



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



TRABALHO DE CONCLUSÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Estudo dos Parâmetros Operacionais da Desencalagem de Peles

Aluno: Neimar Barronio
Nº do Cartão: 00110525

Orientador: Prof. ^a Dr. ^a Mariliz Gutterres Soares

Co-Orientador: Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Porto Alegre, julho de 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Prof. José Carlos Ferraz Hennemann

Vice-reitor: Prof. Pedro Cezar Dutra Fonseca

Pró-Reitora Adjunta de Graduação: Prof^a Valquiria Linck Bassani

Diretor do Escola de Engenharia: Prof. Alberto Tamagna

Coordenador do Curso de Engenharia Química: Prof^a Mariliz Gutterres Soares

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus pela saúde, pela vida e pela capacidade de aprender, a toda minha família pelo apoio e compreensão, à minha namorada Luciane Gomes, por todo apoio, carinho e compreensão recebidos ao longo deste trabalho, a toda direção, gerência, equipe técnica e funcionários do Grupo Bom Retiro, pela parceria e apoio para a realização deste estudo, à Prof.^a Mariliz por todo apoio e orientação, ao Prof. Jorge pelas dicas para a realização deste estudo, ao Engenheiro Químico Guilherme Pantaleão da Silva Priebe, ao técnico em química Fernando Ismael Schunck, à química Sirley Secchi e ao amigo Éverton Colling pelas dicas para a realização das análises, ao amigo Vagner Hoffmann pelas conversas e dicas sobre o TCC e ao pessoal do LACOURO E LPR pela amizade.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS	VII
RESUMO.....	VIII
1 INTRODUÇÃO	9
1.1 O Setor de Couros	11
1.2 Curtumes e o Meio Ambiente	12
1.3 Descrição da Realidade	13
1.4 Estrutura do Trabalho	14
2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL	14
2.1 Matéria-Prima	16
2.1.1 Histologia da Pele	16
2.1.2 Zonas da Pele.....	17
2.2 Conservação e Armazenamento das Peles	18
2.3 Remolho.....	18
2.4 Depilação e Caleiro.....	19
2.5 Descarne e Divisão	19
2.6 Desencalagem	20
2.7 Purga.....	20
2.8 Píquel	20
2.9 Curtimento	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 Depilação e Caleiro.....	22
3.2 Desencalagem	24
3.2.1 Agentes Desencalantes	25
3.3 Mecanismo da Reação de Desencalagem.....	28
3.4 Fatores que influem no Processo de Desencalagem.....	29
3.4.1 Temperatura.....	29
3.4.2 Volume do banho	29
3.4.3 Efeito mecânico	30
3.4.4 Tempo.....	30
3.4.5 Espessura	30
3.4.6 Quantidade de agente desencalante	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30

4.1	Monitoramento dos parâmetros operacionais	31
4.2	Experimentos em escala piloto	31
4.3	Métodos Analíticos	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	Monitoramento dos parâmetros operacionais do processo industrial.....	35
5.2	Resultados obtidos nas análises químicas dos processos experimentais.....	38
5.3	Classificação dos Couros em Semi-Acabado.....	44
6	CONCLUSÃO.....	45
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	46
	REFERÊNCIAS.....	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Fluxograma Esquemático da Produção de Couros - Operações de Ribeira, Curtimento e Acabamento Molhado	15
Figura 2.2: Fluxograma Esquemático da Produção de Couros - Operações de Acabamento.....	15
Figura 2.3: Camadas de uma Pele Bovina	16
Figura 2.4: Zonas da Pele Vacum	17
Figura 3.1: Mecanismo da Desencalagem com Sais Amoniacais.....	29
Figura 4.1: Laboratório de testes da empresa.....	31
Figura 4.2: Peles Caleiradas utilizadas nos experimentos em escala piloto	32
Figura 4.3: Peles no início da Desencalagem	34
Figura 5.1: pH dos banhos de caleiro de peles verdes	36
Figura 5.2: Temperatura dos banhos de caleiro de peles verdes	37
Figura 5.3: Temperatura dos banhos, após a desencalagem	37
Figura 5.4: °Be dos banhos, após a adição de sal	38
Figura 5.5: Variação do Teor de Matéria Volátil ao longo do tempo	40
Figura 5.6: Variação do Teor de Cinzas ao longo do tempo	41
Figura 5.7: Variação do Teor de Cálcio ao longo do tempo	42
Figura 5.8: Porcentagem de Remoção de Cálcio ao longo do tempo em função da Temperatura	43
Figura 5.9: Eficiência da Desencalagem em função da Temperatura, após 80 minutos de processo	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Fórmula de Produção do Curtimento 22/25 linhas	9
Tabela 4.1: Peso das Peles e Quantidade de Insumos utilizados nos Experimentos..	33
Tabela 4.2: Quadro de Identificação das Amostras Coletadas	34
Tabela 5.1: Resultados Obtidos para o Teor de Matéria Volátil nas Peles Desencaladas	38
Tabela 5.2: Resultados Obtidos para o Teor de Cinzas nas Peles Desencaladas	39
Tabela 5.3: Resultados Obtidos para o Teor de Cálcio nas Peles Desencaladas	39
Tabela 5.4: Resultados da Classificação dos Couros em Semi-Acabado.....	44

RESUMO

Este trabalho tem como principal motivação a busca por processos padrões de caleiro e curtimento de couros, cujos parâmetros operacionais, geralmente adotados pelos curtumes ao longo das diversas etapas de processamento dos couros, estejam sempre dentro dos limites de especificação estabelecidos pelas empresas, de acordo com as formulações adotadas, obtendo-se assim couros wet-blue de qualidade superior e uniformes.

O monitoramento dos parâmetros operacionais dos processos de caleiro e curtimento realizado na empresa Couros Bom Retiro Ltda deu início a este estudo, a fim de se determinar: o comportamento dos processos produtivos ao longo do tempo, a adequação dos processos aos limites de especificação estabelecidos.

Após esse monitoramento optou-se por realizar uma análise da influência dos parâmetros operacionais: temperatura do banho e tempo de processamento, sobre o andamento do processo de desencalagem e sobre a qualidade do produto final, com o objetivo de verificar-se a importância da implantação de estratégias de controle durante esta etapa.

Para tanto, realizaram-se cinco experimentos em planta piloto, com cinco temperaturas de banho diferentes, coletando-se amostras das peles a cada 20 minutos. Todas as amostras coletadas passaram por análises químicas para a determinação do teor de matéria volátil, cinzas e óxido de cálcio presentes.

Os resultados obtidos na determinação do teor de matéria volátil situaram-se entre 60 e 68 %. Nas análises do teor de cinzas existentes nas amostras, os valores obtidos situaram-se entre 1,46% e 1,12% nas amostras iniciais e entre 1,22% e 0,95% ao término do processo, e os resultados obtidos na determinação do teor de cálcio existente nas amostras situaram-se entre 0,55% e 0,46% nas amostras do instante inicial e entre 0,37% e 0,29% ao final dos experimentos, sendo que a maior redução no teor de cálcio e ainda a melhor eficiência na etapa de desencalagem ocorreu na temperatura de 38 °C.

1. INTRODUÇÃO

No ano de 2006 a empresa Couros Bom Retiro Ltda - unidade Roca Sales – RS passou por um processo de padronização dos processos produtivos, onde se desenvolveu um padrão técnico do processo. Dentro desse padrão técnico do processo, os parâmetros operacionais dos processos de caleiro e curtimento de couros, entre eles, pH, temperatura e teor de sais nos banhos receberam limites de especificação máximos e mínimos e passaram a ser monitorados, em cada etapa de verificação dos mesmos, conforme exemplificado na tabela 1.1, em todos os lotes produzidos.

Tabela 1.1: Fórmula de Produção do Curtimento.

%Base	Produto	Operação	Tempo	Temperatura
	água	Água até cobrir os couros		32 °C
0,800	Sulfato de Amônio	Rodar	45 min	
		Esgotar		
	Água	Água até cobrir os couros		32 °C
		Rodar	15 min	
		Esgotar		
30,00	Água			32 °C
1,500	LF desencilante pó			
		Rodar	60 min	
		Ver		
		Ø fenolftaleína (incolor)		
		T _____ (28-32 °C)		
		pH _____ (8,5-9,0)		
		...		
50,00	Água			(25-27 °C)
5,500	Sal 460 sem ferro			
		Rodar	15 min	
		Ver °Be _____ (6,2-6,7)		
0,700	Imrapel CO (1:5)	Rodar	15 min	
0,300	Ácido Fórmico (1:5)	Rodar	30 min	
0,600	TAMPLEX-FLA (1:1)	Rodar	60 min	
0,700	TAMPLEX-SK (1:1)	Rodar	60 min	
		Ver		
		Ø VBC (20% amar.-esve.)		
		pH _____ (4,1-4,4)		
		T _____ (<29 °C)		
		°Be _____ (6,2-6,7)		
30,00	Água			(25-27 °C)
0,200	Cromeno FB	Rodar	120 min	
		Ver T _____		
		Aquecer até 35 °C		
		...		
		Ver pH _____ (3,6-3,8)		
		Retração (Máx. 2%)		
		T _____ (44-46 °C)		
		Esgotar/Lavar	10 min	(30 °C)

O monitoramento desses parâmetros operacionais é realizado pelos operadores, sob supervisão da equipe técnica, através dos respectivos instrumentos de medida. A temperatura do banho é medida por termômetro de imersão, o pH do banho é medido com fita indicadora, o pH da pele com o indicador verde de bromo cresol (VBC) e o teor de sais no banho é medido por aparelho do tipo aerômetro de Baumé ou densímetro.

Os valores obtidos durante o monitoramento são anotados na fórmula de produção, em espaços indicados e a fórmula de produção, ao término do processo, é arquivada na sala da equipe técnica, servindo como um histórico de processamento do lote.

O monitoramento dos parâmetros operacionais dos processos de caleiro e curtimento tornou-se o principal foco do estágio realizado na empresa e deu início a este estudo, a fim de se determinar: o comportamento dos processos produtivos ao longo do tempo, a adequação dos processos aos limites de especificação estabelecidos, as etapas mais críticas dos processos produtivos e as respectivas soluções para a resolução dos problemas observados e para a centralização dos processos.

Após esse monitoramento optou-se por realizar uma análise da influência dos parâmetros operacionais: Temperatura do Banho e Tempo de Processamento, sobre o andamento do processo de desengalagem e sobre a qualidade do produto final, com o objetivo de se verificar a importância da implantação de estratégias de controle durante esta etapa. Optou-se em estudar a variável temperatura, por acreditar-se que esse é o parâmetro operacional mais suscetível a variações, para as atuais condições operacionais utilizadas pela empresa.

Para tanto, realizaram-se cinco experimentos em planta piloto, com cinco temperaturas de banho diferentes, coletando-se amostras das peles a cada 20 minutos. Todas as amostras coletadas passaram por análises químicas para a determinação do teor de matéria volátil, cinzas e óxido de cálcio presentes.

Este trabalho tem como principal motivação a busca por processos padrões de caleiro e curtimento de couros, cujos parâmetros operacionais, geralmente adotados pelos curtumes ao longo das diversas etapas de processamento dos couros, estejam sempre dentro dos limites de especificação estabelecidos pelas empresas, de acordo com as formulações adotadas, obtendo-se assim couros wet-blue de qualidade superior e uniformes.

Historicamente o desenvolvimento e a otimização de processos industriais e de suas operações de preparo da matéria-prima e recuperação de produtos têm sido executados em bases empíricas, sem maiores preocupações em utilizar, como ferramenta básica, o conhecimento dos fenômenos envolvidos no processo em estudo.

A globalização da economia e a busca sistemática de uma melhora da qualidade dos produtos levaram as indústrias a procurar aprimorar seus processos produtivos, visando

fundamentalmente garantir a sobrevivência e a margem de lucro dos seus empreendimentos. Atualmente o método empírico está sendo substituído por métodos científicos, utilizando-se conhecimentos e tecnologias mais modernas, já consagradas em outras áreas do conhecimento humano.

A análise do sistema industrial permite concluir sobre a importância da otimização da tecnologia de produção empregada, principalmente se for levada em conta a forte dependência do custo final do produto com a matéria-prima consumida, o que garante o interesse na introdução de melhorias que signifiquem alguns pontos percentuais de incremento no rendimento global do processo produtivo.

Competitividade é a palavra chave dos últimos anos. Um elemento essencial para a competitividade é a qualidade. A qualidade é realmente uma tarefa de todos. Cada indivíduo dentro da empresa, e também os fornecedores, devem assumir a responsabilidade por operações livres-de-defeitos.

Entende-se por processo, o conjunto de pessoas, procedimentos, máquinas e materiais necessários para a execução de atividades específicas voltadas para a produção de um produto ou serviço. O conceito de processo engloba controle, execução, verificação e estabilidade (RIBEIRO, 1997).

1.1 O Setor de Couros

O setor de couros passou por importantes mudanças nas últimas décadas, tanto localmente como mundialmente. Internamente, observa-se que o setor de curtumes pertence a uma cadeia produtiva em mudança, seja pela maior exposição ao comércio internacional, seja pelo crescimento de novos ofertantes.

Este setor tem crescido significativamente nos países em desenvolvimento, deslocando a produção de couros da Europa e EUA para o Extremo Oriente e América do Sul, destacando-se China, Brasil, Índia, Coréia e Argentina. Nos países do Leste Europeu também se verifica o crescimento da produção de couros, especialmente na forma de wet-blue. Entre as razões estão a busca de mão-de-obra de menor custo e as restrições mais severas das políticas ambientais dos tradicionais países produtores.

Os curtumes podem ser caracterizados de acordo com sua etapa de processamento do couro:

- **Curtume de Wet-Blue** – Realiza as operações de ribeira, processando desde os couros crus (salgado ou verde) até o couro em wet-blue.
- **Curtume Integrado** – Realiza todas as operações, processando desde o couro cru até o couro acabado.

- **Curtume de Semi-Acabado** – Utiliza como matéria-prima o couro wet-blue e o transforma em couro crust (semi-acabado).
- **Curtume de Acabamento** – Transforma o couro crust em couro acabado.

No segmento de curtumes predominam empresas de pequeno porte, de constituição familiar e capital nacional, embora se verifiquem empresas médias com níveis diversos de produtos e de tecnologia. Poucas empresas possuem certificações de qualidade e falta padronização para a classificação do couro.

