos processos em fulões e das lavagens intermediárias. Em termos de práticas sustentáveis, fica claro que quanto mais reusos e ciclos dos efluentes são

praticados, menores se tornam os volumes de água captada e de efluentes lançados pelos curtumes (GUIA TÉCNICO, 2015).

Um dos principais parâmetros ambientais que afligia a indústria do couro era a contaminação do efluente pela presença do cromo. Cranston et. al. (1997) elaborou um processo que visava recuperar e reutilizar os efluentes contendo cromo na produção de wet-blue.

Utilizando a serragem do couro proveniente da etapa de rebaixamento como meio filtrante, Maioli e Silva (2000) realizaram a filtração do efluente da etapa de recurtimento para reutilizá-lo no processo e obtiveram couros semelhantes aos recurtidos com água pura.

O reuso e reciclo dos banhos pode ser empregado em cada etapa do processo. Com modificações na etapa de depilação e caleiro, Nazer et. al. (2006) implementou o reuso de até quatro vezes do efluente sem alterar a qualidade da pele processada. Em escala industrial, essa ação gera significativa redução no consumo de água e produtos químicos.

Atualmente muitos curtumes utilizam o reuso de água na etapa de caleiro, reduzindo a demanda de insumos químicos, diminuindo odores e reduzindo significativa parte da carga orgânica do efluente final.

O volume de água consumido pelos curtumes também é elevado devido às etapas de lavagens. Passos (2007) realizou, em escala piloto, teste de (i) reuso do efluente gerado na lavagem da pré-desencalagem na etapa de pré-desencalagem, (ii) reuso do efluente da segunda lavagem de purga na primeira lavagem de purga e (iii) reuso da primeira lavagem de purga na desencalagem/ purga.

O reuso também foi empregado em escala industrial. O couro obtido do reuso foi comparado com o couro wet-blue gerado no processo convencional da indústria e apresentou resultados semelhantes. O efluente gerado estava dentro das normas padrões e, dos 550% de água utilizados sobre o peso da pele, o reuso restringe a 200%, reduzindo em quase 30% o consumo de água no processo de ribeira desta indústria (Passos, 2007).

Nesse contexto, o efluente gerado no recurtimento ao ser reusado no processamento de outros couros pode vir a ser uma alternativa para reduzir o consumo de água trazendo benefícios ambientais e econômicos.

3 Materiais e Métodos

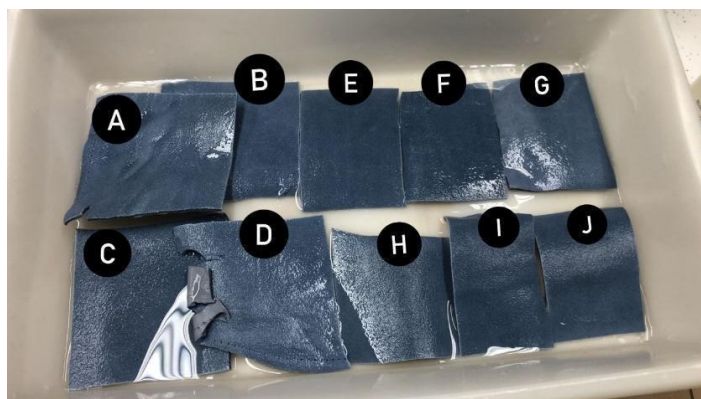
Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados para a realização dos testes desenvolvidos, em escala laboratorial, para analisar a viabilidade do reuso do efluente gerado no processo de recurtimento de um couro na formulação do banho de recurtimento de demais couros. Para fins comparativos foram feitos diferentes ensaios e análises dos banhos gerados e da qualidade do couro recurtido.

Os materiais e equipamentos utilizados estavam disponíveis no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) para realização de práticas e pesquisas.

3.1 Couro

Os testes foram realizados em couro wet-blue, disponíveis no LACOURO. O material encontrava-se armazenado refrigerado e foi inicialmente levado à temperatura ambiente e dividido em 10 pedaços (denominados de A a J). Os couros foram pesados, totalizando 179,03g e colocados em banho de água (500ml o que corresponde a 280% do peso) para hidratação, conforme Figura 2, onde permaneceram por 24 horas.

Figura 2: Couros em banho inicial com água para hidratação



Fonte: Autor, 2022.

3.2 Procedimentos

Para um processo eficiente de recurtimento, a pele deve estar em um pH adequado (próximo do neutro). Antes desse processo, portanto, foi realizado a desacidulação do couro wet blue em banho com formiato de sódio e água, com agitação mecânica nos fulões em temperatura ambiente, por 10 minutos.

Os produtos empregados no recurtimento foram água desmineralizada, weibull extra light (tanino vegetal de acácia disponibilizado pela TANAC S.A. para o LACOURO) e tanigan HO (tanino sintético disponibilizado pela TFL para o LACOURO).

O processo de recurtimento foi realizado nos fulões de escala laboratorial presentes no LACOURO mostrados na Figura 3. Os banhos foram realizados sobre agitação com rotação de 1288 rpm. Os couros recurtidos foram guardados para posterior análise e o efluente gerado foi armazenado em tubos Falcon.

Figura 3: Fulões utilizados para os experimentos.



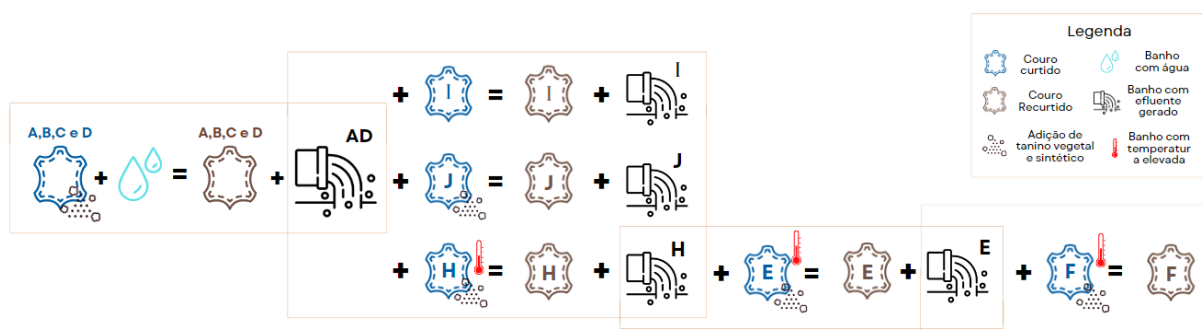
Fonte: Autor, 2022.

