

REDUÇÃO DA CARGA POLUENTE DE EFLUENTES DE CURTUME COM BASE NO ESTUDO DE INSUMOS QUÍMICOS

Paulo Ricardo Uez – pauloricardouez@gmail.com

Universidade Feevale, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais
ERS-239, 2755

93525-075 – Novo Hamburgo – Rio Grande do Sul

Éverton Hansen – evertonhansen@unisinos.br

Unisinos, Engenharia Química

Avenida Unisinos, 950

93.022-750 – São Leopoldo – Rio Grande do Sul

Patrice Monteiro de Aquim – patrice@feevale.br

Universidade Feevale, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais
ERS-239, 2755

93525-075 – Novo Hamburgo – Rio Grande do Sul

Resumo: Ao longo da cadeia produtiva do couro, utilizam-se elevados volumes de água e produtos químicos, que possuem características de alto impacto ambiental. Em consequência disto, são gerados efluentes que possuem elevadas cargas poluentes. Para o efluente gerado atender a qualidade exigida pelas legislações ambientais, a indústria necessita de uma série de investimentos, além de arcar com elevados custos operacionais. Este trabalho teve como objetivo otimizar o processo de pós-curtimento de um curtume que produz couros para calçado, reduzindo o consumo de insumos químicos, a partir do estudo das formulações, sem alterar a qualidade do produto final, visando uma redução da carga poluidora. A metodologia desta pesquisa consistiu em: selecionar uma formulação de pós-curtimento utilizada no curtume em estudo, propor reduções na oferta de produtos químicos, avaliar os banhos residuais gerados nos processos em termos de demanda química de oxigênio, sólidos dissolvidos totais e condutividade, e realizar testes físicos-mecânicos e organolépticos nos couros produzidos a partir das formulações em estudo, verificando se as reduções na oferta de produtos químicos afetaram a qualidade do couro. Com a pesquisa, foi possível apresentar ao curtume uma formulação otimizada, que resultou em um couro com avaliação organoléptica equivalente ao produto obtido pelo processo original, atingindo as exigências de qualidade das normas vigentes para os parâmetros físicos-mecânicos de tração, rasgamento e alongamento, bem como gerando um efluente com uma redução de 59,5% no parâmetro de DQO, 32,6% de redução na condutividade e 36,6% de redução dos sólidos totais dissolvidos, contribuindo com o pilar ambiental do ESG.

Palavras-chave: Curtume; Pós-curtimento; Efluente de curtume; Insumos Químicos.



REDUCING THE POLLUTION LOAD OF TANNERY WASTEWATER BASED ON THE STUDY OF CHEMICAL INPUTS

Abstract: *Along the leather production chain, high volumes of water and chemicals are used, which have high environmental impact characteristics. As a result, effluents are generated with high pollution loads. For the generated effluent to meet the quality required by environmental laws, the industry needs a series of investments and relevant operating costs. The objective of this work was to optimize the post-tanning process of a tannery that produces leathers for footwear, reducing the consumption of chemical inputs, from the study of the formulations, without altering the quality of the final product, aiming at reducing the pollution load. The methodology of this research consisted of selecting a post-tanning formulation used in the tannery under study, proposing reductions in the offer of chemicals, evaluating the residual baths generated in the processes (chemical oxygen demand, total dissolved solids, and conductivity), and physical-mechanical and organoleptic tests on the leathers produced from the formulations under study. With the research, it was possible to present to the tannery an optimized formulation, which resulted in a leather with similar organoleptic evaluation in relation to the original process, reaching the quality requirements of the current norms for the physical-mechanical parameters of traction, tearing and elongation, as well as generating an effluent with a reduction of 59.5% in COD, 32.6% reduction in conductivity and 36.6% reduction in total dissolved solids, contributing to the environmental pillar of ESG.*

Keywords: *Tannery; Post tanning; Tannery Wastewater, Chemicals.*

1. INTRODUÇÃO

O setor industrial coureiro-calçadista brasileiro é de grande importância para a economia do Brasil, e o Rio Grande do Sul é o principal Estado exportador, com uma participação de 19,7% nas exportações do país. O couro acabado representa mais de 50% das exportações, seguido do couro wet-blue e do couro semi-acabado (CICB, 2018).

