

0689 – PS3 – 200

**INDICADORES DE CONTROLE DE BANHOS RESIDUAIS E DE
PELES NAS ETAPAS DE PROCESSAMENTO DE COUROS**

J. B. Passos¹, M.Gutierrez¹, J.O. Trierweiler², G. Priebe¹

¹ Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO)

² Grupo de Integração, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP/LACIP)

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: {joana, , mariliz, jorge, priebe }@enq.ufrgs.br

RESUMO: A atividade industrial de processamento de peles consome grande quantidade de água. Por isso, está relacionada entre as que mais poluem os corpos hídricos. Os processos são alimentados com correntes novas de águas, pois a água é usada como veículo dos produtos químicos. Deseja-se que ao final de cada etapa esses insumos químicos interajam com a estrutura da pele. Para saber se esses produtos foram incorporados à pele ou realizaram as modificações na sua estrutura de acordo com a etapa de tratamento, é necessária a realização de testes na pele e no efluente gerado. Esse trabalho consiste em fazer um estudo dos métodos empregados no controle de cada etapa individual. Para isso, foram identificados os indicadores de controle dos banhos residuais, de análise rápida feitos durante os processos de produção, bem como as análises de laboratório. Também se verificou que é possível avaliar a qualidade da água para reúso ou reciclo com base em alguns ensaios analíticos.

PALAVRAS-CHAVE: Banhos residuais, curtume, indicadores de controle de processo, reúso de água, qualidade da pele

ABSTRACT: The industrial activity of skins processing consumes great amount of water. Therefore, it is related to the ones that more pollute the hydric bodies. The processes are fed with new water chains, because the water is used as vehicle of the chemical products. In the end of each stage these chemical products must interact with the structure of the skin. To know if these products had been incorporated to the skin or they had realized the modifications in its structure of the stage of treatment, it is necessary the accomplishment of tests in the skin and in the wastewater. This work consists of making a study of the methods used in the control of each individual stage. For this, the pointers of control of the wastewater had been identified, of fast analysis made during the production processes, as well as the laboratory analyses. Also it was verified that it is possible to evaluate the quality of the water for reuse or recycle with base in some analytical assays.

1. INTRODUÇÃO

O processo em curtume consiste em transformar a pele verde ou salgada em couro. A tecnologia de fabricação requer diversas etapas de processamento, com adições seqüenciais de produtos químicos, intercalados por lavagens e processos mecânicos. Grande parte dessas etapas ocorre em presença de água. A fase de preparação para o curtimento e condicionamento e a fase de transporte de substâncias e fixação, são todas realizadas em meio aquoso. Os processos são alimentados com correntes novas de águas, mesmo para banhos de lavagens, pois a água é usada como veículo dos produtos químicos no processamento da pele.

A atividade industrial de processamento de peles caracteriza-se pelo elevado consumo de água. Segundo Maioli e Silva (2000) são utilizados cerca de 226.500 m³ de água durante o processamento de couro no estado do Rio Grande do Sul, onde pelo menos 169.875 m³ de efluentes são gerados, uma vez que 25% da água utilizada acaba sendo absorvida pela pele e desperdiçada durante as operações de transferência.

A atividade industrial de curtimento de couro tem sido relacionada entre as que têm contribuído com a poluição do meio ambiente, principalmente de corpos hídricos. Um curtume lança águas residuais com diversas concentrações de contaminantes. As legislações ambientais estabelecem os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos de fontes poluidoras que podem ser lançados nos corpos d'água, direta ou indiretamente. A poluição de origem orgânica é avaliada através dos parâmetros DBO₅ e DQO, que demonstram a depuração da carga orgânica através do consumo de oxigênio dissolvido – Demanda Bioquímica de Oxigênio e Demanda Química de Oxigênio, respectivamente.

A medida e controle de consumo de água em todas as etapas de tratamento em

curtume são o primeiro passo a tomar para realizar a economia de água nos processos, além de considerar as possibilidades de reduzir a geração de efluentes líquidos por meio de reúso e reciclo das águas.

