

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**LUANA CERRI GABRIEL**

**UTILIZAÇÃO DE TANINO VEGETAL NO PROCESSO DE  
CURTIMENTO DE PELES OVINAS**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2**

**PONTA GROSSA**

**2017**

**LUANA CERRI GABRIEL**

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE TANINO VEGETAL NO  
PROCESSO DE CURTIMENTO DE PELES OVINAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Graduação em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção da formação em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Erica Watanabe.

**PONTA GROSSA**

**2017**



Ministério da Educação  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
Câmpus Ponta Grossa  
Coordenação de Engenharia Química



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

UTILIZAÇÃO DE TANINO VEGETAL NO PROCESSO DE CURTIMENTO DE PELES OVINAS

por

Luana Cerri Gabriel

Monografia apresentado no dia 03 de julho de 2017 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho Utilização de Tanino Vegetal no Processo de Curtimento de Peles Ovinas aprovado.

---

Prof. Dr. Ciro Mauricio Zimmermann

---

Prof. Dr. Luciano Fernandes

---

Profa. Dra. Erica Watanabe  
Orientador

---

Prof. Dra. Juliana Martins  
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Química.”

## **AGRADECIMENTOS**

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Erica Watanabe, pelo acompanhamento, orientação e amizade.

Ao curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo apoio recebido. Aos professores Eduardo Sidinei Chaves, Ciro Maurício Zimmermann e Luciano Fernandes, pelo auxílio prestado aos estudos.

À Empresa onde se desenvolveu o estudo, a qual ofereceu todo o suporte técnico e operacional para a idealização e concretização deste projeto. Aos líderes Marcos Urban, Renato Menezes e Josemi Vieira, que deram total apoio e incentivo ao trabalho, bem como os colaboradores Manoel Jaci Carneiro Bonfim e Paulo César Mainardes, que fizeram com que fosse possível realizar todas as adequações fabris.

Agradeço aos meus amigos pelo incentivo e apoio para seguir em frente, mesmo quando o caminho se tornou difícil. Pela força que me deram para não desistir, acreditando no ideal proposto pelo projeto e na minha dedicação para com o mesmo.

À minha família, que teve toda a paciência e compreensão em entender as horas dedicadas ao trabalho mesmo que elas significassem minha ausência em muitas ocasiões.

## RESUMO

Atualmente a indústria coureira busca alternativas sustentáveis para o tratamento do couro, visando diminuir a grande geração de resíduos tóxicos produzidos pela mesma. O insumo mais preocupante utilizado nos curtumes é o cromo trivalente. Este metal propicia a retirada de matéria orgânica das peles, tornando-as imputrescíveis e estáveis, não permitindo a degradação das mesmas, transformando-as em couro. A indústria onde se desenvolveu este estudo realiza curtimento de peles de ovinos para confecção de rolos de lã com cromo. A proposta deste trabalho visa à substituição deste metal por tanino vegetal. Encontrado nas cascas de árvores de acácia, cerne de quebracho e castanheiro, o tanino vegetal realiza o curtimento através de interações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio entre seus agrupamentos fenólicos e as proteínas das peles, formando complexos precipitados. Para que realizem curtimentos tão eficazes quanto o curtimento ao cromo o processo deve sofrer algumas alterações, como tempo de batelada, adição de novos produtos químicos e maiores controles de variáveis, como temperatura e pH. Fazendo isto, os couros curtidos ao tanino podem ser considerados materiais tão bons quanto os curtidos ao cromo. O processo que utiliza este insumo como material curtente é mais seguro para os colaboradores, bem como o tratamento de efluentes é facilitado e o produto final torna-se biodegradável. Após os testes físicos e as análises físico-químicas dos rolos confeccionados com tanino vegetal percebeu-se que o curtimento foi eficaz e a apresentou características similares ao rolo curtido com cromo, indicando que a substituição na linha de produção pode ser viável.

Palavras chave: cromo, curtumes, tanino vegetal, sustentabilidade.

## ABSTRACT

The tanning of sheepskins to turn it into leather is a very old process that has been improved with time. Currently, the Tanning Industries are seeking for sustainable alternatives for the treatment of leather in order to reduce the big

generation of toxic wastes. The most dangerous raw material used in tanning is the trivalent chrome. This metal has the capability of removing organic compounds from the skin turning it in a stable and not rotten material, also not allowing its degradation to finally turning it into leather. The chrome is a very harmful metal to health and it can cause cancer in prolong contact with human skin or with the respiratory tract. It is also accumulative in rivers and grounds gradually generating pollution. The Industry facility target of this study works with the tanning of sheepskins to produce Wool Rolls. The tannery is the sector where the employs have more contact with dangerous materials so the substitution of the chrome as a less aggressive input is one of alternatives to reduce the risks of this sector. The vegetable tannin has been studied for the substitution of chrome in tanneries and it can be found in tree barks to perform the tanning through hydrophobic interactions and hydrogen bounds between phenolic groupings and layers of skin generating precipitated complexes. The tannin can perform tanning as good as the chrome but the tests made in Industry's tannery showed the need of some changes in the process. For being very astringents, the tanning of vegetable tannin was performed with NaCl and mixed with acids to ease the diffusion of this material into the skin. At the end of the process, the final product showed the same characteristics of the tanning with chrome, indicated that the substitution in the production lines is viable.

Worlds Keys: chrome, tannery, vegetable tannin, Sustainability.

## **LISTAS DE TABELAS**

Tabela 1: Produtos Químicos Utilizados - Ribeira .....	17
--	----

Tabela 2: Produtos Químicos Utilizados - Curtimento.....	19
Tabela 3: Produtos Químicos Utilizados - Neutralização/Acabamento Geral.....	20
Tabela 4: Análises de Cinzas.....	44
Tabela 5: Peso da Amostra.....	44
Tabela 6: Concentração das amostras.....	45
Tabela 7: Análise de Proteínas.....	47
Tabela 8: Peso das amostras para determinação de gorduras.....	48
Tabela 9: Curtimento Teste 1.....	50
Tabela 10: Curtimento Teste 2.....	52
Tabela 11: Curtimento Teste 3.....	54
Tabela 12: Neutralização Teste 3.....	54
Tabela 13: Curtimento Teste 4.....	56
Tabela 14: Píquel Teste 5.....	57
Tabela 15: Neutralização Teste 5.....	58
Tabela 16: Quantidade de água nas amostras.....	60
Tabela 17: Titulação com Nitrato de Prata.....	61
Tabela 18: Concentração e Absorbância.....	61
Tabela 19: Quantidade de HCl.....	62
Tabela 20: Análise de Gorduras.....	63

## LISTAS DE FIGURAS

Figura 1: Processo de Produção de Couros.....	16
Figura 2: Reação de Curtimento .....	21
Figura 3: Estrutura química dos taninos condensados.....	25
Figura 4: Estrutura química dos taninos hidrolisáveis .....	25
Figura 5: Processo de Ribeira .....	30
Figura 6: Molde padrão .....	31
Figura 7: Amostra teste de pele .....	31
Figura 8: Aquecimento da amostra .....	32
Figura 9: Processo de Curtimento.....	32
Figura 10: Processo de Neutralização .....	33
Figura 11: Processo de Acabamento .....	34
Figura 12: Processo de Píquel/Curtimento/Neutralização .....	35
Figura 13: Barcas .....	36
Figura 14: Descarnadeira .....	36
Figura 15: Tanquinho simulador de barca.....	37
Figura 16: Centrífuga .....	38
Figura 17: Secador fechado .....	38
Figura 18: Secador aberto.....	38
Figura 19: Lixadeira.....	39
Figura 20: Máquina de pentear .....	39
Figura 21: Máquina de aparar .....	39
Figura 22: Máquina de corte de tiras.....	40
Figura 23: Máquina de costura.....	40
Figura 24: Tubão .....	41
Figura 25: Máquina de corte de tubão.....	42
Figura 26: Máquina de Aparelhar.....	42
Figura 27: Rolo de lã curtido ao cromo .....	49
Figura 28: Lã cromo X lã tanino vegetal.....	51
Figura 29: Rolo de lã curtido ao tanino vegetal .....	51
Figura 30: Rolo de lã após teste de submersão em água .....	52
Figura 31: Teste 1/Teste 2 .....	53
Figura 32: Resistência a putrefação do teste 3 .....	55
Figura 33: Teste 1/Teste 2/Teste 3 .....	55
Figura 34: Teste 1/Teste 2/Teste 3/Teste 4.....	56



Figura 35: Teste 1/Teste 2/Teste 3/Teste 4/Teste 5.....	59
Figura 36: Cromo/Tanino.....	59

## SUMARIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1. OBJETIVO GERAL .....	13
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
1.3. JUSTIFICATIVA.....	14
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>15</b>
2.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COUROS.....	15
2.1.1 Ribeira .....	15
2.1.2 Curtimento .....	18
2.1.3 Neutralização .....	19
2.2 PROCESSO UTILIZANDO CROMO.....	21
2.2.1 Ribeira .....	21
2.2.2 Curtimento .....	21
2.2.3 Neutralização/Acabamento .....	24
2.3 PROCESSO UTILIZANDO TANINO VEGETAL.....	24
2.3.1 Ribeira .....	27
2.3.2 Curtimento .....	27
2.3.3 Neutralização/Acabamento .....	28
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
3.1 PROCEDIMENTO OPERACIONAL .....	29
3.1.1 Ribeira .....	29
3.1.2 Curtimento .....	31
3.1.3 Neutralização/Acabamento .....	33
3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO PROCESSO.....	36
3.3 INSUMOS UTILIZADOS .....	42
3.4 ANÁLISES FÍSICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DOS MATERIAIS.....	43
3.4.1 Análises Físicas .....	43
3.4.2 Análises Físico-Químicas .....	43
3.4.2.1 Teor de Cinzas .....	44
3.4.2.2 Cloretos em pele.....	45
3.4.2.3 Teor de Cromo.....	46
3.4.2.4 Proteínas .....	46
3.4.2.5 Gorduras da pele.....	48
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>49</b>

4.1 TESTES COM TANINO VEGETAL.....	49
4.1.1 Teste 1 – Curtimento com tanino vegetal em pó .....	50
4.1.2 Teste 2 - Curtimento com tanino vegetal em pó e neutralização .....	52
4.1.3 Teste 3 – Curtimento com tanino vegetal líquido .....	54
4.1.4 Teste 4 – Curtimento com tanino vegetal líquido adequado ao processo..	56
4.1.5 Teste 5 – Curtimento com tanino vegetal líquido e píquel .....	57
4.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	59
4.2.1 Matéria volátil.....	59
4.2.2 Cloretos em pele.....	60
4.2.3 Teor de Cromo.....	61
4.2.4 Proteína .....	62
4.2.5 Gorduras da Pele.....	63
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>65</b>
<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria de curtimento brasileira está em ascendente inovação referente à qualidade X sustentabilidade aos produtos de origem animal, o que leva o tratamento do couro a um nível superior, tornando-o atrativo tanto para o mercado nacional quanto internacional.

Atualmente existem mais de 700 empresas brasileiras ligadas à cadeia do couro, empregando mais de 50 mil trabalhadores. Com base nesses levantamentos estatísticos, o país vem desenvolvendo tecnologias para tratamento dos resíduos, bem como a capacitação de pessoas e investimento no setor, buscando manter-se como referência em qualidade de produtos, diminuindo a competitividade internacional e adequando as exigências de produção mais limpa. (Revista, CICB, 2012)

O cromo ainda é a matéria prima mais utilizada no curtimento de peles, uma vez em que é capaz de retirar resíduos presentes no couro sem danificar suas propriedades, como elasticidade e durabilidade. Assim, o processo é eficaz, satisfatório e mantém a qualidade final no produto desejado, porém este insumo representa um agente contaminante gravíssimo.

Na indústria em que foi desenvolvido o presente estudo, o curtimento consiste no tratamento de peles de carneiro, a fim de se produzir rolos de lã para pintura imobiliária. O resíduo gerado é destinado para a lagoa de tratamento e retorna para a fábrica, o que torna o processo como ciclo fechado. Mesmo não havendo sinais de contaminação ao subsolo, os trabalhadores estão constantemente expostos aos riscos no curtume. A geração de resíduos a longo prazo também é uma questão a ser levantada, sendo o cromo residual um dos maiores vilões do processo como um todo, causando em danos à saúde, como: efeitos nocivos a pele, problemas no trato respiratório e em menor escala nos rins, após oxidado torna-se extremamente prejudicial, podendo, em alguns casos, levar ao desenvolvimento de câncer.

Como a maior parte do cromo é manipulada pelo setor industrial, a produção geralmente é realizada em grande escala, o que significa uma grande quantidade de rejeitos. Em virtude da crescente preocupação relacionada às

questões ambientais, a necessidade de extinguir o uso deste metal está cada vez mais urgente. Assim, tem-se buscado alternativas para substituir o cromo por um material não agressivo e tão eficaz quanto o mesmo, com enfoque na produção mais limpa, geração de resíduos biodegradáveis e ambiente de trabalho com menos riscos.

Um elemento que apresenta componentes eficazes à substituição do cromo no curtimento é o tanino vegetal. O tanino é encontrado em diversas plantas, mais evidenciados nas cascas de árvores de acácia. Possuem grande aplicabilidade em diversos setores, como: alimentício, agrícola e farmacêutico. Este elemento já foi muito utilizado nos processos de curtimento, anteriormente à descoberta do cromo, porém perdeu-se tal função em uma época onde a produção em larga escala, sem consciência ambiental, visando apenas o lucro, era a mandatória às Indústrias.

Atualmente, muitos processos de curtimento estão deixando de utilizar o cromo e voltando para os taninos vegetais/sintéticos. Isto é reflexo de uma adequação ao processo, que busca a preservação ambiental, de indústrias que têm responsabilidade social e que visam o desenvolvimento sustentável. Em vista disto, neste projeto foi estudada a utilização do tanino em substituição ao cromo, procurando encontrar um procedimento eficaz para o curtimento na confecção de rolos de lã, sem que o processo sofra muitas alterações de rotas e custos.

### 1.1. OBJETIVO GERAL

Realizar ensaios com tanino vegetal no curtimento de peles ovinas.

### 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as diferenças dos processos de curtimento com cromo e tanino;
- Adequar os novos padrões de curtimento ao processo em estudo;
- Realizar análises físico-químicas das peles curtidas;
- Comparar a qualidade das peles curtidas com cromo e as curtidas com tanino vegetal;

### 1.3. JUSTIFICATIVA

Sendo o cromo um metal altamente tóxico, cancerígeno e poluente, sua substituição no processo de curtimento de peles ovinas por um elemento de origem vegetal, que não agride o ecossistema, que seja de fácil manipulação e ausente de riscos à saúde, representa uma vantagem competitiva no mercado atual.

O curtimento com tanino vegetal produz um produto biodegradável e que não apresenta perigos de contaminações aos consumidores. Adicionalmente, o produto final agrega valor em marketing sustentável, pois representa uma empresa consciente, que busca, além dos resultados econômicos, a preservação ambiental e zela pela saúde de seus colaboradores.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste tópico será realizado o comparativo entre as peles curtidas com cromo e as curtidas com tanino vegetal, indicando as discrepâncias e implicações de cada processo, bem como as vantagens e desvantagens de cada insumo como agente curtente e suas aplicações na cadeia produtiva do couro.