Apesar da importância do setor para o país, o mesmo necessita ainda de pesquisas que vislumbrem o desenvolvimento de processos com práticas sustentáveis. A indústria do couro é conhecida por utilizar produtos químicos com alto impacto ambiental, bem como necessita de grandes volumes de água para realizar seus processos, gerando elevados volumes de efluente com a presença de produtos químicos. Segundo Maharaja *et al.* (2016), este efluente possui elevada concentração de sais inorgânicos dissolvidos, o que dificulta a degradação biológica dos compostos orgânicos.

Os curtumes que realizam processos de pós-curtimento e acabamento final tem por característica gerar efluentes com diferentes tipos de substâncias químicas, que podem ser classificadas como metais tóxicos, emulsificantes, corantes, entre outros (PENA; TRIERWEILER; GUTTERRES, 2017).

Diante deste cenário, percebe-se a necessidade de mais pesquisas nos processos de pós-curtimento, uma vez que, a indústria química detém o maior conhecimento em relação ao desempenho e utilização dos produtos químicos, o que leva muitos curtumes a dependência tecnológica dessas empresas. Neste contexto, o presente estudo visa otimizar o processo de pós-curtimento de um curtume que produz couros para calçado, reduzindo o consumo de insumos químicos, a partir do estudo das formulações, sem alterar a qualidade do produto, visando uma redução da carga poluidora presente nos efluentes líquidos.



2. METODOLOGIA

2.1. Formulação de pós-curtimento original

Em um primeiro momento foi selecionada uma formulação do processo de pós-curtimento de um curtume localizado no estado do Rio Grande do Sul. A formulação escolhida representa 60% de toda a produção da empresa e é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Formulação de pós-curtimento utilizada no estudo.

Insumos	Dosagem (%)
Água	760
Ácido Oxálico	0,2
Tensoativo	0,2
Neutralizante	4,2
Curtente Sintético	19,0
Resina	8,5
Agente de enchimento	3,0
Cromo	6,0
Agente Engraxante	13,5
Ácido Fórmico	3,1
Agente fungicida	0,01
Somatório de insumos	57,72

Obs.: O % dos insumos é definido sob a massa de couro *wet-blue* submetido ao processo.

2.2. Proposta de otimização para a formulação de pós-curtimento

Para propor uma formulação otimizada, primeiramente foram identificados os produtos químicos de maior utilização no processo. As propostas de formulações otimizadas, denominadas Formulação C1 e Formulação C2 tiveram como foco a redução da oferta dos insumos recorrentes e óleos de engraxe (curtente sintético, resina, agente engraxante e agente de enchimento), pois essas são as duas classes de produtos químicos com maior dosagem na formulação. A Tabela 2 apresenta a formulação original e as reduções na dosagem de produtos químicos propostas nas formulações C1 e C2.



Tabela 2. Formulações de pós-curtimento original e com otimizações.

Insumos	Formulação original (%)	Formulação C1 (%)	Formulação C2 (%)
Água	760	760	760
Ácido Oxálico	0,2	0,2	0,2
Tensoativo	0,2	0,2	0,2
Neutralizante	4,2	4,2	4,2
Curtente Sintético	19,0	13	10,5
Resina	8,5	5,5	5,5
Cromo	6,0	6	6
Agente Engraxante	13,5	10,5	10,5
Agente de Enchimento	3,0	2	2
Ácido Fórmico	3,1	3,1	3,1
Fungicida	0,02	0,02	0,02
Somatório de insumos	57,72	44,72	42,22

