



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



## ESTUDO DA REDUÇÃO DE ÁGUA NO PROCESSO DE TINGIMENTO DO COURO

*Autor: Júlia Norberto*

*Orientador: Caroline Borges Agustini*

*Coorientador: Vânia Queiroz da Silva*

Porto Alegre, fevereiro de 2023

Autor: Júlia Norberto

**ESTUDO DA REDUÇÃO DE ÁGUA NO PROCESSO DE TINGIMENTO DO  
COURO**

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

Orientador: Caroline Borges Agustini  
Coorientador: Vânia Queiroz da Silva

Banca Examinadora:

Bruna dos Santos Boll, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Liliana Amaral Feris, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

2023

## AGRADECIMENTOS

À equipe do LACOURO, especialmente Vânia, Luisa e Bruno, sempre disponíveis e prestativos. Me fizeram amar este processo.

A minha orientadora Caroline Borges Agustini pelo acompanhamento, disposição, suporte, paciência e tempo investido durante o trabalho.

A minha supervisora de estágio Bruna dos Santos Boll pela preocupação e disposição de espaço para a realização dos experimentos.

Aos meus pais pelo apoio e incentivo nessa formação universitária.

## RESUMO

A indústria de curtumes utiliza um grande volume de água no processamento do couro, sendo este indispensável ao seu funcionamento. Tendo em vista o volume utilizado, uma grande quantidade de efluente líquido é produzido, sendo enquadrado como um resíduo altamente tóxico e prejudicial ao meio ambiente. De acordo com o guia técnico ambiental de curtumes (2005), a etapa de tingimento pode gerar 0,45 m<sup>3</sup> de efluentes por tonelada de couro. Um dos motivos dessa preocupação com os resíduos gerados se dá por conta dos corantes utilizados no processo os quais precisam de tratamento prévio para poderem ser descartados. Para reduzir o volume do efluente produzido no processo de tingimento, se propõe um estudo da redução de água nesta etapa do processamento. O experimento se desenvolveu no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) no Departamento de Engenharia Química da UFRGS (DEQUI), com ensaios de redução de água em 90%, 80% e 70% e comparando essas porcentagens em relação à utilização de 100% de água, convencionalmente utilizada na indústria. Foi utilizado um agitador mecânico para reproduzir em escala laboratorial o movimento real de fulonagem. Foi utilizado o corante vermelho ácido 357 em concentração constante de 3%. As medidas de pH, atravessamento do corante no estereomicroscópio, concentração remanescente de corante no espectrofotômetro e análises de cor em colorímetro foram realizadas como variáveis resposta. A redução de água apresentou resultados significativos na porcentagem de 90% sendo que o atravessamento do corante aumentou em 25% se comparado à condição de 100%. Além disso, a concentração residual de corante no banho diminuiu em 58% se comparado ao processo com 100% de água. Por fim, as medidas colorimétricas foram satisfatórias para o estudo em questão, não havendo discrepância considerável entre as quantidades de água avaliadas.

**Palavras-chave:** *tingimento, corante, curtumes*



## ABSTRACT

The tanning industry uses a large volume of water in leather processing, which is essential for its operation. Considering the volume used, a large amount of liquid effluent is produced, which is classified as a highly toxic waste that is harmful to the environment. According to the environmental technical guide for tanneries (2005), the dyeing step can generate 0.45 m<sup>3</sup> of effluents per ton of leather. One of the reasons for this concern with the waste generated is due to the dyes used in the process, which need prior treatment to be discarded. In order to reduce the volume of effluent produced in the dyeing process, a study of water reduction in this processing step is proposed. The experiment was carried out at the Laboratory of Studies in Leather and the Environment (LACOURO) at the Department of Chemical Engineering at UFRGS (DEQUI), with water reduction tests of 90%, 80% and 70% and comparing these percentages in relation to the use 100% water, conventionally used in industry. A mechanical stirrer was used to reproduce the real movement of fulling on a laboratory scale. Acid red dye 357 was used at a constant concentration of 3%. The measurements of pH, crossing of the dye in the stereomicroscope, remaining concentration of dye in the spectrophotometer and analysis of color in a colorimeter were performed as response variables. The water reduction showed significant results in the percentage of 90% and the dye crossing increased by 25% compared to the 100% condition. Furthermore, the residual concentration of dye in the bath decreased by 58% compared to the process with 100% water. Finally, the colorimetric measurements were satisfactory for the study in question, with no considerable discrepancy between the amounts of water evaluated.