Pela técnica de espectrofotometria foram feitas análises de absorvância dos taninos utilizados (acácia e tanigan) e, com base nos resultados, construiu-se uma curva de concentração para análise dos taninos no efluente gerado.

O efluente gerado pelo banho de recurtimento dos couros foi submetido a espectrofotometria e, com o resultado da absorvância, foi possível calcular a concentração de tanino no banho.

A Tabela 3 descreve o efluente que foi utilizado para realizar o recurtimento de cada couro, com ou sem reuso, a adição de tanino e a temperatura do banho. A Figura 4 mostra uma representação esquemática do processo de reuso aplicado. O couro G não foi utilizado nos experimentos devido a falta de efluente para prosseguir com o reuso e testes.

Figura 4: Representação esquemática com a sequência de reuso aplicada.



Fonte: Autor, 2022.

Tabela 3: Efluente gerado e de reuso para cada couro.

Couro (nome)	Efluente usado	Efluente gerado	Adição de tanino (em relação a massa da pele)	Temperatura do banho (°C)
A	-	AD	8%	28
B			8%	28
C			8%	28
D			8%	28
I	AD	I	sem adição	28
J	AD	J	para completar (8%)	28
H	AD	H	para completar (8%)	50
E	H	E	para completar (8%)	50
F	E	F	para completar (8%)	50

O efluente gerado no recurtimento de cada um desses couros foi armazenado e medido sua absorvância para cálculo da concentração de tanino.

Após realização dos processos de recurtimento dos 9 pedaços de couro foram realizados testes para verificar a qualidade do recurtimento, descritos na seção 3.4.

3.2.1 Construção da Curva de Calibração

A concentração de tanino no couro é um parâmetro muito importante para validar a eficiência do recurtimento. Com o objetivo de analisar as concentrações resultantes da difusão de tanino do banho para o couro, foram registradas em cada etapa o peso de tanino empregado e o volume de efluente gerado.

Com a construção da curva de concentração foi possível calcular a concentração de tanino no efluente para posterior cálculo de concentração de tanino no couro.

Para a construção da curva foram preparadas duas soluções, como mostra a Figura 5. Foram pesados 8g de tanino vegetal acácia e adicionados em 100ml de água e 4g de tanino sintético tanigan e adicionados em 100ml de água.

Figura 5: Soluções para construção da curva de calibração, à esquerda a solução de acácia, no centro o efluente coletado e à direita a solução de tanigan.



Fonte: Autor, 2022.

Através do espectrofotômetro foi medido a absorvância das soluções diluídas no comprimento de onda de 275nm (faixa de absorção para o grupo fenol) para a solução com acácia e comprimento de onda de 250nm para a solução de tanigan.

A concentração da solução analisada no espectrofotômetro foi calculada pela equação 1.

$$C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2 = C_3 \cdot V_3 \quad (1).$$

- Tanino vegetal de acácia:

A concentração da solução preparada foi de 8g/100ml. Realizou-se uma diluição onde 1 ml da solução foi adicionado em 50 ml de água e depois 1 ml da solução foi adicionado em 100ml de água. Os 98 ml restantes foram diluídos em mais 98 ml de água, resultando em uma solução de 4g/100ml.

A seguir estão expressos os cálculos das concentrações resultantes:

$$\begin{aligned} 8100 * 1 + 0 * 50 &= C_1 * (1 * 50) \\ 8100 * 1 + 0 * 100 &= C_2 * (1 + 100) \\ 4100 * 1 + 0 * 100 &= C_3 * (1 + 100) \end{aligned}$$

As três soluções diluídas, com concentração de tanino C1, C2, C3, foram analisadas no espectrofotômetro e as absorvâncias resultantes podem ser observadas na Tabela 4.

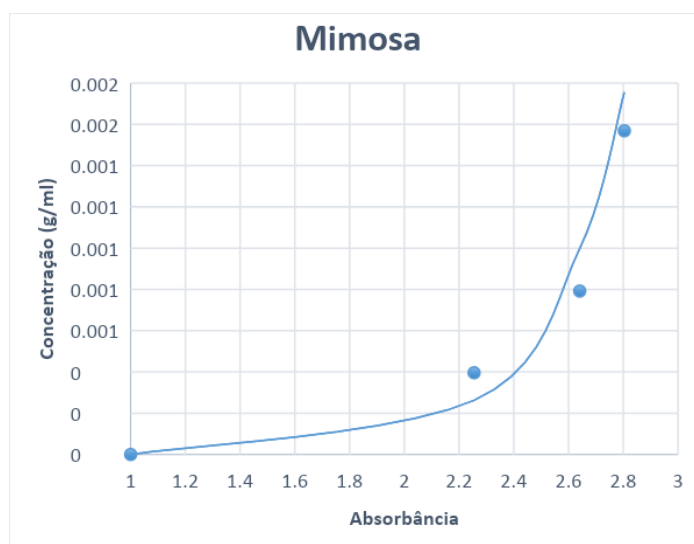
Tabela 4: Absorvância resultante para cada concentração das soluções com acácia.

Mimosa	
Absorvância	Concentração (g/ml)
2,804	0,001568627
2,641	0,000792079
2,255	0,00039604

Com os dados dessa tabela foi possível construir uma curva, conforme Figura 6, de absorvância em função da concentração. A equação que melhor representa essa curva é dada por:

$$C = e^{3,4616} * Abs * 10^{-7} \quad (2).$$

Figura 6: Curva de concentração (Acácia)



Fonte: Autor, 2022

- Tanino sintético - Tanigan:

O procedimento foi replicado para a solução de tanigan e água. Os resultados podem ser observados na Tabela 5.