### 2.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COUROS

O processo de transformação de peles em couro, pode ser dividido em quatro grupos: ribeira, curtimento, neutralização e acabamento. Os diferentes tipos de couros produzidos podem ser discriminados de acordo com o agente curtente (extrato vegetal/mineral/sintético). A Figura 1 ilustra o processo de produção de couro, químicos utilizados no mesmo, assim como os resíduos gerados em cada etapa. (CETESB, 2005). As descrições das etapas do processo de produção de couro são detalhadas a seguir.

#### 2.1.1 Ribeira

A conservação da pele está diretamente relacionada com a qualidade do couro, que começa a partir dos cuidados com o animal, como controle de parasitas e com formas corretas de identificação, condução, confinamento, e transporte dos animais. O armazenamento das peles pode durar até 12 meses, em barracões com circulação, empilhando-as entre camadas de sal, ou até mesmo com imersão em salmouras, em câmaras de resfriamento ou secagem. Assim, podem ser mantidas até que o curtimento ocorra (CETESB, 2005).

A ribeira é a fase onde as peles serão submetidas à produtos químicos para limpeza, descarte, retirada de gorduras e sal, e compreende as etapas de pré-remolho, remolho, depilação/caleiro, lavagens, descalcinação/purga e píquel. Os produtos químicos usualmente utilizados em cada uma dessas etapas são apresentados pela Tabela 1. Neste processo as peles são preparadas para receber o material curtente de maneira mais eficiente, adequando as fibras colagênicas, a fim de se manter a estrutura proteica do couro ao reagir nas etapas seguintes (CETESB, 2005).

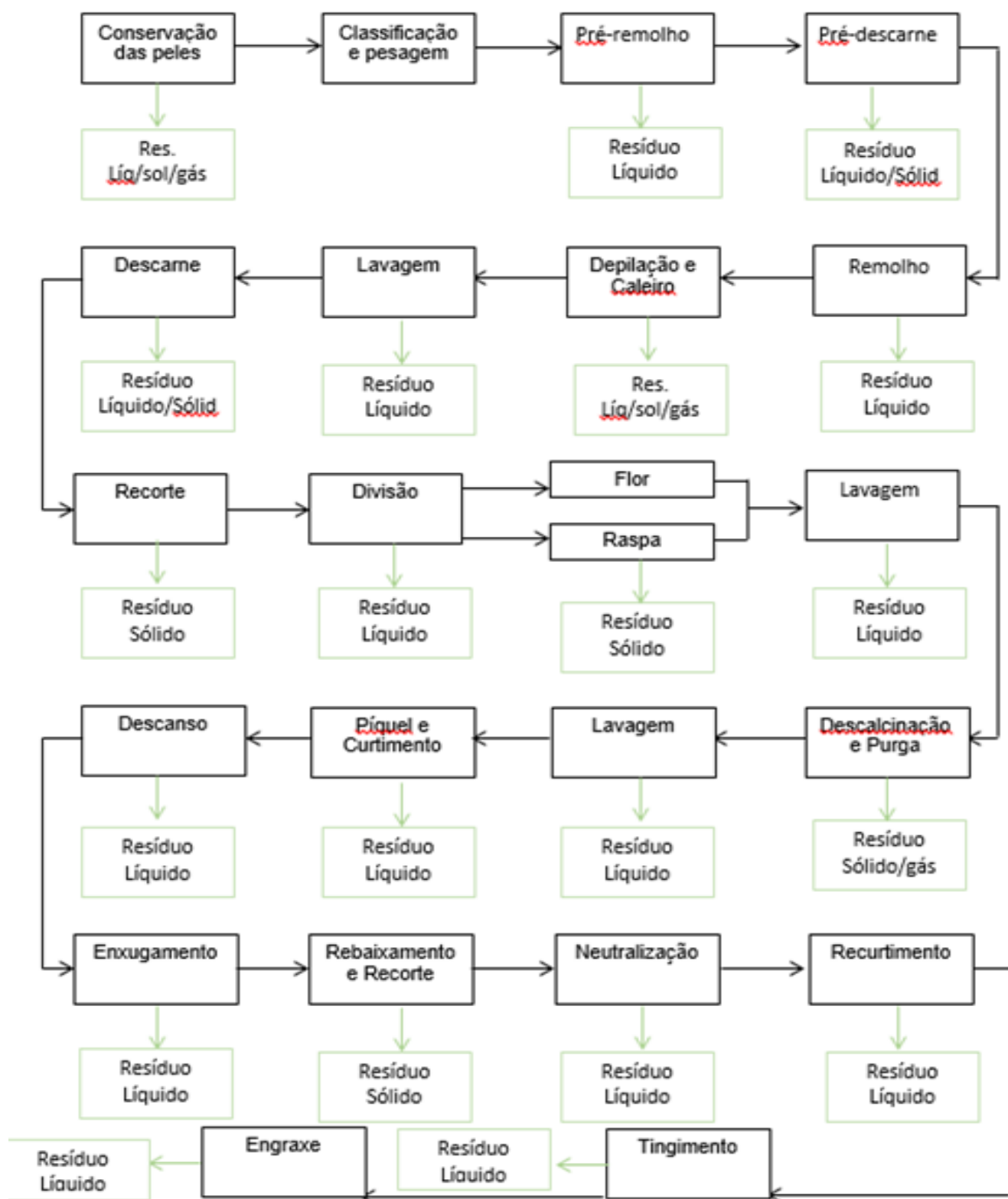


Figura 1: Processo de Produção de Couros

Fonte: CETESB, 2005



**Tabela 1: Produtos Químicos Utilizados - Ribeira**

<b>Etapas do Processo</b>	<b>Produtos Utilizados</b>
<b>Conservação / Armazenamento das Peles</b>	Sal comum, inseticidas ou biocidas, paradiclorobenzeno, sílico-fluoreto de sódio, bórax.
<b>Pré-Remolho</b>	Água.
<b>Remolho</b>	Água, álcalis, hipoclorito de sódio, tensoativos, enzimas ou produtos enzimáticos.
<b>Depilação/Caleiro</b>	Sulfidrato de sódio, soda cáustica, aminas, ácido mercaptoacético, glicolato de sódio, sulfeto de bário e mais recentemente, enzimas e/ou seus preparados.
<b>Descalcinação</b>	Água, ácidos, sais ácidos, cloreto e/ou sulfato de amônio, bissulfito de sódio, peróxido de hidrogênio.
<b>Purga</b>	Cloreto de amônio e enzimas proteolíticas.
<b>Píquel</b>	Água, sal comum ou sulfato de sódio, ácidos, fungicidas.
<b>Desengraxe</b>	Solventes – água raz, querosene, monoclorobenzeno e percloroetileno, para peles de ovelha. Carbonato de sódio, para peles suínas.

**Fonte: (CETESB,2005)**

As lavagens e os banhos químicos ocorrem em equipamentos chamados “*Fulões*” ou “*Barcas*”, cilindros horizontais fechados, normalmente de madeira, acoplados à dispositivos de rotação, que serão responsáveis pela lavagem propriamente dita da pele (CETESB, 2005).

Após a ribeira a pele está limpa, porém ainda não apresenta estabilidade suficiente para evitar a degradação e putrefação. Assim, é necessário passar para a fase de curtimento (AQUIM *et.al.*,2004).

### 2.1.2 Curtimento

O curtimento é a parte do processo responsável por transformar a pele em couro, tornando o material estável e imputrescível. O processo normalmente ocorre em fuloes ou barcas e pode ser realizado com auxílio de três compostos de origens diferentes: mineral, vegetal ou sintético. (CETESB, 2005). Admite-se que o curtimento ocorre em duas etapas: difusão inicial, onde são colocados agentes para ajuste de pH do meio, para favorecer a penetração dos princípios ativos do material curtente (píquel), e a fase final de fixação, na qual procura-se favorecer a reação das moléculas curtentes com a estrutura proteica da pele, também por ajuste de pH (AQUIM *et.al.*,2004).

No curtimento mineral o principal agente curtente é o sulfato básico de cromo, no estado trivalente. Este procedimento apresenta menor tempo de ação e confere à pele qualidades como elasticidade e durabilidade. Porém os impactos ambientais causados pelo mesmo são significativos - o que vêm impulsionando pesquisas sobre substituição desta matéria-prima (CETESB, 2005).

Já o curtimento vegetal, comumente utilizado na produção de solas de sapatos, selas de cavalos e alguns tipos especiais de couro, faz uso de taninos como agentes curtentes. Encontrados em extratos vegetais, mais especificamente em cascas de árvores de acácia e algumas folhas, o curtimento com este insumo requer mais controle de variáveis como pH e temperatura na fase de píquel, tornando-o mais lento e custoso, porém as vantagens ambientais compensam o investimento (CETESB, 2005).

No curtimento sintético utilizam-se materiais como resinas e taninos sintéticos, capazes de absorver mais na pele, proporcionando um melhor tingimento posterior. São mais caros e por isso são utilizados como auxiliares de curtimento (CETESB, 2005).

O curtimento varia de processo para processo em virtude dos produtos químicos utilizados, como observado na Tabela 2. Além disso o curtimento pode ser classificado de acordo com as etapas envolvidas na produção do couro e dos seus possíveis resíduos gerados, representado esquematicamente pela Figura 1 (CETESB, 2005).

**Tabela 2: Produtos Químicos Utilizados - Curtimento**

Etapas do Processo/ Tipos	Produtos Utilizados
<b>Mineral</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cromo: sulfato básico complexo de Cr<sup>+3</sup>;</li> <li>- Outros metais como: sais de alumínio, titânio, magnésio e zircônio – potenciais substitutos do cromo ou usados junto com ele.</li> <li>- Produtos auxiliares: sal (cloreto de sódio), agentes basificantes, desengraxantes e resinas.</li> </ul>
<b>Vegetal</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Taninos: compostos polifenólicos, extraídos de vegetais (acácia, quebracho, castanheiro, barbatimão, etc).</li> <li>- Produtos auxiliares: agentes pré-curtentes, branqueadores, seqüestrantes, engraxantes, ácido fórmico, resinas, etc.</li> </ul>
<b>Sintético</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- “sintans”/”sintanas”/”sintanos” – uso exclusivo (mais raro) ou combinado com cromo ou taninos (mais comum), em curtimento ou recurtimento;</li> <li>- Produtos Sulfonados de Fenol, Cresol e naftaleno ou resinas de poliuretanos ou acrílicas; alguns aldeídos modificados também podem ser utilizados.</li> <li>- Produtos auxiliares: agentes pré-curtentes, branqueadores, sequestrantes, engraxantes.</li> </ul>

**Fonte: (CETESB, 2005).**

### 2.1.3 Neutralização

A neutralização compreende a etapa após o curtimento, na qual os couros serão enxugados e rebaixados à espessura desejada. Esta fase do processo permitirá a estabilização da pele, evitando a decomposição, enrugamento e quebras das fibras de colágeno. Assim, os insumos químicos utilizados deverão estar de acordo com o curtente em questão: para curtimento com cromo, a pele precisa de um estabilizante básico para adequar o pH, já para curtimento com tanino, é necessário um neutralizante ácido para a mesma função (TANAC, 2017).

Comumente são utilizados insumos como sais de ácidos fracos (carboxílicos e derivados do ácido carbônico – formiato de sódio sozinho ou combinado com bicarbonato de sódio), sais de taninos sintéticos, amônio e agentes complexantes (EDTA e NTA – acetatos polifosfatos). Normalmente, usam-se alguns destes químicos em torno de 1,0% na mesma base de água (CETESB, 2005).

#### 2.1.4 Acabamento

De acordo com a *Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB)*, o acabamento pode ser subdividido em três etapas: *acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final*:

a) Acabamento Molhado: ou também conhecido como a fase pós-curtimento, corresponde a fase de descanso ou enxugamento das peles até o engraxe dos couros. Conferem ao produto final propriedades físicas e mecânicas desejáveis, como cor, resistência à tração, impermeabilidade, maciez, flexibilidade, toque e elasticidade.

b) Pré-Acabamento: consiste no processo desde as operações cavaletes, estiramento e secagem até a impregnação, todas operações físico-mecânicas, aplicando à superfície do couro polímeros termoplásticos, com a finalidade de melhorar as propriedades finais do mesmo.

c) Acabamento Final: abriga o conjunto de etapas que atribui ao couro o aspecto final definitivo, como processo de prensagem e medição.

Os insumos utilizados na fase de neutralização e acabamento podem ser observados pela Tabela 3.

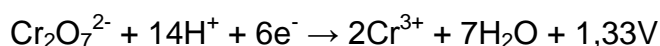
**Tabela 3: Produtos Químicos Utilizados - Neutralização/Acabamento Geral**

<b>Etapa do processo</b>	<b>Produtos Utilizados</b>
<b>Neutralização/Desacidulação</b>	Água, sais de ácidos fracos, sais de taninos sintéticos, de amônio ou de sódio, agentes complexantes
<b>Tingimento</b>	- Água, corantes aniônicos e catiônico, ácidos, enxofre.
<b>Impregnação</b>	Polímeros termoplásticos (resinas) especificamente formulados para espalhamento sobre a superfície dos couros.
<b>Acabamento</b>	Tintas, acetona, outras cetonas, n-butanol, ácido fórmico, monoclorobenzeno,

**Fonte: (CETESB, 2005).**

## 2.2 PROCESSO UTILIZANDO CROMO

O cromo é um metal de transição do Grupo 6 da Tabela Periódica, muito resistente a corrosão e alto grau de dureza. Pode ser encontrado em rochas, animais, plantas, solos, poeiras e névoas vulcânicas, em concentrações variáveis. São estáveis nas formas tri e hexavalente e os estados mais comuns de oxidação são +2, +3 e +6, além da forma elementar. Em relação a toxicidade, apenas as formas tri e hexavalentes são significantes para o homem. A forma bivalente (cromo VI) é facilmente oxidada pelo ar, originando a forma trivalente (cromo III), como observada pela Equação 1 (SILVA, PEDROZO, 2001):



**Equação 1: Oxidação do Cromo**

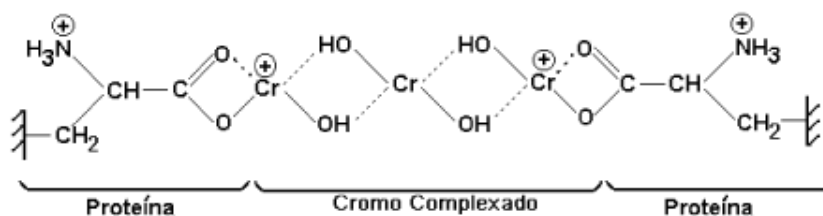
**Fonte: SILVA, PEDROZO, 2001**

### 2.2.1 Ribeira

Os produtos químicos utilizados na etapa da ribeira para curtimento com cromo consistem em ajustar o pH da pele para receber o curtente, de maneira a apresentar características salino-ácida (SILVA, PEDROZO, 2001).

### 2.2.2 Curtimento

Com auxílio do sulfato de cromo, o processo químico de curtimento ocorre pela interligação das moléculas de colágeno com os grupos hidroxila mediante compostos de cromo trivalente, como pode ser observado pela Figura 2 (QUÍMICA NOVA).