Para avaliar e comparar as formulações original com as otimizadas, as formulações otimizadas C1 e C2 foram realizadas em escala piloto, em um conjunto de fulões em aço inox, marca 7WAY IMPEX, modelo GB R35-6 316L, com dimensão de tambor Ø350x150mm. Os couros recurtidos de ambas as formulações otimizadas e da formulação original (realizada em escala industrial, no curtume) foram submetidos aos testes físicos-mecânicos de tração e alongamento, realizados no laboratório de ensaios do curtume parceiro, com a utilização de um dinamômetro da marca Maqtest, modelo 011, e seguindo as orientações da norma ABNT NBR ISO 3376: 2014 e resistência ao rasgamento segundo a norma ABNT NBR ISO 3377-1:2014. Ambos os testes foram realizados na direção longitudinal e transversal do couro.

Os couros obtidos com as três formulações também foram submetidos a uma avaliação organoléptica: análise da aparência dos couros, definida subjetivamente pelo tato e visual. Esta metodologia foi proposta por Kanth *et al.* (2009), e utilizada por Ritterbush *et al.* (2019). Para a avaliação, foi estabelecido o critério de avaliação de 1 a 5, onde 1 é avaliação pior e 5 a melhor. Os couros foram avaliados por três técnicos com mais de 20 anos de experiência no setor coureiro.

Para avaliação dos banhos residuais, foram realizados os testes de pH, condutividade e sólidos totais dissolvidos (STD), utilizando o equipamento multiparâmetro HQ40d da marca Hach, bem como análise de demanda química de oxigênio (DQO), com base no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition, 2012. Método 5220 B.

2.3. Testes em escala industrial

Após realizados os testes em escala piloto, foi realizado o teste em escala industrial em um fulão de madeira da marca Michelin, com dimensão do tambor de Ø2500x2500mm, no qual foram processados 50 m² de couros. Os testes nesta escala são importantes, uma vez que nos fulões industriais a carga de couros é maior, bem como o diâmetro do equipamento, o que proporciona uma maior ação mecânica que resulta em uma melhor penetração dos produtos químicos no couro. Para o teste, foi utilizado a formulação C2, que apresentou melhores resultados nos testes piloto.



Os couros pós-curtidos, foram avaliados e comparados com os couros processados pelo curtume, com a utilização da formulação original. Para a avaliação do teste, os couros pós curtidos foram submetidos aos testes físicos-mecânicos de tração e alongamento, resistência ao rasgamento e avaliações organolépticas. Para avaliação dos banhos residuais, foram realizados os testes de pH, condutividade, STD e DQO.

3. RESULTADOS

3.1. Avaliação dos banhos residuais das formulações original e otimizadas

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros dos banhos residuais obtidos das formulações: Formulação original – Escala industrial, Formulação C1 – Escala piloto, Formulação C2 – Escala piloto e Formulação C2 – Escala industrial.

Tabela 3. Banhos residuais das formulações propostas.

ETAPA	pH	Condutividade (mS/cm)	STD (mgL ⁻¹)	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)
Formulação original – Escala industrial				
Neutralização e recurtimento catiônico	4,27	21,33	12.370,23	15.074,66
Recurtimento aniônico, tingimento e fixação	3,33	25,5	15.400,08	31.161,04
Fixação do Engraxe	2,98	6,52	3.470,04	54.127,13
Formulação C1 – Escala piloto				
Neutralização e recurtimento catiônico	4,31	21,26	12.320,84	12.293,49
Recurtimento aniônico, tingimento e fixação	3,29	19,77	11.360,46	19.789,89
Fixação do Engraxe	3,01	6,79	5.920,51	37.762,35
Formulação C2 – Escala piloto				
Neutralização e recurtimento catiônico	4,29	20,91	12.100,71	11.409,48
Recurtimento aniônico, tingimento e fixação	3,39	17,89	10.190,43	12.621,11
Fixação do Engraxe	2,92	7,67	4.120,61	30.048,15
Formulação C2 – Escala industrial				
Neutralização e recurtimento catiônico	4,35	14,02	7.820,00	12.989,79
Recurtimento aniônico, tingimento e fixação	3,67	17,19	9.769,00	13.328,00
Fixação do Engraxe	3,21	5,35	5.350,00	10.224,02



Na Tabela 3 é possível observar que a redução da oferta de insumos químicos promoveu uma diminuição da carga poluente presente no banho residual, influenciando na redução da DQO. No recurtimento aniônico (foco do trabalho, que reduziu principalmente a dosagem de recurtentes), em relação ao processo original, houve uma redução de 36,5% para a formulação C1 (Escala piloto) e de 59,5% para a formulação C2 (Escala piloto) nos valores do parâmetro DQO.