**Keywords:** *tanning, dye, dyeing*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma processamento do couro.....	5
Figura 2 - Fases do tingimento do couro.....	6
Figura 3 - Estrutura molecular de um corante ácido.....	7
Figura 4 - Peças de couro utilizadas nos experimentos.....	11
Figura 5 - Estrutura química do corante vermelho ácido 357.....	12
Figura 6 - Etapa de hidratação da peça de couro.....	14
Figura 7 - Corte com Indicador.....	17
Figura 8 - Amostras 1-8 no estereomicroscópio.....	18
Figura 9 - Peças de couro após experimento lado flor.....	20
Figura 10 - Peças de couro após experimento lado carnal.....	21

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Poluente e impactos ambientais provenientes do processamento do couro.....	9
Tabela 2 - Peso, tamanho e espessura das amostras de couro.....	11
Tabela 3 - Porcentagem de água.....	14
Tabela 4 - Etapa, reagentes, tempo e análises empregados no experimento.....	16
Tabela 5 - pH das etapas de hidratação, lavagem, desacidulação e curtimento.....	17
Tabela 6 - Medidas de concentração do espectrofotômetro.....	18
Tabela 7 - Espessuras lidas no estereomicroscópio.....	19
Tabela 8 - Valores de diferença percentual do colorímetro do lado carnal.....	20
Tabela 9 - Valores de diferença percentual do colorímetro do lado flor.....	20

## SUMÁRIO

1	Introdução.....	2
2	Revisão bibliográfica.....	4
2.1	Processamento do couro.....	4
2.2	Tingimento do couro.....	5
2.2.1	Tipos de corante.....	7
2.3	Problemática dos resíduos.....	7
2.4	Detalhamento do processo de tingimento.....	10
3	Materiais e métodos.....	11
3.1	Material.....	11
3.2	Corante utilizado.....	12
3.3	Agitador tipo Wagner.....	12
3.4	pHmetro.....	12
3.5	Estereomicroscópio.....	12
3.6	Espectrofotômetro.....	13
3.7	Colorímetro.....	13
3.8	Planejamento experimental.....	13
4	Resultados e discussão.....	17
4.1	Análise de pH.....	17
4.2	Análise espectrofotométrica.....	18
4.3	Análise estereomicroscópica.....	19
4.4	Análise colorimétrica.....	20
4.5	Considerações finais.....	22
5	Conclusões e trabalhos futuros.....	23
5.1	Sugestões para trabalhos futuros.....	23
6	Referências.....	24
7	Apêndice A.....	26

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria de couros no Brasil se destaca fortemente no ramo empregatício bem como na economia do país. De acordo com o CICB – Centro das Indústrias de Curtimento do Brasil (2023), o país possui 244 plantas curtidoras, 30.000 empregos, além de movimentar US\$ 2.000.000,00 a cada ano. O país ainda consta com o maior rebanho bovino comercial do mundo com 193,2 milhões de cabeças em 2004 (CICB, 2017). Em 2019, o superávit da balança comercial de couros atinge US\$ 1,15 bilhões, ocupando o 3º lugar como maior exportador de couros e peles (JUNIOR, XIMENES, 2021). Além disso, as exportações de couros e peles apresentadas pela SECEX (Secretaria de Comércio Exterior, 2023), referentes ao mês de janeiro de 2023, registraram o valor de US\$ 99,1 milhões, sendo que China, EUA e Itália ocupam o topo como principais destinos do couro brasileiro.

Para chegar ao couro, é necessário que a pele passe pelo processamento em curtumes a fim de também receber o tratamento adequado para estabilidade do material. Com isso, é possível se encaminhar o couro para a fabricação de diversos produtos, tais como calçados, bolsas, tapetes, entre outros. Ainda, para que estes produtos cheguem ao estado final, são necessárias algumas especificações, as quais dependem da destinação final. Um ponto importante para tal é a coloração do material, podendo se atingir o mesmo por meio dos processos de tingimento que ocorrem nos curtumes.

O processo de acabamento molhado nos curtumes envolve a etapa de tingimento para conferir cor ao produto final. Para esta etapa são utilizados corantes, os quais de acordo com Christie (2015) são formados majoritariamente por grupos azos (-N=N-). Estes compostos líquidos são altamente tóxicos uma vez em contato com o sistema sanguíneo, podendo inclusive ter poder cancerígeno (ECYCLE, 2023). Além disso, quando lançados no meio ambiental podem contaminar a vida aquática e tornar o meio inabitável e inutilizável. A poluição aquática visual também é um problema de grande importância pois essa coloração impede a penetração de luz no meio afetando diretamente a vida presente neste.

O descarte da etapa de tingimento se dá em estações de tratamento (ETEs) sendo tratados e posteriormente descartados no meio ambiente de acordo com a regulamentação exigida. Em adição a isso, as tecnologias existentes de tratamento

são em grande parte satisfatórias, mas ainda geram um lodo tóxico, sendo descartado em aterros.

Existem muitas propostas para a minimização do impacto causado pelos corantes, tais como o uso de corantes naturais, tratamento do efluente gerado ou reuso do resíduo sólido para absorção do corante residual. O presente trabalho visa testar e analisar a viabilidade técnica da redução de água no processo de tingimento do couro, de maneira a economizar água no processo como um todo além de gerar menos resíduos para descarte.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo traz uma revisão bibliográfica a respeito dos experimentos envolvidos neste trabalho. Primeiramente é trazido um histórico da importância do couro para a humanidade, e principalmente, a importância da coloração das peças nas civilizações. Além disso, é abordado também a sequência do processamento do couro e como o descarte na etapa de tingimento impacta o meio ambiente.