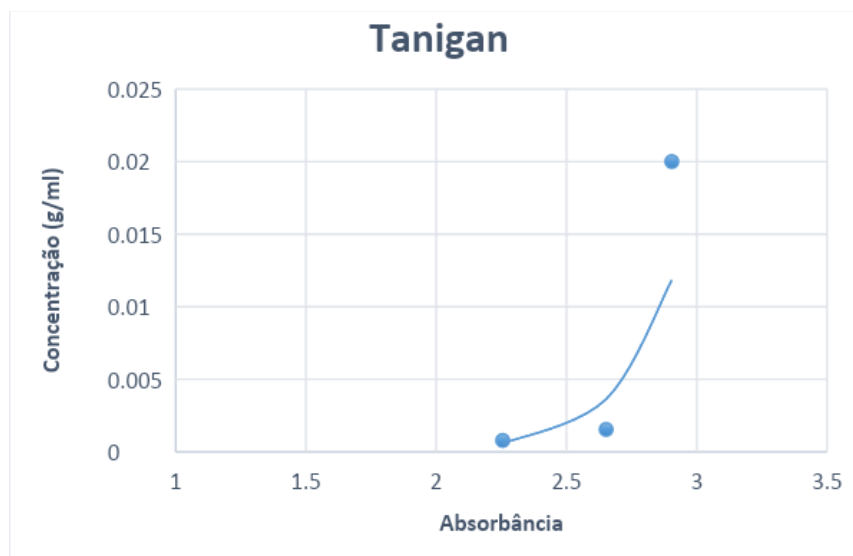
Tabela 5: Absorvância resultante para cada concentração das soluções com tanigan.

Tanigan	
Absorvância	Concentração (g/ml)
2,904	0,02
2,652	0,001538462
2,255	0,000784314

Com os dados foi possível construir uma curva, conforme Figura 7, de absorvância em função da concentração. A equação que melhor representa essa curva é dada por:

$$C = e^{1,6971} * Abs * 10^{-5} \quad (3).$$

Figura 7: Curva de concentração (Tanigan).



Fonte: Autor, 2022

3.2.2 Recurtimento inicial e geração do banho

Os pedaços de couro A, B, C e D foram submetidas ao processo de recurtimento para geração do efluente inicial a ser analisado. A formulação dos banhos seguiu um padrão encontrado em diversas publicações utilizadas como referência neste trabalho.

A tabela 6 mostra a formulação empregada nos banhos, sendo eles um banho de desacidulação para ajuste de pH e o segundo banho de recurtimento.

Tabela 6: Formulação dos banhos de desacidulação e recurtimento.

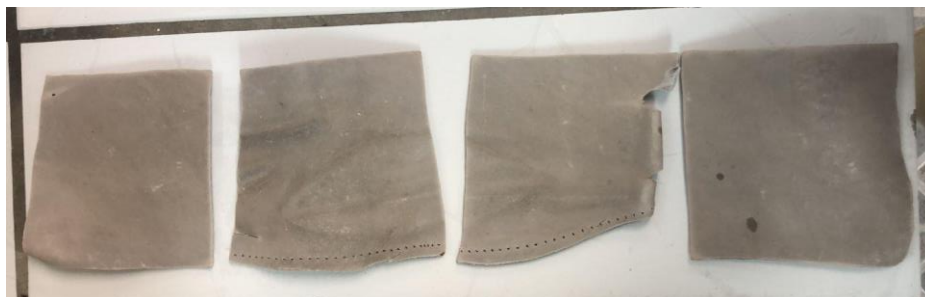
Etapa	%	Produto	Tempo (min)
Desacidulação	100	Água 35°C	10
	1,5	Formiato de Sódio	
Recurtimento	100	Água	60
	8	Tanino vegetal	
	4	Tanino sintético	

Os couros de A a D, juntos, totalizaram 91,8179g. Foi então adicionado 91,81g de água desmineralizada e 1,83g de formiato de sódio para realização da desacidulação. Os couros foram submetidos à agitação por 10 minutos e em seguida o banho foi descartado.

Um novo banho foi realizado para o recurtimento tendo esse 91,11g de água desmineralizada, 7,3275g de acácia e 3,6812g de tanigan. Os couros A, B, C e D foram adicionados ao fulão junto com a solução e submetidos à agitação por 60 minutos. Após esse tempo, os couros recurtidos foram reservados, como mostra a Figura 8, para posterior análise

e o efluente coletado totalizou 98ml e foi armazenado para realização da análise da absorvância e posterior reuso.

Figura 8: Couros A, B, C e D após recurtimento.



Fonte: Autor, 2022.

3.2.3 Reuso dos banhos

- Primeiro Reuso:

Após o primeiro banho de recurtimento realizado, 1 ml do efluente gerado foi diluído em 25 e 50ml de água. Ambas as soluções foram analisadas no espectrofotômetro e resultaram em uma absorvância de 2,767 e 2,608 no comprimento de onda de 275nm, respectivamente.

Utilizando a curva de concentração do tanino de acácia calculou-se a concentração do efluente utilizando a Equação 2 e em seguida a Equação 1. Para uma absorvância de 2,767 a Equação 2 resulta em uma concentração de tanino de 0,0014g/ml. Essa concentração corresponde à solução de 26ml, portanto em 1ml de efluente tem-se uma concentração C' de 0,0376g/ml. Já para uma absorvância de 2,608 a Equação 2 resulta em uma concentração de 0,0008g/ml sendo correspondente à solução de 51ml, portanto em 1ml de efluente tem-se uma concentração C'' de 0,0425g/ml.

Uma vez que as concentrações geradas foram próximas, porém não iguais, fez-se uso da concentração de menor valor para prosseguir com os experimentos mantendo uma margem de segurança. O efluente gerado no processo de recurtimento foi de 98ml, portanto, os cálculos mostram que restam 3,6811g de tanino acácia no efluente.

Em seguida foi realizada a desacidulação dos couros I e J em um banho e do couro H em outro. A Tabela 7 mostra a quantidade de produtos empregada em cada banho seguindo o padrão apresentado na Tabela 6.

Tabela 7: Dados do banho de desacidulação dos couros I, J e H.