O desempenho do setor é subordinado às demandas da indústria de manufaturados de couro, principalmente a de calçados e, ainda, à externa.

A competitividade dos curtumes está baseada na qualidade da matéria-prima, na redução de custos, na gestão e nos processos de produção mais eficientes e na melhor qualificação da mão-de-obra.

Diversos estudos apontam o Brasil como um dos potenciais pólos produtores da cadeia de produtos de couro dada à existência de recursos naturais, sobre tudo grande rebanho e mão-de-obra de custo baixo (PEIXOTO *et al.*, 2002).

1.2 Curtumes e o Meio Ambiente

Atualmente verifica-se uma crescente preocupação da sociedade em geral com os problemas ambientais. A resolução desses problemas ambientais exige medidas e ações pró-ativas por parte das empresas e também por parte do estado. Essas ações incluem planejamento, supervisão, desenvolvimento e implantação de projetos de recuperação de áreas degradadas, de reúso de resíduos industriais, de reúso de recursos hídricos, entre outras.

O conjunto dessas dimensões influenciadas por forças externas como o governo, sociedade e mercado deu origem a preocupação com a gestão ambiental, que é incorporada pelas organizações potencialmente poluidoras, como é o caso das indústrias de curtumes.

A poluição causada pelos curtumes está relacionada diretamente a uma grande geração de efluentes líquidos e resíduos sólidos que podem provocar a contaminação do solo, das águas e geração de odores.

O curtume que realiza as operações de ribeira, ou seja, até a fase do couro *wet-blue* proporciona a maior carga poluidora, tanto de efluentes líquidos como sólidos, causando elevados impactos ambientais quando não tratados (KONZEN, 2006).

A adoção das técnicas de reúso tem melhorado a qualidade dos couros produzidos, além de fortalecer a imagem do país em relação à questão ambiental, uma preocupação que acaba se tornando um *marketing* positivo para o Brasil (KONZEN, 2006).

1.3 Descrição da Realidade

A atividade de curtimento é antiqüíssima, onde o seu desenvolvimento até o século passado era considerado insignificante. Até meados do século XIX o trabalho era feito à mão e os segredos da “arte de curtir”, passavam através das gerações de pais para filhos.

As inovações nos Curtumes do Brasil advêm do setor Químico e do setor de Máquinas e Equipamentos. Na maioria das vezes, o modo de produzir é ditado pela tecnologia química existente, pelo equipamento disponível no mercado e pelo tipo de matéria-prima fornecida pelos matadouros e frigoríficos. Com isso, a indústria de Curtumes depende muito de tais setores, criando assim uma ligação de dependência muito grande e ocasionando uma falta de investimento em pesquisa e desenvolvimento (P&D). Com a P&D, consegue-se o desenvolvimento experimental e conseqüentemente a realização de pesquisa aplicada no setor produtivo. No caso específico de Curtumes, a P&D é o fator principal para iniciar o processo de Inovação Tecnológica, o que coloca os Curtumes sempre em dia com as demandas do mercado visando uma maior diferenciação do produto ofertado e a redução dos custos de produção, contribuindo para o desenvolvimento do setor. A P&D realizada em Curtumes pode abranger desde as operações iniciais, até as etapas intermediárias e de acabamento (FENSTERSEIFER, 1995).

A implantação da automação em curtumes é importante para a diminuição da mão de obra; aumento da competitividade; precisão da duração: dos banhos, da temperatura nos fulões, dos tempos de reação e dosagem dos insumos, o que consiste em manter sempre idênticas as receitas.

Outro aspecto que caracteriza a Inovação Tecnológica do processo de fabricação, é o ligado ao meio-ambiente e, por conseqüente às Tecnologias Limpas aplicadas ao setor produtivo dos Curtumes (FENSTERSEIFER, 1995).

A Inovação Tecnológica na indústria de Curtume está intimamente relacionada com fatores internos e externos. Os principais aspectos que representam entraves à introdução da inovação são:

a) Pouco investimento em recursos humanos

A mão de obra constitui um importante subsídio para que o setor coureiro aumente sua competitividade uma vez que, a mesma é de fundamental importância para melhorar a qualidade do couro. Investir em treinamento implicará em melhor qualificação da mão de

obra existente. Esta necessidade de qualificação existe tanto nas empresas mecanizadas quanto nas empresas artesanais.

b) Qualidade da matéria - prima e mercado externo

As inovações de artigos de couros recebem influência da qualidade da matéria-prima, onde se tem observado que a baixa qualidade da mesma, o alto custo, o fornecimento irregular, a inexistência de uma política tributária de abate bovino e pouca articulação entre pecuaristas, frigoríficos e curtumes contribuem para reduzir a taxa de inovações.

Em decorrência da baixa qualidade da pele bovina, na maioria das vezes será produzido um couro mais caro em função dos maiores gastos, em insumos e mão-de-obra, para sanar os defeitos dos couros (BRITO, 1996).

1.4 Estrutura do Trabalho

Inicialmente foi feita uma introdução para elucidar a motivação deste estudo e destacar a importância do setor coureiro para a economia mundial, o impacto ambiental causado pelos curtumes e a situação real em que se encontra a maioria das empresas do setor. No capítulo 2 será feita uma descrição sucinta das diversas etapas do processo de curtimento de couros e das condições operacionais geralmente empregadas. No capítulo 3 será feita uma revisão bibliográfica sobre as etapas de depilação e caleiro, sobre a etapa de desencalagem e sobre as variáveis envolvidas nessas etapas. No capítulo 4 será descrito todo o procedimento experimental e as condições operacionais adotadas para o desenvolvimento do trabalho. No capítulo 5 será feita a apresentação e a discussão dos resultados obtidos. No capítulo 6 serão apresentadas algumas conclusões sobre esse estudo e por fim no capítulo 7 serão apresentadas algumas sugestões para a continuidade deste estudo.

2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL

O processo de transformação de peles em couros é constituído por uma série de etapas nas quais as características químicas da pele são alteradas de acordo com a finalidade de cada operação e é normalmente dividido em três etapas principais, conhecidas por *ribeira*, *curtimento* e *acabamento*. O acabamento, por sua vez, é usualmente dividido em “acabamento molhado”, “pré-acabamento” e “acabamento final”.

As Figuras 2.1 e 2.2 mostram, em duas partes, um fluxograma genérico do processamento completo para fabricação de couros, desde as peles frescas ou salgadas até os couros totalmente acabados, destacando-se os principais pontos de geração de resíduos.

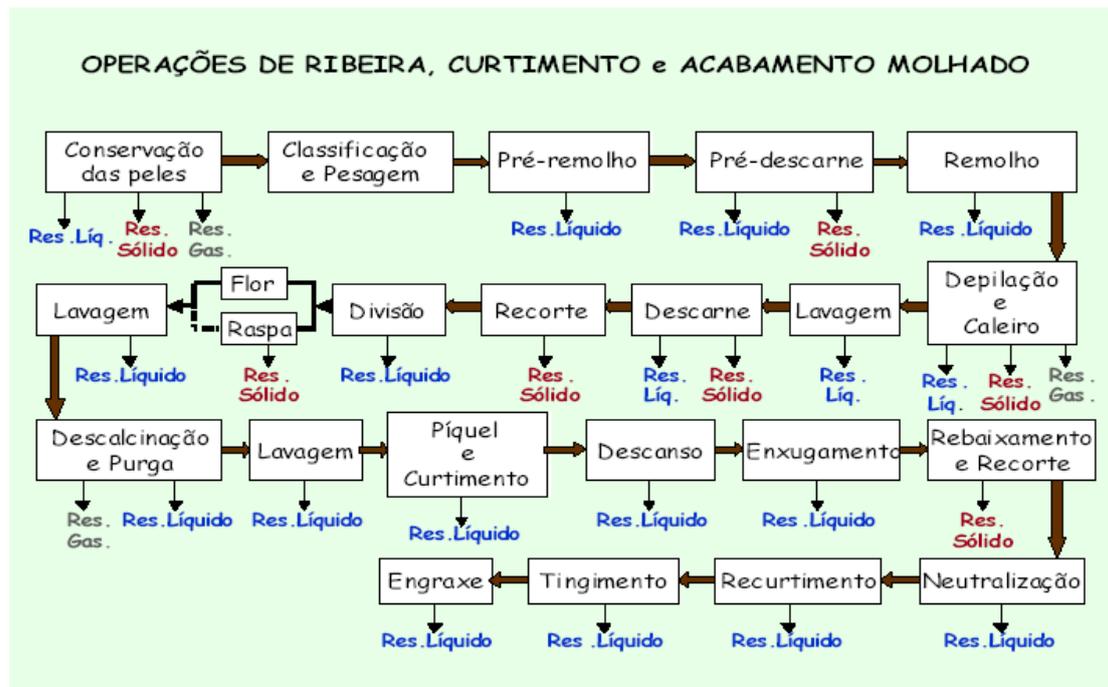


Figura 2.1: Fluxograma esquemático da fabricação de couros - operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado. Fonte: PACHECO, 2005.

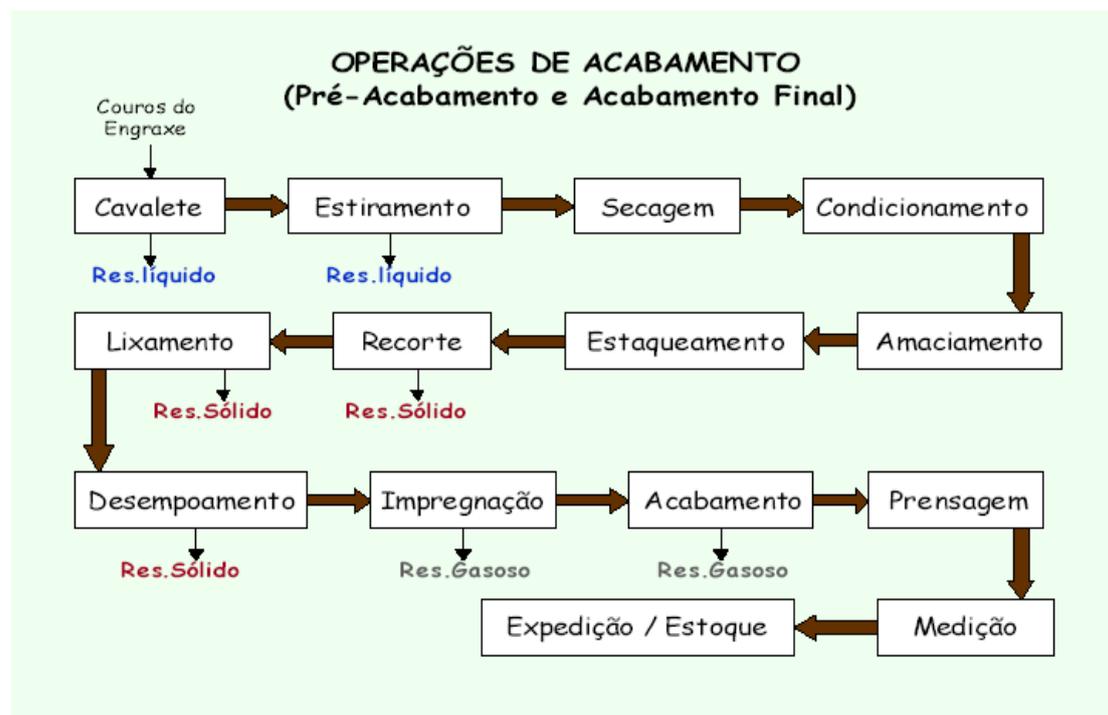


Figura 2.2: Fluxograma esquemático da fabricação de couros - operações de acabamento. Fonte: PACHECO, 2005.

2.1 Matéria-Prima

A pele constitui o tegumento externo elástico que recobre o corpo dos animais com o desempenho de inúmeras funções, entre elas: proteger os tecidos internos, proteger o animal de agentes externos, regular a temperatura corporal, eliminar produtos do metabolismo, além da função sensorial.

A pele também responde continuamente às mudanças fisiológicas que ocorrem no corpo do animal, refletindo muitas características tais como, condições geo-climáticas, tipo de alimentação, sexo, idade e estado de saúde (HOINACKI *et al.*, 1994). É constituída, em sua estrutura primária, por cadeias de aminoácidos (glicina e prolina) unidas entre si. Estas cadeias de aminoácidos dão lugar à estrutura secundária em forma de hélice que interage com outras cadeias através de ligações transversais. Esta série de interações entre as cadeias de aminoácidos dá lugar a filamentos e fibras de colágeno, que é a proteína essencial da pele (HOINACKI, 1989).

2.1.1 Histologia da pele

A pele vacum a ser processada em curtumes pode ser dividida em três camadas: epiderme, derme e hipoderme, como pode ser visto na figura 2.3.

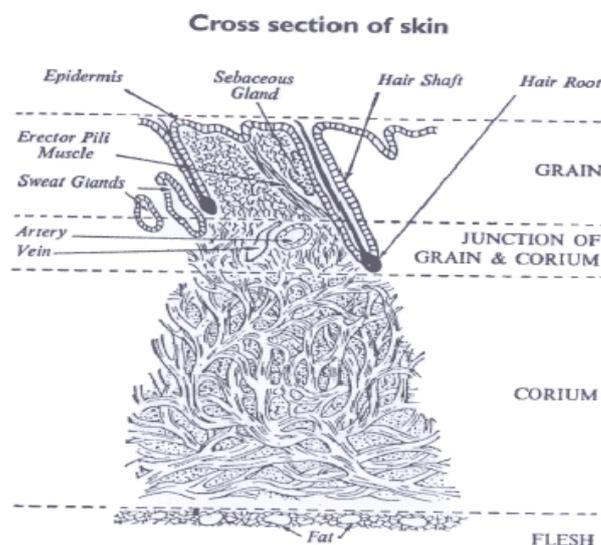


Figura 2.3: Camadas de uma pele bovina.

Fonte: WORLD LEATHER, 2002.

A epiderme corresponde a aproximadamente 1% da espessura total da pele, sua estrutura apresenta-se como um conjunto de células dispostas em camadas e é eliminada nos primeiros processos de ribeira, por meio de emprego de produtos químicos e de enzimas.

A derme contribui com 85% da espessura e é a camada de interesse na produção de couros. Na derme podem-se distinguir duas camadas denominadas: papilar e reticular. A primeira encontra-se mais próxima da epiderme, constitui-se em sua parte superior por um conjunto de fibras bastante fino e denso denominado de “flor”. A camada reticular situa-se abaixo da anterior e é composta por um conjunto de fibras mais espaçadas e grossas nas quais o colagênio é o maior formador (BAYER, 1987).