### **2.1 Processamento do Couro**

Atualmente, o processamento do couro pode ser dividido em 3 etapas: ribeira, curtimento e acabamento (GUTTERRES, 2020). Na fase de ribeira, a pele passa por etapas de limpeza que irão preparar a mesma para a próxima fase. Esta etapa inclui a limpeza da pele, como o descarte, a depilação, a divisão, entre outros (CETESB, 2005). É nesta etapa que a pele é separada e classificada. Além disso, é necessário que a pele seja pesada para posteriormente se fazer a dosagem dos produtos a serem usados nas etapas posteriores. Uma vez pronta, a pele então passa para a etapa de curtimento, onde esta se tornará o couro.

A etapa de curtimento é onde ocorre a difusão e os agentes curtentes são fixados. Para tal finalidade, ocorrem reações entre o colágeno da pele e o agente curtente, podendo ser este o cromo ou taninos, principalmente (LOPES, 2016). Juntamente ao curtimento, é necessário que a pele passe pela etapa de píquel, a qual irá preparar as fibras da pele para melhor penetração do agente curtente. Nesta etapa também são classificados os couros curtidos e ocorre o enxugamento e rebaixamento dos mesmos. Ao final do processo tem-se peças mais uniformes e prontas para a etapa de acabamento (FARIA, PACHECO, 2005).

É no acabamento que ocorre o processo de tingimento. A peça é previamente desacidulada e recurtida para então receber o corante necessário a fim de uniformizar a cor do couro de acordo com os pré requisitos estabelecidos. Ainda, ocorrem os processos finais de engraxe, enxugamento, secagem e lixamento, além de correções de defeitos indesejados no couro (MANCOPES, 2011).

A Figura 1 apresenta o processamento do couro da barraca ao acabamento.

Figura 1 - Fluxograma processamento do couro



Fonte: Adaptado de Gutterres, 2020.

## 2.2 Tingimento do couro

De acordo com Gutterres (2020), existem variações nas cargas eletrostáticas do couro. Isso ocorre devido a inúmeros tratamentos químicos e enzimáticos que agem nas fibras proteicas. Quando se tem o tingimento da peça de couro, essas cargas tendem a atrair ou a repelir o corante utilizado, de forma que quanto maior a atração do corante com o couro, maior é a fixação da cor na peça, caso contrário, pode não ocorrer a fixação ou ocorrer de maneiras indesejadas (FUCK, 2008). A Figura 2 mostra as três fases que podem existir no processo de tingimento do couro, onde atuam forças de enlaces. As ações de forças de atração entre íons, os quais atuam podendo formar uniões salinas; pontes de hidrogênio, que são as forças de enlace; e por último, podemos ter as chamadas combinações adicionais, as quais podem ser provenientes de forças de curto alcance dos processos de secagem e desidratação.



Figura 2 - Fases do tingimento do couro



Fonte: Adaptado de Gutterres, 2023.

Existe ainda a possibilidade do tingimento não ocorrer como esperado. Isso pode acontecer devido à velocidade de interação/reatividade entre a peça de couro e o corante (PICOLLI, 2008). Se for muito rápida, pode acabar se fixando menos em partes com maior necessidade. Se for muito lenta, pode acabar não havendo a fixação do corante, além de ser necessário muito tempo para o tingimento ocorrer, tornando o processo inviável. Isso ocorre devido aos tipos de ligações existentes, tais como enlaces salinos ou eletrostáticos nos grupos amino livres da proteínas e os grupos sulfônico dos corantes; ligações de hidrogênios entre os hidrogênios ativos do couro e enlaces azo do corante; forças de Van Der Waals entre as proteínas e o corante; e, enlaces covalente entre o complexo de cromo e o corante (GUTTERRES, 2020).

O banho de tingimento deve ter seu pH controlado pois este que irá direcionar a fixação do corante de acordo com a carga superficial do couro. Isso se dá devido ao caráter anfótero do colágeno na pele (FUCK, 2008), ou seja, ele pode interagir com cátions e com ânions. A condição menos favorável de fixação se dá no ponto isoelétrico da pele, em pH 5,2 (GUTTERRES, 2020), e portanto é necessário evitar esta faixa, de forma que quanto mais longe do ponto isoelétrico, mais rápida a fixação pode ocorrer. Ainda, o ponto isoelétrico pode ter seu pH aumentado por conta do banho de curtimento, facilitando a fixação do corante em faixas mais baixas de pH. Quando o pH do banho de tingimento se encontra acima do ponto isoelétrico, a carga do couro vai se encontrar majoritariamente negativa, caso contrário, ou seja, quando o pH do banho de tingimento se encontra abaixo do ponto isoelétrico, sua carga será predominantemente positiva. Por outro lado, quando se tingem um couro perto do seu ponto isoelétrico, ocorre uma barreira na afinidade do couro com o

corante pois a atração entre eles é baixa, podendo favorecer a obtenção de tingimentos mais uniformes (XAVIER, 2020).