**Figura 2: Reação de Curtimento**

**Fonte: Revista Química Nova <acesso 14/12/2016>**

O cromo ainda é utilizado nos processos de curtimento de peles para fabricação de couros, que levam o nome de *wet blue*, devido às suas especificações físico químicas, capazes de tornar o material imputrescível de

maneira rápida e eficaz, mesmo que apresente um potencial poluidor muito elevado (CETESB, 2005).

Pode apresentar-se em suas diversas formas dependendo diretamente do meio em que se encontra: o cromo VI, altamente tóxico, geralmente é encontrado em águas subterrâneas naturais, onde o pH varia entre 6 e 8, enquanto que o cromo trivalente predomina em águas com pH mais ácido e é inócuo à saúde humana. (ATSDR, 2012). A maioria do cromo encontrado em águas superficiais apresenta-se na forma de material particulado, que se não tratado a tempo, pode sedimentar, tornando-se um agente contaminante de solos (SILVA, PEDROZO, 2001).

O processo de curtimento só possível com cromo na valência III, assim, o cromo hexavalente é reduzido para trivalente antes da ação do mesmo nas peles, porém apenas cerca de 60% do cromo III são absorvidos, enquanto os demais 40% não reagem com o couro, permanecendo na valência VI e sendo descartado nos resíduos líquidos (BRITO, 2013).

O trabalhador que exerce alguma função com exposição direta com o cromo em curtumes está constantemente vulnerável à vários riscos de contaminação. O caminho principal para que ocorra o contágio é via respiratória, uma vez em que as partículas de cromo hexavalente atravessam mais facilmente as membranas celulares. A dispersão dessas partículas tóxicas pode correr em névoas de ácido crômicos nas cromações, poeiras do composto nas lixadeiras e aderência da substância em contato com pele. Estes riscos podem ser agravados caso o ambiente de trabalho não apresente sistemas de ventilação (SILVA, PEDROZO, 2001).

Segundo a Legislação Brasileira (BRASIL, 1978), pela Norma Regulamentadora 15, o Limite de Tolerância (LT) busca estabelecer uma concentração ou intensidade máxima/mínima, relacionadas com a natureza e tempo de exposição ao agente tóxico, a fim de se evitar danos à saúde do colaborador, durante sua atividade laboral. Ao cromo, este limite foi estabelecido numa proporção de 0,04mg/m<sup>3</sup>, para o seu estado hexavalente, na forma solúvel. O biomarcador que identifica a quantidade de cromo hexavalente é o

chromo urinário Cr-U, com o Índice Biológico Máximo Permitido (IBMP) de 30,0mg/g de Creatinina (SILVA, PEDROZO, 2001).

Outra problemática oriunda do curtimento com cromo é a formação de lodo na estação de tratamento, que representa um dos piores resíduos gerados nos curtumes. Além de ser um material de difícil aplicação econômica, o cromo encontra-se em grande volume junto de outros compostos, o que dificulta a reutilização do lodo. Segundo Alves *et.al.* (2012), para cada tonelada de cromo processado, há uma geração de 300 a 400 Kg de lodo com este minério. No processamento de 1000Kg de pele salgada, somente 200 a 250Kg tornam-se couro, ou seja, rendimento médio de 22,5% no processo como um todo, gerando 600Kg de resíduos sólidos. Sabendo disto, é de extrema importância que o setor coureiro invista cada vez mais em tecnologias limpas, visando minimizar estes impactos ambientais (Alves *et.al.*,2012).

A contaminação ambiental pode ser diminuída através da redução do cromo hexavalente para o trivalente. Esta redução pode ocorrer tanto naturalmente quanto forçadamente. Para melhor entender as necessidades de tratamento, os resíduos sólidos podem ser discriminados em duas categorias (Alves *et.al.*, 2012):

- *Resíduos sólidos não curtidos*: gerados na fase de ribeira, tais como pele bruta proveniente do descarte e divisão, aparas caleadas e não caleada e carcaça. Não são classificados como perigosos e são ricos em colágeno e gorduras (matéria orgânica), podendo ser transformados em cola, gelatina, chiclete, etc (Alves *et.al.*, 2012).
- *Resíduos sólidos curtidos*: oriundos da estação de tratamento de efluente, do acabamento molhado, rebaixamento, corte e lixamento. São resíduos classe 1, perigosos, pois carregam consigo grande parte do cromo utilizado no curtimento (Alves *et.al.*, 2012).

Segundo Routoulo (2003), a redução do cromo VI para o trivalente também pode ser facilitada com uso de filmes poliméricos condutores, que atuam como materiais eletródicos.

Há também estudos que indicam a redução do cromo VI através de sulfito ou metabissulfito de sódio na lagoa de tratamento. Após a redução o cromo III é precipitado com hidróxido de sódio e posteriormente filtrado. O lodo formado é então queimado por plasma, em um processo desenvolvido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológica (IPT). Este procedimento transforma o material em cerâmica vitrificada e o metal imobiliza-se (SILVA, PEDROZO, 2001).

### 2.2.3 Neutralização/Acabamento

Na neutralização realizada após o curtimento com cromo utiliza-se o bicarbonato de sódio, juntamente com o amaciante e tensoativos, para atingir a estabilidade desejada. O tempo de neutralização é de aproximadamente 2 (duas) horas, com água a temperatura ambiente (SILVA, PEDROZO, 2001).

## 2.3 PROCESSO UTILIZANDO TANINO VEGETAL

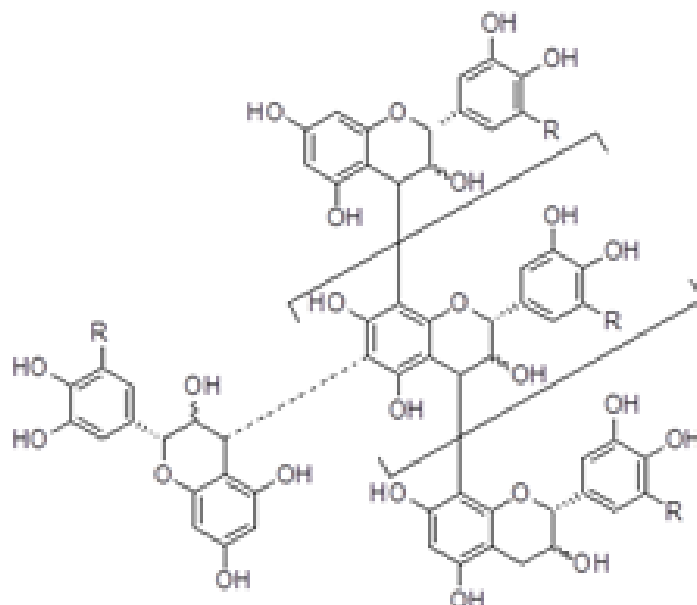
Os taninos vegetais correspondem a um grupo de compostos fenólicos, capazes de realizar pontes de hidrogênio com certos sítios de proteínas e precipitá-las. Encontrados principalmente em plantas, apresentam várias aplicações em diversos setores, como: alimentício, farmacêutico e curtimento de peles (TANINOSGNOSIA, acesso em 14/11/2016).

Essencialmente o tanino vegetal é um mecanismo de defesa das plantas, sendo o responsável pela adesão de uma característica amarga e adstringente à suas folhas e frutos, impedindo que os predadores naturais atuem. A ingestão desta substância em grande quantidade pode ser tóxica ao organismo, porém sua aplicabilidade pode servir como base para alguns medicamentos, uma vez em que apresentam propriedades anticancerígenas e antimicrobianas, além de serem capazes de inibir a replicação viral (taninos condensados), tornando-os alvo de muitos estudos no combate ao HIV (MONTEIRO *et al.*, 2005).

Existem dois tipos de taninos: os condensados (protoantocianidina) e os hidrolisáveis (ácido tânico), representados pelas figuras 3 e 4, respectivamente. Os hidrolisáveis, mais comumente encontrados nas folhas de muitas plantas, reagem com bases ou ácidos fracos, produzindo um grupo de

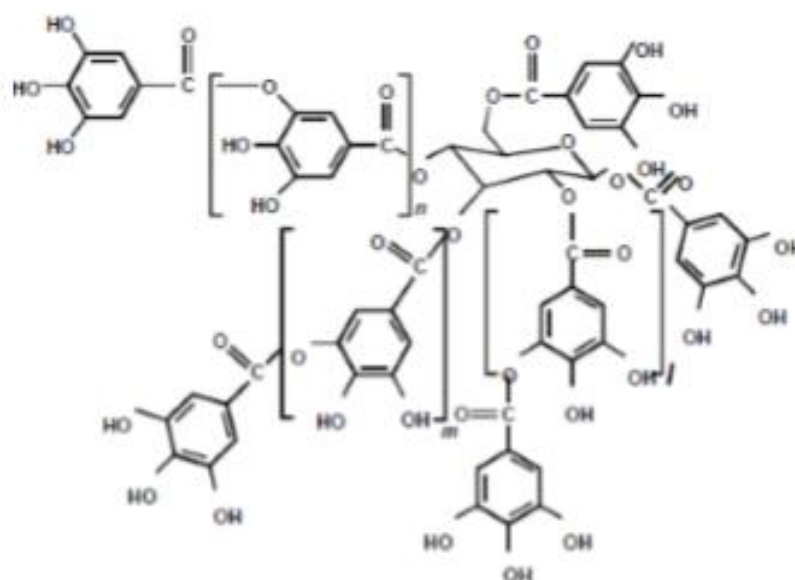


carboidratos e ácidos fenólicos. Já os condensados correspondem a polímeros de 2 a 5 unidades flavonoides, suscetíveis à hidrólise, porém em grande maioria, insolúveis em água (ADEGA, acesso em 14/11/2016).



**Figura 3: Estrutura química dos taninos condensados**

Fonte: Taninosgnosia, (2016)



**Figura 4: Estrutura química dos taninos hidrolisáveis**

Fonte: Sartori (2012)

Encontrados nas cascas de acácia, cerne de quebracho e castanheiro, os taninos condensáveis apresentam uma estrutura essencialmente

floroglucinólica, conferindo ao couro uma cor avermelhada. Sua ação ocorre pelas interações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio entre seus agrupamentos fenólicos e proteínas dos demais compostos, formando complexos precipitados (JORGE & BRITO, 2003).

Sendo o tanino um substrato de origem vegetal, a contaminação ambiental já é reduzida em grande escala na sua aplicabilidade no processo. Com a crescente busca por tecnologias limpas, as organizações podem agregar valor aos produtos que carregam o “selo verde” em sua produção, e isto pode ser alcançado com o processamento de couros vegetais ou livre de cromo (NAIME, *et al.*, 2011).

O valor final ao produto é mais elevado, exatamente pelo fato de demandar maior tempo e controle de processo, porém à gestão ambiental na indústria de curtumes agrega mais impactos positivos ao mercado consumidor, que se mostra disposto a pagar pelos produtos que contenham o “selo verde”. Trata-se de uma questão de sobrevivência no mercado, no qual o preço está de acordo com valores ecologicamente corretos e pode representar um fator de competitividade ou de exclusão dos produtos em países do primeiro mundo (NAIME, *et al.*, 2011).

O investimento em um bom sistema de gestão ambiental despende inicialmente de recursos financeiros, porém, com o tempo, acarreta em redução de custos e riscos nos processos de produção. Segundo a revista INGEPRO, já existem produtos ecologicamente corretos com preços viáveis e o fator custo não impede no desenvolvimento de novos produtos e tecnologias limpas em curtumes (NAIME, *et al.*, 2011).

A fim de se evitar eventuais medidas de caráter protecionista, o setor coureiro deve estar atento às exigências legais e de mercado. Sendo uma das bases da economia do país, a indústria do couro precisa se preocupar com os passivos ambientais que os produtos carregam, caso queiram manter a competitividade no mercado atual. Enquanto as exigências fiscais de produção que faz uso de químicos estão cada vez maiores, a modernização da mesma mostra-se necessária. Um exemplo é o setor automotivo, que já está se adequando a nova regulamentação REACH e também a exigências de

comprovação de boas práticas ambientais e normas, como a NBR ISO 14001: 2004 (NAIME, *et al.*, 2011).

### 2.3.1 Ribeira

Na etapa da ribeira os produtos químicos procuram ajustar o pH da pele para o meio ácido, ao contrário do que se busca no curtimento com cromo (meio básico). Para isto é comum empregar o uso de agentes como ácido fórmico ou acético (TANAC, 2017).

Outra mudança importante na fase da ribeira, divergente do processo de curtimento com cromo, é a temperatura da água usada no processo. Como o tanino é uma substância altamente reativa, não é aconselhável o uso de água a temperaturas superiores 45°C. Também não é aconselhável realizar a lavagem das peles, bem como o próprio curtimento, em fuloes ou barcas que apresentem algum material ferroso em sua estrutura, pois o tanino tem capacidade oxidativa com substâncias ferrosas (TANAC, 2017).

### 2.3.2 Curtimento

Capazes de realizar complexação e polimerização com proteínas (colágeno das peles), os taninos conferem ao material resistência e impermeabilização, transformando-o em couro. (JORGE & BRITO, 2003).

Antigamente os processos de curtimento eram realizados com taninos hidrolisáveis, que por apresentarem menor adstringência em relação aos condensáveis, aderiam mais ao colágeno. Porém, com a crescente industrialização o tratamento de couros com taninos condensáveis foi se aprimorando e estes assumiram o cenário atual de curtimento (JORGE & BRITO, 2003).

Diferentemente do processo de curtimento com o cromo, o tanino vegetal requer água a temperatura ambiente e um tempo de processo mais longo. (TANAC, 2017). Na produção do couro pode-se encontrar tanto resíduos líquidos, como sólidos e emissões atmosféricas. Dentre estes rejeitos, estão presentes compostos orgânicos, como lipídios e proteínas, e inorgânicos, provenientes dos produtos químicos que não fixaram completamente nas peles durante o processo (NAIME, *et al.*, 2011).

### 2.3.3 Neutralização/Acabamento

A adequação para neutralização e acabamento no processo com tanino vegetal baseia-se nos controles mais rigorosos de pH e temperatura. Juntamente com o amaciante e tensoativos, é empregado o uma mistura de ácidos não voláteis, proporcionando à pele a estabilidade necessária (TANAC, 2017).

A parte do acabamento também deve ser atendida para que as temperaturas no secador não ultrapassem 45°C. Isto demanda maior tempo de secagem, porém as peles não se submetem a danos ocasionados pelas altas temperaturas (TANAC, 2017).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é citada a metodologia utilizada para o curtimento de peles com tanino, bem como são descritas as análises físicas e físico-químicas realizadas nos couros taninos.

Inicialmente os testes de curtimento com tanino mantiveram as mesmas proporções do curtimento com cromo, buscando estruturar um padrão de curtimento que não desvinculasse totalmente do atual, pois dessa forma se facilitaria a mudança, caso viável, na escala produtiva da indústria. Posteriormente, foram testadas variáveis no processo, como pH, temperatura e concentração, adequando o curtimento ao tanino.