A hipoderme contribui com o restante da espessura total da pele fresca, isto é, aproximadamente 14%. É constituída por tecido adiposo, conectivo, vasos sanguíneos, nervos e músculos, sendo eliminada mecanicamente nas operações de pré-descarne e descarne, anteriores a etapa de curtimento.

2.1.2 Zonas da pele

A pele apresenta textura e espessura variáveis de acordo com a região da carcaça do animal. Por isso, visando racionalizar o processo, bem como a obtenção de produtos de maior uniformidade, divide-se a pele em diferentes zonas, de acordo com certas características relacionadas com a textura fibrosa e a espessura.

Pode-se dividir a pele em três regiões distintas: cabeça, grupão e flancos, de acordo com a figura 2.4.

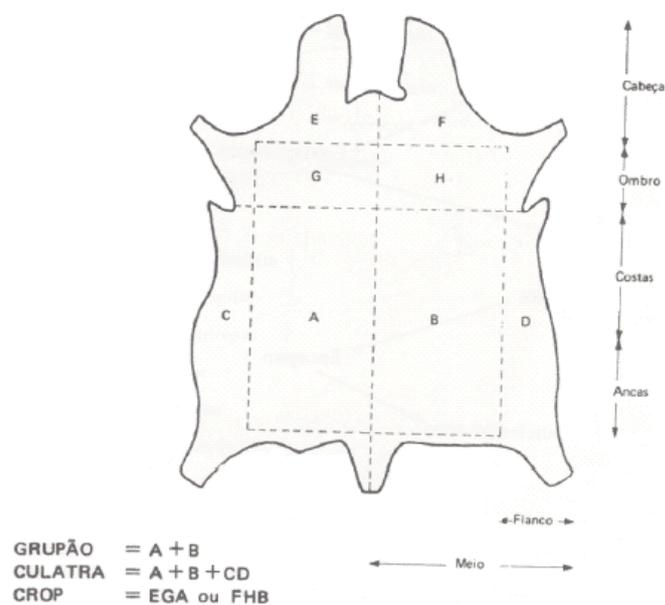


Figura 2.4: Zonas da pele vacum.

Fonte: HOINACKI et al., (1994).

O grupão é a região mais rica em fibras colágenas e apresenta melhor entrelaçamento de fibras. A região dos flancos é a mais pobre em material colágeno, tem

espessura bastante desigual e um entrelaçamento de fibras mais fraco, assim como a região da cabeça que além das características citadas apresenta uma maior espessura (HOINACKI, 1989). As proporções de cada região em relação à superfície total ou ao peso total de uma pele fresca são: Grupão 45-55%, Flancos 20-25% e Cabeça 20-25% (BASF, 2004).

2.2 Conservação e Armazenamento das Peles

A qualidade dos couros depende de uma série de fatores, que se iniciam com cuidados já durante a criação dos rebanhos, como o controle de parasitas e formas adequadas de identificação, condução, confinamento e transporte dos animais. A partir do abate, deve-se evitar que as peles degradem-se por ação de microorganismos, para que seu processamento seja eficiente e se obtenha couros de boa qualidade.

Quando o tempo entre o abate e o processamento das peles para curtimento é curto - menor do que 12 horas, dependendo da temperatura, estas podem aguardar sem nenhum pré-tratamento. Neste caso, as peles são denominadas “verdes” e seu peso é de 35-40 kg por unidade. Quando as peles necessitam ser estocadas e/ou transportadas por um tempo maior, principalmente em temperaturas mais altas, elas devem passar por um pré-tratamento chamado “cura”, para serem conservadas. Em geral, esta conservação é realizada empilhando-se as peles, intercalando-se camadas de sal entre elas.

A conservação das peles também pode ser realizada por resfriamento ou secagem, práticas utilizadas em pequena escala (PACHECO,2005).

2.3 Remolho

O remolho ou reverdecimento tem por finalidade repor o teor de água apresentado pela pele quando esta recobria o animal. Além disso, esta etapa elimina impurezas aderidas aos pêlos e extrai proteínas e materiais interfibrilares (HOINACKI, 1989). O processo é realizado em fulões, molinetes ou tanques de remolho, de acordo com as características das peles ou o tipo de conservação.

O equipamento mais utilizado para esta etapa é o fulão, que permite uma grande ação mecânica, e é especialmente utilizado para peles pesadas, com menor tempo de processo.

A importância do remolho reside principalmente no fato de que a água funciona como veículo na maioria das operações posteriores, levando os diferentes produtos químicos em solução a entrarem em contato com as fibras de colagênio permitindo que as reações químicas ocorram. Caso esta operação seja mal conduzida, a pele, em sua totalidade ou em

determinadas zonas, não estará em condições de reagir adequadamente, o que pode acarretar em problemas do tipo flor quebradiça, zonas rígidas e couro encartonado.

Por outro lado, o remolho em excesso poderá causar defeitos na matéria-prima, tais como: furos, flor frouxa, couros sem flor, bem como couros vazios, resultado da perda de substância dérmica (HOINACKI, 1989).

2.4 Depilação e Caleiro

As operações de depilação e caleiro destinam-se à destruição do pêlo e da epiderme da pele e inchamento da estrutura fibrilar através do emprego de produtos químicos. Simultaneamente ocorre um afrouxamento da trama de fibras de colagênio e a saponificação parcial das gorduras naturais (HOINACKI, 1989, HOINACKI *et al.*, 1994).

O método mais difundido para a realização destes processos é conhecido como sistema cal-sulfeto, no qual é empregado sulfeto de sódio para destruir os pelos e a epiderme. A cal é incorporada às peles para obter-se uma série de propriedades importantes para os couros. É nesta etapa que acontece a abertura da estrutura fibrosa e o intumescimento da pele, favorecendo a eliminação das substâncias interfibrilares que não interessam ao couro. Além disso, têm-se a importante reação de hidrólise dos grupos amídicos laterais da molécula de colágeno em grupos carboxílicos, que são responsáveis pela reação da pele com os curtentes.

A utilização de determinadas aminas como agentes auxiliares, em substituição parcial do sulfeto ou como tamponantes do sistema, reduzindo o efeito de inchamento, traz como benefícios imediatos a redução do conteúdo de sulfetos nos banhos residuais com uma conseqüente diminuição na carga poluidora do caleiro, além de conferir melhor abertura às peles.

2.5 Descarne e Divisão

O descarne é a operação mecânica que retira da pele do animal o tecido subcutâneo. Os componentes do tecido subcutâneo, ou hipoderme, que são tecidos muscular e adiposo, nervos e vasos sanguíneos, constituem uma verdadeira barreira à penetração dos produtos químicos empregados nas etapas seguintes retardando os processos de curtimento quando não removidos devidamente.

A divisão tem por finalidade dividir as peles ou couros em duas camadas paralelas à superfície externa, em toda a sua área, de maneira a racionalizar sua utilização. A camada externa ou superior é denominada flor, enquanto que a camada inferior é conhecida como raspa (HOINACKI *et al.*, 1994).

2.6 Desencalagem

A desencalagem tem por finalidade a remoção de substâncias alcalinas, tanto as depositadas como as quimicamente combinadas, nas peles submetidas aos processos de depilação e caleiro (GRATACOS *et al.*, 1962).

O processo de desencalagem é iniciado com uma lavagem, na qual é eliminada parte da cal não combinada e as impurezas resultantes da degradação do sistema epidérmico nas etapas anteriores (BULJAN, 1999).

Em seqüência à lavagem é realizada a desencalagem propriamente dita, na qual são empregados produtos químicos que reagem com a cal, originando produtos de alta solubilidade, que são facilmente removidos por lavagem. Dessa forma, o inchamento decorrente das etapas anteriores é revertido.

2.7 Purga

A purga tem como principal objetivo a eliminação das proteínas presentes na pele que não tem função estrutural, bem como raízes de pêlo remanescentes, materiais queratinosos degradados e submeter os materiais a certa digestão a fim de limpar a estrutura fibrosa e melhorar a textura do couro.

O processo é realizado mediante o tratamento das peles com enzimas pancreáticas para garantir que as peles estejam idealmente constituídas apenas por proteína colagênica. Para assegurar que as enzimas tenham máxima atividade, o pH deve ser ajustado para valores compreendidos entre 8 e 8,5 pelo uso dos mesmos sais ou ácidos utilizados na etapa de desencalagem. Outros fatores que podem ter influência sobre esta etapa são: concentração das enzimas, temperatura, trabalho mecânico e tempo de processo (PACHECO, 2005).

2.8 Píquel

O píquel visa, basicamente, a preparação das fibras colágenas para uma fácil penetração dos agentes curtentes. Ocorrem também outros fenômenos tais como: complementação da desencalagem, desidratação das peles e interrupção da atividade enzimática da purga (HOINACKI, 1989).

Esta etapa tem como principal objetivo reduzir o pH a valores de 2,8 a 3,5 e, ao mesmo tempo, deter qualquer tendência ao inchamento ácido (HOINACKI *et al.*, 1994).

A acidificação da pele pode originar um inchamento do colagênio, através da assimilação de água, e conseqüente intumescimento. A inibição do inchamento ácido é

conseguida pelo emprego de uma solução de cloreto de sódio de concentração próxima de 4%, porém, como medida de segurança, normalmente são empregadas soluções de 6% (CPTS, 2002).

A temperatura de trabalho não deve ultrapassar 30° C, sob pena de provocar efeitos danosos à pele, como flor solta e áspera, e prejudicar suas características de resistência física. No interesse de uma qualidade sempre uniforme, convém que se trabalhe em temperaturas do banho de píquél entre 28 e 30° C . Este controle rígido é tanto mais importante quanto mais curta for a duração do píquél (HOINACKI,1989).

2.9 Curtimento

O curtimento consiste na transformação das peles em material estável e imputrescível. Neste processo aumenta-se a resistência da pele ao ataque de microorganismos e enzimas, bem como se eleva sua estabilidade hidrotérmica.

Os agentes curtentes fixam-se nas fibras de colagênio estabilizando-as através de uniões cruzadas (união química entre fibras). Verifica-se uma diminuição da capacidade de inchamento do colagênio frente à água, o que está associado à transformação dos grupos líofílos da pele em grupos hidrófobos, devido à ligação dos pontos reativos do colagênio com o curtente. Entretanto, o aumento da estabilidade hidrotérmica pode também ser atribuído à rigidez mecânica dessa proteína, como conseqüência da reticulação de suas cadeias polipeptídicas (GRATACOS *et al.*, 1962).

Dentre os muitos tipos de curtentes, os sais de cromo são de muita importância devido à estabilidade de seu curtimento e às características de qualidade que conferem ao couro, muito adequadas às necessidades atuais (HOINACKI *et al.*, 1994).

O processo de curtimento, após o píquél, pode ser dividido em duas etapas: a difusão e a fixação do curtente. Ambas as etapas estão intimamente ligadas à basicidade do sal de cromo utilizado.

De um modo geral, pode-se dizer que o aumento da basicidade do curtente diminui a difusão do mesmo, mas aumenta a fixação deste à pele e, conseqüentemente, aumenta o poder curtente. Este efeito é produzido em função da alta reatividade do agente curtente frente às fibras. Quando o sal é de alta basicidade o mesmo tende a se fixar às fibras das camadas externas da pele formando uma espécie de barreira que dificulta a difusão para as camadas mais internas (GUTTERRES, 1996).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Depilação e Caleiro

Conforme apresentado anteriormente, as etapas de depilação e caleiro destinam-se à destruição, através do emprego de produtos químicos, do pêlo e da epiderme da pele e inchamento da estrutura fibrilar. Simultaneamente ocorre um afrouxamento da trama de fibras de colagênio e a saponificação parcial das gorduras naturais.

A intensidade e a extensão das reações dependem do tipo de couro e do processo de calagem, de forma que o mesmo deve ser ajustado de maneira a permitir a realização de todas as reações de interesse na intensidade adequada. A espessura da pele caleirada possui praticamente o dobro da espessura da pele no estado de cura com sal (HOINACKI, 1989, HOINACKI *et al.*, 1994).

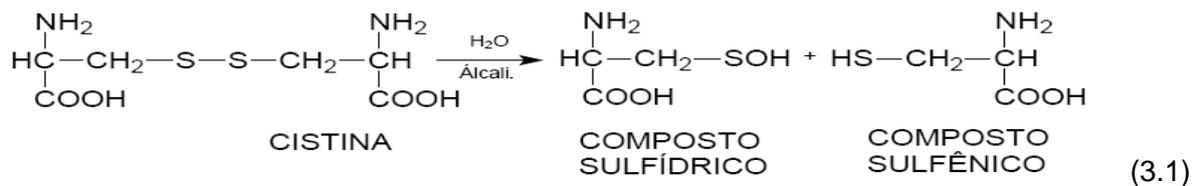
O sistema cal-sulfeto é empregado para destruir os pêlos e a epiderme. Para que haja um inchamento, intumescimento da pele e desdobramento das fibras é empregado o óxido de cálcio (Ca) que em água é convertido em hidróxido como fonte de álcali, elevando o pH do meio. A indicação deste agente de caleiro baseia-se na baixa solubilidade do mesmo evitando-se concentrações muito elevadas de hidroxilas no meio de reação.

Durante a depilação, as proteínas da camada basal da epiderme se hidrolisam formando produtos de degradação que contêm enxofre, que posteriormente podem passar a sulfetos, polisulfetos e compostos sulfídricos. Estes, por sua vez, podem atuar sobre a cistina do pelo ou lã, fragilizando a queratina, resultando em maior suscetibilidade ao ataque pelos hidróxidos.

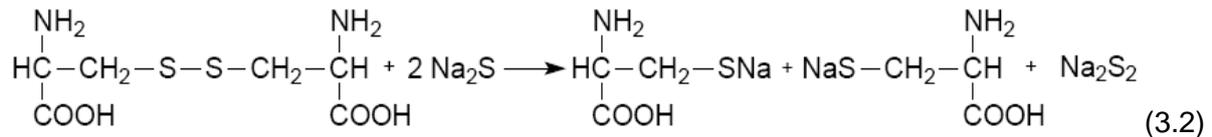
A utilização de determinadas aminas como agentes auxiliares, em substituição parcial do sulfeto ou como tamponantes do sistema, reduzindo o efeito de inchamento, traz como benefícios imediatos a redução do conteúdo de sulfetos nos banhos residuais com uma conseqüente diminuição na carga poluidora do caleiro, além de conferir melhor abertura às peles.