Couro	Peso do couro	água (ml)	Formiato de sódio (g)	Tempo (min)
I	17,500	36,840	0,7368	10
J	19,340			
H	21,420	21,380	0,428	10

Os banhos foram descartados e cada couro colocado em um novo fulão. O processo de recurtimento dos couros I, J e H foi realizado com o reuso do efluente A-D que possuía uma concentração de 0,0376g/ml de tanino vegetal. Cada couro teve um padrão diferente empregado no banho conforme Tabela 8 apresentada a seguir.

Tabela 8: Dados do banho de recurtimento com reuso dos couros I, J e H.

Couro	Peso do couro (g)	Efluente adicionado (1g-1ml)	Tanino			Tempo (min)	T (°C)
			No efluente (g)	Adicionado (g)	Sintético (g)		
I	17,5	17,947	0,675	sem adição	sem adição	60	28
J	19,34	19,575	0,736	0,804	0,420	60	28
H	21,42	21,970	0,826	0,866	0,427	60	52

O efluente gerado pelo banho do couro I, J, H foi, respectivamente, de 16, 24 e 22 ml. Esse efluente foi recolhido, separadamente, e armazenado para posterior análise.

- Segundo e Terceiro Reuso:

O couro E foi recurtido com o reuso do efluente gerado no processo de recurtimento do couro H. Em seguida, o efluente gerado foi reutilizado, pela terceira vez, na formulação do banho de recurtimento do couro F.

A análise de absorvância do efluente H e E esta apresentada na Tabela 9. Com a concentração determinou-se a quantidade de tanino a ser adicionado no banho de recurtimento conforme a Tabela 6.

Antes do recurtimento, seguindo o padrão aplicado pelos demais couros, foi realizada a desacidulação, como mostra a tabela 11.

Tabela 9: Dados de concentração e absorvância dos efluentes H e E.

Efluente	Diluição	Absorvância	Concentração (g/ml)	Concentração no efluente
H	1 em 25ml	2,955	0,002770	0,0720
E	1 em 50ml	2,037	0,000115	0,0059

Tabela 10: Dados do banho de recurtimento dos couros E e F com reuso.

Couro	Peso da pele (g)	Efluente adicionado (1g-1ml)	Tanino			Tempo (min)	T (°C)
			No efluente (g)	Adicionado (g)	Sintético (g)		
E	14,4951	14,603	1,051	0,164	0,084	60	52
F	9,8485	9,943	0,058	0,736	0,347	60	52

Tabela 11: Dados do banho de desacidulação dos couros E e F.

Couro	Peso do couro	água (ml)	Formiato de sódio (g)	Tempo (min)
E	14,4951	14,840	0,297	10
F	9,849	9,697	0,207	10

O efluente gerado pelo banho do couro E e F foram, respectivamente, de 13 e 10 ml. Esse efluente foi recolhido, separadamente, e armazenado para posterior análise.

3.3 Análises de qualidade

Os couros recurtidos foram submetidos a análises para avaliar a eficiência do processo, além das análises de concentração dos efluentes que possibilitaram o cálculo do peso de tanino remanescente no couro.

As análises realizadas foram de resistência da flor ao rasgo, análise da cor através do colorímetro e análise visual da penetração sobre corte transversal do couro e dos poros das superfícies superior e inferior.

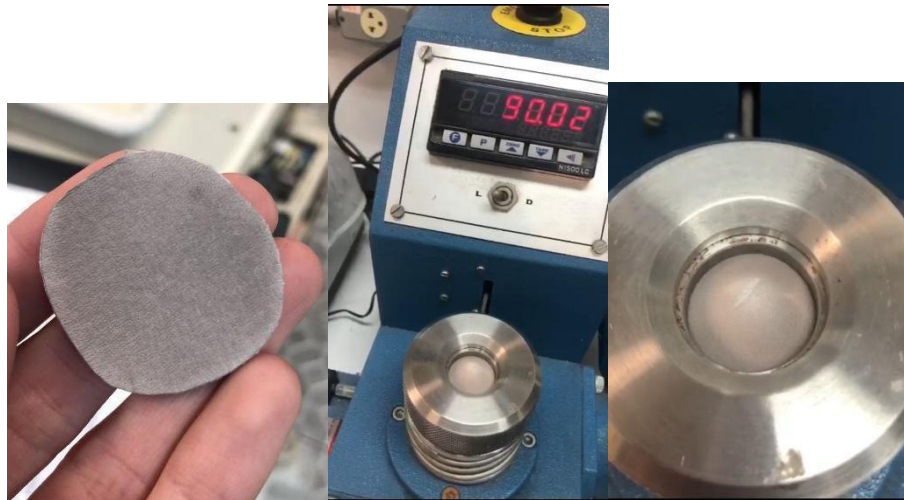
3.3.1 Resistência da flor

A espessura dos couros foi medida utilizando-se um espessímetro para que na análise dos resultados para distensão e ruptura da flor esse fator fosse levado em consideração, uma vez que, couros mais espessos tendem a ser um pouco mais resistentes.

Para os ensaios de determinação da ruptura e da distensão da flor foi utilizado um lastômetro conforme a NBR 11669 de maio de 2005. O couro foi recortado e um corpo de prova no formato circular foi posicionado no equipamento (Figura 9). O pino central exerce

uma força perpendicular no centro do corpo de prova e realiza a distensão do couro registrando a força empregada até o momento do rasgo da flor.

Figura 9: Corpo de prova; Lastômetro; Ruptura pela distensão da flor



Fonte: Autor, 2022.