As finalidades das etapas de processamento da pele em couro são citadas a seguir:

- i. Pré-remolho: retira parte das sujidades e do sal e a pele sofre uma leve hidratação.
- ii. Remolho: limpa e reidrata a pele.
- iii. Depilação/caleiro: remove os pêlos e epiderme e promove o inchamento.
- iv. Desencalagem: remove o cal depositado ou quimicamente combinado na pele.
- v. Purga: completa o afrouxamento e promove a peptização da estrutura fibrosa da pele.
- vi. Píquel: acidifica a pele.
- vii. Curtimento: efetua a estabilização irreversível da substância dérmica, antes sujeita a putrefação.
- viii. Acabamento molhado: confere algumas das qualidades finais de um artigo, como enchimento, firmeza de flor, tamanho de poro, lixabilidade, etc. compreendem as etapas de lavagem ácida, neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe.

A corrente de alimentação de cada etapa é composta basicamente por pele, água e alguns produtos químicos. Deseja-se que ao final de cada etapa esses insumos químicos interajam com a estrutura da pele e realizem as modificações nessa de acordo com a etapa de tratamento. A pele deve obter características inerentes a fase para seguir no processamento, e ao final o couro deve ter a qualidade especificada. Algumas dificuldades encontradas no processamento aparecem pelo desconhecimento de como foram realizadas essas etapas. Daí a importância da realização

de testes na pele e no efluente gerado, que são os indicadores de controle de processo.

O aspecto do wet-blue é muito importante para o direcionamento para o artigo final a ser produzido. Muitos defeitos são evitados quando se faz o uso desses indicadores. O wet-blue deve suportar a fervura em água por pelo menos dois minutos, se houver retração é indicação que o curtimento não foi suficiente e há possibilidade de uma má proteção do couro. O excesso de acidez no couro pode produzir deterioração dos objetos que ficam junto a ele.

Alguns casos de controle analítico e seus benefícios podem ser ilustrados. Prados et al. (2002) testaram um processo de desengalagem isento de sais amoniacais, visando uma diminuição de nitrogênio nos banhos residuais. Essa redução é muito importante para curtumes em função de respeitar as legislações ambientais. Nesse estudo o autor usou os seguintes indicadores para caracterizar os efluentes: teor de nitrogênio, teor de cromo e teor de cálcio. Para caracterizar, foram feitas análises rápidas, que são apresentadas nesse trabalho, para comprovar a qualidade final do couro. Com os resultados obtidos, os autores propõem algumas reutilizações que diminuem o volume de efluente a ser tratado.

Palop (2004) usou a análise de Grau Baumé para identificar a redução da salinidade nas etapas de píquel e curtimento. O autor sugere um processo completo de píquel e curtimento sem a utilização de sal obtendo um couro com melhores características físico-químicas e banhos residuais com baixa condutividade.

Graffunder et al (2002) usa o controle da temperatura para sugerir um engraxe em temperatura ambiente. Os artigos obtidos no experimento encontraram-se dentro dos padrões internacionais de controle de qualidade de couros.

2. INDICADORES DE CONTROLE DA PELE

Para caracterizar a pele em cada etapa são realizadas algumas análises que são mostradas a seguir. Esses conceitos são encontrados na literatura: Hoinacki et al. (1994), Basf (2005) e Hoinacki (1989).

Na tabela 1 são apresentadas as análises utilizadas em cada etapa do processamento.

Tabela 1- Análises na pele/couro em cada etapa de processo

Etapas	Indicadores de controle da Pele	
	Análise rápida	Análise de laboratório
Pré-remolho		NTK Gordura
Remolho	Teste de hidratação = dobra da pele	NTK Gordura
Depilção/caleiro	Avaliação visual	NTK Gordura Teor de cálcio
Desengalagem	Indicadores ácido-base	NTK Gordura
Purga	Impressão do polegar Estado escorregadio Afrouxamento da rufa Teste de queda Permeabilidade ao ar	NTK Gordura
Píquel	Indicadores ácido-base	NTK Gordura
Curtimento	Temperatura de retração Corte de atravessamento	NTK Gordura Cromo

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

conservação, inadequada condução do processo e excessiva presença de ácido forte.