Quanto à remoção do pelo e da epiderme, esta é feita através do ataque às fibras de queratina. Esta proteína é a principal formadora de ambos e pode ser modificada pela ação de produtos químicos. A alteração ocorre através de cistina (aminoácido constituinte da queratina) na ponte dissulfeto (-S-S-). A ruptura da ponte dissulfeto é responsável pela degradação da queratina e, conseqüentemente, do pelo e da epiderme.

A quebra da ponte dissulfeto pode ser interpretada através de dois mecanismos distintos, a ação sobre a ponte diretamente e o ataque ao carbono assimétrico com conseqüente quebra da ponte. A hidrólise alcalina da cistina através do primeiro mecanismo pode ser observada na reação 3.1, abaixo.



Na reação de redução das pontes dissulfeto da queratina, através dos íons sulfeto, ocorre a formação de dois grupos, de cisteína e de polissulfeto, formado pela oxidação do sulfeto de sódio, conforme o mecanismo abaixo, Reação 3.2.



Segundo JABLONSKI (1999), o intumescimento da pele se dá pela reatividade da mesma que pode ser explicada com base na físico-química, já que o sistema pele/banho pode ser interpretado como um sistema físico-químico formado por dois meios separados por uma membrana semipermeável.

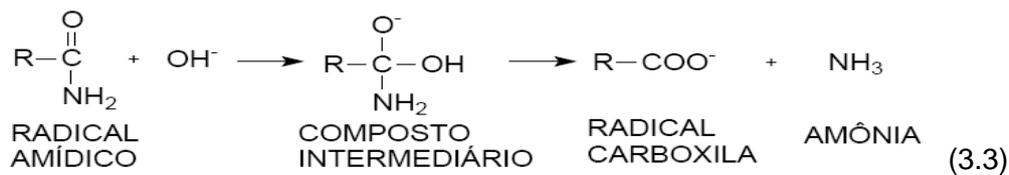
Existem dois tipos de inchamento da pele, o liotrópico e o osmótico. O inchamento que ocorre na etapa de depilação e caleiro é uma combinação de ambos.

No inchamento liotrópico, íons livres rompem as forças de atração entre as moléculas filamentosas, separando-as internamente. Esta separação enfraquece a estrutura protéica e favorece o inchamento da estrutura devido à absorção de água ocorrendo um aumento da espessura sem diminuição do comprimento das fibras. A pele não retorna ao estado primitivo.

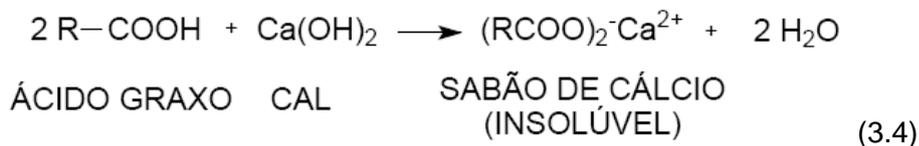
Já no inchamento osmótico, a difusão da água ocorre devido à diferença de concentrações entre as duas soluções separadas pela membrana semipermeável. Esta membrana permite a passagem da água em busca do equilíbrio de concentrações, da solução mais diluída para a mais concentrada. Neste caso as fibras aumentam a espessura e diminuem de comprimento (JABLONSKI, 1999).

Segundo HOINACKI (1989), o colagênio pode combinar-se com apreciável quantidade de álcali, em função do grande número de cadeias laterais com grupos ionizáveis, sendo assim, reativo tanto em face de ácidos quanto a bases e sais. No caso de reação com álcali há formação de amônia e de outras estruturas nitrogenadas.

A hidrólise de grupos amídicos é talvez a reação mais importante e a mesma é responsável pelo deslocamento do pH de 7 para próximo de 5. A reação 3.3 demonstra a substituição nucleofílica, na qual o grupo OH - toma o lugar do grupo NH₂ formando derivados de ácidos carboxílicos (HOINACKI *et al.*, 1994).



Outro fenômeno que pode ser observado no processo de depilação e caleiro é a ação da cal sobre as graxas naturais. Os lipídios da hipoderme são compostos, principalmente, por triglicerídios, porém, na derme, além destes podem ser encontradas ceras, fosfolipídios e esteróis. No decorrer do processo, as ceras permanecem intactas, enquanto os esteróis são modificados completamente sofrendo hidrólise seguida da saponificação. Este comportamento também pode ser observado no caso dos triglicerídios, porém, em menor quantidade. Os sabões de cálcio presentes no processo de caleiro devem-se, então, à reação dos ácidos graxos livres, presentes na pele, com o hidróxido de cálcio de acordo com a reação 3.4, apresentada abaixo.



Cabe salientar que a formação de sabões de cálcio insolúveis na etapa de caleiro é bastante influenciada pela etapa anterior de remolho, a qual, se conduzida de forma adequada, permite a eliminação de grande parte dos ácidos graxos livres.

Os sabões de cálcio são substâncias que serão retiradas na etapa de desencalagem.

3.2 Desencalagem

Após a etapa de caleiro, o cálcio encontra-se nas peles de diversas formas, sendo as mais significativas:

- Combinado com os grupos carboxílicos do colagênio;
- Dissolvido na forma de sais solúveis no líquido interfibrilar;
- Depositado como produtos insolúveis na superfície da pele e entre as fibras;
- Na forma de sabões de cálcio, resultantes da saponificação das gorduras naturais.

A cal incorporada a pele deve ser totalmente eliminada na desencalagem, pois sua presença torna-se indesejável, já que o cálcio dificulta a ação de curtentes, recurtentes, corantes e engraxantes.

Antes do curtimento ao cromo, o cálcio encontra-se ligado à pele exatamente nos mesmos pontos nos quais ocorre a ligação com o cromo, dificultando assim a sua fixação.

O cálcio reage com recurtentes, corantes e engraxantes, impedindo a sua difusão através do couro, gerando desuniformidades. Além disto, a presença do cálcio sob a forma

de sulfato de cálcio, torna os couros rígidos e encartonados, dificultando a produção de couros macios.

O cálcio superficial, assim como os sais solúveis, podem ser removidos por simples lavagens. Entretanto, para a eliminação do cálcio insolúvel e do cálcio ligado com a fibra, devem-se utilizar produtos desengalantes que além de promoverem a neutralização das peles através do seu caráter ácido, também transformam o cálcio em sais solúveis, que poderão ser eliminados pelas lavagens posteriores à desengalagem.

Outra finalidade desta etapa é ajustar o pH do meio em valores mais baixos do que os empregados na etapa de calceiro (pH 12 – 12,5), de maneira a criar condições favoráveis para a atuação das enzimas empregadas na purga, próxima etapa do processo (CPTS, 2002).

Em geral, o processo é realizado em temperaturas entre 25 e 35°C, em banhos com pouco volume de água (a fim de aumentar a concentração e a velocidade de difusão dos agentes desengalantes) e efeito mecânico leve para não danificar as peles que ainda apresentam certa rigidez.

Um controle muito utilizado durante a desengalagem é o teste com fenolftaleína, que consiste em pingar algumas gotas sobre o corte da pele. Este indicador identifica somente a neutralização e não a remoção do cálcio. A fenolftaleína é um indicador de pH e não sofre mudança de cor em contato com o cálcio. Outra forma de controle se baseia no uso do indicador negro de eriocromo T (FLORES,1992). O negro de eriocromo T é um indicador sensível a cálcio e magnésio. Para se identificar apenas cálcio devem-se pingar algumas gotas de solução tampão de pH 10 sobre o corte e em seguida pinga-se o negro de eriocromo T. A coloração deste indicador é vermelha na presença de cálcio, caso contrário é azul.

3.2.1 Agentes Desengalantes

Tipicamente os métodos de desengalagem empregam ésteres ou ácidos orgânicos ou inorgânicos fracos em combinação com sais de amônio. Outros métodos fazem uso de dióxido de carbono, cuja vantagem reside na diminuição da quantidade de produtos amoniacais.

Os agentes desengalantes não devem provocar o inchamento ácido da pele, que pode ocorrer se o pH do sistema atingir valores inferiores a 4,5. Também não devem possuir efeito liotrópico significativo, que se traduz na ruptura das ligações hidrogeniônicas da estrutura protéica. O comprometimento da estrutura por tais produtos pode levar a um decréscimo nas características físico-mecânicas do produto final, como menor resistência ao rasgamento e à tração (GRUPO MK, 1996).

Os parâmetros que devem ser analisados em um produto desengalante são (GRUPO MK, 1996):

- Índice de Neutralização: é a quantidade de agente desengalante, em gramas, necessária para neutralizar, uma grama de hidróxido de cálcio. Quanto menor este valor, melhor o índice de neutralização.
- Capacidade Tamponante: volume de solução de NaOH 0,1 N necessário para elevar o pH de uma solução desengalante de 8,5 para 10,5. Quanto maior o volume de solução de NaOH 0,1 N, melhor a capacidade tamponante.
- Índice de Solubilidade: Porcentagem de Ca(OH)_2 dissolvida pelo agente desengalante de acordo com o poder desengalante. Quanto maior a porcentagem, melhor o índice de solubilidade.

Os principais grupos de produtos usados como agentes desengalantes são:

Sulfato de Amônio

Sal solúvel de hidrólise ácida. Reage com cálcio (Ca^{++}), formando um sal insolúvel de CaSO_4 e uma base parcialmente solúvel de Ca(OH)_2 .

Auxiliar de ação superficial, tem a tendência de levar a couros com flancos mais cheios e firmes, não desengala dentro dos padrões de tempo de desengalagem e se for usado em excesso pode precipitar CaSO_4 .

Cloreto de Amônio

Sal solúvel de hidrólise ácida. Reage com cálcio (Ca^{++}), formando um sal insolúvel de CaCl_2 e uma base parcialmente solúvel de Ca(OH)_2 .

O cloreto de amônio penetra mais que o sulfato de amônio, favorecendo o atravessamento, porém, devido a formação de $\text{H}^+ \text{Cl}^-$ este sal tem efeito peptizante.

A diferença de penetração se dá em função do tamanho do ânion sulfato e do cloreto. Sendo o cloreto muito menor que o ânion sulfato e sem efeito de ressonância não encontra impedimento elétrico que dificulta a penetração, com isto penetra profundamente nas fibrilas, deslocando o cálcio.

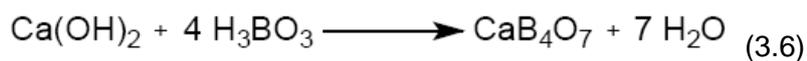
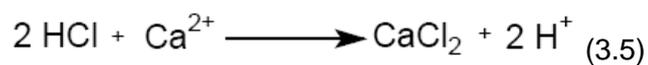
O uso de sais amoniacaís pode trazer inconvenientes. A formação de amônia no banho residual pode causar riscos potenciais para os operadores, pois sua volatilização pode atingir altas concentrações, tornando-a tóxica, se inalada. Outro inconveniente da presença de sais de amônio são as possíveis reações com o material nitrogenado, nos sistemas de tratamento biológico do tipo lodos ativados. A existência de um residual maior

de nitrogênio nos efluentes finais também pode contribuir para a crescente eutrofização de lagos ou represas, receptores de efluentes.

Ácidos Inorgânicos

No caso da desengalagem ser realizada com o emprego de ácidos inorgânicos, é necessário que sejam tomados alguns cuidados em função dos mesmos apresentarem alto grau de dissociação podendo causar problemas como intumescimento e hidrólise da pele, o que além de provocar danos a flor, dificulta o atravessamento da desengalagem e principalmente diminui a resistência do couro final, proporcionando couros ásperos e normalmente mais armados, pois tais ácidos dificultam a ação da purga.

Dentre os ácidos inorgânicos mais utilizados estão o ácido Clorídrico e o Ácido Bórico. As reações 3.5 e 3.6 ilustram a formação dos compostos de cálcio solúveis quando do emprego dos referidos agentes de desengalagem.



O ácido bórico por ser considerado fraco oferece segurança quando empregado no processo de desengalagem. O mesmo leva à obtenção de peles com maior resistência, com flancos mais cheios do que peles desengaladas com sulfato de amônio, por exemplo. O ácido clorídrico apresenta o inconveniente de ter que ser usado com muito cuidado e em alta diluição.

Ácidos Orgânicos

Ácidos orgânicos, em geral, apresentam poder de dissociação bastante inferior aos ácidos inorgânicos, de forma que a desengalagem efetuada com os mesmos é mais segura.

Estes ácidos desengalam mais profundamente, porém de forma mais branda, pois a diferença de força iônica entre estes e as carboxilas da tripa é menor.

Os ácidos orgânicos mais utilizados são: o ácido Acético, ácido Fórmico, ácido Láctico, ácido Glicólico e o ácido Sulfofáltico. Quanto maior o poder de dissociação dos mesmos, mais superficial é o efeito da desengalagem. Dentre os mesmos, o que apresenta atuação mais branda é o ácido Láctico que tem por característica a obtenção de couros com flor mais suave e sedosa.

Gás Carbônico (CO₂)

Como uma alternativa de Produção mais Limpa (P+L) na desengalagem surge a utilização de gás carbônico (CO₂).

A desengalagem empregando CO₂ (gás carbônico) consiste na substituição dos ácidos e sais, convencionalmente usados no processo, pelo uso do CO₂.

A forma de introduzir o CO₂ na operação de desengalagem depende do tipo de reator utilizado (JABLONSKI, 1999 apud KLAASSE, 1990). Em fulões, o CO₂ pode ser injetado em forma gasosa no espaço vazio acima do banho. Sendo mais pesado que o ar, o CO₂ se colocará na superfície e rapidamente se dissolverá na água para começar o processo de desengalagem. Se o fulão for equipado com sistema de recirculação a utilização do CO₂ como agente desengalante se dá pela recirculação do banho do fulão por meio de uma bomba auto-escorvante. A sucção e a descarga dessa bomba estão instaladas nos eixos de apoio do referido fulão. Na linha de sucção do banho é colocada uma placa divisória para evitar entupimentos. O banho, após ser succionado do fulão pela bomba de recirculação, passa por um ejetor onde o CO₂ é injetado para sua solubilização neste banho. O banho rico em ácido carbônico retorna ao fulão pela tubulação de recalque. A dosagem correta do volume de CO₂ a ser adicionado no processo é conseguida por meio de um controlador de pH, composto por um sensor para medição do pH e um circuito eletrônico que processa o sinal enviado pelo sensor. Esse sinal é transmitido às válvulas solenóides que, por sua vez, dosam a quantidade de CO₂ necessária, dependendo do valor de pH final a ser atingido. Este método funciona melhor para peles de espessura menor (2 mm ou mais finas), mas poderia ser utilizado parcialmente para peles mais grossas, com dosagens reduzidas de sais amoniacais e de outros químicos desengalantes (uso combinado de sais e CO₂) (PACHECO, 2005).