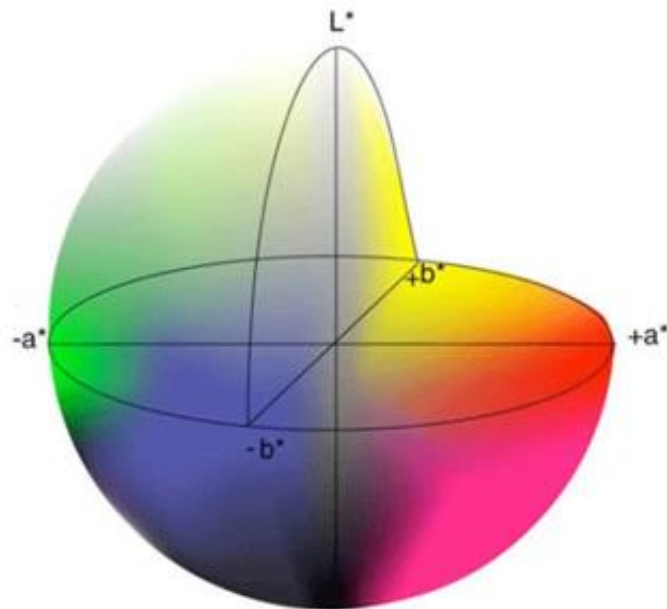
O lastômetro é um equipamento que mede a força aplicada sobre o couro até o momento de ruptura da flor, gerando uma distensão permanente na mesma. Uma das funções do recurtimento é proporcionar resistência mecânica ao couro, desta forma, quanto mais resistente ele for, melhor terá sido o processo de recurtimento empregado.

3.3.2 Cor

Para analisar a cor apresentada pelo couro após recurtimento foi utilizado um colorímetro (Delta Color). Esse equipamento gera respostas com o padrão L^*a^*b de cores. Esse padrão foi definido pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) e por esse motivo é conhecido como padrão CIELAB. As cores observadas pelos olhos humanos são organizadas em um espaço tridimensional, como mostra a Figura 10, e cada eixo tem sua representação explicada a seguir:

- Eixo L: Luminosidade da cor - indica quão escura ou clara ela é. O valor resultante varia entre 0 (preto) e 100 (branco).
- Eixo a: Eixo verde-vermelho - indica a intensidade verde-vermelho. O valor resultante varia entre -128 e 127 sendo os positivos indicativos da coloração avermelhada e os negativos da esverdeada.
- Eixo b: Eixo azul-amarelo - indica a intensidade azul-amarelo. O valor resultante varia entre -128 e 127 sendo os positivos indicativos da coloração amarelada e os negativos da azulada.

Figura 10: Espaço tridimensional do padrão CIELAB.



Fonte: *Wermuth, Bernarndo (2021)*.

3.3.3 Análise qualitativa das superfícies

Para as análises visuais da penetração do agente recurtente foi realizado um corte transversal nos couros e observou-se esta seção no microscópio. Os poros das superfícies inferior e superior também foram observados.

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas análises de qualidade do couro recurtido, assim como os cálculos que mostram a quantidade de tanino que ficou absorvida no couro durante o processo. Com esses parâmetros foi possível determinar qual processo de reuso foi mais eficiente e comparar aspectos distintos que cada couro apresentou com relação às diferentes condições empregadas.

4.1 Tanino absorvido – Massa final no couro recurtido

A massa de tanino que foi absorvida pelo couro (denominados e processados conforme classificação da Tabela 3) em cada uma das condições analisadas é mostrada na Tabela 12.

Tabela 12: Dados de concentração de tanino nos banhos.

Couro	eflu (g) 1-1ml	Peso do couro	8% banho peso ideal	Acácia- no banho				Volume eflu (ml)	Peso tanino no couro
				peso inicial	conc. 0	conc. banho	peso final		
AD	91,111	91,818	7,345	7,328	0,080	0,038	3,681	98,000	3,646
I	17,947	17,500	1,400	0,674	0,038	0,040	0,635	16,000	0,039
J	19,575	19,340	1,547	1,539	0,079	0,044	1,053	24,000	0,486
H	21,970	21,420	1,714	1,691	0,077	0,072	1,584	22,000	0,107
E	14,603	14,495	1,160	1,216	0,083	0,006	0,077	13,000	1,139
F	9,943	9,849	0,788	0,794	0,080	0,108	1,082	10,000	-0,288

O couro E foi o que apresentou melhor resultado de absorção e tanino, em seguida foram os couros A, B, C e D que passaram pelo processo de recurtimento sem reuso. A menor absorção foi observada no couro I que teve a formulação do banho sem adição de tanino. Esse resultado está destacado na Tabela 13 que compara a absorção de tanino no processo de recurtimento proporcionalmente à massa do couro recurtido.

Tabela 13: Massa de tanino absorvido com relação a massa do couro.

Couro	Peso do couro	Peso tanino no couro	mg de tanino por g de couro	% de tanino absorvido
AD	91,818	3,6463	39,7132	49,76
I	17,500	0,0389	2,2229	5,77
J	19,340	0,4858	25,1207	31,56
H	21,420	0,1070	4,9981	6,33
E	14,495	1,1391	78,5862	93,70
F	9,849	-0,2877	-	-

O resultado apresentado pelo couro J, com relação a absorção de taninos, foi melhor do que o couro H, de forma que o aumento de temperatura dos 28 para os 50°C gera um gasto maior de energia e não provoca uma melhora no recurtimento.

O cálculo aplicado para o couro F apresentou resultados incoerentes com o observado experimentalmente. Um possível erro no valor da absorbância gerou resultados inconsistentes para a concentração final no efluente e peso de tanino na pele. Os erros de absorbância são resultantes de má calibração do equipamento, degradação e não detecção de fenol no comprimento de onda analisado e aproximações ao fazer uso da curva de concentração para os cálculos.

4.2 Testes de qualidade

4.2.1 Resistência da flor: Ruptura e distensão

Os resultados das forças aplicadas em cada couro estão apresentados em Newton(N) na Tabela 14. Couros mais espessos tendem a ser mais resistentes, portanto, esse parâmetro também foi analisado.

Tabela 14: Força aplicada na distensão da flor até sua ruptura.

Couro	Força (N)	Espessura (mm)
AD	92,950	2,530 a 2,605
I	93,200	2,723 a 2,84
J	92,870	2,690 a 2,888
H	94,530	2,611 a 2,890
E	93,800	2,490 a 2,928
F	94,200	2,498 a 2,558

A maior força aplicada foi sobre o couro H, mesmo não sendo o mais espesso ele foi o mais resistente. Já os couros A-D, que passou pelo processo de recurtimento sem reuso, apesar de ser um dos menos espessos, apresentou a menor resistência.