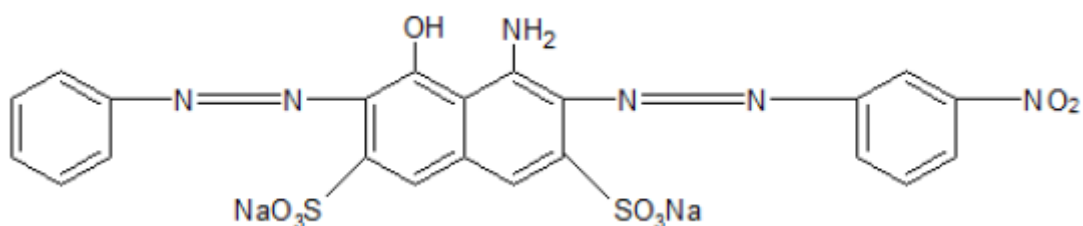
### 2.2.1 Tipos de corante

Quando uma determinada substância absorve radiações com determinados comprimentos de onda, esta reflete radiações não absorvidas resultando na cor que é percebida ao receptor (GUTTERRES, 2020).

Um corante é uma substância com cor característica, solúvel em água e eletricamente instável, capaz de comunicar sua coloração própria ao material de fixação (PICCOLI, 2008). Ele é a junção de um grupo cromógeno, substância aromática com um radical portador de cor, com um grupo auxócromo, que é um grupo auxiliar e capaz de formar sais de cromo (DOS SANTOS ET AL., 2007).

Os corantes podem ser classificados em corantes ácidos, diretos ou substantivos, especiais para couro, básicos e complexo-metálicos (FUCK, 2018). Os corantes ácidos são sais de ácidos sulfônicos, com baixo peso molecular, com bom poder de cobertura e que possibilitam cores fortes e mais vivas (FRINHANI, 2003). Na figura 3 é possível observar a estrutura molecular de um corante ácido.

Figura 3 - Estrutura molecular de um corante ácido



Fonte: GUTTERRES, 2020.

### 2.3 Problemática dos resíduos

De maneira geral, os curtumes realizam diariamente estudos e modificação nas diretrizes de maneira a reduzir ou eliminar os resíduos provenientes dos processos. De acordo com o Guia Técnico Ambiental de Curtumes (2005), existem os resíduos sólidos que podem ser aparas, restos das etapas de descarte, divisão, serragem, entre outros; e existem os resíduos líquidos, em grande parte proveniente dos processos realizados em banhos submersos, impossibilitando o retorno direto da água ao meio ambiente.

Para a etapa de tingimento do couro é necessário o uso de corantes, e estes sendo sais sólidos, necessitam de uma grande quantidade de água para se solubilizarem e poder cobrir a peça de couro em sua totalidade, além de realizar o movimento de fulonagem de maneira satisfatória. Isso acaba gerando um efluente recalitrante em grande quantidade, além de ser um líquido colorido, gerando problemas ambientais se não tratados de maneira adequada (FRINHANI, 2003).

A água nos curtumes é um dos insumos mais utilizados. Para que possa continuar no processo, é necessário a sua manutenção (GOMES; PICCIN; GUTTERRES, 2016), podendo retornar ao processo, como reciclo, ou retornar ao meio ambiente, após tratamento, de maneira que não interfira na vida ambiental.

De acordo com a Câmara dos Deputados (2007), o volume de efluentes gerados na ribeira totaliza 67,6%, seguido do curtimento em 21,7% e por último o acabamento em 10,7%. Na etapa de acabamento, o efluente gerado pode conter sais, corantes e teor de cromo. Como exemplo, um curtume que processa 3.000 peles/dia tem um potencial poluidor de uma população de 85.600 habitantes.

A Tabela 1 mostra um resumo dos resíduos gerados em todas as etapas nos curtumes e o potencial impacto ambiental causado, caso não seja realizado tratamento adequado.