É um sistema viável, porém seu sucesso depende de muito controle, ajustes e atenção durante o processo.

Porém, para JABLONSKI (1999) em seu estudo de utilização de CO₂ na desengalagem de peles bovinas, o teor de cálcio após a etapa de desengalagem com CO₂ nem sempre ficou abaixo de 0,2% em base seca, que é o valor recomendado pela literatura (TANQUÍMICA, 1996) para tripas desengaladas, sendo que este valor foi geralmente atingido somente após o píquel, e em alguns casos necessitou-se de uma dose maior de ácido para neutralizar o cálcio e obter assim o pH necessário para o curtimento.

3.3 Mecanismo da Reação de Desengalagem

A desengalagem com sais amoniacais poderia ser chamada de desengalagem de substituição, pois o cátion cálcio ligado à carboxila colagênica é substituído pelo cátion NH₄⁺,

de acordo com a figura 3.1. Quando se compara os cátions NH_4^+ e Ca^{++} e suas bases, o hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é mais forte que o NH_4OH , então a reação do Ca^{++} com SO_4^- ou Cl^- é preferencial daí o efeito de deslocamento do Ca^{++} .

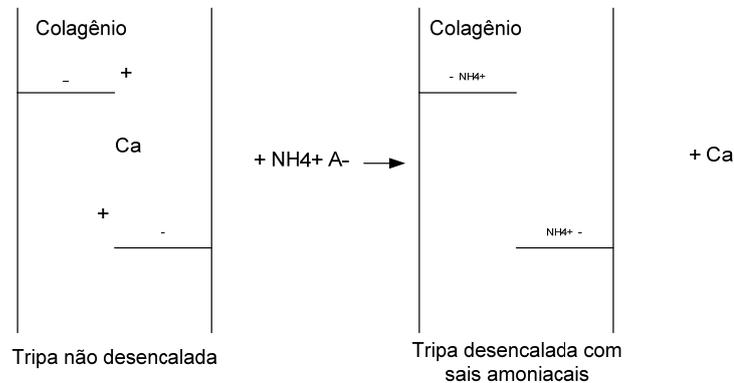


Figura 3.1: Mecanismo da descalcagem com sais amoniacais.

Da mesma forma, ocorre com os ácidos orgânicos os quais possuem uma constante de dissociação ($\text{P}k_a$) menor que as carboxilas do colágeno, ou seja são mais fortes, desta forma a reação com o cálcio é preferencialmente com o ácido orgânico. O resultado dessas reações preferenciais é a descalcagem.

3.4 Fatores que influem no Processo de Descalcagem

O ajuste dos fatores de processamento às diferentes situações e matérias-primas, permitirá alcançar as finalidades básicas do processo, assegurando uma boa qualidade do produto. Em função disso, passa-se a caracterizar os fatores importantes que devem ser levados em consideração no processo (HOINACKI *et al.*, 1994).

3.4.1 Temperatura

A temperatura de descalcagem deve estar entre 25-35 °C. Temperaturas baixas dificultam a reação dos descalcantes, diminuindo a velocidade de penetração, a solubilidade da cal e o caimento da pele (neste estágio denominada de pele tripa), aumentando o tempo de descalcagem. Já em altas temperaturas inicia-se o processo de deterioração da flor e um inchamento em função dos sais ácidos (TANQUÍMICA, 1996).

3.4.2 Volume do Banho

Este é um dos fatores mais importantes, pois dele dependem outros fatores como tempo de descalcagem, concentração e difusão dos agentes descalcantes. Isto significa que quanto menor for o banho, menor será o tempo necessário devido à concentração dos agentes descalcantes serem maiores e, com isto, a difusão ser mais rápida. Por outro lado,

banhos muito curtos levam a um atrito muito intenso, provocando problemas na camada flor pelo fato de estar intumescida e, com isto, apresentar menor resistência à fricção (JABLONSKI, 1999 apud RENTERIA, 1980).

3.4.3 Efeito Mecânico

Como mencionado anteriormente, devido ao fato de a pele se encontrar intumescida, o trabalho mecânico deve ser apenas o suficiente para mantê-la em contato com o banho e bombear a solução de cálcio do interior da pele para fora. A velocidade de rotação de um fulão industrial deverá ser entre 3 e 5 rpm e deve-se preferir travessas (tábuas dispostas paralelamente ao eixo do fulão) a tarugos (JABLONSKI, 1999 apud BASF, ABC do Curtimento).

3.4.4 Tempo

Este fator está intimamente relacionado com a temperatura, o volume de banho e a espessura da pele, já que estes fatores interferem na difusão do agente desengalante (JABLONSKI, 1999).

3.4.5 Espessura

Como foi citado anteriormente, quanto maior a espessura da pele, maior será o tempo requerido para o processo de desengalante e, dependendo do agente desengalante, poderá ser completa ou não num determinado tempo (JABLONSKI, 1999).

3.4.6 Quantidade de Agente Desengalante

A quantidade de agente desengalante usada está baseada no fato de a pele calcinada após a lavagem, conter aproximadamente 0,6 a 1 % de óxido de cálcio em base seca (JABLONSKI, 1999). Desta forma, através de cálculos estequiométricos, levando em conta as características do agente desengalante, pode-se avaliar a quantidade exata de produto a ser empregada.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho experimental constitui a principal etapa de realização deste estudo, sendo formado por: monitoramento dos parâmetros operacionais, processamento em escala piloto e análises químicas das peles.

O monitoramento dos parâmetros operacionais foi realizado junto aos fulões de produção da empresa e os cinco experimentos em escala piloto foram realizados no laboratório de testes da empresa.

Todas as análises químicas foram realizadas nas dependências do Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente – LACOURO.

4.1 Monitoramento dos Parâmetros Operacionais

O monitoramento dos parâmetros operacionais foi realizado do dia 16/12/06 a 16/02/07, em todos os lotes produzidos ao longo deste período, nas respectivas etapas de verificação dos mesmos e através dos respectivos instrumentos de medida. A temperatura do banho foi medida por termômetro de imersão, o pH do banho foi medido com fita indicadora, o pH da pele com o indicador verde de bromo cresol (VBC) e o teor de sais no banho foi medido por aparelho do tipo aerômetro de Baumé ou densímetro.

4.2 Experimentos em Escala Piloto

Para o desenvolvimento deste estudo foram realizados cinco experimentos em escala piloto, no laboratório de testes da empresa Couros Bom Retiro Ltda – Unidade Roca Sales (figura 4.1), cujo objetivo foi avaliar a influência da temperatura do banho e do tempo de processamento durante a etapa de desencalagem e assim verificar a necessidade de controle deste parâmetro operacional, durante a produção de couros wet-blue da empresa.



Figura 4.1: Laboratório de testes da empresa.

Para a realização dos experimentos, definiu-se que as variáveis em estudo seriam: a temperatura do banho durante a etapa de desencalagem e o tempo de processamento.

O processo de ribeira adotado pela empresa utiliza como ponto de operação para a etapa de desencalagem a temperatura de 32 °C e o tempo de processamento de 60 min, sendo que ao final da etapa a temperatura desejada situa-se entre 28 e 32 °C.

Para a realização dos experimentos foram escolhidas cinco temperaturas de operação diferentes, entre elas a de 32 °C, que são: 26 °C, 29 °C, 32 °C, 35 °C e 38 °C e definiu-se que a cada 20 min de processamento seria coletada uma amostra das peles, na região do grupão, que é a região com maior densidade de fibras. Em cada experimento foram utilizados dois meios couros de peles distintas, a fim de encontrar-se algum tipo de variabilidade nas amostras.

Utilizou-se a temperatura de 38 °C nos experimentos para se verificar também a validade dos limites de temperatura recomendados pela literatura (TANQUÍMICA, 1996) para o banho de desencalagem.

Os experimentos foram realizados em duas oportunidades, devido a disponibilidade de fulões no laboratório de testes da empresa. No primeiro dia de experimentos, dia 13/04/2007, foram escolhidas aleatoriamente duas peles, caleiradas através do processo de caleiro da empresa, com espessura entre 2 e 2,5 mm (figura 4.2). As peles foram carimbadas com o carimbo de rastreabilidade da empresa e em seguida foram divididas ao meio, no sentido longitudinal (ao longo do fio do lombo).

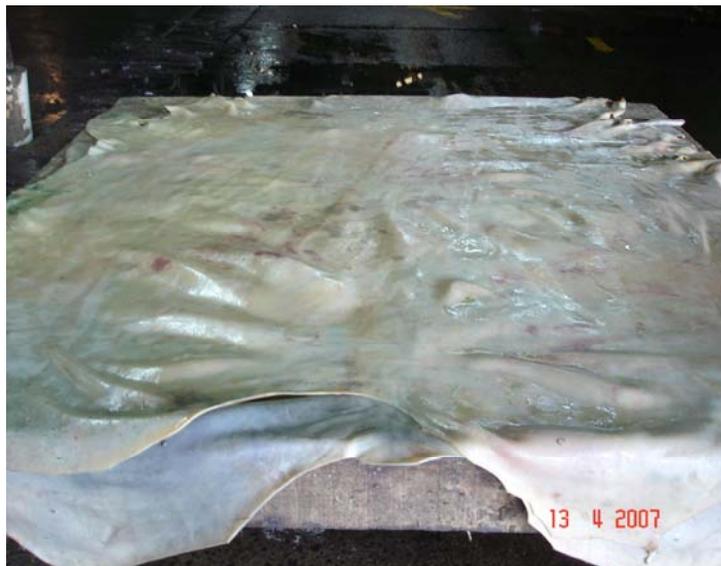


Figura 4.2: Peles caleiradas utilizadas nos experimentos em escala piloto.

Os meios esquerdos das peles receberam uma identificação através de algarismos romanos de I e II, foram pesados, para se determinar a quantidade de insumos químicos necessária para a realização do experimento, e foram utilizados para a realização da desencalagem a 26 °C. Os meios direitos receberam a identificação III e IV, foram pesados e utilizados na realização da desencalagem a 29 °C.

No segundo dia de experimentos, dia 20/04/07, foram escolhidas aleatoriamente três peles caleiradas, também com espessura entre 2 e 2,5 mm, que novamente foram carimbadas, divididas ao meio no sentido longitudinal e receberam a identificação com

algarismos romanos, sendo que a destinação dos meios foi a seguinte: meios V e VI – desengalagem a 32 °C, meios VII e IX – desengalagem a 35 °C e meios VIII e X – desengalagem a 38 °C.

Na tabela 4.1 estão relacionados os pesos dos meios utilizados em cada experimento e a quantidade de insumos utilizados.

Tabela 4.1: Peso das peles e quantidade de insumos utilizados nos experimentos.

Temperaturas	26 °C		29 °C		32 °C		35 °C		38 °C	
Meios	I	II	III	IV	V	VI	VII	IX	VIII	X
Peso das Peles (kg)	8,54	9,10	7,92	9,62	8,60	7,42	8,98	7,92	7,34	7,86
Água (kg)	40,57		40,34		36,85		38,87		34,96	
Sulfato de Amônio (kg)	0,141		0,140		0,128		0,135		0,122	
LF Desengalante pó(kg)	0,265		0,263		0,240		0,254		0,228	

Todos os experimentos foram conduzidos da seguinte forma:

Iniciaram-se os processos de maneira idêntica a realizada pela empresa, procedendo-se as duas lavagens que antecedem a etapa de desengalagem, segundo as respectivas condições operacionais. No momento da desengalagem adicionou-se o volume necessário de água nas temperaturas de 26 °C, 29 °C, 32 °C, 35 °C e 38 °C, respectivamente em cada experimento realizado e coletou-se a primeira amostra das peles. Em seguida adicionou-se o produto desengalante e iniciou-se a etapa de desengalagem (figura 4.3), coletando-se uma amostra das peles a cada 20 minutos, num total de 80 minutos de processo. Cada amostra coletada foi devidamente embalada e recebeu uma identificação, para ser posteriormente analisada em laboratório, a fim de determinar-se o teor de óxido de cálcio remanescente na amostra e assim determinar-se a influência da temperatura e do tempo de processamento na remoção de cálcio das peles durante a etapa de desengalagem. A relação das identificações das amostras está contida na tabela 4.2.

Após a realização dos experimentos e coleta das amostras, as peles foram colocadas nos fulões de produção, em lotes produtivos do respectivo artigo wet-blue, a partir da etapa posterior à desengalagem, ou seja, a etapa de purga, seguindo o fluxo normal de produção da empresa. Após o curtimento os meios foram separados e encaminhados para a produção de um artigo em semi-acabado, denominado Semi-Cromo Black, artigo este que é produzido sempre que se deseja analisar a qualidade dos couros, após a realização de alterações nos processos de calcário e curtimento da empresa.

Tabela 4.2: Quadro de Identificação das amostras coletadas.

Temperatura	26 °C	29 °C	32 °C	35 °C	38 °C
Tempo (min)					
0	1-A-I	2-A-III	3-A-V	4-A-VII	5-A-VIII
	1-A-II	2-A-IV	3-A-VI	4-A-IX	5-A-X
20	1-B-I	2-B-III	3-B-V	4-B-VII	5-B-VIII
	1-B-II	2-B-IV	3-B-VI	4-B-IX	5-B-X
40	1-C-I	2-C-III	3-C-V	4-C-VII	5-C-VIII
	1-C-II	2-C-IV	3-C-VI	4-C-IX	5-C-X
60	1-D-I	2-D-III	3-D-V	4-D-VII	5-D-VIII
	1-D-II	2-D-IV	3-D-VI	4-D-IX	5-D-X
80	1-E-I	2-E-III	3-E-V	4-E-VII	5-E-VIII
	1-E-II	2-E-IV	3-E-VI	4-E-IX	5-E-X



Figura 4.3: Peles no início da desengalagem.

4.3 Métodos Analíticos

Os métodos analíticos empregados nesse estudo são específicos para couros, nos quais são determinados os teores de substâncias presentes nas peles através de análises químicas.