A metodologia presente neste trabalho teve embasamento teórico em artigos de curtimento ao tanino em escamas de peixe, como em *“Alternativa Limpa para o Curtimento de Couros: Um Comparativo Entre o Curtimento ao Cromo e o Curtimento ao Tanino Vegetal em Peles de Peixe”* e em curtimento em peles de bovinos: *“Impactos Ambientais Gerados pelos Curtumes”*, sendo necessário a empregabilidade de novos componentes químicos no processo de curtimento de peles de ovinos, evidenciados na fase de testes. Assim, os testes de curtimento foram realizados em pequena escala (1 ou 2 peles por vez), modificando o processo sempre que necessário, em busca de um curtimento eficiente para produzir itens de boa qualidade, mantendo o padrão dos produtos curtidos com cromo, que pudessem ser comercializados sem danos ao consumidor e que se tornassem materiais biodegradáveis.

#### 3.1 PROCEDIMENTO OPERACIONAL

As etapas de curtimento, descritas nos tópicos a seguir, foram desenvolvidas em uma indústria de produção de ferramentas para pintura imobiliária, no setor de curtimento de peles de ovinos e confecção de rolos de lã.

##### 3.1.1 Ribeira

No processo industrial, inicialmente as peles passavam pela fase da ribeira em grande escala, na proporção de 250 peles para 10.000L de água, onde era realizada a lavagem das mesmas nas barcas, por um período de 8 horas. Em seguida, as peles passavam pela descarnadeira e seguiam para a

segunda lavagem por um período menor (2 horas), para posteriormente serem curtidas ao cromo.

Após a segunda lavagem, foi separada uma amostra de pele para realização dos testes de curtimento com tanino. A fase da ribeira, então, era a mesma tanto para curtimento com cromo, como curtimento com tanino vegetal.

A etapa da ribeira para confecção de rolos de lã da indústria em que foi desenvolvido este trabalho, bem como os insumos químicos utilizados e os rejeitos de cada processo, são apresentados na Figura 5.

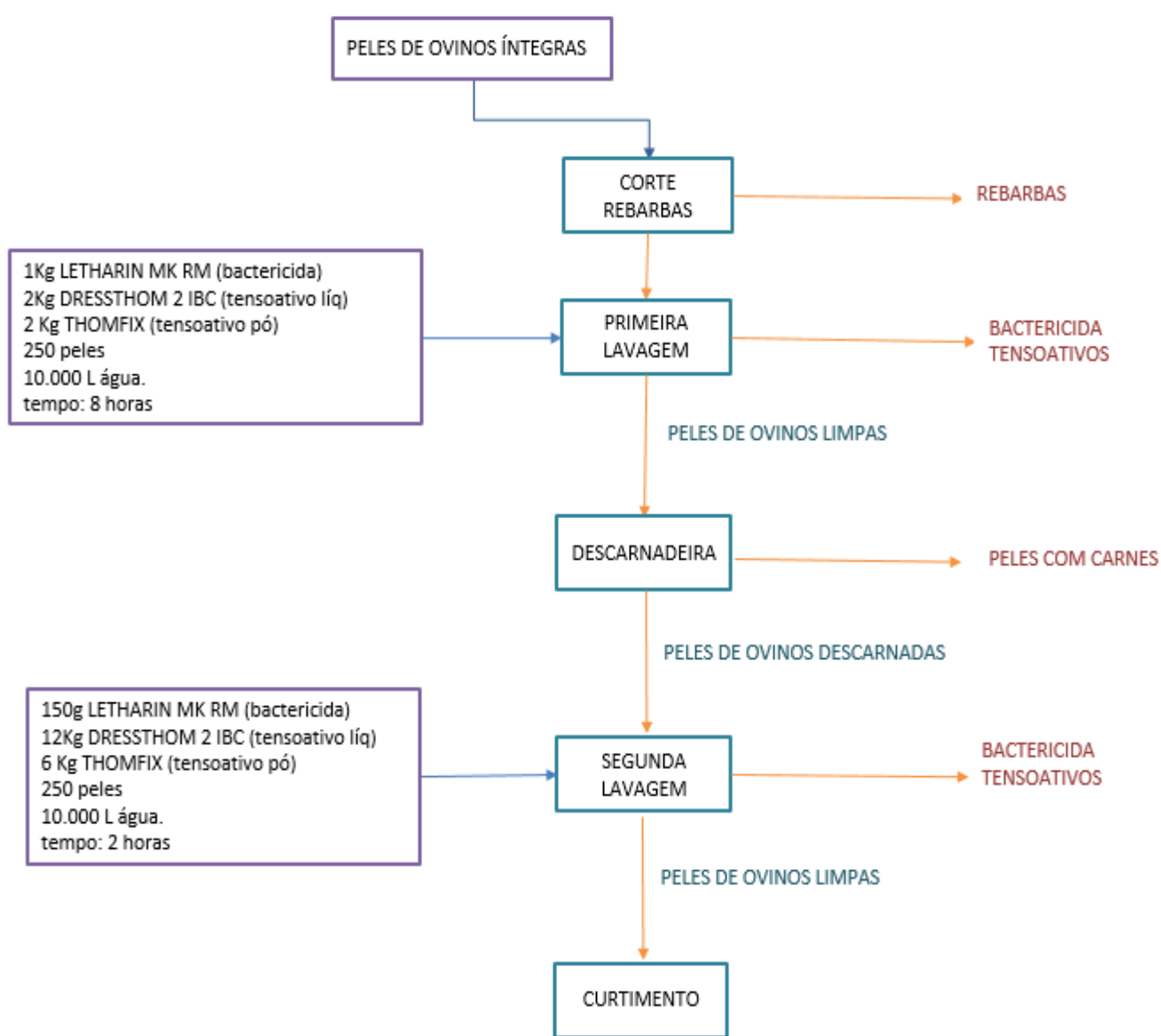


Figura 5: Processo de Ribeira

Fonte: autoria própria

### 3.1.2 Curtimento

O processo de curtimento tradicional na indústria em estudo levava como principal agente curtente o sulfato de cromo III, na proporção de 120L do mesmo para 10.000L de água. O procedimento era realizado a temperaturas de aproximadamente 60°C, por um período de 8 horas.

Após o curtimento, as peles eram submetidas à altas temperaturas para o teste de retração. Este teste consistia em cortar uma amostra de pele, com tamanho padronizado por um molde, como mostrado pelas Figuras 6 e 7, e submetê-las a temperaturas superiores a 80°C por um tempo de 1 minuto, como visto na Figura 8. Se após este período as peles não demonstrassem nenhum sinal de encolhimento, então significava que as mesmas tinham sido curtidas de forma eficiente. Caso reprovassem, voltavam para as barcas, onde eram despejados mais insumos químicos (cromo) e deixadas em banho por mais tempo.



**Figura 6: Molde padrão**



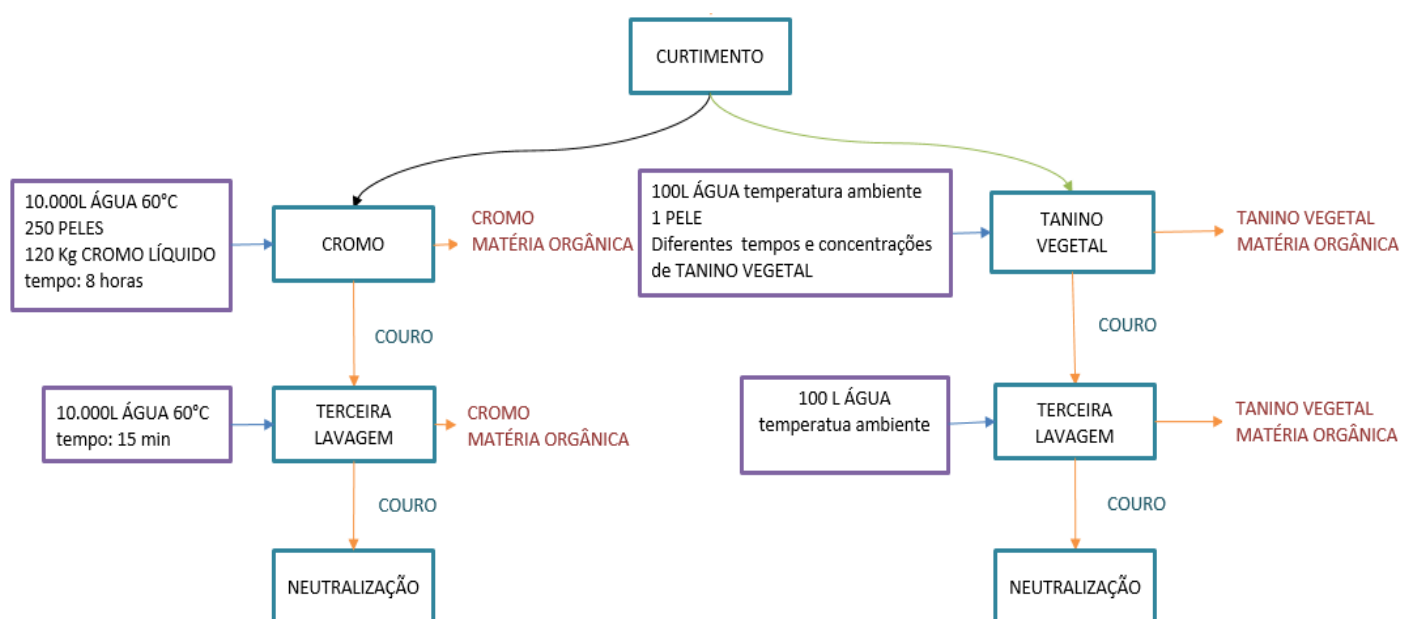
**Figura 7: Amostra teste de pele**



**Figura 8: Aquecimento da amostra**

Inicialmente, nos testes realizados com tanino vegetal, as concentrações dos insumos químicos do processo de curtimento foram baseadas no procedimento original (curtimento com cromo), porém, algumas adequações ao processo foram necessárias.

Para melhor adaptação ao procedimento em pequena escala (1 pele) fez-se uso de um tanquinho, capaz de simular o movimento das barcas. As peles para testes de curtimento eram separadas após a segunda lavagem da etapa da ribeira e submetidas a diferentes concentrações de tanino vegetal, tanto líquido como sólido, bem como diferentes tempos de ação, a fim de se identificar o padrão ideal de processo. Após o processo, as peles curtidas com tanino vegetal também passavam pelo teste de retração, mencionado anteriormente. As diferenças de curtimentos com cromo e com tanino vegetal podem ser observadas de na Figura 9.



**Figura 9: Processo de Curtimento**

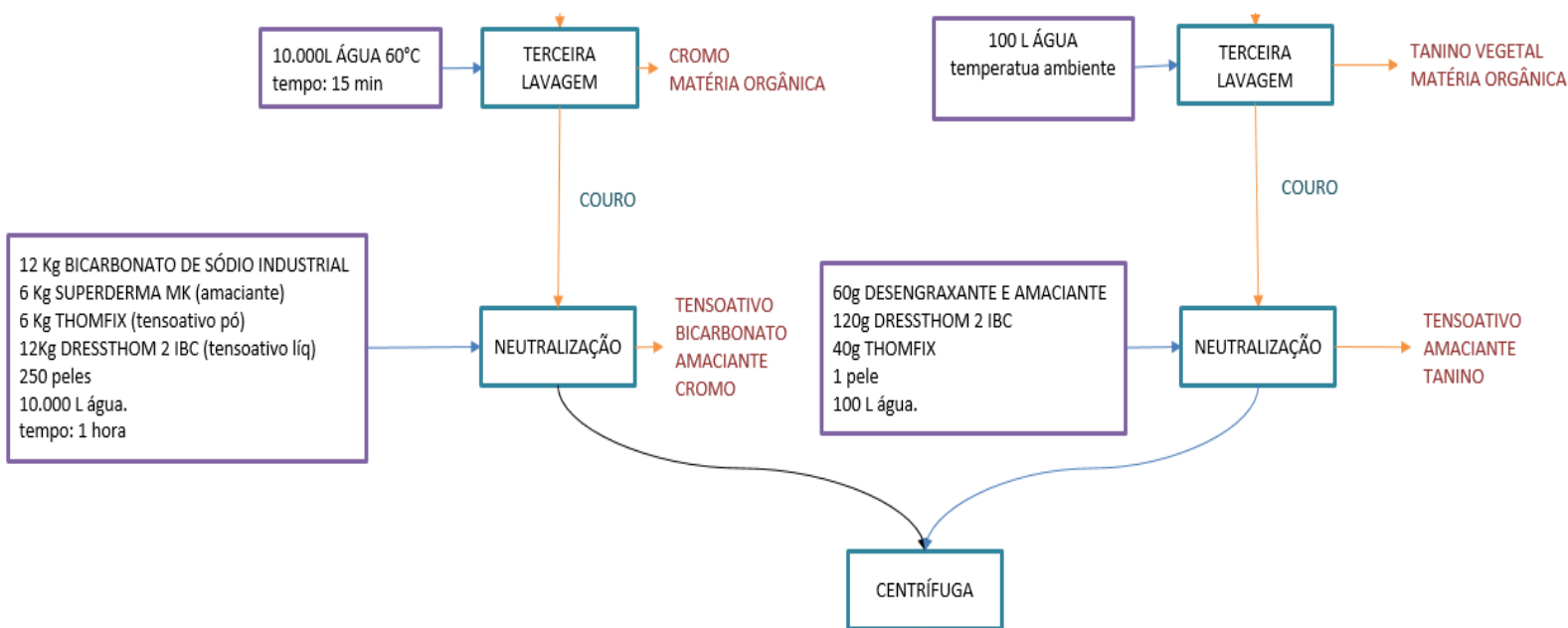
Fonte: autoria própria



### 3.1.3 Neutralização/Acabamento

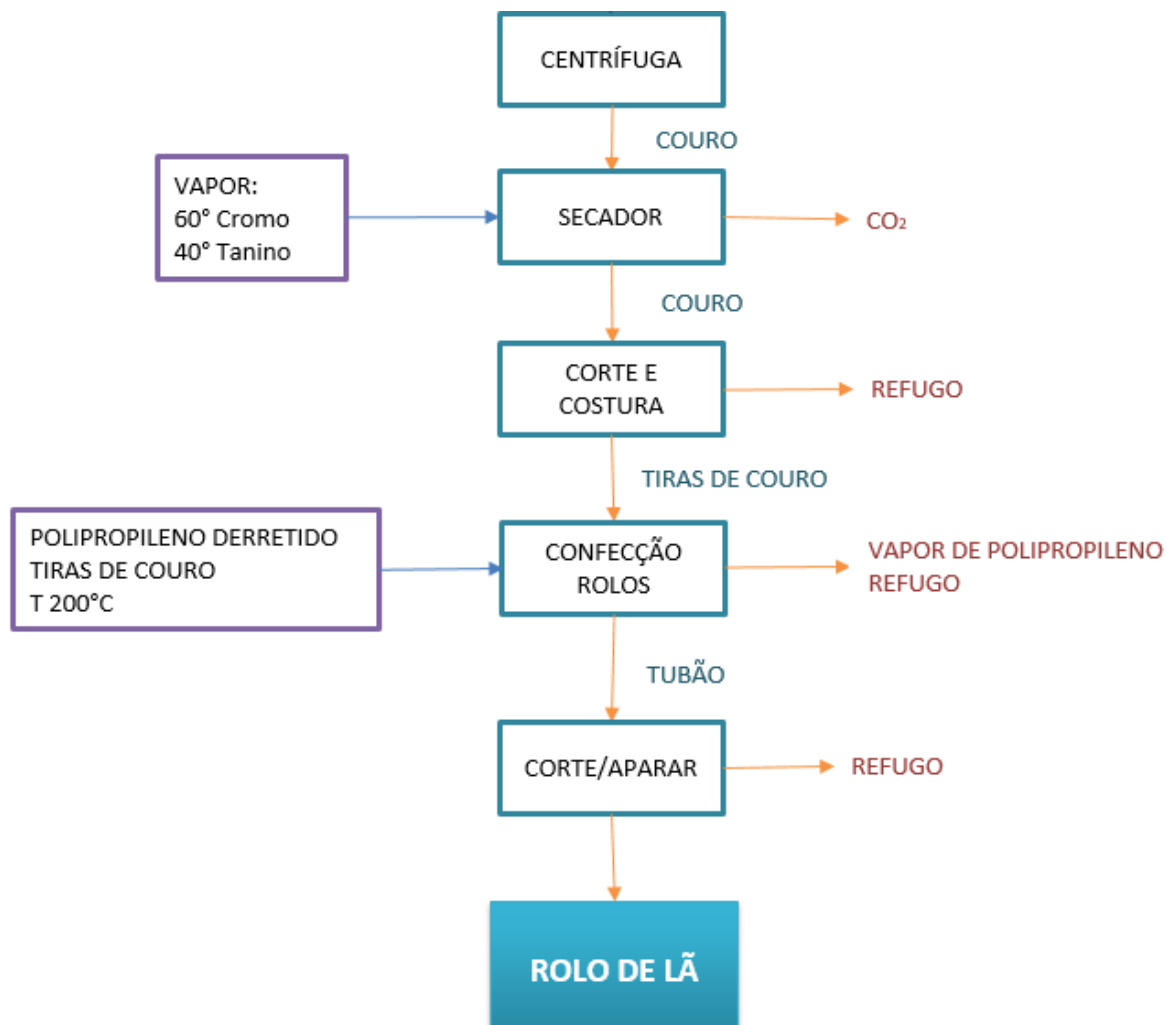
A neutralização para curtimento com cromo consistia em adicionar um elemento básico no processo, o bicarbonato de sódio, para estabilizar a pele. Juntamente com este insumo, adicionava-se amaciante próprio para peles de ovinos, a fim de aumentar a maciez da lã e recolocavam os tensoativos para melhor limpeza das peles.