**Tabela 1 - Poluentes e impactos ambientais provenientes do processamento do couro**

ETAPA	POLUIÇÃO	POLUENTE	IMPACTO AMBIENTAL POTENCIAL
Conservação e armazenamento de peles	Gasosa	NH <sub>3</sub> , compostos orgânicos voláteis	Odor desagradável
	Líquida	Líquidos eliminados pelas peles e restos animais, sal	Contaminação das águas superficiais
	Resíduos sólidos	Restos animais e sal	Contaminação do solo e das águas subterrâneas
Ribeira	Gasosa	H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , compostos orgânicos voláteis	Odor desagradável
	Líquida	CaI, sulfetode sódio, cloreto de sódio, aminoácidos e albumina	Contaminação das águas superficiais
	Resíduos sólidos	Restos animais (colágeno, tecido muscular, gordura e sangue)	Contaminação do solo e das águas subterrâneas
Curtimento	Líquida	Ácidos minerais e orgânicos, cromo, taninos	Contaminação das águas superficiais
Acabamento	Gasosa	compostos orgânicos voláteis	Odor desagradável
	Líquida	Banhos residuais contendo cromo, taninos, sais, corantes, óleos, etc	Contaminação das águas superficiais
	Resíduos sólidos	Restos de couro (pó, farelo, recortes semi-acabados e acabados); pó de lixa, resíduos de tintas, resinas, etc.	Contaminação do solo e das águas subterrâneas

Fonte: Pacheco, 2005.

## **2.4 Detalhamento do processo de tingimento**

Ao iniciar o processo de tingimento do couro, é necessário se realizar uma lavagem ácida a fim de retirar sais de cromo não fixados, caso contrário, o cromo pode acabar precipitando e endurecendo a peça, podendo ocasionar manchas (GUTTERRES, 2020). Seguida à lavagem, se tem o processo de desacidulação, o qual facilita a penetração dos reagentes posteriores (CNTL, 2003). Além disso, as peças de cromo podem ter espessuras não uniformes e as partes mais finas acabam sendo descartadas. Um bom curtimento garante um encorpamento do couro e com isso mais superfície para se trabalhar. É um processo importante nos ensaios, pois identificar e analisar o atravessamento do corante na peça em escala laboratorial se torna mais próximo do real.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão abordados os materiais utilizados nos experimentos, bem como os métodos utilizados, os quais foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente, o LACOURO, situado no Departamento de Engenharia Química da UFRGS (DEQUI).

#### 3.1 Material

As peças de couro utilizadas nos experimentos foram obtidas da parte da região próxima à cabeça do lado direito. As mesmas podem ser vistas na Figura 4.

**Figura 4 - Peças de couro utilizadas nos experimentos**



Fonte: O autor, 2023

As peças foram padronizadas em peso, tamanho e espessura, conforme a Tabela 2:

**Tabela 2 - Peso, tamanho e espessura das amostras de couro**

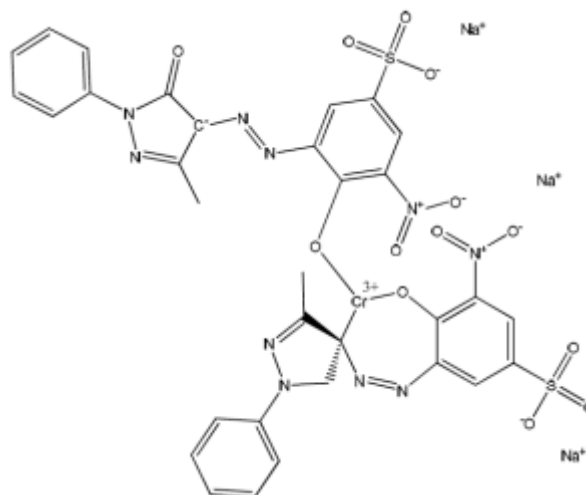
Amostra	Massa wet-blue (g)	Comprimento (cm)	Largura (cm)	Espessura (cm)
AM1	2,4288	5,17	5,13	1,05
AM2	2,4355	5,20	5,00	1,10
AM3	2,5027	5,17	5,06	1,10
AM4	2,4381	4,96	5,22	1,10
AM5	2,1121	5,12	4,99	1,00
AM6	2,3974	5,01	5,14	1,10
AM7	2,4827	5,02	5,11	1,10
AM8	2,1015	5,01	5,07	1,10

Fonte: O autor, 2023

### 3.2 Corante utilizado

O corante utilizado foi o Vermelho Ácido 357 - Baygenal Vermelho GT, da empresa Lanxess (CAS 57674-14-3). Sua fórmula é  $C_{32}H_{20}CrN_{10}O_{14}S_2 \cdot 3Na$  e sua estrutura pode ser observada na Figura 5.

Figura 5 - Estrutura Química do Corante Vermelho Ácido 357



Fonte: Piccin, 2013.

### 3.3 Agitador Tipo Wagner

Os experimentos para avaliar a redução de água no processo ocorreram num agitador tipo Wagner (ACB Labor) à temperatura ambiente.

### 3.4 pHmetro

As análises de pH realizadas após as etapas de hidratação, lavagem, desacidulação e recurtimento, foram realizadas no pHmetro Dm-22, Digimed.

### 3.5 Estereomicroscópio

Para as respectivas análises de atravessamento de corante, foi utilizado o estereomicroscópio Olympus SZX16 (4K07501 - SZX2 - TR30) com lente SDF PLAPO 2XPFC.