A fim de se atingir o objetivo desse estudo procedeu-se as análises segundo a seqüência abaixo relacionada:

1- Análises do teor de umidade (água) foram baseadas na norma NBR 11029 – Peles e couros – Determinação do teor de matéria volátil (2001) – da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT);

2- Análises do teor de cinzas foram baseadas na norma ASTM D2617-96 -*Standard Test Method for Total Ash in Leather* (2001) – da ASTM;

3- Análises do teor de cálcio foram baseadas na norma NBR 13732 – Couros - Determinação do Teor de Cálcio (1996) – da ABNT;

As análises foram realizadas em regime de duplicata e houve a necessidade de teste e adequação dos métodos às características do laboratório, à instrumentação disponível e às características das amostras, uma vez que todas as normas são destinadas à análise de couros wet-blue. Entre as principais alterações estão: a utilização de amostras maiores e a diluição das amostras para a determinação do teor de cálcio.

Outra observação a ser feita é que os resultados obtidos através de modificações nas formulações dos processos de curtimento da empresa são determinados por ensaios químicos e físico-mecânicos, mas também passam por uma etapa de classificação do artigo em estado semi-acabado. Para a realização dessas alterações e posterior classificação, são separadas dez peles caleiradas através do respectivo processo de caleiro da empresa, as mesmas são carimbadas, divididas ao meio, no sentido longitudinal (ao longo do fio do lombo) e recebem uma identificação com algarismos romanos de I a X. Os meios esquerdos são processados de maneira idêntica a utilizada e os meios direitos passam pelo processo de produção modificado. Ao término dos processos de curtimento os meios são agrupados e conduzidos para a produção de um artigo semi-acabado. Ao final do processamento desse artigo, os meios são classificados em estado semi-acabado, onde são analisados alguns parâmetros como qualidade e lisura da flor, toque, enchimento e resistência ao rasgo.

Este processo de classificação do artigo em semi-acabado para a análise dos resultados também faz parte desse estudo e foi conduzido de maneira semelhante a realizada pela empresa, cujos resultados da classificação são apresentados posteriormente e serão levados em conta na análise dos resultados desse estudo, juntamente com os resultados obtidos através dos ensaios químicos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Monitoramento dos Parâmetros Operacionais do Processo Industrial

Os resultados obtidos no monitoramento dos parâmetros operacionais, juntamente com os respectivos limites de especificação e o valor médio das medidas foram planilhados e plotados em gráficos. Em todos os parâmetros operacionais monitorados, observaram-se variações indesejáveis e, em alguns casos, até mesmo a não adequação aos respectivos limites de especificação. A seguir são apresentados os gráficos de monitoramento de alguns parâmetros operacionais dos processos de caleiro e curtimento.

A figura 5.1 representa o monitoramento do pH dos banhos de caleiro de peles verdes, através de fita indicadora, cujo limite de especificação inferior (LEI) é pH igual a 11, sendo que para este parâmetro operacional a empresa optou por não adotar limite de

especificação superior (LES). Esta medida foi feita após a adição da primeira parcela de cal e de tensoativo.

Os limites de especificação foram determinados pela equipe técnica responsável pelos processos de caleiro e curtimento da empresa, baseados em experiência prática obtida durante a realização dos processos a partir da formulação utilizada para tal.

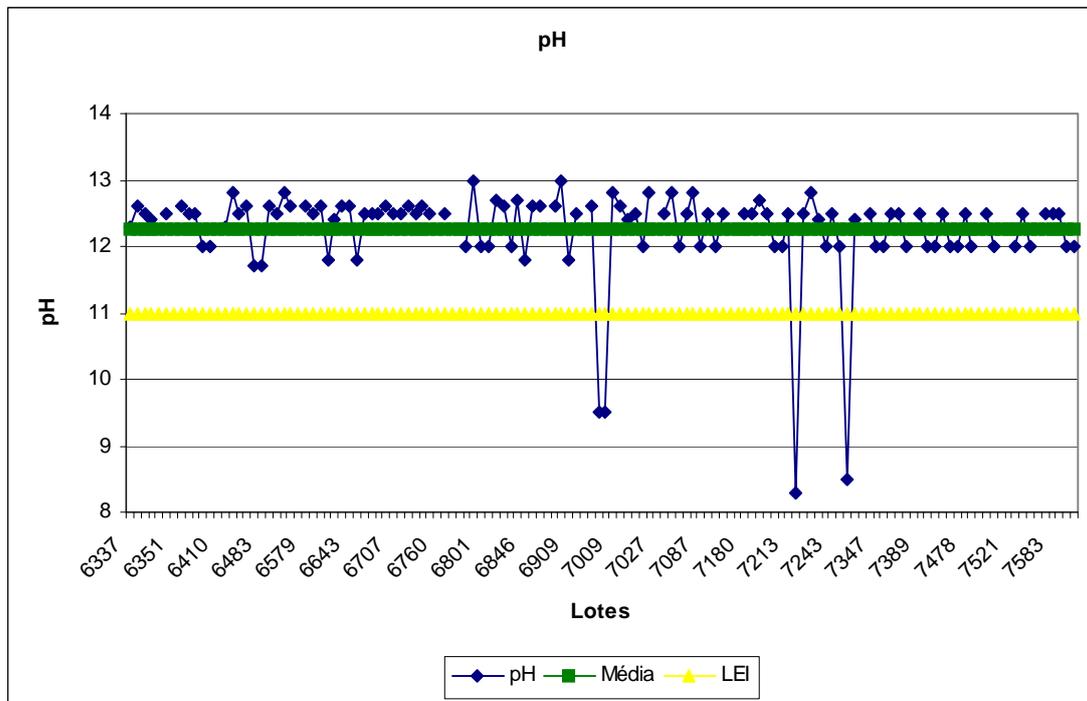


Figura 5.1: pH dos banhos de caleiro de peles verdes.

Observa-se que a grande maioria dos lotes produzidos apresentou-se de acordo com o limite de especificação, mas com a presença de pequenas variações. Os únicos desvios verificados foram obtidos a partir de alterações na formulação de caleiro utilizada, com o intuito da realização de experimentos e, portanto configuram-se como situações anormais de produção, não devendo serem levados em conta neste tipo de avaliação.

A figura 5.2 representa o monitoramento da temperatura dos banhos de caleiro de peles verdes, através do termômetro de imersão, cujo limite de especificação inferior (LEI) é 26 °C e o limite de especificação superior (LES) é 28 °C. Esta medida também foi feita após a adição da primeira parcela de cal e de tensoativo.

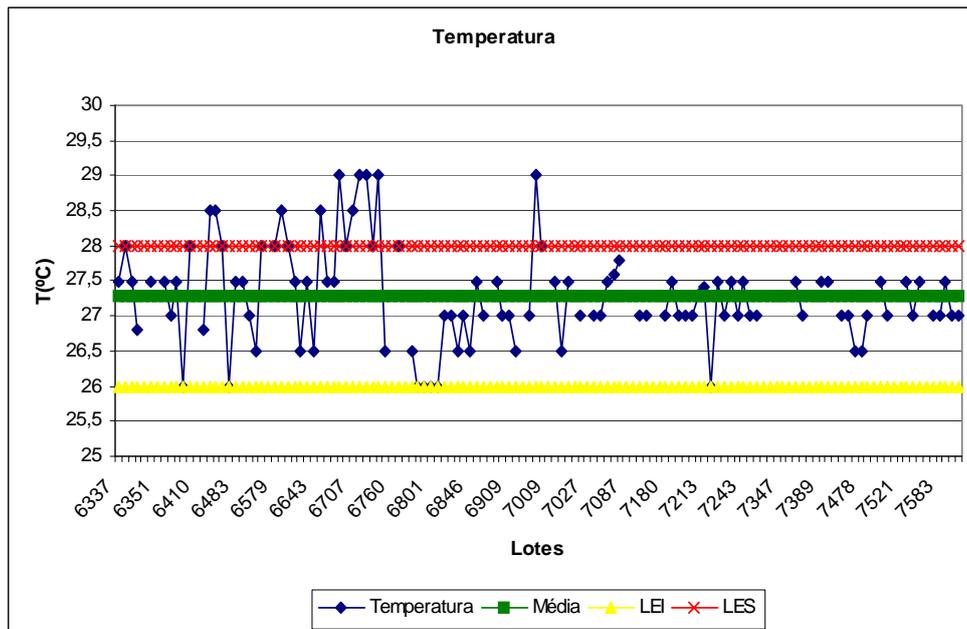


Figura 5.2: Temperatura dos banhos de calceiro de peles verdes.

Para esse parâmetro observaram-se grandes variações entre um lote e outro produzidos, sendo que em algumas oportunidades o mesmo se encontrou acima dos limites de especificação. Essas variações ocorreram principalmente em dias quentes, a partir da não observação da temperatura da água adicionada ao fulão.

A figura 5.3 representa o monitoramento da temperatura dos banhos de desencalagem, através do termômetro de imersão, cujo limite de especificação inferior (LEI) é igual a 28 °C e o limite de especificação superior (LES) é igual a 32 °C. Esta medida foi feita ao término da etapa de desencalagem, após 60 minutos de processamento da etapa.

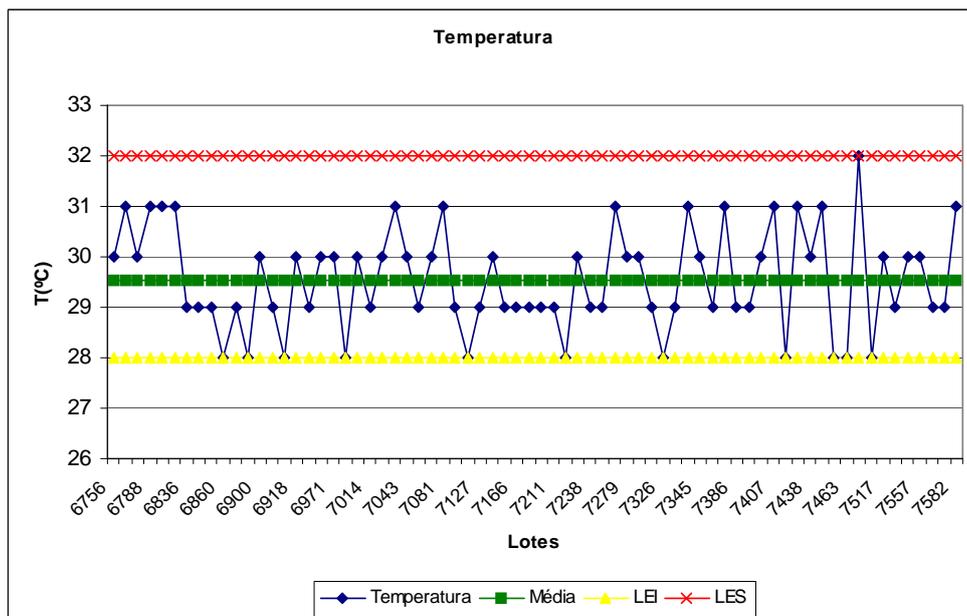


Figura 5.3: Temperatura dos banhos, após a desencalagem.

Observa-se que todos os lotes apresentaram-se dentro dos limites de especificação, porém com algumas variações existentes. A não observação da manutenção da temperatura exigida na formulação para a água enquanto a mesma é adicionada ao fulão, ocasionou, principalmente em dias quentes, temperaturas altas no final da etapa.

A figura 5.4 representa o monitoramento do teor de sais dos banhos no início da etapa de píquel, através do aerômetro de Baumé ou densímetro, cujo limite de especificação inferior (LEI) é igual a 6,2 °Be e o limite de especificação superior (LES) é igual a 6,7 °Be. Esta medida foi feita após a adição de sal nos banhos de píquel.

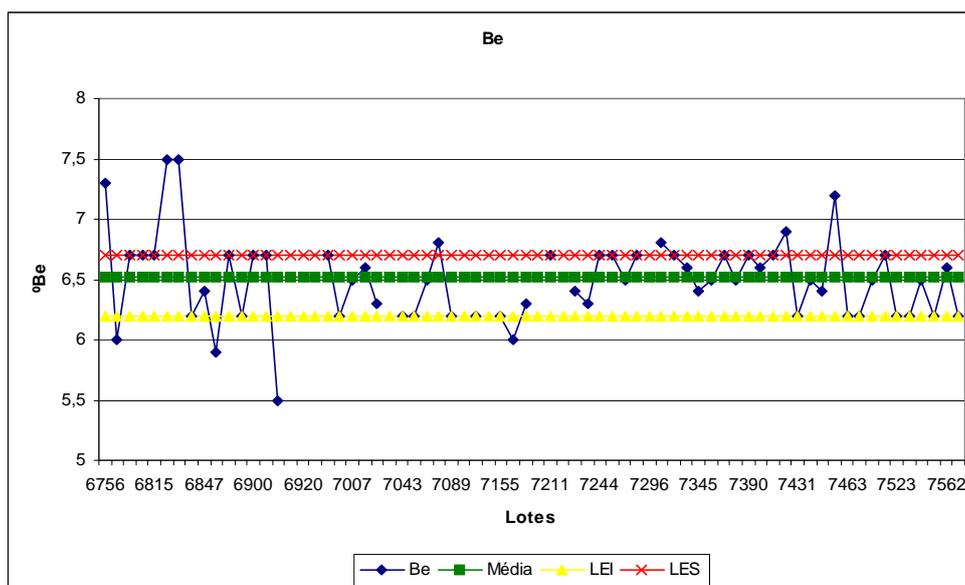


Figura 5.4: °Be dos banhos, após a adição de sal.

Para esse parâmetro observaram-se grandes variações entre um lote e outro produzidos, sendo que em algumas oportunidades o mesmo se encontrou acima dos limites de especificação superior e em outras, abaixo do limite de especificação inferior. Essas variações ocorreram principalmente pelo pouco esgotamento da água das lavagens da purga ou pelo volume de banho adicionado no início da etapa, em geral muito baixo.

5.2 Resultados Obtidos nas Análises Químicas dos Processos Experimentais

Os resultados obtidos nas análises químicas realizadas encontram-se relacionados nas tabelas 5.1, 5.2 e 5.3.

Tabela 5.1: Resultados obtidos para o teor de matéria volátil nas peles desengaladas.