Os resultados obtidos foram muito semelhantes entre si, o que não tornou a medida de distensão da flor um parâmetro para classificar, significativamente, qual processo de recurtimento foi mais eficiente. Além disso, todos os segmentos de couro foram obtidos de um único couro *wet-blue* de forma que a resistência, neste caso, está mais atrelada ao curtimento do que ao recurtimento.

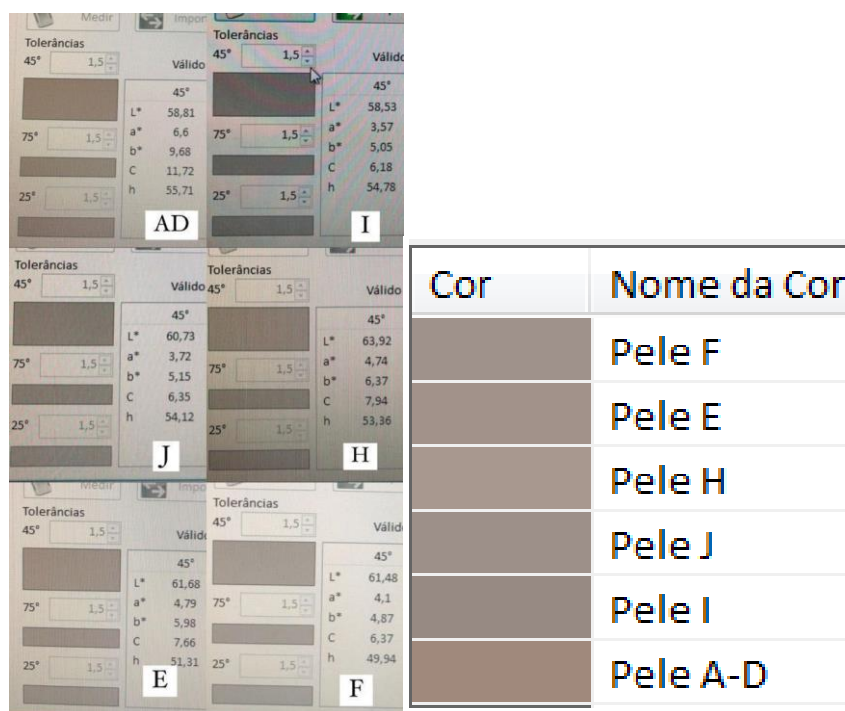
4.2.2 Colorimetria

Com o uso do equipamento DeltaColor foram analisadas as cores dos couros recurtidos. O couro antes desse processo apresentava uma cor azul característica do couro *wet-blue*. No processo de recurtimento fez-se uso do tanino de acácia que apresenta coloração marrom, um indicativo de bom recurtimento seria o couro mais marrom avermelhado e não tão acinzentado.

As medidas L*a*b resultantes dessa análise encontram-se na Tabela 15. Visualmente, também podem ser observadas as cores formadas e apresentadas na Figura 11.

Tabela 15: Dados obtidos no padrão CIELAB para os couros recurtidos.

Couro	L	a	b
AD	58,81	6,60	9,68
I	58,53	3,57	5,05
J	60,73	3,72	5,15
H	63,92	4,74	6,37
E	61,68	4,79	5,98
F	61,48	4,10	4,87

Figura 11: Cor apresentada pelos couros recurtidos analisados pelo DeltaColor.

Fonte: Autor, 2022.

O couro I é o que apresenta menor valor de “L” e por isso é o mais escuro, ao mesmo tempo apresenta o menor valor para “a”, sendo o menos avermelhado, e um dos menores valores para “b”. Essa combinação dá o aspecto de um couro mais acinzentado do que marrom, sendo esse um indicativo que o recurtimento não foi tão eficiente.

Visualmente os couros A-D apresenta uma coloração mais marrom avermelhada característico do tanino de acácia. Com base nesse couro, o resultado dos couros E e H também foram satisfatórios tendo valores de “a” e de “b” mais elevados que os demais.

Os resultados obtidos por Bernardo Wermuth (2021) na análise da cor dos couros wet-blue recurtidos com acácia apresentaram valores similares ficando os parâmetros “L”, “a” e “b” entre 60 e 69, 2 e 4, 3 e 6, respectivamente.

4.2.3 Análise das superfícies no microscópio

Com o auxílio do microscópio, os couros foram analisados para observação da penetração do tanino vegetal. Visualmente os resultados obtidos para a análise do corte na seção transversal foram muito semelhantes entre os couros.

Na Figura 12 podemos observar a seção transversal no ponto onde foi realizado o corte sobre o couro A e, à direita, a superfície exposta ao banho durante o recurtimento.

Conforme mostrado pelas Figuras 12, 13 e 14 é possível perceber que a penetração não foi tão profunda, gerando um recurtimento apenas superficial. Esse resultado foi observado tanto na pele A quanto nas demais, não sendo um recurtimento apenas superficial devido o reuso, mas sim, a outros fatores que podem ter afetado o processo, como a qualidade dos produtos químicos empregados, condições da pele devido ao tempo de armazenamento, tempo do banho, entre outros fatores.

Figura 12: Seção transversal do couro A à esquerda e superfície exposta à direita.



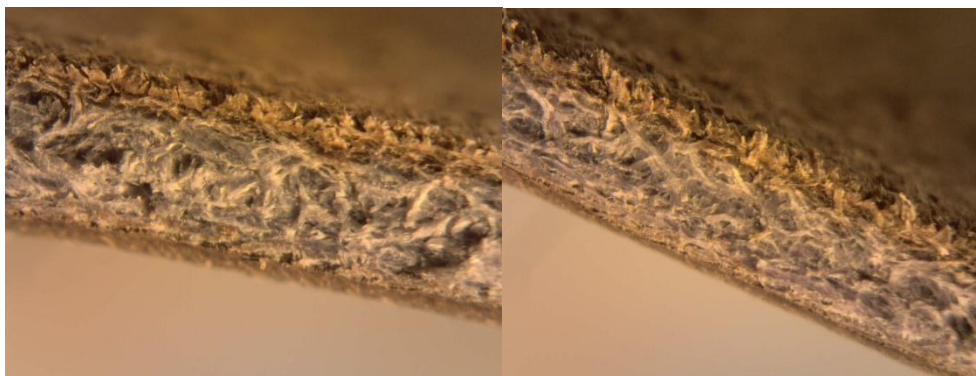
Fonte: Autor, 2022.