### 3.6 Espectrofotômetro

Para a análise da concentração de corante remascente no banho, ou seja, o corante que não foi absorvido pela peça de couro, foi utilizado o espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (PG Instruments, T80), com comprimento de onda de 494 nm. A curva de calibração do respectivo corante foi obtida em laboratório por meio da análise de uma amostra de concentração conhecida (500mg/L) com posteriores diluições sucessivas para diferentes concentrações. As amostras diluídas tem suas absorbâncias lidas em espectrofotômetro, e por meio da lei de Lambert-Beer se obtém as concentrações respectivas. Equação 1 mostra a curva característica do corante e a mesma pode ser vista na Figura-A1 no apêndice.

$$\text{Abs} = 0,0201 * [\text{concentração}] \quad (\text{Equação 1})$$

Para tal análise foi necessário se diluir as amostras na condição de 100% de água no tingimento em 1:100 e nas condições de 90%, 80% e 70% de água no tingimento em 1:200, de tal forma que não ultrapassasse o limite da leitura do espectrofotômetro.

### 3.7 Colorímetro

As análises colorimétricas foram realizadas utilizando um colorímetro (Delta Color, Colorium - SN 713050012), de acordo com sistema CIELAB, geometria óptica de 25°, 45° e 75°. Os parâmetros são Luminosidade (L \*) lidas de zero (preto) a 100 (branco), verde (-a \*) a vermelho (+ a \*), azul (-b \*) a amarelo (+ b \*) , croma (C \*) que denota a saturação ou pureza dos valores do ângulo de cor e matiz (h) para representar o grau de vermelhidão, amarelecimento, verde e azul (0, 90, 180 e 270, respectivamente). O colorímetro foi calibrado em relação aos fundos branco e preto padrão.

### 3.8 Planejamento experimental

Tendo como objetivo avaliar a possibilidade de redução de água nos curtumes, e mais precisamente no processo de tingimento do couro, a proposta se baseia na redução em porcentagem do total de água utilizado nos curtumes do Rio



Grande do Sul. O estudo determinou a condição inicial como sendo a 100% de água sobre o peso da pele, que é a condição industrial mais comum. Por conta do experimento ter sido realizado em escala laboratorial, o valor correspondente a 100% se relaciona com 300% de água. O valor de 300% de água foi determinado em prévia análise laboratorial, adaptado de Dos Santos (2006), aproximando os resultados obtidos dos reais para escala real. O valor se deu por conta do tempo de processo, atravessamento e recobrimento da peça. Além disso, é a quantidade necessária para que aja o movimento de fulonagem, que consiste na rotação e impacto do couro nas paredes do recipiente ou com ele mesmo para que o corante e demais reagentes consigam entrar na peça de couro. Com o valor inicial de 100%, determinou-se mais três condições para avaliar a redução da quantidade de água no processo: 90%, 80% e 70%. Uma vez que 100% se relaciona com 300%, 90% está relacionado com 270% de água, 80% está relacionado com 240% de água e 70% está relacionado com 210% de água. Os experimentos foram realizados em duplicata, conforme a Tabela 3.

**Tabela 3 - Porcentagem de água**

Amostra	Condição	Peso de água (g)
AM1	100%	7,2829
AM2		7,3047
AM3	90%	6,7717
AM4		6,5855
AM5	80%	5,0774
AM6		5,7333
AM7	70%	5,2528
AM8		4,4401

Fonte: O autor, 2023.

Previamente ao experimento, as peças de couro foram hidratadas durante 16,5 horas em erlenmeyers para que pudessem retomar ao processamento do couro, conforme a Figura 6.

**Figura 6 - Etapa de hidratação da peça de couro**

Fonte: O autor, 2023.

Para a etapa de lavagem ácida foram utilizados formiato de sódio (3% em relação ao peso da peça) e bicarbonato de sódio (0,7% em relação ao peso da peça). Além disso, se optou por realizar a etapa de recurtimento, a qual tem vantagens como igualar a espessura da peça de couro. Para este experimento foi utilizado o tanino Tanigan HO - Lanxess (6% em relação ao peso couro). Um ponto importante para a penetração do recurtente é a neutralização da peça, que se dá num pH 4,5-5,0. No experimento o pH antes da desacidulação era uma média de 3,47 e após o recurtimento, o pH ficou em média 4,90. Para uma análise visual, foi realizado o corte com indicador, onde foi utilizado o verde de bromocresol que tem sua faixa de pH de 3,8-5,4. É importante que a parte na espessura intermediária da peça também esteja no pH indicado e não apenas a superfície.

Para iniciar o processo de tingimento foi então adicionado água nas respectivas condições determinadas previamente, conforme Tabela 3, seguido do corante com composição constante. Para que houvesse a fixação do corante, foi utilizado ácido fórmico na concentração de 1,5% (50% da quantidade do corante).