Na neutralização para curtimento com tanino vegetal não era necessário estabilizar a pele em meio básico, pois esta característica já era empregada pelo próprio curtente. Assim, nos primeiros testes de neutralização, mantiveram-se os tensoativos e amaciante, porém, excluiu-se o bicarbonato do processo, como esquematizado na Figura 10:



**Figura 10: Processo de Neutralização**  
Fonte: autoria própria

Em seguida, as peles passavam pela centrífuga e seguiam para os secadores, onde eram submetidas a ventilação e temperaturas de 60°C para as curtidas com cromo e 40°C para as curtidas com tanino vegetal, controladas pelo termostato presente nos secadores. Após a secagem das peles, não houveram distinções entre os processos na confecção de rolos de lã, como pode ser observado na Figura 11.



**Figura 11: Processo de Acabamento**

Fonte: autoria própria

Após o curtimento e neutralização com o tanino, foi necessário utilizar ácidos para melhorar a difusão do tanino e a estabilidade das peles. Desta maneira, utilizou-se um complexo de ácidos orgânicos e inorgânicos não voláteis na fase da ribeira, buscando ajustar o pH para 4,0-4,5, com a finalidade de se obter uma melhor penetração do tanino na etapa de curtimento. Posteriormente, na fase de neutralização, o mesmo complexo de ácidos foi usado, mas acidificando mais o meio (pH 3,0-3,5), para fixação do tanino nas peles curtidas. A rota deste processo pode ser observada pela Figura 12.

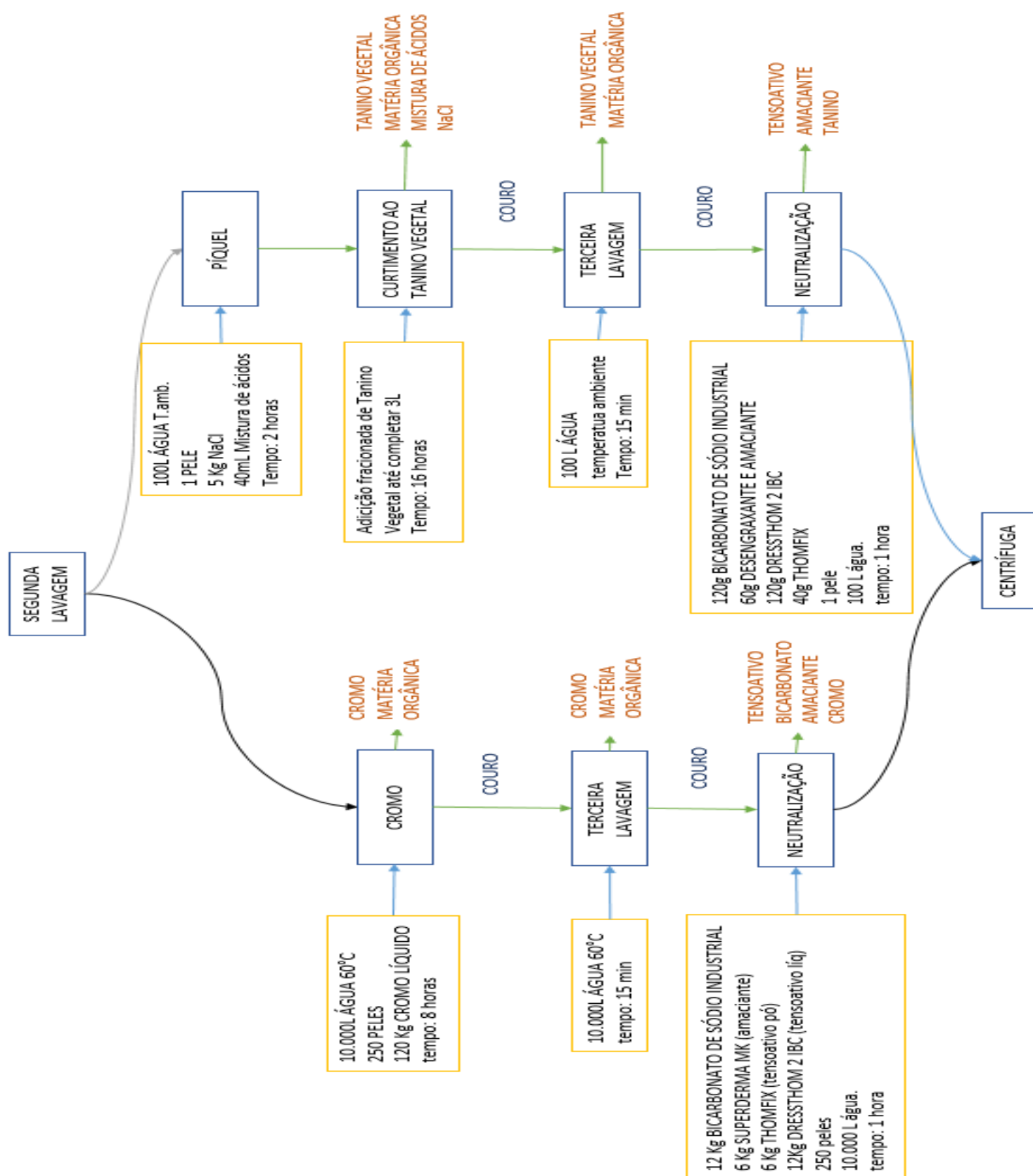


Figura 12: Processo de Píquel/Curtimento/Neutralização

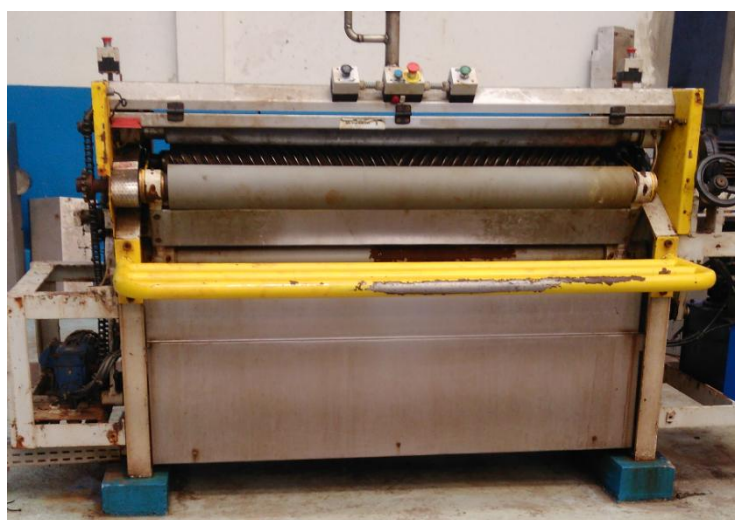
### 3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO PROCESSO

As etapas de ribeira, curtimento e neutralização da indústria em estudo eram realizadas grande escala, na proporção de 250 peles para 10.000L de água, em barcas, representadas pela Figura 13.

Após a primeira lavagem do processo da ribeira, as peles passavam pela descarnadeira, ilustrada pela Figura 14. Em seguida, voltavam para as barcas para a segunda lavagem.



**Figura 13: Barcas**



**Figura 14: Descarnadeira**

Os testes de curtimento e neutralização foram realizados em pequena escala: 1 pele para 100 L de água. Afim de se adequar a este padrão, adquiriu-se um tanquinho da marca *Colormaq*, com capacidade 15Kg, ilustrado pela Figura 15. O tanquinho era utilizado para simular o movimento de rotação das barcas, sendo necessário apenas fazer um ajuste no potenciômetro para que realizasse rotação de forma mais lenta, diminuindo assim os possíveis prejuízos a lã.



**Figura 15: Tanquinho simulador de barca**

Terminada a fase de neutralização as peles eram sujeitas à centrifugação (Figura 16), secagem (Figuras 17 e 18) e, em seguida, foram lixadas (Figura 19) a fim de adequá-las a espessura ideal para confecção de rolos de lã. No procedimento de secagem foi realizado um dos ajustes necessários para produção do rolo de lã com tanino, onde diminuiu-se a temperatura dos secadores até 45°C.

Com a espessura adequada, as peles passavam pelas máquinas de pentear (Figura 20) e aparar (Figura 21), deixando a lã nivelada ao tamanho ideal o rolo.





**Figura 16: Centrífuga**



**Figura 17: Secador fechado**



**Figura 18: Secador aberto**



**Figura 19: Lixadeira**



**Figura 20: Máquina de pentear**



**Figura 21: Máquina de aparar**

Realizadas as adequações de espessura e altura da lã, as peles passavam por uma máquina de corte de tiras (Figura 22), as quais,

posteriormente, eram costuradas (Figura 23) para a confecção dos tubões (Figuras 24 e 25). A máquina de confecção de tubão realiza o processo de cola da superfície do couro com Polipropileno derretido a temperaturas superiores à 200°C. Logo, houve a necessidade de maior atenção nesta etapa para identificar possíveis trincas nas fibras do couro curtido ao tanino, o que acarretaria em má adesão das mesmas no processo de colagem.



**Figura 22: Máquina de corte de tiras**



**Figura 23: Máquina de costura**



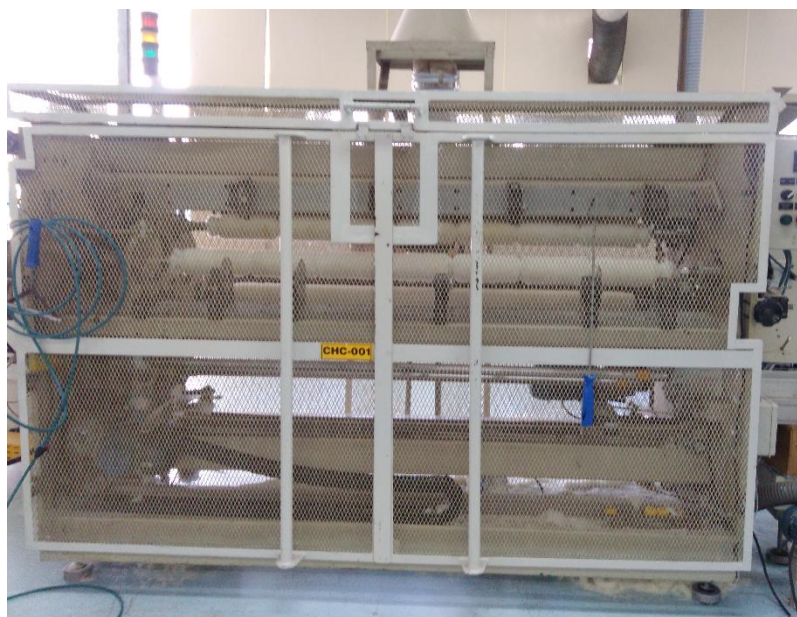


**Figura 24: Máquina de confecção tubão**



**Figura 24: Tubão**

Os processos posteriores aos citados até o momento não interferiam mais nas propriedades físico-químicas do rolo. A sequência para concluir a confecção de rolos de lã procedia em: corte do tubão em tubos menores (Figura 25), máquina de aparelhar a lã (Figura 26) para obter aparência mais branda e textura mais macia e, por fim, embalagem dos rolos juntamente com as hastes.



**Figura 25: Máquina de corte de tubão**



**Figura 26: Máquina de Aparelhar**

### 3.3 INSUMOS UTILIZADOS

Os insumos utilizados no processo de curtimento na indústria em estudo estão apresentados nas no Anexo 1, com a composição e propriedades de cada componente.

Os taninos vegetais, tanto em sua forma líquida, quanto em pó, foram doados, em escala teste, pela TANAC-RS. Os demais insumos químicos, como amaciantes de pele, tensoativos e bicarbonato de sódio foram fornecidos pela indústria onde se desenvolveu este estudo. A mistura de ácidos orgânicos e inorgânicos foi concedida pela MK QUÍMICA DO BRASIL LTDA.

### 3.4 ANÁLISES FÍSICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DOS MATERIAIS

Foram realizadas análises físicas e físico-químicas nos rolos confeccionados com curtimento com tanino vegetal e com cromo, fazendo o comparativo entre os processos para melhor entender a ação destes insumos nas camadas da pele.

#### 3.4.1 Análises Físicas

As análises físicas foram realizadas no laboratório de qualidade da indústria em estudo, onde os rolos confeccionados nos diferentes testes com tanino vegetal eram submetidos a imersão em água, a temperatura ambiente, por um período de uma semana.

Estas análises indicavam se o material teria sofrido ação de putrefação ou não. Após decorrida a semana em molho, os rolos eram retirados sofriam testes de estiramento manual, o qual consistia em puxar a lã do rolo para verificar se a mesma se soltava com facilidade. A permanência do material indicava estabilidade do couro, necessária para comercialização do mesmo no mercado de ferramentas para pintura imobiliária.

Além disso, observava-se a coloração da água após uma semana em molho, devendo a mesma permanecer límpida e sem possíveis componentes físicos do rolo, como a lã, por exemplo, indicando que houve a difusão completa e permanente do tanino na pele, logo, o curtimento eficaz.