Priebe (2005) mostra o emprego de alguns métodos para realizar uma análise da composição da pele em função de cada etapa de processamento de um curtume. Alguns resultados do autor encontram-se na tabela 2.

Tabela 2- Caracterização da pele (PRIEBE, 2005)

Etapa	% Água	% Gordura	% NTK	% Cloretos	% Cálcio	% Cromo
Pré-remolho	52,1	2,17	6,38	6,2	-	-
Remolho	67,59	0,29	5,49	0,52	-	-
Depilação/Caldeiro	73,33	0,14	4,5	-	0,24	-
Desencalagem	68,16	0,25	4,98	-	0,19	-
Purga	68,16	0,13	5,78	-	0,15	-
Píquel	66,06	0,11	5,78	-	0,15	-
Curtimento	73,37	0,33	4,91	-	0,13	2,02
Acabamento	15,7	2,7	-	-	-	4,94

3. INDICADORES DE CONTROLE DE BANHO

Na tabela 3 são apresentadas as análises utilizadas em banhos residuais de cada etapa do processamento.

Tabela 3- Análises nos banhos em cada etapa do processo

Etapas	Indicadores de controle do Banho	
	Análise rápida	Análise de laboratório
Pré-remolho	pH Grau Baume Temperatura	DQO DBO Cloretos Condutividade Turbidez NTK SDT SDF SDV Gordura
		DQO DBO Cloretos Condutividade Turbidez NTK SDT SDF SDV Gordura
Remolho	pH Grau Baume Temperatura	DQO DBO Cloretos Condutividade Turbidez NTK SDT SDF SDV Gordura
		DQO DBO Cloretos Condutividade Turbidez NTK SDT SDF SDV Gordura
Depilação/caldeiro	pH Grau Baume Temperatura	DQO DBO Cloretos Condutividade Turbidez NTK SDT SDF SDV Gordura
		DQO DBO Condutividade Turbidez NTK SDT SDF SDV Gordura Teor de cálcio
Desencalagem	pH Grau Baume Temperatura	DQO DBO Condutividade Turbidez NTK SDT SDF SDV Gordura Teor de cálcio
		DQO DBO Condutividade Turbidez NTK SDT SDF SDV Gordura
Purga	pH Temperatura	DQO DBO Condutividade Turbidez NTK SDT SDF SDV Gordura
		DQO DBO Condutividade Turbidez NTK SDT SDF SDV Gordura
Píquel	pH Temperatura	DQO DBO Condutividade Turbidez NTK SDT SDF SDV Gordura
		DQO DBO Condutividade Turbidez NTK SDT SDF SDV Cromo Gordura Teor de cálcio
Curtimento	pH Temperatura	DQO DBO Condutividade Turbidez NTK SDT SDF SDV Cromo Gordura Teor de cálcio
		DQO DBO Condutividade Turbidez NTK SDT SDF SDV Cromo Gordura Teor de cálcio

Aquim (2004) realizou a caracterização das peles e dos banhos residuais por análises químicas para realizar o balanço de massa dos processos de ribeira e curtimento em curtume.

Segundo Font (1985), dependendo dos auxiliares empregados e da presença de gorduras, sangue, proteínas solúveis, tensoativos, cloreto de sódio ou outros conservantes e conforme a pele em processo o pH da água residual de remolho é levemente ácido ou básico. Na depilação e caldeiro o banho residual é caracterizado por alta alcalinidade, pH de 12-14, elevados conteúdos de pêlos e proteínas, basicamente queratina, cal, sulfetos, assim como pequenas quantidades de graxas. A água provinda da desencalagem e purga contém sais solúveis de cálcio e nitrogênio, devido aos sais amoniacais e são levemente alcalinas. No píquel, há uma elevada concentração de cloreto de sódio e ácidos, que confere uma elevada acidez, sendo freqüente também a presença de biocidas. O curtimento ao cromo os banhos residuais são concentrados em produtos químicos, sendo caracterizados por pH ácido, elevada salinidade, abundância de sais de cromo e fibras de couro em suspensão e também pode ter gorduras emulsionadas.