% de Matéria Volátil					
Tempo (min)	T= 26 °C	T= 29 °C	T= 32 °C	T= 35 °C	T= 38 °C
0	62,62	64,04	64,86	62,69	64,71
20	64,41	62,49	64,38	64,34	68,07
40	64,54	63,32	64,83	65,39	67,94
60	63,91	64,82	65,93	64,99	66,46
80	61,11	65,84	66,78	65,14	66,70

Tabela 5.2: Resultados obtidos para o teor de cinzas nas peles desengaladas.

% de Cinzas					
Tempo (min)	T= 26 °C	T= 29 °C	T= 32 °C	T= 35 °C	T= 38 °C
0	1,40 (± 0,10)	1,44 (± 0,01)	1,12 (± 0,19)	1,19 (± 0,10)	1,46 (± 0,09)
20	1,25 (± 0,10)	1,09 (± 0,02)	1,15 (± 0,03)	1,21 (± 0,03)	1,44 (± 0,17)
40	1,25 (± 0,11)	1,04 (± 0,07)	1,08 (± 0,13)	1,19 (± 0,06)	1,23 (± 0,13)
60	1,32 (± 0,29)	1,00	1,08 (± 0,04)	1,14	1,16 (± 0,03)
80	1,22 (± 0,02)	0,95	0,98 (± 0,02)	1,08	1,16 (± 0,06)

Tabela 5.3: Resultados obtidos para o teor de cálcio nas peles desengaladas.

% de Cálcio					
Tempo (min)	T= 26 °C	T= 29 °C	T= 32 °C	T= 35 °C	T= 38 °C
0	0,55 (± 0,02)	0,51	0,48 (± 0,02)	0,46 (± 0,02)	0,48 (± 0,01)
20	0,44 (± 0,02)	0,39	0,42 (± 0,03)	0,41 (± 0,01)	0,43 (± 0,01)
40	0,43 (± 0,04)	0,37 (± 0,03)	0,34	0,39 (± 0,01)	0,39 (± 0,01)
60	0,39 (± 0,02)	0,35	0,33	0,31	0,32
80	0,37	0,32	0,31	0,29	0,29 (± 0,01)

Através dos experimentos realizados em laboratório, seguindo as respectivas normas de análise, anteriormente relacionadas, procurou-se quantificar as variações existentes no teor de algumas substâncias presentes nas peles. Ressalta-se que essa quantificação não é feita pela empresa através da coleta de amostras durante a etapa de processamento em estudo e sim, somente ao término do processo de curtimento.

Através da análise dos resultados obtidos nos experimentos para a determinação do teor de matéria volátil, observa-se que os valores situam-se entre 60 e 68 %, em todos os experimentos realizados, conforme pode ser visto na figura 5.5, e não houve uma visível diminuição desse teor ao longo do tempo. Inclusive nas temperaturas de 29 °C e 32 °C, houve um aumento do teor de matéria volátil ao longo do tempo e ainda, não se observa uma nítida tendência de variação entre as diferentes temperaturas. Isso demonstra que o processo de desengalagem e o teor de cálcio presente na pele não exerce uma grande influência sobre o teor de matéria volátil (água) absorvido pelas peles.

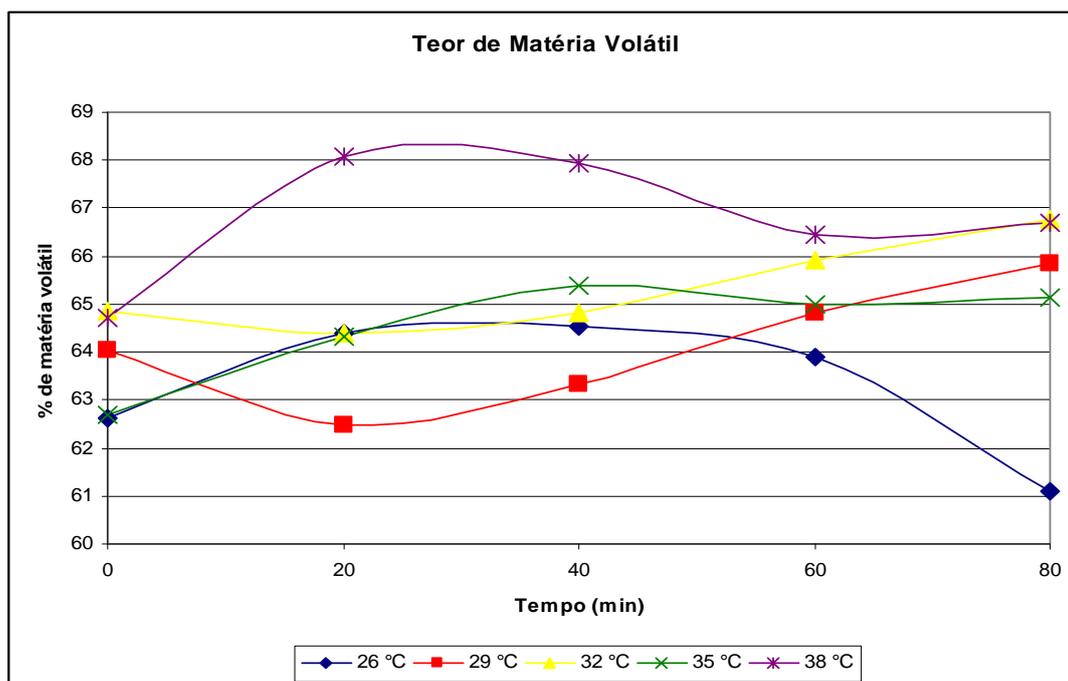


Figura 5.5: Variação do teor de matéria volátil ao longo do tempo.

Em JABLONSKI (1999), verifica-se um teor de água nas peles no início da desengalagem entre 67 e 71 % e após 90 minutos de desengalagem entre 64 e 70 %.

Já em AQUIM (2004), observa-se que o teor de água presente nas tripas divididas foi em média de 70,64 % e nas peles desengaladas segundo um processo piloto foi em média de 68,16 %, confirmando, então, a adequação dos resultados obtidos e a pouca influência do processo de desengalagem sobre o teor de umidade das peles.

É importante ressaltar que esta análise sofre influência das condições ambientais e do manuseio das amostras no momento da coleta, armazenamento e preparo para a análise (perda mecânica de água ou por evaporação).

Na análise do teor de cinzas, observa-se uma redução do teor de cinzas ao longo do tempo, porém de forma branda, exceto em algumas amostras, que sofreram algum tipo de perturbação e configuram-se como erro de análise. As análises dessas amostras não foram refeitas pela pequena quantidade de amostra sobressalente e pelo período de tempo existente para a finalização desse estudo.

Os resultados obtidos nas análises do teor de cinzas existentes nas amostras situam-se entre 1,46% e 1,12% em base seca (b.s.) nas amostras iniciais e entre 1,22% e 0,95% b.s. ao término dos experimentos, conforme o observado pela figura 5.6, valores esses que são considerados baixos, porém lógicos para as amostras utilizadas nas análises. Esses valores obtidos compreendem a quantidade de cálcio e de outras substâncias presentes na pele durante esta etapa. Também se observa que houve uma tendência de redução diferente para cada temperatura e que a maior redução no teor de cinzas ocorreu

na temperatura de 29 °C e a menor redução no teor de cinzas ocorreu na temperatura de 35 °C.

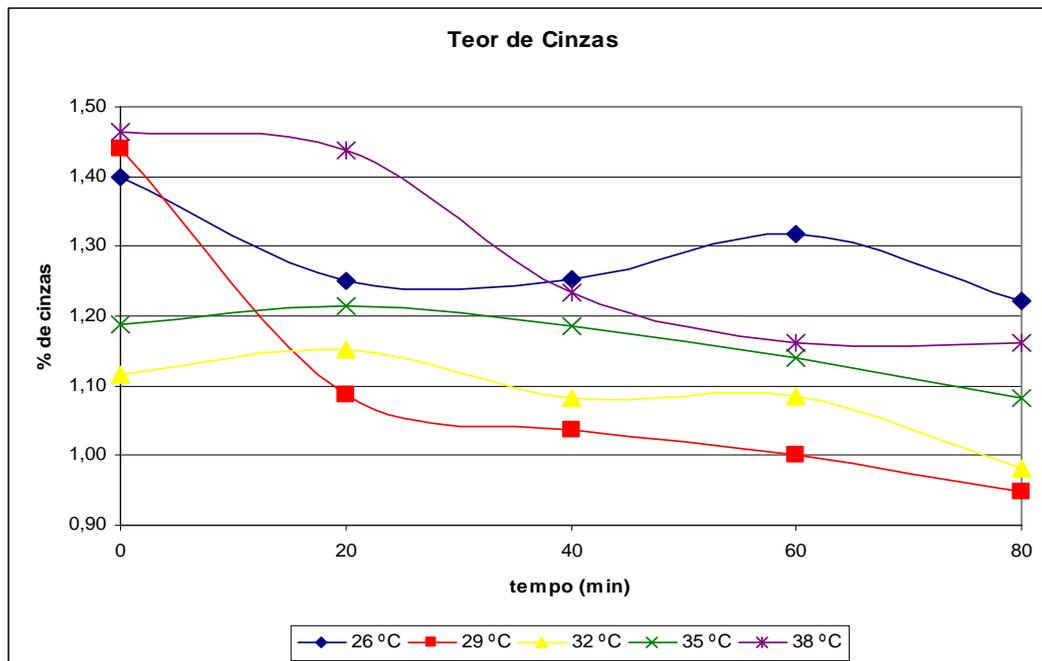


Figura 5.6: Variação do teor de cinzas ao longo do tempo.

Em JABLONSKI (1999), observa-se um teor de cinzas no início da desengalagem de 4,65 % e após 60 minutos de desengalagem de 3,55 %.

Já em AQUIM (2004), verifica-se um teor de cinzas para as tripas divididas em torno de 3,64 % b.s. e para as peles desengaladas através de um processo piloto, em torno de 2,38 % b.s..

Segundo AQUIM (2004) os teores de cinzas contidos na pele estão relacionados com os conteúdos de cloretos, cálcio e cromo adicionados, respectivamente, nos estados conservados, de caleiro e de curtimento, que se somam à quantidade de substâncias minerais da pele no seu estado natural. Sendo assim era de se esperar um teor de cinzas inferior ao obtido por AQUIM (2004), uma vez que as peles utilizadas nos experimentos deste estudo não passaram pelo processo de conservação por salga e portanto não foram adicionados cloretos as mesmas e ainda segundo AQUIM (2004) os cloretos exercem a maior influência sobre o aumento do teor de cinzas contido nas peles.

A partir dos resultados obtidos na determinação do teor de cálcio existente nas amostras observa-se, através da figura 5.7, que em todos os experimentos houve uma redução do teor de óxido de cálcio presente nas amostras ao longo do tempo, como era esperado. Os resultados obtidos situam-se entre 0,55% e 0,46% em base seca (b.s.), nas amostras do instante inicial e entre 0,37% e 0,29% b.s., ao final dos experimentos, sendo

que a maior redução no teor de cálcio e ainda a melhor eficiência na etapa de descalcagem ocorreu na temperatura de 38 °C.

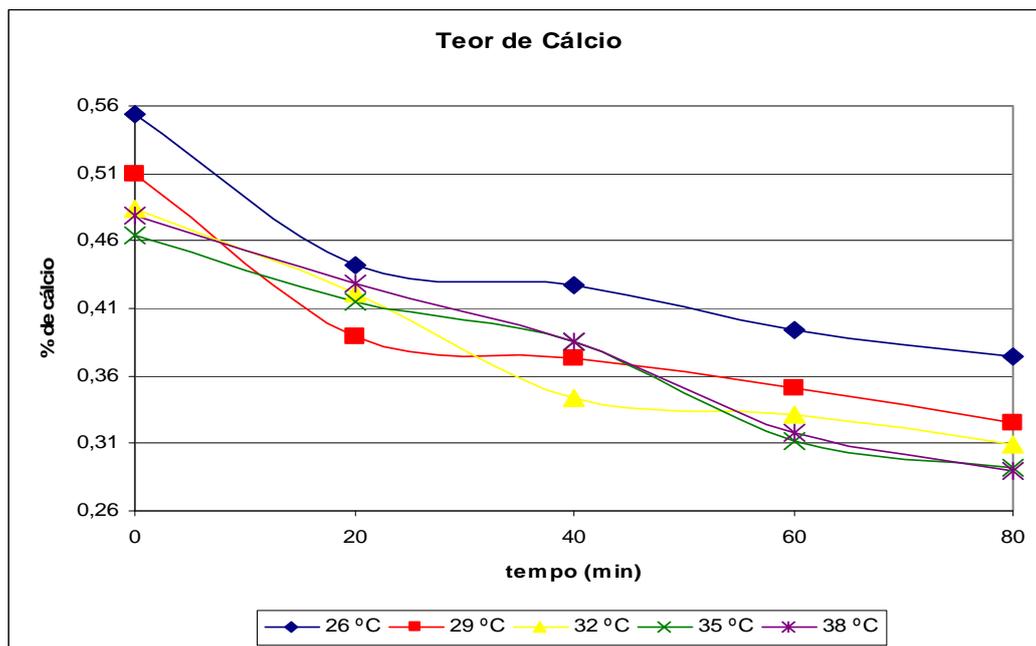


Figura 5.7: Variação do teor de cálcio ao longo do tempo.

No entanto, ressalta-se que esta análise sofreu uma pequena interferência, uma vez que os experimentos em planta piloto foram realizados em duas oportunidades e assim o teor inicial de cálcio nas peles foi diferente, sendo que as peles utilizadas nos experimentos realizados no primeiro dia com as temperaturas de 26 e 29 °C apresentaram um teor de cálcio inicial acima de 0,5% em base seca (b.s.), enquanto que as peles utilizadas no segundo dia de experimentos, com as temperaturas de 32, 35 e 38°C apresentaram um teor de cálcio inicial, em torno de 0,47% b.s.

Os teores de cálcio existentes ao final dos experimentos são considerados relativamente altos, quando comparados aos teores de cálcio requeridos para couros wet-blue, que são inferiores a 0,20% b.s., um dos fatores que podem ter sido responsáveis por isso é o pequeno efeito mecânico existente nos experimentos realizados. Porém, durante a produção de couros wet-blue, haverá um efeito mecânico maior e, no decorrer do processo, as etapas de purga e píquel, além de desempenharem suas respectivas funções, ajudam a complementar a remoção de cálcio das peles.

Em JABLONSKI (1999), verifica-se que os teores de cálcio obtidos no início da descalcagem ficaram entre 0,30 e 0,40 % em base seca (b.s.) e após 60 minutos de descalcagem entre 0,23 e 0,38 % b.s.