#### 3.4.2 Análises Físico-Químicas

Para realizar as análises físico-químicas escolheu-se o couro confeccionado no último teste, o qual apresentou um melhor resultado de curtimento. Deste couro, pesou-se uma quantidade de aproximadamente 50g, no qual a lã foi retirada superficialmente com auxílio de uma tesoura para se evitar possíveis interferências nas amostras. Os couros depilados foram submetidos a moagem no equipamento da indústria de confecção de rolos de lã.

Após moídas, as amostras foram separadas em saquinhos plásticos e levadas ao laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Ponta Grossa para análise. As análises físico-químicas foram adaptadas ao procedimento de acordo com a metodologia empregada por Adolfo Luts.

### 3.4.2.1 Teor de Cinzas

Para as realizar as análises de teor de cinzas primeiramente aqueceram-se cadinhos em estufa, por cerca de duas horas, para em seguida iniciarem as pesagens das amostras, em triplicata, como pode ser observado pela tabela 4:

**Tabela 4: Análises de Cinzas**

AMOSTRAS	PESO CADINHO	PESO AMOSTRA	PESO TOTAL
<b>CROMO 1</b>	53,0700g	1,0105g	54,0805g
<b>CROMO 2</b>	54,4438g	1,0117g	55,5655g
<b>CROMO 3</b>	53,4693g	1,0427g	54,5120g
<b>TANINO 4</b>	36,1342g	1,0834g	37,2176g
<b>TANINO 5</b>	34,9813g	1,0534g	36,0343g
<b>TANINO 6</b>	34,2600g	1,0584g	35,3184g

Fonte: autoria própria

Posteriormente a pesagem, as amostras foram submetidas a temperaturas de 250°C na chapa aquecedora, durante o período de uma hora. Quando se percebeu a ausência de vapor na calcinação, colocaram-se as amostras na mufla a temperatura inicial de 300°C, a qual sofreu aumento gradativo com o tempo, atingindo, por fim, a temperatura de 550°C, permanecendo assim por 12 horas. Após este tempo, realizou-se novamente a pesagem das amostras, conforme indicado pela Tabela 5:

**Tabela 5: Peso da Amostra**

AMOSTRAS	PESO TOTAL	PESO AMOSTRA
<b>CROMO 1</b>	53,9393g	0,8693 g
<b>CROMO 2</b>	55,3335g	0,8897g
<b>CROMO 3</b>	54,3877g	0,9184g
<b>TANINO 4</b>	37,0882g	0,9540g
<b>TANINO 5</b>	35,9096g	0,9286g
<b>TANINO 6</b>	35,1931g	0,9331g

Fonte: autoria própria

Com o final desta análise, foi calculada a diferença dos pesos das amostras, antes e depois da calcinação, para posteriormente determinar o teor de cinzas em cada uma.

### 3.4.2.2 Cloretos em pele

O cloreto de sódio é adicionado à pele fresca para conservação, assim, sua análise é importante para identificar se houve a remoção total do sal após os processos de curtimentos.

Para esta análise utilizaram-se as amostras calcinadas na determinação de cinzas, nas quais foram adicionadas 1ml de ácido nítrico e posteriormente volumadas em 50ml para amostras de cromo e 100ml para amostras de tanino, obtendo as concentrações indicadas pela tabela 6, com auxílio do cálculo representado pela equação 3:

**Tabela 6: Concentração das amostras**

AMOSTRAS	MASSA	CONCENTRAÇÃO
<b>CROMO 1</b>	0,8693 g	17,366g/L
<b>CROMO 2</b>	0,8897g	17,794g/L
<b>CROMO 3</b>	0,9184g	18,368 g/L
<b>TANINO 4</b>	0,9540g	9,540g/L
<b>TANINO 5</b>	0,9286g	9,286 g/L
<b>TANINO 6</b>	0,9331g	9,331 g/L

Fonte: autoria própria

$$\text{Concentração das amostras} = \frac{\text{Massa da amostra (g)}}{\text{Volume da água (L)}}$$

### Equação 3: Formação de precipitado Cromato de Prata

Fonte: autoria própria

Após diluídas, separaram-se 20ml das amostras em Erlenmeyers de 125ml. Juntamente com as amostras, foram inseridos 20ml de água, 10 gotas de dicromato de Potássio ( $K_2CrO_4$ ) e uma ponta de espátula de Bicarbonato de Sódio, os quais deixaram a solução com coloração amarelada. Em seguida realizou-se a titulação com Nitrato de Prata ( $AgNO_3$ )  $0,0097\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , até que a coloração passasse para vermelho-acastanhado.

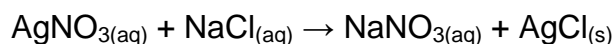
A titulação teve seu fim quando todos os íons cloretos foram consumidos pelo nitrato de prata. Assim, conforme há a adição de  $AgNO_3$ , os íons  $Ag^+$  em excesso precipitaram em forma de sal de cromato de prata, apresentando a cor vermelha acastanhada (ponto de viragem). Esta reação está esquematizada pela equação 4:



**Equação 4: Formação de precipitado Cromato de Prata**

**Fonte: autoria própria**

Em soluções neutras ou levemente alcalinas, o NaCl é precipitado quantitativamente como cloreto de prata, pela titulação com nitrato de prata até se identificar o ponto de viragem, como pode ser observado pela equação 5:



**Equação 5: Reação Cloreto com Nitrato de Prata**

**Fonte: autoria própria**

Utilizando-se dos valores médios de Nitrato de Prata nas titulações e do volume total de solução de NaCl, foi possível determinar a concentração média de NaCl nas amostras de cromo e de tanino.

#### 3.4.2.3 Teor de Cromo

A determinação de óxido crômico indica se a transformação da pele em couro foi efetiva. A especificação para couros fala que o conteúdo mínimo deste metal deve ser de 3,5% em base seca (AQUIM *et.al*, 2014).

Utilizaram-se as amostras preparadas na determinação de cinzas para estas análises e fez-se uso do Espectrofotômetro de Absorção Atômica, onde puderam ser determinadas as concentrações em  $\text{g.L}^{-1}$  de cromo em cada amostra.

#### 3.4.2.4 Proteínas

O teor de substâncias dérmicas (S.D.) indica o comportamento da pele no processo. O percentual de S.D. está diretamente ligado à diminuição progressiva de gorduras, sujidades e sal da pele, responsáveis pela putrefação da mesma.

Para a determinação de proteínas, esta prática foi realizada pelo método de Kjeldahl, o qual consiste em quantificar o índice de nitrogênio presente nas amostras, para posterior conversão em substâncias proteicas. Assim, pesaram-se as amostras de tanino e cromo, em triplicata, em tubos de ensaio, juntamente com uma quantidade de aproximadamente 0,3g de amostra catalítica, como indicado pela Tabela 7:

**Tabela 7: Análise de Proteínas**

AMOSTRAS	TUBO DE ENSAIO	PESO AMOSTRA	AMOSTRA CATALÍTICA
<b>CROMO 1</b>	47,1310g	0,2204g	0,3174g
<b>CROMO 2</b>	47,2098g	0,2062g	0,3298g
<b>CROMO 3</b>	47,6184g	0,2378g	0,3215g
<b>TANINO 1</b>	45,8378g	0,2054g	0,3166g
<b>TANINO 2</b>	48,9465g	0,2223g	0,4349g
<b>TANINO 3</b>	47,1761g	0,2149g	0,3318g

**Fonte: autoria própria**

Adicionaram-se 10ml de ácido sulfúrico em cada tubo de ensaio, para a digestão das proteínas, utilizando o Bloco Digestor SOLAB, modelo SL 25/40, em 300°C, para a digestão. O processo durou cerca de dois dias, até o momento em que a solução passou da coloração preta para a mais límpida possível.

Com as amostras digeridas, utilizou-se o Destilador de Nitrogênio SL 74 SOLAB para identificar a quantidade de N<sub>2</sub> de cada amostra. Para a destilação, pipetou-se 10ml de solução de ácido bórico 3% mais indicador fenol misto em Enlermeyers de 250ml, os quais apresentaram coloração violeta e foram depositados no destilador. Este equipamento foi responsável por destilar as amostras de cromo e tanino, digeridas com ácido sulfúrico, e passar o condensado para os Enlermeyers com ácido bórico.

Para iniciar o processo, fez-se necessário a neutralização amostras digeridas com auxílio de NaOH 50%. Após a neutralização, ligou-se a caldeira para aquecimento e geração de vapor. Ao atingir o Enlermeyer com a solução de ácido bórico, a amostra mudou da coloração violeta para verde, indicando que o meio estava neutro, sendo possível dar sequência a determinação de nitrogênio por titulação.

Os Enlermeyers foram retirados do equipamento e seguiram para a titulação, na qual fez-se uso de ácido clorídrico (HCl 0,10221M), em quantidade tal que as colorações das amostras voltassem a ter tonalidade violeta (ponto de viragem). Com a média das quantidades de HCl utilizadas na neutralização foi possível determinar o início de N<sub>2</sub> presente nas amostras, para posterior cálculo do teor de proteínas.

### 3.4.2.5 Gorduras da pele

Grande parte da gordura é removida nas primeiras etapas do processo e deve se extinguir após a fase de neutralização, por isto é importante que se obtenham valores pequenos, ou até mesmo inexistentes, nas amostras analisadas.

Para isto, pesaram-se, em triplicata, quantidades aproximadas em 4g de tanino e cromo, colocados em papel filtro, como pode ser observado pela Tabela 8:

**Tabela 8: Peso das amostras para determinação de gorduras**

AMOSTRAS	PAPEL FILTRO	PESO AMOSTRA	PESO TOTAL
<b>CROMO 1</b>	1,2885g	3,0608g	5,3493g
<b>CROMO 2</b>	1,2623g	3,9154g	5,1777g
<b>CROMO 3</b>	1,2317g	3,3226g	4,5543g
<b>TANINO 1</b>	1,1640g	3,4953g	4,6593g
<b>TANINO 2</b>	1,1853g	3,2559g	4,4412g
<b>TANINO 3</b>	1,2560g	3,3796g	4,6345g

Fonte: autoria própria

Pesaram-se os frascos de Soxhlet, nos quais os filtros com as amostras foram submetidos a imersão em 100ml de Hexano, à 100°C por um período de 12 horas, para realizar a extração do óleo no equipamento MARCONI Extrato de Óleos e Graxas, modelo MA 044/8/50. Assim, foi possível obter a quantidade de óleo em cada amostra.

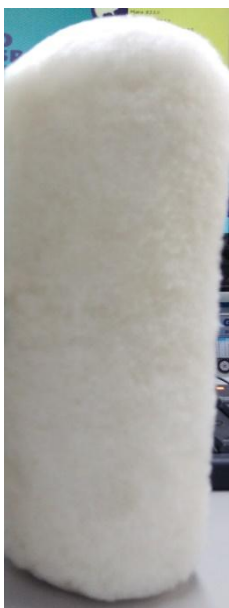


## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados a seguir referem-se as qualidades finais adquiridas pelos rolos de lã confeccionados ao curtimento com tanino, qualificados pelos testes de curtimento, bem como as interpretações das análises físicas e físico-químicas realizadas nos couros curtidos com cromo e com tanino.

### 4.1 TESTES COM TANINO VEGETAL

Os testes foram realizados no tanquinho adquirido pela indústria em estudo. Inicialmente basearam-se nos padrões usuais de curtimento com cromo, visando a confecção de rolos de lã, procurando obter as mesmas características físicas e estruturais dos produtos atuais, a fim de se chegar ao ideal, como ilustrado pela Figura 27:



**Figura 27: Rolo de lã curtido ao cromo**

Procurando não dispersar muito da rota de produção industrial atual, os testes com tanino vegetal procuravam manter concentrações de insumos químicos próximas as concentrações atuais do processo de curtimento com cromo. Assim, os testes mostrados a seguir consistiam em variar essas concentrações em torno dos valores padrões da empresa, bem como modificar variáveis como tempo, temperatura e pH, e identificar qual a melhor adequação ao processo para curtir de forma eficaz as peles de ovinos.

#### 4.1.1 Teste 1 – Curtimento com tanino vegetal em pó

O teste 1 foi realizado com tanino vegetal em pó, com concentrações e tempo de ação elevados, como indicado pela Tabela 9. Estes valores foram estipulados de acordo com a metodologia encontrada em curtumes de peles bovinas, onde percebe-se a quantidade elevada de tanino vegetal para o processo.

**Tabela 9: Curtimento Teste 1**

Insumos	Quantidades
Nº peles	4
Tanino vegetal em pó	25Kg
Água	100L
Tempo de curtimento	24 horas
Temperatura	45°C

**Fonte: autoria própria.**

A água utilizada no curtimento de peles do primeiro teste, proveniente da lagoa de tratamento, apresentava grande quantidade de cromo residual, o que implicou diretamente na ação do tanino, sendo substituída, posteriormente, por água tratada pela Sanepar.

Fez-se o teste de retração foi realizado com amostras em imersão na água à temperatura de 80°C por 1 minuto. Este teste indicou que o curtimento havia sido eficaz, uma vez em que se verificou o não encolhimento das peles, mostrando que o tanino havia aderido ao colágeno, curtindo a pele.

Após o processo de curtimento não se fez a neutralização usual: lavaram-se as peles apenas com água, com auxílio de uma mangueira. Devido a este fato, a lã das peles curtidas no teste 1 apresentaram coloração marrom, como pode ser observado pela Figura 28, na imagem à direita. Isto indica que não foram retirados os excessos de sujeira da pele, pela falta do uso dos tensoativos e desengraxantes presentes na etapa de neutralização. O padrão de qualidade visa alcançar a imagem da esquerda, de uma pele curtida com cromo.



**Figura 28: Lã cromo X lã tanino vegetal**

Assim, concluiu-se que, de fato, a coloração mais escura da lã era proveniente da sujeira da mesma, o que não representava que o curtimento era ineficaz. Outra explicação para o fato da lã apresentar a coloração marrom está relacionada com a característica adstringente do tanino. Os taninos vegetais em pó apresentam ligações coloidais, o que dificulta significativamente sua penetração nas camadas da pele. Assim, os taninos que não conseguiram aderir as proteínas da pele ficam dispersos em solução, impregnando na lã. Por isto a etapa de neutralização é essencial ao processo, pois além de retirar as impurezas próprias às peles, também elimina o excesso de tanino presente.

Não houveram maiores problemas nas confecções dos rolos em nenhuma das etapas seguintes (corte, costura e cola), formando o seguinte produto final, representado pela Figura 29.



**Figura 29: Rolo de lã curtido ao tanino vegetal**

O teste de resistência a putrefação foi realizado pela submersão do rolo já confeccionado em água, por um período de uma semana. Após decorrido este tempo fez-se o teste de fricção manual, no qual a lã soltou facilmente, indicando que o mesmo havia apodrecido, como retratado pela Figura 30. A

água onde o rolo foi depositado apresentou coloração marrom, indicando que o material não apresentava estabilidade suficiente.



**Figura 30: Rolo de lã após teste de submersão em água**

Com base nestes resultados, percebe-se que o curtimento foi eficaz, segundo o teste de retração, indicando que o tanino tem ação curtente nas condições apresentadas no teste 1, porém, devido a facilidade em que a lã soltou do rolo confeccionado, podemos evidenciar que a neutralização é uma etapa essencial no processo, pois a mesma confere ao rolo a estabilidade necessária.