Lofrano *et al.* (2013) obteve valores de DQO entre 12.415 mgO₂L⁻¹ e 14.820 mgO₂L⁻¹ para efluentes de pós-curtimento. Assim, é possível notar que valores obtidos no trabalho ora apresentado, estão de acordo com a literatura quando comparados com a formulação C2, tanto em escala piloto quanto industrial.

Os banhos residuais dos processos são destinados para a estação de tratamento de efluentes, que no momento de seu lançamento ao corpo hídrico receptor, deve atender as exigências de qualidade determinadas pela resolução de nº 355 do CONSEMA (2017). Esta resolução determina que para a vazão de lançamento de efluente ao corpo hídrico receptor entre 500 e 1000 m³/dia de efluente, o mesmo deve conter no máximo 300 mgO₂L⁻¹ de DQO, após o tratamento em uma estação de tratamento de efluentes. A redução na carga poluente do efluente bruto obtida neste estudo deve contribuir para que o curtume consiga atender continuamente a legislação ambiental.

Para os valores de sólidos totais dissolvidos (STD), Benvenuti (2013) estudou a estação de tratamentos de efluentes em um curtume de pós-curtimento e obteve um valor médio de 18245 mgL⁻¹, valor próximo dos 15400,08 mgL⁻¹ encontrados para o banho de recurtimento aniônico da formulação original do curtume avaliado neste estudo. Ao comparar o banho residual de recurtimento aniônico da formulação otimizada C2 (Escala industrial) com o mesmo banho residual da formulação original, observa-se uma redução de 36,6% neste parâmetro. Também é observada uma redução de 32,6% na condutividade do banho residual de recurtimento aniônico da formulação otimizada C2 (Escala industrial) em comparação com o mesmo banho residual da formulação original.

3.2. Avaliação das propriedades dos couros obtidos

Na Tabela 4 são apresentados os resultados dos testes físicos-mecânicos de resistência ao rasgamento.

Tabela 4. Teste de rasgamento dos couros obtidos em escala piloto e industrial das formulações em estudo.

Formulação	Formulação Original – Escala industrial		Formulação C1 – Escala piloto		Formulação C2 – Escala piloto		Formulação C2 – Escala industrial	
	Long (N/mm)	Trans (N/mm)	Long (N/mm)	Trans (N/mm)	Long (N/mm)	Trans (N/mm)	Long (N/mm)	Trans (N/mm)
Sentido da amostra								
1	85	100	97	100	101	103	99	101
2	92	94	94	93	96	100	91	106
3	93	96	95	98	99	101	104	108
Média	93,6	96	95,3	97	98,66	101,33	98	105
DP	2,44	4,67	1,11	2,67	1,78	1,11	4,67	2,67

Obs.: Long: longitudinal; Trans: transversal



De acordo com a norma ABNT NBR ISO 3377-1:2014, os couros devem atingir o valor mínimo de 25 N/mm para o parâmetro de rasgamento. Avaliando os resultados da Tabela 4, todas as formulações estão de acordo com a exigência desta norma. Um dado importante é que as formulações otimizadas apresentaram valores superiores de rasgamento em comparação com a formulação original, sendo que a Formulação C2, com a menor oferta de recurtentes, a que apresentou melhor desempenho neste quesito, tanto em escala piloto como industrial.

Os resultados dos testes de resistência à tração podem ser verificados na Tabela 5.