Já em AQUIM (2004), os teores de óxido de cálcio observados foram de 0,83 % b.s. para as tripas divididas e de 0,59 % b.s. para as peles desengaladas. Ressalta-se que esses resultados foram obtidos por absorção atômica.

Conforme o esperado pela cinética das reações químicas, a desengalagem foi mais eficiente com temperaturas altas e menos eficiente com temperaturas baixas, conforme o observado nas figuras 5.8 e 5.9.

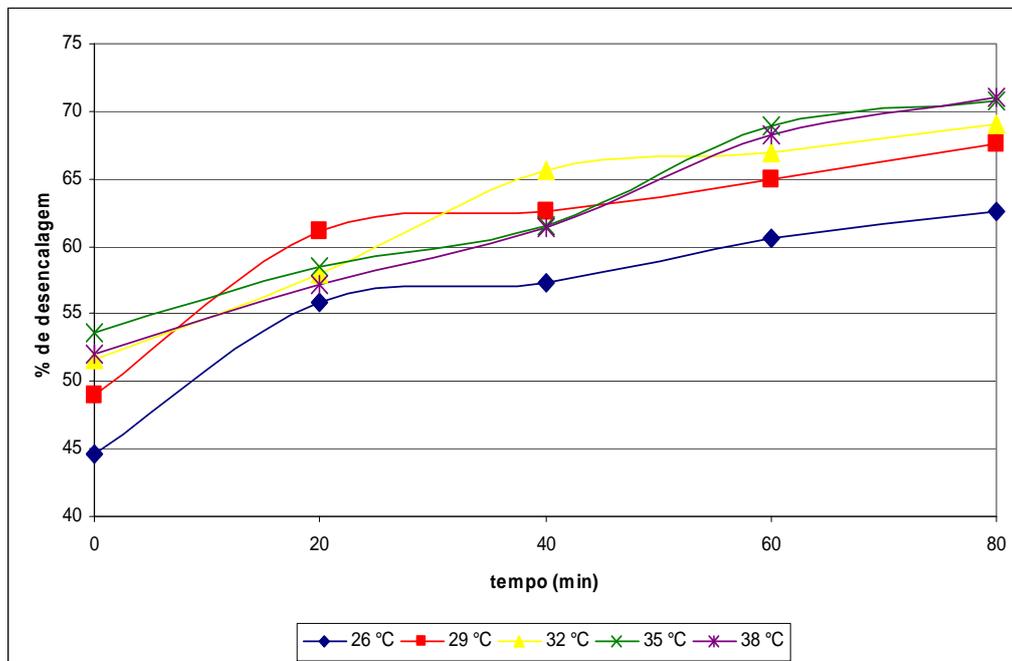


Figura 5.8: Porcentagem de remoção de cálcio ao longo do tempo, em função da temperatura.

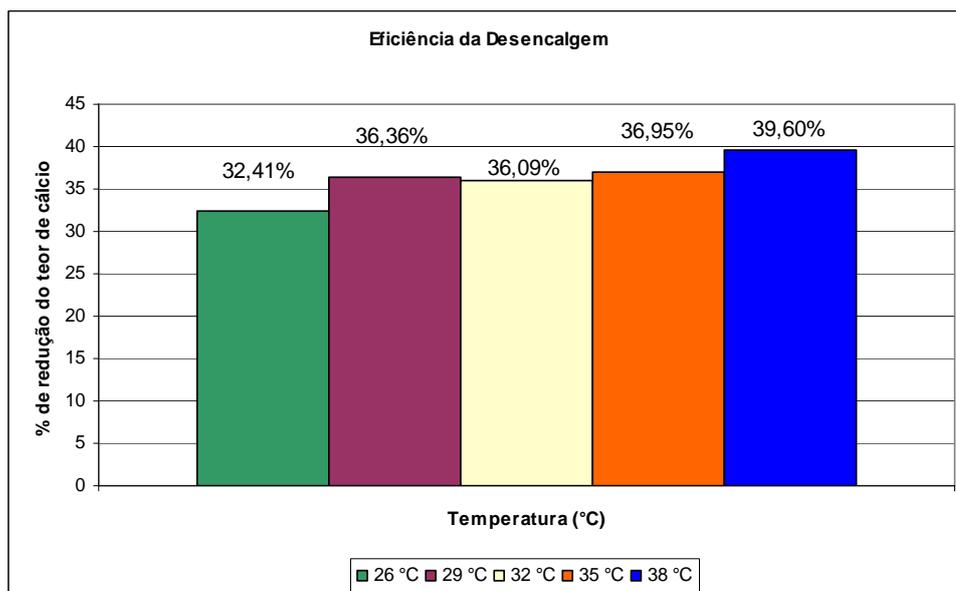


Figura 5.9: Eficiência da desengalagem em função da temperatura, após 80 minutos de processo.

5.3 Classificação dos Couros em Semi-Acabado

Esta classificação foi realizada pelo funcionário da empresa responsável pela classificação dos artigos semi-acabados e foram analisados os seguintes itens: qualidade da flor e toque do couro. Os resultados obtidos estão descritos na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Resultados da classificação dos couros em semi-acabado.

MEIOS	QUALIDADE DA FLOR		TOQUE		
	BOA	RUIM	MACIO	MÉDIO	ARMADO
I (26 °C)	X				X
II (26 °C)	X				X
III (29 °C)	X				X
IV (29 °C)		X			X
V (32 °C)	X				X
VI (32 °C)	X				X
VII (35 °C)	X				X
VIII (38 °C)		X			X
IX (35 °C)	X				X
X (38 °C)		X			X

A qualidade da flor é um parâmetro de qualidade utilizado pelos curtumes, onde verifica-se visualmente a ocorrência do problema de soltura da flor nos couros produzidos. Isso é feito manualmente pressionando-se com os dedos indicador e anelar a flor do couro contra a outra mão e observando-se o “enrugamento” da superfície do couro. Caso ocorra esse “enrugamento” a flor está solta e qualidade deste couro é ruim.

O toque do couro é outro parâmetro de qualidade utilizado, onde verifica-se a maciez dos couros pelo toque e compressão dos mesmos com as mãos.

A partir dos resultados obtidos na classificação dos couros utilizados nos experimentos, em estado semi-acabado, verifica-se que sob o ponto de vista cinético a melhor temperatura de trabalho seria a 38 °C, mas do ponto de vista da qualidade final do produto essa temperatura não deve ser utilizada, pois os meios utilizados nos experimentos a 38 °C tiveram sua flor danificada, confirmando, portanto a validade dos limites de temperatura (25 °C a 35 °C) recomendados pela literatura (TANQUÍMICA,1996) para o banho de desencalagem. Já quanto ao toque do couro todos os meios apresentaram um toque armado, demonstrando que o parâmetro operacional Temperatura do Banho não exerce influência sobre este item de qualidade dos couros.

Um outro fator que também deve ser levado em conta na análise dos resultados obtidos, é a necessidade de se ter uma temperatura de banho durante a etapa posterior a desencalagem, a etapa de purga, próxima a 34 °C, pois esta é a temperatura ótima de atuação da enzima pancreática utilizada, e como o banho de desencalagem não será esgotado e sim misturado com o banho de purga a 34 °C, para haver um rápido equilíbrio térmico e diminuir a necessidade de vapor no aquecimento do novo banho adicionado,

busca-se chegar ao final da etapa com temperaturas próximas a 32 °C, otimizando-se assim o andamento do processo de curtimento.

6. CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados obtidos através dos experimentos realizados com o objetivo de verificar-se a influência dos parâmetros operacionais Temperatura do Banho e Tempo de Processamento na eficiência do processo de desengalgação, conclui-se que:

- A realização de estudos desse tipo tem grande importância para a verificação dos parâmetros críticos existentes num processo em andamento e ainda para a tomada de decisões quanto a alteração de pontos de operação do processo a fim de otimizá-lo.

- A partir das análises realizadas pode-se avaliar o andamento do processo de desengalgação e observou-se que o teor de cálcio presente não altera a retenção de água pela pele, o que fica evidente pela falta de uma tendência ao longo do tempo, para cada temperatura, nas análises do teor de matéria volátil (água), demonstrando que para esse fator a variação do parâmetro operacional em estudo não exerce qualquer tipo de influência. Porém, algumas análises foram muito influenciadas pelas condições ambientais durante a sua realização.

- Os resultados obtidos para as análises do teor de cinzas mostraram uma redução ao longo do tempo, como era esperado, exceto em algumas amostras que se configuram com erros de análise. As diferenças existentes entre as temperaturas utilizadas nos experimentos, na redução do teor de cinzas demonstram que a temperatura do banho e o tempo de processamento durante a desengalgação exercem influência sobre esse fator.

- Através dos resultados obtidos nas análises do teor de cálcio, verifica-se para todas as temperaturas, uma redução no teor de cálcio presente nas peles ao longo do tempo, conforme o esperado, porém com eficiências de remoção diferentes, sendo que as melhores eficiências de remoção ocorreram para as temperaturas altas e as piores eficiências de remoção ocorreram para as temperaturas baixas, demonstrando que esse fator também é influenciado pela temperatura do banho de desengalgação.

- De um modo geral, levando-se em conta todos os parâmetros utilizados nesse estudo, verifica-se a necessidade de uma estratégia de controle para o parâmetro operacional Temperatura do Banho de Desengalgação, pois se observam diferenças significativas entre as temperaturas adotadas nos experimentos. Do ponto de vista cinético a melhor temperatura de operação para o banho de desengalgação seria a 38 °C, uma vez que esta temperatura consegue conciliar alta eficiência na remoção de cálcio e equilíbrio térmico rápido com o novo banho da etapa de purga, porém ao analisar-se a qualidade dos couros em estado semi-acabado, verifica-se que a qualidade da flor dos meios que foram desengalgados nesta temperatura ficou prejudicada e, portanto, adotando-se a temperatura

de 35 °C como a temperatura do banho de desengalagem consegue-se ainda uma alta eficiência do processo e uma boa qualidade dos couros obtidos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Entre as diversas possibilidades para se dar continuidade a este trabalho citam-se:

- Estender este tipo de estudo para as demais etapas de processamento, entre elas as etapas de purga, píquela, curtimento e todas as etapas de acabamento molhado, além das etapas envolvidas no processo de caleiro das peles;

- Aprofundar os estudos sobre os tipos de reações que ocorrem e determinar um modelo cinético para cada etapa.

- Estudar a variação de outros parâmetros operacionais, além da temperatura, utilizando as ferramentas de otimização de processos para a determinação dos pontos ótimos de operação para cada etapa envolvida nos processos de caleiro e curtimento.

- Determinar quais as estratégias de controle que melhor se adaptam as etapas dos processos de caleiro e curtimento, onde as mesmas se fizerem necessárias.

REFERÊNCIAS

1. AQUIM, P. M. de, *Balanço de Massa: Uma ferramenta para otimizar os processos de ribeira e curtimento*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 41 - 86, 2004.
2. BASF, *Vade-Mécum do curtidor*, 4ª edição, revisada e ampliada, 2004, p. 109 - 128;
3. BAYER, Curtir, Teñir, Acabar, 6ª edição, Alemanha, 1987;
4. BOGDAWA, U. R., O desempenho das indústrias de máquinas e equipamentos no setor coureiro calçadista. In: EMBRAPA. Reuniões técnicas sobre couros e peles. Documentos 130, 2002, Campo Grande, p. 21 - 37.
5. BRITO, A. L. F. de, *A inovação tecnológica na indústria de curtume brasileira*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, p. 34 - 53, 1996.
6. BULJAN, J., REICH, G., LUDVIK, J., Mass Balance in Leather Processing. In: United Nations Industrial Development Organization, Regional Program for Pollution Control in the Tanning Industry in South-east ASIA, 2000.
7. Equipe técnica do GRUPO MK, *Mecanismos e Controles na Desencalagem*, Revista do Couro, p. 37, Agosto/Setembro de 1996.
8. FENSTENSEIFER, J. E., *O Complexo Calçadista em Perspectiva: Tecnologia e Competitividade*, Porto Alegre, 1995.
9. FLORES, A., WIST, C.E., *Identificação de cálcio em couros wet-blue e semi-acabados*. Setor Couros, São Leopoldo, p. 25 - 26, março de 1992.
10. GRATACOS, E., BOLEDA J., POTAVELLA, M., ADZET, J.M., LLUCH, G., *Tecnología Química Del Cuero*, Barcelona, 1962.
11. Guía Técnica de Producción más Limpia para Curtiembres, Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles Cámara Nacional de Industrias, Programa de Cooperación Danesa al Sector de Medio Ambiente, Bolivia, 2002.
12. 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, 1996.
13. HOINACKI, E., *Peles e Couros: origens, defeitos e industrialização*, 2ª edição, Revisada e Ampliada, SENAI/RS, Porto Alegre, 1989. 319 p.
14. HOINACKI, E., MOREIRA, M. V. e KIEFER, C. G., *Manual Básico de Processamento de Couro*, SENAI/RS, Porto Alegre, 1994. 402 p.
15. JABLONSKI, M. G. C., *Estudo do Emprego do CO₂ na Desencalagem de Peles Bovinas*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 14 - 77, 1999.
16. KLAASSE, M. J., AGA Gás Inc. CO₂ Deliming. *JALCA*, v. 85, 1990.

17. KONZEN, C. C. ; *Panorama da cadeia produtiva do couro bovino no Brasil e em Santa Catarina*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
18. PACHECO, J. W. F., *Curtumes (Série P + L)*, São Paulo, CETESB, 2005, 76 p.
19. PEIXOTO G. B. T., SANTOS A. M. M. M. , CORREA A. R., ALEXIM F. M. B., *Panorama do setor couros no Brasil*, BNDES setorial, Rio de Janeiro, n.16, p. 57 - 84, Setembro de 2002.
20. PRIEBE, G. P. da S., *Análise da composição da pele/couro em função das etapas do seu processamento em curtumes*, Trabalho de Conclusão em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
21. RENTERIA, S. R., *Proceso de Desencalado y Rendido de Pieles*. CIATEG Información Técnica; n. 2, Janeiro/Fevereiro de 1980, p. 150 - 157.
22. RIBEIRO, J. L. D., *Notas de Aula da Disciplina Engenharia da Qualidade*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997. 98 p.
23. TANQUÍMICA Ltda, *Desencalagem*, Revista do Couro, p.40 - 46, Dezembro de 1996.