Após os experimentos, as peças de couro foram deixadas para secar em condições ambientes e posteriormente seguir com as análises.

A Tabela 4 mostra as etapas envolvidas nos ensaios, bem como os reagentes utilizados, o tempo de experimento e análises realizadas.

**Tabela 4 - Etapa, reagentes, tempo e análises empregados no experimento**

<b>Etapa</b>	<b>Reagentes</b>	<b>Tempo</b>	<b>Análise</b>
Hidratação	Água 30°C	16,5 h	Medir pH
Lavagem	Água 30°C Borron/Tensoativo	15 min	Medir pH Corte com indicador
Desacidulação e recurtimento	Água 30°C Formiato de sódio Bicarbonato de sódio Recurtente (Tanigan)	110 min	Corte com indicador Medir pH
Tingimento	Água a 30°C INVADERM LU TANIGAN PR Corante Ácido fórmico	195 min	Medir a absorbância Verificar atravessamento
Lavagem	Água a 30°C	10 min	

Fonte: O autor, 2023.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nas análises do experimento. Além disso, é realizada uma discussão a cerca da absorção de corante mediante às condições determinadas, incluindo análises de porcentagem de atravessamento do corante e comparação de cor via colorímetro.

### 4.1 Análise de pH

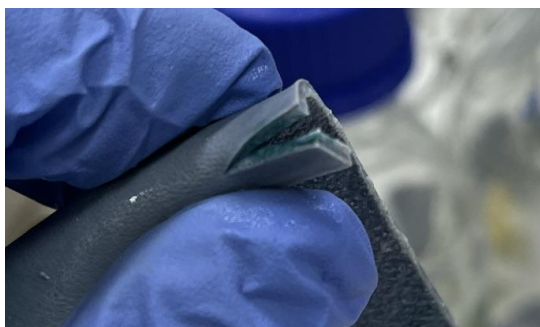
A análise de pH necessária a cada etapa do experimento segue conforme a Tabela 5.

**Tabela 5 - pH das etapas de hidratação, lavagem, desaciduação e recurtimento**

pH	CONDIÇÃO	ETAPAS		
		HIDRATAÇÃO	LAVAGEM	DESACIDULAÇÃO E RECURTIMENTO
	100%	3,25 +/- 0,07	3,57 +/- 0,02	4,93 +/- 0,00
	90%	3,18 +/- 0,005	3,10 +/- 0,03	4,72 +/- 0,085
	80%	3,28 +/- 0,06	3,75 +/- 0,55	5,08 +/- 0,42
	70%	3,14 +/- 0,015	3,44 +/- 0,34	4,89 +/- 0,21

Fonte: O autor, 2023.

É possível afirmar que as medidas de pH seguiram conforme o esperado, estando dentro das faixas de pH necessárias para cada etapa do tingimento, confirmando o atravessamento dos reagentes e possibilitando a condição prévia para seguir com as próximas etapas do experimento. Além das medidas de pH, foram realizadas leituras visuais de corte com indicador, conforme a Figura 7, confirmando a coloração azul esperada.

**Figura 7 - Corte com indicador**

Fonte: O autor, 2023.

## 4.2 Análise espectrofotométrica

Ao final da etapa de tingimento, foram realizadas medidas de absorvância no espectrofotômetro. Os resultados seguem conforme a Tabela 6.

**Tabela 6 - Medidas de concentração do espectrofotômetro**

CONDIÇÃO	CONCENTRAÇÃO (mg/L)
100%	1133,17 +/- 6,8%
90%	657,14 +/- 9,2%
80%	705,58 +/- 0,0%
70%	856,10 +/- 36,2%

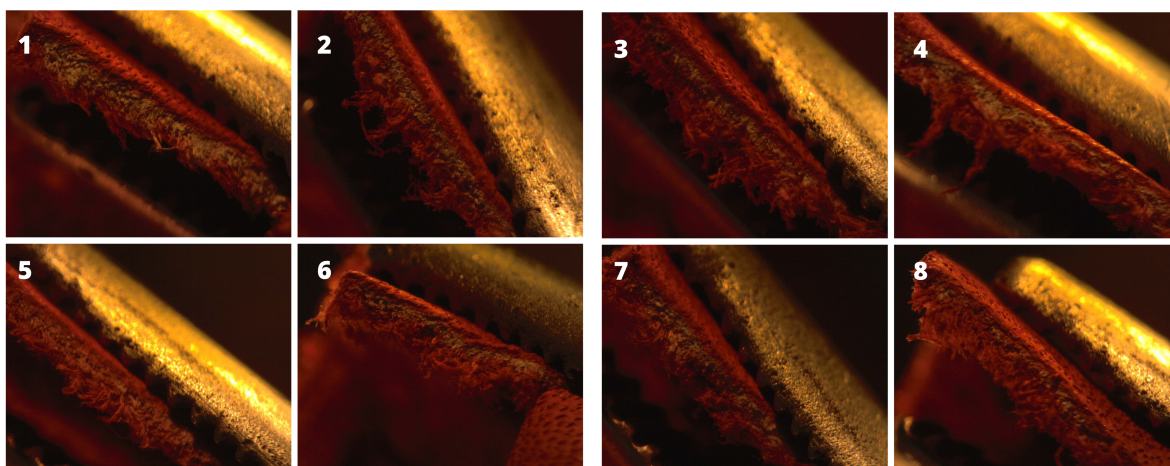
Fonte: O autor, 2023.