Tabela 5. Teste de tração dos couros obtidos em escalas piloto e industrial das formulações em estudo.

Formulação	Formulação Original – Escala industrial		Formulação C1 – Escala piloto		Formulação C2 – Escala piloto		Formulação C2 – Escala industrial	
	Long (N)	Trans (N)	Long (N)	Trans (N)	Long (N)	Trans (N)	Long (N)	Trans (N)
1	445	428	715	539	558	630	440	423
2	450	433	460	366	680	610	437	435
3	446	433	512	400	602	590	440	421
Média	447	431,33	562,33	435	613	610	439	426
DP	2	2,22	101,78	69,33	44,44	13,33	1,33	5,78

De acordo com a norma ABNT NBR ISO 3376: 2014, o valor mínimo para os testes de resistência à tração para couros é de 150 N. Com base nos resultados obtidos e apresentados na Tabela 5, todas as formulações atendem aos parâmetros da norma. Comparando os couros obtidos em escala industrial, é possível observar que ambos os resultados superaram os valores estipulados pela norma vigente, com pequena diferença entre os couros obtidos (desempenho 1,51% superior para o couro obtido pela formulação original em comparação com a Formulação C2 em escala industrial).

Os resultados dos testes de resistência de alongamento são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6.2 Teste de alongamento dos couros obtidos em escalas piloto e industrial das formulações em estudo.

Formulação	Formulação Original – Escala industrial		Formulação C1 – Escala piloto		Formulação C2 – Escala piloto		Formulação C2 – Escala industrial	
	Long (%)	Trans (%)	Long (%)	Trans (%)	Long (%)	Trans (%)	Long (%)	Trans (%)
1	42	39	35	42	40	31	43	42
2	41	41	42	35	38	37	47	44
3	45	41	37	40	36	35	39	45
Média	42,66	40,33	38,00	39,00	38,00	34,33	43	43,66
DP	1,56	0,89	2,67	2,67	1,33	2,22	2,67	1,11

A norma ABNT NBR ISO 3376: 2014, determina o valor mínimo de 40% para o teste de alongamento e, como se pode verificar na Tabela 6, somente as amostras produzidas em escala industrial alcançam o parâmetro. Os couros produzidos em escala piloto não atingiram o parâmetro desejado. Braz *et al.* (2018), obtiveram o valor médio para o teste de alongamento do couro bovino pós curtido de 46,41%, enquanto Sun *et al.* (2018), obtiveram o valor médio de 30%. A média do teste de alongamento nos couros produzidos em escala industrial com a formulação C2 foi de 43,33%, resultado similar aos da literatura e que se enquadra nos parâmetros estabelecidos pela norma ABNT NBR ISO 3376: 2014.

Os resultados da avaliação organoléptica estão apresentados na Tabela 7.



Tabela 7. Avaliação organoléptica dos couros produzidos em escalas piloto e industrial das formulações em estudo.

Formulação	Formulação Original – Escala industrial	Formulação C1 – Escala piloto	Formulação C2 – Escala piloto	Formulação C2 – Escala industrial
Maciez	4±0	4±0	4,33±0,44	4,33±0,44
Enchimento	3,33±0,44	4±0	4±0	3±0
Flor	4±0	3±0	3±0	4±0
Poros	2,66±0,44	4±0	4±0	2,66±0,44

Ao comparar as propriedades organolépticas percebe-se um desempenho das formulações otimizadas em escala piloto igual ou superior à original para os parâmetros de maciez, enchimento e poros, sendo observada pequena redução no desempenho do parâmetro flor. Este fato é relevante e permite que se faça sugestão para substituição da formulação original. Na avaliação em escala industrial, pode-se perceber que, a formulação C2, mesmo com uma menor quantidade de insumos químicos em relação a formulação original, manteve o padrão de maciez, qualidade de flor e presença de poros, desejados pelo curtume.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A otimização da formulação de pós-curtimento utilizada neste estudo se mostrou eficiente, uma vez que houve uma redução nas concentrações de DQO, SDT e condutividade dos banhos residuais, mantendo ou melhorando a qualidade do couro produzido. As formulações C1 (Escala piloto) e C2 (Escala piloto), na etapa de recurtimento aniônico, apresentaram uma redução de 36,5% e 59,5% de DQO, respectivamente, em comparação ao processo original. Também houve redução de 36,6% nos sólidos dissolvidos totais e 32,6% na condutividade, ao comparar o banho residual de recurtimento aniônico da formulação otimizada C2 (Escala industrial) com o mesmo banho residual da formulação original.