#### 4.1.2 Teste 2 - Curtimento com tanino vegetal em pó e neutralização

O teste 2 também foi realizado com tanino vegetal em pó, porém com concentrações e tempo de ação bem menores em relação ao teste 1, como mostrado pela tabela 10. A mudança brusca de concentração e tempo foi proposital, justamente para se visualizar a influência destas variáveis no processo.

**Tabela 10: Curtimento Teste 2**

Insumos	Quantidades
Nº peles	2
Tanino vegetal em pó	2Kg
Água	100L
Tempo de curtimento	8 horas
Temperatura	45°C

Fonte: autoria própria

O teste de retração foi realizado similar ao teste 1, no qual as amostras de peles curtidas com tanino não encolheram, mostrando que o curtimento havia sido eficaz.

Para a neutralização, as peles curtidas com tanino foram colocadas nas barcas juntamente com as curtidas com cromo, e fez-se o processo usual da indústria nesta etapa, utilizando todos os insumos de costume no curtimento com cromo. No final do processo, percebeu-se que a lã havia apresentado coloração mais clara que o teste 1, o que comprova que há a necessidade de utilização dos tensoativos na etapa de neutralização, porém a pele apresentou-se mais rígida e quebradiça que o ideal. Isto porque, o processo de neutralização nas barcas ocorre a temperaturas de 60°C, e devido a este fato os testes posteriores de neutralização também foram realizados no tanquinho, a temperatura ambiente.

Ao final do procedimento, a lã mostrou-se mais ríspida, podendo ter relação com o fato de a neutralização ter sido feita com as demais peles curtidas com cromo. A Figura 31 mostra a diferença entre os testes 1 e 2.



**Figura 31: Teste 1/Teste 2**

O teste de putrefação foi realizado de forma similar ao teste 1, no qual observou-se que houve desprendimento da lã no rolo confeccionado e a água apresentou coloração marrom. Assim, percebeu-se que havia a necessidade de melhorar o processo para aumentar a aderência do tanino às peles.

#### 4.1.3 Teste 3 – Curtimento com tanino vegetal líquido

O teste 3 foi realizado com o tanino vegetal líquido. Desta vez mantiveram-se as mesmas proporções do processo de curtimento com cromo, a fim de se verificar a ação dos insumos no processo com tanino. Assim, adicionou-se 1,2L de tanino vegetal para 100L de água (lembrando que para curtimento com cromo líquido utilizava-se 120L do mesmo para 10.000L de água). As demais variáveis estão descritas na tabela 11:

**Tabela 11: Curtimento Teste 3**

Insumos	Quantidades
Nº peles	1
Tanino vegetal líquido	1,2L
Água	100L
Tempo de curtimento	8 horas
Temperatura	Ambiente

Fonte: autoria própria

O teste de retração indicou encolhimento superficial e as peles apresentaram-se mais finas que o desejável, representando um curtimento ineficaz. Com base neste resultado, percebeu-se que o tanino líquido apresenta menor ação às peles, comparado ao tanino em pó, e deveria ser aplicado em maior quantidade nos demais testes.

Para a neutralização fez-se uso do tanquinho. Os insumos utilizados nesta etapa podem ser observados na tabela 12.

**Tabela 12: Neutralização Teste 3**

Insumos	Quantidades
Nº peles	1
Thomfix (tensoativo líquido)	120ml
Dressthom 2 IBC (tensoativo pó)	40g
Superderma MK (amaciante)	60g
Água	100L
Tempo de neutralização	1 hora
Temperatura	Ambiente

Fonte: autoria própria

Um fator importante foi observado neste teste: o rolo, após confeccionado, apresentou um odor característico de peles cruas, ou seja, ficou evidente que a concentração e o tempo utilizados neste processo não foram tão eficazes para o tanino quanto são para o cromo.

Mesmo sabendo que o curtimento havia sido ineficaz, o teste de putrefação foi realizado, mantendo o rolo submerso em água por uma semana. A coloração marrom foi notada, bem como o desprendimento da lã à superfície do rolo, como mostrado pela Figura 32:



**Figura 32: Resistência a putrefação do teste 3**

O comparativo entre os três testes pode ser observado pela Figura 33.



**Figura 33: Teste 1/Teste 2/Teste 3**

#### 4.1.4 Teste 4 – Curtimento com tanino vegetal líquido adequado ao processo

O teste 4 consistiu em aumentar-se o tempo do processo bem como a quantidade de tanino vegetal líquido empregada no curtimento. Essas mudanças podem ser observadas pela tabela 13.

**Tabela 13: Curtimento Teste 4**

Insumos	Quantidades
Nº peles	1
Tanino vegetal líquido	3L
Água	100L
Tempo de curtimento	16 horas
Temperatura	Ambiente

**Fonte: autoria própria**

O teste de retração indicou que o curtimento foi eficiente, onde não se identificou o encolhimento das peles a temperaturas elevadas, bem como a mesma apresentou-se mais espessa e adequada ao processo de confecção de rolos de lã. A textura da lã apresentou-se mais macia e com coloração similar à curtida com cromo. Em relação aos testes anteriores, o rolo de lã obtido utilizando as variáveis descritas pela Tabela 13 foi o que apresentou melhor aparência, como ilustrado pela Figura 34.



**Figura 34: Teste 1/Teste 2/Teste 3/Teste 4**



A problemática do odor foi sanada e o teste de putrefação foi o que mais se aproximou do ideal: a água estava mais límpida e houve muita resistência ao puxar a lã do rolo. Estes dados conferem ao processo um curtimento e neutralização eficientes, porém, ainda não garantem a comercialização do produto no mercado. Para isto, o rolo de lã deve apresentar mais estabilidade, uma vez em que são usados para pintura imobiliária. Isto significa que para os testes seguintes, as concentrações e as temperaturas do processo foram mantidos, porém, inseriu-se ao processo o emprego de agentes externos, como ácidos e bases, para adequar o pH do meio ao pH da pele, com o intuito de oferecerem ao couro maior aderência ao tanino. A esta etapa dá-se o nome de Píquel.

#### 4.1.5 Teste 5 – Curtimento com tanino vegetal líquido e píquel

Notando-se a necessidade de melhoria no processo para aumentar a estabilidade da pele, requisitou-se a compra de uma mistura de ácidos orgânicos e inorgânicos, não voláteis, para serem usados nas etapas de ribeira-píquel e neutralização.

De acordo com as especificações da matéria-prima (pele), a quantidade de ácidos empregada no processo teria como intuito baixar o pH da solução para 4,0-4,5, melhorando a difusão do tanino no curtimento. Assim, fez-se a titulação dos ácidos na solução juntamente com adição de NaCl - responsável por melhorar a capacidade osmótica da pele em absorver o tanino vegetal. Esta etapa do processo recebe o nome de píquel e as devidas adequações do processo podem ser observadas pela Tabela 14.

**Tabela 14: Píquel Teste 5**

Insumos	Quantidades
Nº peles	1
Quantidade de NaCl	5Kg
Quantidade de ácido	40ml
Água	100L
Tempo de ação	1 hora
Temperatura	Ambiente

**Fonte: autoria própria**

Realizado o píquiel, seguiu-se o curtimento com tanino vegetal líquido, nas mesmas condições do teste 4. Após as 16 horas de curtimento, adequou-se novamente o pH da solução para um meio mais ácido (pH 3,5), a fim de conferir à pele maior aderência ao receber os insumos químicos da neutralização.

O teste de retração foi realizado como os anteriores, o qual indicou o não encolhimento da pele, sendo esta curtida de forma eficaz.

A neutralização sofreu algumas modificações, como a inserção de Bicarbonato de Sódio. Isto só foi possível pois, após a estabilização completa da pele com a mistura de ácidos, a mesma não reagiria estando em meio básico. Assim, a tabela 15 representa o novo processo de neutralização.

**Tabela 15: Neutralização Teste 5**

Insumos	Quantidades
Nº peles	1
Bicarbonato de Sódio Industrial	120g
Thomfix (tensoativo líquido)	120ml
Dressthom 2 IBC (tensoativo pó)	40g
Superderma MK (amaciante)	60g
Água	100L
Tempo de neutralização	1 hora
Temperatura	Ambiente

**Fonte: autoria própria**

O teste de putrefação foi realizado com sucesso. Os rolos confeccionados ficaram em molho por uma semana e passaram pelos testes de fricção manual, nos quais a lã não desprende do rolo. A água também se apresentou límpida. Assim, percebeu-se que a etapa de píquiel é extremamente necessária ao curtimento com tanino vegetal, uma vez em que é responsável por facilitar a difusão do meio e penetração do curtente à pele, bem como a fixação posterior do mesmo.

Os rolos confeccionados pelo padrão do teste 5 foram os que apresentaram melhores resultados, sendo estes possíveis de serem comercializados sem maiores problemas. A evolução dos produtos finais pode ser observada pela Figura 35.



**Figura 35: Teste 1/Teste 2/Teste 3/Teste 4/Teste 5**

O comparativo entre o rolo comercializado atualmente, curtido com cromo, e com o rolo confeccionado no teste 5 com tanino vegetal, pode ser observado pela Figura 36. Percebe-se que não houveram diferenças nas características físicas externas, bem como a qualidade apresentou-se similar.



**Figura 36: Cromo/Tanino**

## 4.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Como mencionado anteriormente, as amostras de couro moídas foram separadas em saquinhos plásticos e levadas ao laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Ponta Grossa para análise.

### 4.2.1 Teor de Cinzas

Com os dados de peso das amostras, antes e depois da calcinação, foi possível determinar a quantidade de cinzas de cada uma, como indicado pela tabela 16, calculando conforme a equação 6.

**Tabela 16: Teor de Cinzas nas amostras**

<b>AMOSTRAS</b>	<b>VARIAÇÃO</b>	<b>% CINZAS</b>
<b>AMOSTRAS</b>		
<b>CROMO 1</b>	0,1412g	13,9113%
<b>CROMO 2</b>	0,1220g	12,0589%
<b>CROMO 3</b>	0,1243g	11,9210%
<b>TANINO 4</b>	0,1294g	11,9439%
<b>TANINO 5</b>	0,1248g	11,8473%
<b>TANINO 6</b>	0,1253g	11,8386%

**Fonte: autoria própria**

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{\text{Variação pesos das amostras}}{\text{Peso inicial das amostras}}$$

**Equação 6: Porcentagem de matéria mineral nas amostras**

**Fonte: autoria própria**

Observamos que os curtidos com cromo apresentaram uma variação de aproximadamente 12,6304% enquanto que os curtidos com tanino mostraram uma diferença de 11,8758% de matéria mineral.

Com o número relativamente menor de porcentagem de cinzas nas amostras de tanino podemos perceber que o curtimento foi mais eficiente neste caso do que o curtimento com o cromo. Este fato pode ser explicado devido a adição de ácidos e sal no processo, os quais facilitaram a difusão dos substratos presentes no meio e, conseqüentemente, a pele absorveu melhor os agentes curtentes, evitando o inchamento osmótico por água, prejudicial a qualidade do produto final.

#### 4.2.2 Cloretos em pele

Após a titulação e obtido os valores médios de Nitrato de Prata, bom como o volume total de solução de NaCl, foi possível determinar a concentração média de sal nas amostras de cromo e de tanino. As quantidades de AgNO<sub>3</sub> utilizadas na titulação podem ser observadas pela tabela 17.

**Tabela 17: Titulação com Nitrato de Prata**

AMOSTRAS	(AGNO <sub>3</sub> ) 0, 0097MOL.L-1
CROMO 1	2ml
CROMO 2	2,05ml
CROMO 3	2,80ml
TANINO 1	1,25ml
TANINO 2	0,8ml
TANINO 3	1,35ml

Fonte: autoria própria

A média de AgNO<sub>3</sub> em amostras com cromo foi de 2,2833 ml, enquanto que para o tanino foi de 1,1267ml.

Com estes dados foi possível determinar a concentração média de NaCl para as amostras de cromo e de tanino, com o auxílio da equação 7:

$$C_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3} = C_{NaCl} \times V_{NaCl}$$

**Equação 7: Titulação de solução de NaCl com AgNO<sub>3</sub>**

Fonte: autoria própria

Para amostras com cromo, a concentração de Cloreto de Sódio foi de  $5,537 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> e para as amostras com tanino,  $2,732 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. Esta diferença indica que o curtimento com tanino foi mais eficaz para a retirada de sal das peles, uma vez em que a concentração de sal nas amostras foi relativamente menor.

#### 4.2.3 Teor de Cromo

A determinação de óxido crômico pelo Espectrofotômetro de Absorção Atômica pode ser observada pela tabela 18:

**Tabela 18: Concentração e Absorbância**

AMOSTRAS	CONCENTRAÇÃO (G/L)	ABSORBÂNCIA
CROMO 1	0,296	0,003
CROMO 2	0,322	0,003
CROMO 3	0,670	0,009
TANINO 4	0,100	-0,002
TANINO 5	0,127	-0,002
TANINO 6	0,056	-0,002

Fonte: autoria própria

A médias das concentrações de cromo obtidas pelo espectrofotômetro foram de 0,429 g.L<sup>-1</sup> para amostras de cromo e de 0,0943g.L<sup>-1</sup>, para amostras de tanino. As concentrações de cromo observadas nas amostras de tanino podem ser explicadas pelo fato de a primeira e segunda lavagem do processo serem realizadas com água proveniente da lagoa de tratamento, as quais carregam consigo grande quantidade de cromo residual.

Considerando que as médias das concentrações das amostras de cromo e de tanino das soluções inseridas no espectrofotômetro, são 17,843g.L<sup>-1</sup> e 9,386g.L<sup>-1</sup>, respectivamente, a porcentagem de cromo presente em cada uma é de 2,65% para amostra de cromo e de 1,005% para amostra de tanino. Este indicativo mostra que o curtimento com cromo não foi eficiente.

$$\% \text{ Cromo nas amostras} = \frac{\text{Concentração cromo espectrofotômetro}}{\text{Concentração total da solução}}$$

**Equação 7: Porcentagem de cromo**

Fonte: autoria própria

#### 4.2.4 Proteína

Utilizando-se das médias das massas das amostras de cromo (0,2215g) e de tanino (0,2142g), mais a quantidade de HCl pela titulação, tabela 19, pode-se fazer o cálculo de N<sub>2</sub> total, de acordo com a equação 8.

**Tabela 19: Quantidade de HCl**

AMOSTRAS	HCL
CROMO 1	16,8ml
CROMO 2	15,2ml
CROMO 3	18ml
TANINO 1	13ml
TANINO 2	10ml
TANINO 3	12ml

Fonte: autoria própria

A média das titulações das amostras de cromo foi de 16,67ml de HCl, enquanto a média das amostras de tanino foi de 11,66ml de HCl.

$$(\%) \text{ Nitrogênio total} = \frac{V \times M \times f \times 0,014 \times 100}{p}$$

**Equação 8: Quantidade de N<sub>2</sub> total****Fonte: autoria própria**

Onde:

V: volume de solução de ácido clorídrico gastos na titulação;

M: molaridade teórica da solução de ácido clorídrico;

f: fator de correção da solução de ácido;

p: massa da amostra em gramas;

Obtendo 10,77% de N<sub>2</sub> para o cromo e 7,79% para o tanino, fez-se a conversão de nitrogênio para teor de proteína, utilizando a relação representada pela equação 9:

$$(\%)Proteína\ total = (\%)Nitrogênio\ total \times 6,25$$

**Equação 9: Conversão de N<sub>2</sub> em Proteínas****Fonte: autoria própria**

A quantificação média de proteínas das amostras de cromo e de tanino foi de 67,31% e 48,68%, respectivamente. Percebe-se que existem cerca de 18,63% a menos de proteínas nas amostras de tanino. Assim, esta análise indica que o curtimento com tanino foi mais eficiente do que com o cromo, uma vez em que indica menor presença de matéria orgânica nos couros.