Figura 13: Seção transversal dos couros I, J e H (respectivamente da esquerda para a direita)



Fonte: Autor, 2022.

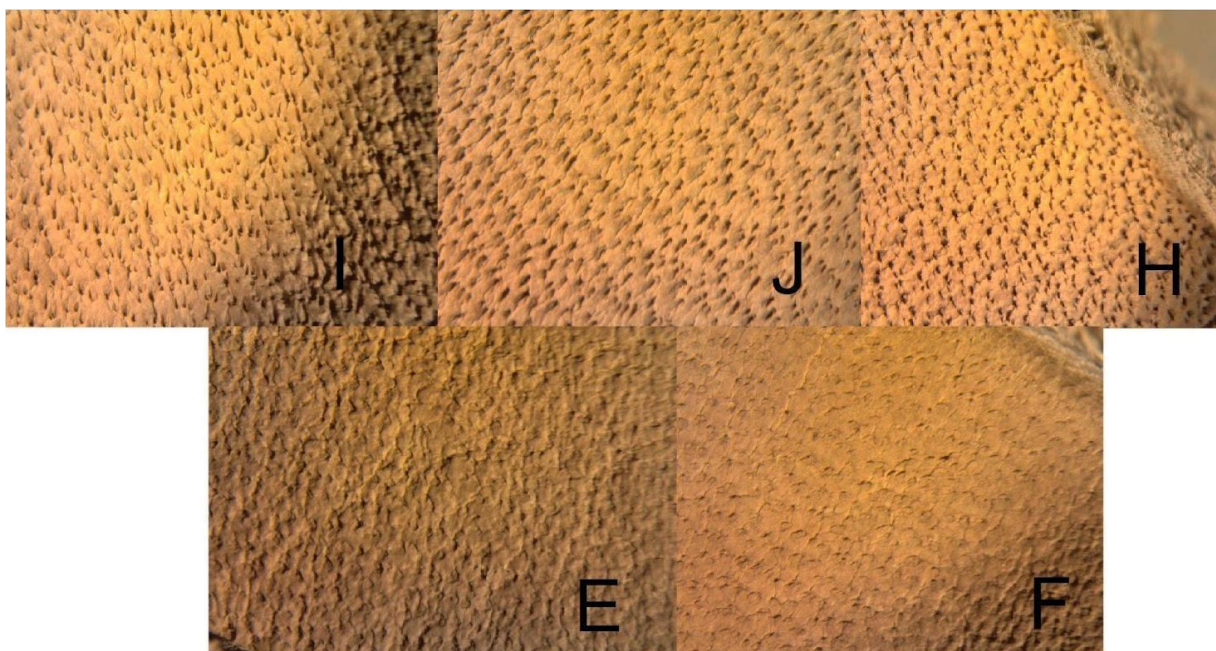
Figura 14: Seção transversal do couro E e F (respectivamente da esquerda para a direita)



Fonte: Autor, 2022.

Nas figuras acima estamos observando a seção transversal do couro estando o lado flor direcionado para baixo e o lado raspa para cima. Essas duas superfícies também foram observadas no microscópio. Na Figura 15 estão representadas as imagens obtidas da visualização pelo microscópio do lado flor dos couros recurtidos com reuso.

Figura 15: Lado flor dos couros recurtidos com reuso do efluente.



Fonte: Autor, 2022.

Analisando as imagens mostradas na figura acima é possível perceber um couro corrugado em I, J e H. A penetração do tanino, nesses casos, foi mais prejudicial à estrutura do poro devido a dificuldade encontrada para realizar a penetração.

A quantidade de não tanantes nos banhos, devido ao reuso, aumentou e, portanto, a adstringência diminuiu. Assim, os banhos de recurtimento do couro E e F apresentaram menor adstringência o que facilitou a penetração dos tanantes, prejudicando menos o couro, em comparação com os couros I, J e H.

Qualitativamente podemos perceber que o couro E está um pouco mais corrugado que o F e podemos ver que estão com os poros mais preenchidos após recurtimento que os couros I, J e H. Isso gera um resultado positivo no recurtimento uma vez que os poros preenchidos, após o processo, sugerem que ocorreu uma maior absorção dos taninos.

4.3 Redução no consumo de água e tanino

Durante a realização dos experimentos, 174,42g de couro foram recurtidos. Seguindo o procedimento normalmente aplicado, seriam gastos 174 ml de água para realizar os recurtimentos. Com o reuso foram utilizados 91,82 ml, o que representa uma redução de quase 50% do consumo.

Com o aproveitamento do tanino vegetal remanescente no efluente também reduziu-se o consumo deste produto químico. Dos 13,95g de tanino vegetal que teriam sido usados convencionalmente fez-se uso apenas de 9,89g. Os experimentos com reuso geraram, portanto, uma redução no uso de tanino de 0,08 para 0,0567g de tanino/g de couro recurtido.

Com o reuso, tem-se uma economia de quase 30% com relação ao consumo de tanino o que significa uma redução nos gastos com compra de matéria prima (tanino vegetal) de quase 17 mil reais considerando uma indústria que processa 3000 peles por dia, tendo cada pele um peso de aproximadamente 40 Kg (o que gera 10Kg de couro) e utilizando um tanino de 26 reais o Kg.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Frente a necessidade de mudanças esperadas no processo da indústria do couro podemos concluir que este trabalho traz um resultado promissor com relação a questões ambientais, econômicas e produtivas deste ramo da indústria.

A etapa de recurtimento, uma das mais realizadas nos curtumes do Rio Grande do Sul, pode ser modificada gerando redução no consumo de água, no consumo de químicos e na geração de efluente para tratamento/descarte e, ainda, melhorando a qualidade do couro recurtido.