Com base nos testes físicos-mecânicos, foi possível avaliar que no teste de rasgamento, as duas formulações propostas tiveram desempenho superior a fórmula original, e nos testes de tração e alongamento, as duas formulações em escala industrial (original e otimizada) atenderam a norma aplicável. Foi possível identificar também, que a qualidade do couro nos quesitos organolépticos, apresentou uma tendência de manutenção das propriedades nas formulações otimizadas em comparação com a original.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 3376: Couro- Ensaio físicos e mecânicos – Determinação da resistência à tração e percentual de extensão. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ABNT NBR 3377-1: Couro- Ensaio físicos e mecânicos – Determinação da força de rasgamento – Parte 1: Rasgamento de extremidade simples. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

BENVENUTI, Jaqueline. **Estudo de Caso de Avaliação da Eficiência do Tratamento Biológico de Lodos Ativado**. 2013. 31 f. Trabalho de diplomação em Engenharia Química. Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química. UFRGS. POA, RS, 2013.



BRAZ, Carlos Eduardo M.; JACINTO, Manuel Antônio C.; PEREIRA-FILHO, Edénir R. Potential of near-infrared spectroscopy for quality evaluation of cattle leather. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 202, p.182–186, 5 set. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.05.025>

CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUME DE BRASIL (CICB). **Dados do setor**. Disponível em: < <http://www.cicb.org.br/cicb/dados-do-setor> > . Acesso em 03 de julho de 2018.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONSEMA). **Resolução nº 355**, de 13 de julho de 2017. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

KANTH, S.V.; VENBA, R.; MADHAN, N.K.; SADULLA, C.S. Cleaner tanning practices for tannery pollution abatement: Role of enzymes in eco-friendly vegetable tanning. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, p. 507-515, 5 mar. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.08.021>.

LOFRANO, Giusy; MERIÇ, Sureyya; ZENGİN, Gülsüm Emel; ORHON, Derin. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. **Science of the Total Environment**, v. 461–462, p.265–281, 1 set. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.004>

MAHARAJA, P.; MAHESH, M.; SWARNALATHA, S.; SEKARAN, G.; Innovative approach for the primary treatment of soak liquor from tanneries through sequential oxic anoxic bio reactor using filamentous bacteria and halophiles. **Environmental Science and Engineering Division, Council of Scientific & Industrial Research (CSIR)**. India; 2016.

PENA, Aline de Cassia Campos *et al.* Estudo de um consórcio de microalgas na remoção de nutrientes de efluentes de curtume. **Revista Eletrônica Científica da UERGS**, [S.l.], v. 3, n. 4, p. 743-752, dez. 2017. ISSN 2448-0479.

RITTERBUSCH, D. F.; HANSEN, É.; MORISSO, F.; AQUIM, P. Tanning process study using chesnut and acacia tannin associated with acrylic resin. **Journal of the American Chemists Association**, v. 114(9), p. 350–357, 2019.

STANDARD METHODS 22ªed. SM 5220 B 2012. DQO - Método A – Refluxo Aberto, recomendado para valores de DQO maiores que 50 mgO₂/L.

SUN, Xiaopeng; JIN, Yong; Lai, Shuangquan; PAN, Jiezhou; DU, Weining; SHI, Liangjie. Desirable retanning system for aldehyde-tanned leather to reduce the formaldehyde content and improve the physical-mechanical properties. **Journal of Cleaner Production**, v.175, p.199 – 206, 20 Fev. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.058>.