**4.2.5 Gorduras da Pele**

Após a extração de gorduras realizada pelo equipamento MARCONI Extrato de Óleos e Graxas, foi possível determinar a massa de óleo presente em cada amostra, de acordo com a tabela 20:

**Tabela 20: Análise de Gorduras**

AMOSTRAS	FRASCOS DE SOXHLET	FRASCOS DE SOXHLET COM ÓLEO	MASSA DE ÓLEO
<b>CROMO 1</b>	144,557g	144,8989g	0,34g
<b>CROMO 2</b>	138,5770g	138,8450g	0,27g
<b>CROMO 3</b>	137,8399g	138,0738g	0,23g
<b>TANINO 1</b>	145,5116g	145,7025g	0,19g
<b>TANINO 2</b>	138,9089g	139,1004g	0,19g
<b>TANINO 3</b>	141,0859g	141,2670g	0,18g

**Fonte: autoria própria**

Utilizando a média do peso das amostras de cromo (3,43g) e de tanino (3,38g), mais a média das massas de óleo nas amostras de cromo, 0,28g e de 0,19g para o tanino, observamos um percentual de 8,16% de teor de óleo das amostras de cromo e 5,62% para amostras com tanino, calculados pela equação 10.

$$\% \text{ Gorduras nas amostras} = \frac{\text{Quantidade de óleo}}{\text{Massa média total das amostras}}$$

**Equação 10: Conversão de N<sub>2</sub> em Proteínas**

**Fonte: autoria própria**

Assim, percebeu-se que o curtimento com tanino foi mais eficiente para remoção de gorduras, apresentando um teor de 2,54% menos de óleos em relação ao curtimento com cromo.



## 5 CONCLUSÃO

Com os procedimentos adotados nos testes realizados na Indústria onde foi desenvolvido este trabalho, foi possível estabelecer um padrão de curtimento para peles ovinas utilizando o tanino vegetal como agente curtente.

Identificaram-se as diferenças entre os processos de curtimento com cromo e tanino vegetal para, por fim, estabelecer as vantagens e desvantagens de cada um. Também foi possível comparar a qualidade das peles curtidas por estes dois insumos pelas análises físico-químicas realizadas em laboratório.

Com os resultados apresentados pelos testes físicos e físico-químicos, percebeu-se que a substituição de cromo por tanino vegetal no curtimento de peles de ovinos é viável. Para isto o processo deve sofrer algumas alterações, como maior tempo de curtimento, melhores controles de pH e temperatura e inserção de uma etapa antes inexistente: o píquel. Mesmo com estas modificações, os teores de matérias orgânicas dos couros curtidos com tanino indicaram que os mesmos foram significativamente menores do que os couros curtidos com cromo. Este resultado implica em mais um fator favorável a substituição: a qualidade do produto. Sendo produzido de maneira mais eficiente e sustentável, os rolos de lã confeccionados pelo curtimento com tanino podem apresentar um grande diferencial para o mercado de ferramentas para pintura imobiliária.

## ANEXO 1

Tabela 1: Ribeira

Produtos Utilizados	Informações de Segurança	Propriedades Físico Químicas	Substâncias	Ação nas camadas da Pele
<b>DRESS-THOM 2</b>	Company Registration N°. 5161606; VAT Number: GB840184641; Conformidade com (EU) 2015/830; R 38 Irritante para a pele./R 41 Risco de lesões oculares graves;	Líquido; claro; característico; pH em 20°C: 6,5-8,0 (10%); Ponto de Fusão/ Densidade/ Viscosidade: não determinado;Ponto de Ebulição> 100°C; Solubilidade: completamente miscível;	Alcohols, C11-13-branched,ethoxylated(>2,5 mol EO); Ethane-1,2-diol; 2-(2-butoxyethoxy)ethanol; Octadecan-1-ol, ethoxylated;	Tensoativo líquido responsável pela limpeza profunda das peles, retiradas de gorduras e sais.
<b>THOMFIX AS</b>	Company Registration N°. 5161606; VAT Number: GB840184641; Em conformidade (EU) 2015/830; Classificação em conformidade com a diretiva 67/548/CEE ou diretiva	Pó; amarelado; odor característico; pH em 20°C: 7,5-9,0; Ponto de Fusão/ Densidade: não classificado; Ponto de Ebulição: não aplicável; Temp. Decomposição/ Viscosidade: não classificado; Solubilidade: solúvel;	C14-16 Oleofinsulfonato de sódio; Carbonato de potássio; Subtilisina;	Tensoativo em pó responsável pela combinação de enzimas proteicas e emulsificadas sulfônicas, realizando limpeza profunda as

---

1999/45/CE;

peles.

---

**Tabela 2: Continuação - Ribeira**

<b>LETHARIN MK RM</b>	- CAS nº 128-04-1;;  - FISPQ: FP0095	-Líquido; amarelo esverdeado; odor característico irritante; pH 9,0-11,0;Ponto de Ebulição: 100°C;Densidade: 1,17g/mL; Solubilidade: completamente solúvel;	Dimetilditiocarb onato de sódio	Bactericida responsável por combater pragas.
<b>ACIKROM MK 700</b>	Corrosão e irritação da pele: CATEGORIA 1 Lesões oculares graves/irritação ocular: CATEGORIA 1 Substâncias corrosivas para metais: CATEGORIA 1	Líquido; esverdeado; odor irritante; pH abaixo de 1; Ponto de Ebulição: 170°C; Densidade: 1,52g/mL; Solubilidade: completamente solúvel;	Mistura de ácidos orgânicos e inorgânicos.	Substituto do ácido fórmico e do ácido sulfúrico, responsável por ajustar o pH do meio para melhor penetração e fixação do tanino.

Fonte: (FISPQ)

**Tabela 3: Curtimento**

<b>Produtos Utilizados</b>	<b>Informações de Segurança</b>	<b>Propriedades Físico Químicas</b>	<b>Substâncias</b>	<b>Ação nas camadas da Pele</b>
<b>MK KROMIUM PL</b>	Nº ONU: 1760; Classe: 8 Corrosivo; Descrição: Líquido Corrosivo, N.E.	Líquido verde; inodoro; pH (solução aquosa 10 %) 2,0 - 3,0; Ponto de Ebulição:100°C; Densidade: 1,56 g/mL; Solubilidade em água: completamente solúvel;	Sulfato de cromo III em solução aquosa;	Promove estabilidade e impermeabilidade nas camadas mais profundas da pele, tornando-as materiais impusescíveis.

**Tabela 4: Continuação - Curtimento**

<b>CLAROTAN- X8 (líquido)</b>	NR 26; ABNT NBR 14725- Parte 2.	Líquido; marrom; aniônico; pH: (sol. Aquosa 20% p/v) 4,0-4,5; Ponto de fusão: Decompõe-se; Ponto de congelamento: -3,5°C; Ponto de ebulição: 100°C; Densidade aparente: (23°C) 1,200 a 1,300 g/cm <sup>3</sup> ;	Extrato de Acácia mearnsii Bissulfitado	Promove estabilidade e impermeabilidade nas camadas mais profundas da pele, tornando-as materiais imputrescíveis.
<b>CLAROTAN- X8 (pó)</b>	NR 26; ABNT NBR 14725- Parte 2.	Pó; bege suave; higroscópico e isento de poeira aniônico; pH: (sol. Aquosa 20% p/v) 4,0-4,5; Ponto de fusão: Decompõe-se; Ponto de ebulição: n. ap. Ponto de Fulgor: n. av. Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade: n. av.	Extrato de Acácia mearnsii Bissulfitado	Promove estabilidade e impermeabilidade nas camadas mais profundas da pele, tornando-as materiais imputrescíveis.

Fonte: (FISPQ)

**Tabela 5: Neutralização**

<b>Produtos Utilizados</b>	<b>Informações de Segurança</b>	<b>Propriedades Físico Químicas</b>	<b>Substâncias</b>	<b>Ação nas camadas da Pele</b>
<b>BICARBONA TO DE SÓDIO</b>	CAS nº 144- 55-8  FISPQ N° 188	Sólido; cristais brancos em forma de pó; branco; inodoro; Ponto de Fusão: 60°C; Temp. Decomposição: 50°C; Densidade Específica: 1,06g/cm <sup>3</sup> ; Solubilidade 7,8g/100g H <sub>2</sub> O à 18°C;	Bicarbonato de Sódio	Aumento relativo do pH da pele, favorecendo o curtimento com sulfato de crômio.

Fonte: (FISPQ)

\* Os demais insumos químicos utilizados no processo de Neutralização já foram descritos na tabela 4.

## 6 REFERÊNCIAS

- [1] ABES. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. **O Cromo nos Resíduos Sólidos em Curtumes – Imobilização em Materiais Cerâmicos.** 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- [2] ALVES, C.V.; BARBOSA, S.A.; **Práticas de Gestão Ambiental das Indústrias Coureiras de Franca – SP.** Artigo, 2012.
- [3] AQUIM, P.M.; GUTTERRES, M.; TESSARO, I.; **Indústria do Couro – Análises Químicas da Pele e do Banho nos Processos de Ribeiro e Curtimento.** XV COBEQ – A Engenharia Química e o Crescimento Sustentável. Artigo, 2004.
- [4] ATSDR, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, **Toxicological profile for chromium.** Syracuse: U.S. Department of Health & Human Services, 2012.

- [5] BRASIL. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Portaria nº 33m de 13 de Janeiro de 1998. Dispõe sobre adoção de ingestão diária recomendada (IDR) de vitaminas, minerais e proteínas. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 16 de Janeiro 1998, Seção I-E, p. 5.
- [6] BRITO, G. A.; **Impactos Ambientais Gerados pelos Curtumes**. 9º Colóquio de Moda – Fortaleza (CE), 2013.
- [7] CALCIOLARI, B.R.; ROSSI, B.J.; BRANCÃO, L.A.; **Alternativa Limpa para Curtimento de Couros: Um Comparativo Entre o Curtimento ao Cromo e o Curtimento ao Tanino Vegetal em Peles de Peixe**. III Encontro Científico do GEPro – Grupo de Estudo de Produção. Artigo, 2005.
- [8] CETESB. **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – Curtumes, Série P + L**. Guia Técnico Ambiental. Secretaria do Meio ambiente. Governo do Estado de São Paulo, 2005.
- [9] DIAS, S.E.; CARLONI, A.R.; MELO JUNIOR, T.A. **Resíduos e Efluentes Gerados Pelos Curtumes de Franca: Uma Análise Considerando as Novas Exigências Internacionais**. Revista Eletrônica “Diálogos Acadêmicos”, 2014.
- [10] FROZZA, S.M.A.; **Preparação para Implantação do Sistema de Gestão Ambiental: Caso de um Curtume do Rio Grande do Sul**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção, Área de Concentração em Gerência de Produção, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) – Santa Maria - RS, 2015.
- [11] GANEM, S.R.; **Curtumes: Aspectos Ambientais**. Artigo, 2007.
- [12] GODECKE, V.M.; RODRIGUES, S.A.; NAIME, H.R; **Resíduos de Curtumes: Estudo das Tendências de Pesquisa**. Artigo, 2012.
- [13] GUTTERRES, M.; **Desenvolvimento Sustentável em Curtumes**. Trabalho apresentado no XVI Encontro Nacional da ABQTIC em Foz do Iguaçu, 2003.
- [14] JORGE, C. F.; BRITO, P.; **Cascas de Árvores e seus Extractos Taninosos: Propriedades e Aplicações**. Artigo, 2003.
- [15] MONTEIRO, J.; ALBUQUERQUE, U.; ARAÚJO, E.; AMORIM, E.; **Taninos: uma Abordagem da Química à Ecologia**. Artigo, 2005.
- [16] MOTA, J.S. **Eco-eficiência: Avaliação de Sustentabilidade de Indústria do Couro no MS. 2001**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Sustentável) - UnB, Brasília. 2001.

- [17] NAIME, R.; BIRK, K.G.; TREIN; A.F.; **Implantação da Gestão Ambiental em Curtumes para a percepção do Mercado Externo**. Revista INGEPRO – Inovação, Gestão e Produção. <Acesso em 21/02/2017>.
- [18] O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, RESOLUÇÃO Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009 Publicado no DOU nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84.
- [19] PEREIRA, G.C.; **Análise Preliminar de Indústrias no Setor Coureiro do Vale do Rio dos Sinos em Relação ao Gerenciamento Ambiental: Estudos de Casos em Indústrias Exportadoras**. Dissertação de Mestrado em Administração da Universidade Federal do Rio Grande do Sul- Porto Alegre- RS, 1997.
- [20] RABELO, D.; **Como Montar uma Empresa de Curtume**. Artigo SEBRAE, 2012.
- [21] Revista TANINOSGNOSIA. Disponível em: <<http://www.sbfgnosia.org.br/Ensino/taninos.html>>. Acesso em 14/11/2016.
- [22] Revista ADEGA. Disponível em: <<http://blogs.gazetaonline.com.br/vinhosemaisvinhos/2013/12/os-100-melhores-vinhos-de-2013-revista.html>>. Acesso em 14/11/2016.
- [23] SANTOS, S.G.; PAETZOLDA, J.L.; SEHNEMAB, S.; DIAS, T. **Análise do Nível de Sustentabilidade de um Curtume a partir do Estudo do Sistema de Gestão Ambiental – SGA**. Sistema e Gestão. Artigo, 2015.
- [24] SARTORI, C.J.; **Avaliação dos Teores de Compostos Fenólicos nas Cascas de *Anadenathera peregrina* (Angico-Vermelho)**. Dissertação de mestrado em Pós-Graduação e Tecnologia da Madeira - Universidade Federal de Lavras – Rio Grande do Sul, 2012.
- [25] SILVA, C. S.; PEDROZO, M.F.M. **Ecotoxicologia do Cromo e Seus Compostos**. Salvador: CRA, 2001.
- [26] SILVA, V.I.; **Utilização de Hidrolisado Proteico de Couro como Produto Recorrente**. Dissertação para obtenção de título de Mestre em Engenharia – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Rio Grande do Sul, 2007.



[27] Site TANAC. Disponível em: <<http://www.tanac.com.br>>. Acesso em: 14/03/2017.

[28] TRINDADE, M.C.; MACHADO,R.; ROMANELLI, M. **Monitoramento do impacto ambiental da atividade de beneficiamento do couro no meio hídrico**. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Anais..., Joinville: [s.n.], 2003.

[29] ZACCHI, P.G.; BELLEN, M.H.; **O Desenvolvimento Sustentável e a Organização Regional**. Diálogos & Ciência -- Revista Eletrônica da Faculdade de Tecnologia e Ciências de Feira de Santana. Ano II, n. 5, jun. 2005.