Para um resultado eficiente o banho deve ser completado para que a formulação atenda a % de tanino especificada em relação a massa de couro processada, mas com o reuso tem-se a vantagem de que o tanino remanescente no efluente não é descartado mas sim reaproveitado.

O processo com elevação de temperatura não mostrou resultados expressivamente mais positivos que o convencional, de forma que, o gasto energético para aquecer o banho não compensa. Ou seja, o processo de recurtimento do couro J foi tão positivo quanto o do couro H, assim poderíamos ter utilizado o efluente J (em vez do H) para seguir com os testes de reuso.

O reuso do efluente gerado na etapa de recurtimento e aplicado em um novo recurtimento se mostrou promissor com a redução da adstringência. Com essa prática os não-tanantes presentes no efluente são direcionados aos banhos desta etapa do processo e facilitam a penetração dos tanantes.

O reuso sequencial, até esgotamento do efluente para compor a formulação do banho, gerou couros menos corrugados aumentando a adsorção de tanino sem ter a necessidade de adicionar a mesma quantidade de agente recurtente no banho comparada a quantidade aplicada no banho sem reuso.

Com a adoção de práticas mais limpas, mesmo que através de pequenas modificações como o reuso na etapa de recurtimento, a indústria do couro pode vir a ter o reconhecimento merecido de ser uma indústria fundamental para uma cadeia produtiva ecológica, uma vez que sua principal matéria prima é um resíduo de outra indústria.

REFERÊNCIAS

AQUIM, P. M. Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da água. Tese de doutorado, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

AUAD, Priscila. Composição Química de Taninos Vegetais, Curtimento e Propriedades nos Couros. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

BRAZ, C. E. Avaliação química da qualidade de couros e efluentes de curtumes, 2019. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos.

CETESB. GUIA TÉCNICO AMBIENTAL, 2ª edição, 2015.

COOPER, M.; BORDIGNON, S.; GUTTERRES, M. Recurtimento de couro com produtos à base de proteínas. *Journal of AQEIC*, v. 65(2), p. 71–78, 2014.

COVINGTON, A. D. *Tanning Chemistry: The science of leather*. Northampton, UK: RSC Publishing, 2011.

CRANSTON et. al.. The total recycling of chromium and salts in tanning liquors. 100º congresso da IULCTS, London, Anais p. 224-229,1997.

DETTMER, A. Seleção, isolamento e otimização dos meios de cultivo de microrganismos produtores de enzimas para aplicação ao processamento de peles na etapa de depilação/caleiro, 2012. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FERRARI, W. A. Reuso de efluentes líquidos industriais tratados em operações auxiliares do processo produtivo de curtumes. 2004. 159 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciências, Universidade de Franca, Franca, 2004.

FUCK, W. F.; LOPES, F. C.; BRANDELLI, A.; GUTTERRES, M. Screening of Natural Dyes from Filamentous Fungi and Leather Dyeing with *Monascus purpureus* Extract. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, v. 102, p. 69–74, 2018.

GUTTERRES, M. Alternativa para Curtimento ao Cromo. *Jornal Exclusivo NH*, Novo Hamburgo, p.8-8,2011.

GUTTERRES, M. Estrutura de Colagênio da Pele. *A Ciência Rumo à Tecnologia do Couro*. v. 1, p.262–269, 2008a. Porto Alegre: Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais.

GUTTERRES, M.; MANCOPE, F. Analysis of Structure and Properties of Hydrophobic and Non-Hydrophobic Fatliquored Leather. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, v. 97, p. 68–73, 2013.

GUTTERRES, M.; MELLA, B. Chromium in tannery wastewater. *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety*, v. 315, p. 315–344, 2014.

HOINACKI, E.; MOREIRA, M. V.; KIEFER, C. G. *Manual Básico de Processamento do Couro*. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994.

HOINACKI, E. *Peles e couros*. 2.ed. Porto Alegre: CPF de Artes Gráficas, 1989. 320p.

JORGE, C. F.; BRITO, P.; *Cascas de Árvores e seus Extractos Taninosos: Propriedades e Aplicações*. Artigo, 2003.

KANAGARAJ, J.; PANDA, R. C. Modeling of Dye Uptake Rate, Related Interactions, and Binding Energy Estimation in Leather Matrix using Protein Based Nanoparticle Polymer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 22, p. 12400–12408, 2011.

MAIOLI, P., SILVA, A. Reaproveitamento dos banhos residuais do recurtimento em sistema de circuito fechado. *Revista do Couro*, Janeiro, p. 46-60, 2000.

MK QUÍMICA. *Manual de aplicação para produção de couros*, 4ª edição, 2021.

MOREIRA, M. V. Estudo de caso do Pós-curtimento de Couros Bovinos de uma Planta Brasileira, 2016. Dissertação de Mestrado, Novo Hamburgo: Universidade Feevale.

MOREIRA, M. V.; TEIXEIRA, R. C. Estado da Arte Tecnológico em Processamento do Couro: Revisão Bibliográfica no âmbito Internacional. 2003. Centro Nacional de Tecnologias Limpas.

NAZER, D.W. et al. Reducing the environmental impact of the unhairing-liming process in the leather tanning industry. *Journal of Cleaner Production*. 14,65-74, 2006.

PASSOS, J.B. Reúso de água: uma proposta de redução do consumo de água em curtumes, 2007. Dissertação de mestrado, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

PRIEBE, G. P. DA S. Produção de Biogás Através da Biodegradação Anaeróbica de Resíduos Sólidos da Indústria Coureira, 2016. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

RAMIREZ, P.H., HERNANDEZ, J.F., PAASCHE, J., QUIROZ, F., WEISS, R.. *Proceso de Ribeira: Revisión a los Procesos Químicos*. XXVII Congreso IULTCS (International Union of leather technologists and Chemists Societies), Cancún, México, 2003.

SOUZA, F. R. Aplicação de Enzimas no Processamento de Couros: Comparação Entre Processos Químicos e Coenzimáticos. Dissertação de mestrado, Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.