Resultados experimentais de trabalhos anteriores (Passos, 2006) para estudar o menor consumo de águas em curtumes indicaram elevada carga orgânica nos banhos residuais do curtume e alto valor de sólidos totais nos efluentes iniciais. Também verificou-se que é possível avaliar a qualidade da água para reúso ou reciclo com base em alguns ensaios analíticos que podem ser priorizados, como SDT, SDV, SDF (sólidos dissolvidos totais, voláteis e fixos), condutividade, DQO (demanda química de oxigênio), pH e outros.

Tabela 4- Resultados experimentais (PASSOS, 2006)

Banho	pH	Turbidez	Condutividade (mS/cm)	SDT	SDF	SDV
Pré-remolho	7,6	287	67,9	84214	81540	2674
Remolho	9,8	427	46,7	54623	48200	6423
Lav. Remolho	9,5	130	13,83	9938	8674	1264
Caldeiro	12,6	7130	27,3	28112	22804	5308
Lav. Caldeiro	10,5	761	7,13	6782	5142	1640
Desencalagem	7,8	92,7	25,8	24791	12094	12700
Purga 1	8,5	72,3	13,21	10658	4802	5856
Lav. Purga 1	8,7	47,8	5,29	884	160	722
Purga 2	8,6	6,11	895	3048	1012	2036
Lav. Purga 2	8,6	4,79	2,04	842	148	694
Neutralização	4,0	6,39	16,68	36622	28376	8246

Esse estudo forneceu bons pontos de partida para um possível reúso/reciclo da água em algumas etapas do processamento de peles.

4. CONCLUSÕES

Esse estudo dos métodos empregados no controle de cada etapa individual foi muito importante para um maior conhecimento do processo. Através dos indicadores de controle é possível uma caracterização detalhada da composição das peles e dos banhos, aprofundando os conhecimentos do processamento de peles.

As análises químicas dos banhos residuais após as etapas de processamento de peles são importantes para conhecer os teores dos componentes presentes nas águas residuais de cada etapa. Estes dados são essenciais para proposição de alternativas que reduzam o impacto ambiental das indústrias, tais como: minimização do uso da água e das suas contaminações no processo produtivo, implementação de ciclos e reúsos da água, recuperação de produtos químicos e o aprimoramento do sistema de tratamento final de efluentes.

5. BIBLIOGRAFIA

AQUIM, Patrice (2004). "Recuperação de águas de processo- Desenvolvimento de um Problema Padrão", *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

BASF. *Vade- mécum do Curtidor*. 5º edição, revisada e ampliada, abril 2005

FONT, C. P. Aguas Residuales de Teneria. In: ADZET *et al.*. Química –Tecnica de Teneria, Barcelona, 1985.

GRAFFUNDER, V., HILGEMANN, T., KOLLING, C. Engraxe em temperatura ambiente. *Revista do Couro*, Dezembro , 56-58, 2002.

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

HOINACKI, E. *Peles e Couros: origens, defeitos e industrialização*. 2. Ed. ver. Ampl. – SENAI/RS, Porto Alegre, 1989.

JOHN, G. Posibles Fallas en el Cuero y en su Producción, Alemanha , 1998.

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

PALOP, R. Redução da salinidade nos processos de piquel e curtimento. *Revista do Couro*, Março/Abril, p.50-61, 2004.

PRADOS, L., LUCCA, R. M., RESENDE, S. E. Eficiência na produção de couros com tecnologias limpas. *Revista do Couro*, Junho/Julho, p. 46-50, 2000

PASSOS, J. B., SERAFINI, R., GUTTERRES, M., TRIERWEILER, J. Análises e experimentos para reúso de águas em curtumes. Simpósio Internacional do Meio Ambiente, Maio, 2006.

PRIEBE, Guilherme (2005). "Análise da composição pele/couro em função das etapas do seu processamento em curtumes", *Trabalho de Conclusão* do Curso de Engenharia



Química, Universidade Federal do Rio Grande
do Sul, Porto Alegre, Brasil.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Pesquisa/Edital CT-
Hidro/MCT/CNPq n° 043/2004 e à Fundação de
Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul
(FAPERGS) pelo auxílio financeiro.