De acordo com os resultados obtidos, é possível observar que a condição de 90% se destaca dentre as condições propostas, sendo a que mais absorveu o corante, restando menos quantidade de corante na solução final. A condição de 100% é a que menos absorveu corante, sendo a com maior concentração na solução final. As condições de 80% e 70% obtiveram resultados intermediários sendo melhores que a condição de 100%, mas não superando os resultados da condição de 90%.

### 4.3 Análise estereomicroscópica

As peças de couro não apresentaram o atravessamento completo do corante. Ou seja, o corante não atravessou a totalidade da espessura do couro, sendo que a cobertura do tingimento se deu de maneira superficial, não atingindo o interior da peça, o qual é visto se realizando um corte transversal no couro. Entretanto, esse não atravessamento permitiu a medida do mesmo no estereomicroscópio, podendo se obter o percentual de atravessamento relacionado à condição de água determinada, conforme Figura 8.

Figura 8 - Amostras 1-8 no estereomicroscópio



Fonte: O autor, 2023.

As espessuras de atravessamento do estereomicroscópio foram medidas digitalmente no estereomicroscópio e seguem conforme a Tabela 7.

Tabela 7 - Espessuras lidas no estereomicroscópio

CONDIÇÃO	% ATRAVESSAMENTO
100%	51,1
90%	76,9
80%	71,4
70%	65,7

Fonte: O autor, 2023.

É possível afirmar que a condição de 90% obteve a maior porcentagem de atravessamento, sendo a de 100% a que teve o menor atravessamento. As condições de 80% e 70% obtiveram atravessamentos intermediários, sendo melhores aproveitados que a condição de 100%, porém menores em relação à condição de 90%. Além disso, é possível afirmar que quanto maior o atravessamento, mais uniforme é a coloração visual do couro.

#### 4.4 Análise colorimétrica

As análises em relação à cor da peça de couro após o processo de tingimento se deu por meio do colorímetro. Foram realizadas análises no lado da flor e no lado carnal da peça. Com os valores obtidos, foi possível calcular a diferença percentual em relação à condição industrial de 100% de água no tingimento. Os valores podem ser vistos nas Tabelas 8 e 9.

**Tabela 8 - Valores de diferença percentual do colorímetro do lado carnal em relação à condição de 100%**

Condição de comparação a 100%	L*	a*	b*	C	h
90%	1,0325	1,3507	3,2956	1,6889	1,98687
80%	0,7476	-12,7330	-19,1330	-13,8986	-4,6822
70%	-2,0560	-13,3010	-19,8704	-14,2654	-7,4291

Fonte: O autor, 2023.

**Tabela 9 - Valores de diferença percentual do colorímetro do lado flor em relação à condição de 100%**

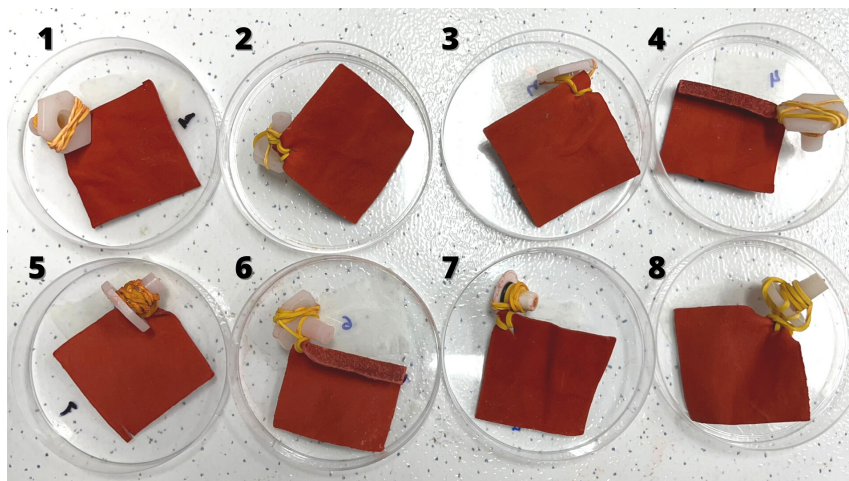
Condição de comparação a 100%	L*	a*	b*	C	h
90%	-0,3735	-15,6678	-19,9035	-16,4119	-6,3256
80%	4,0552	21,0916	31,0546	22,8495	9,1916
70%	-1,8667	-3,4916	-5,2450	-3,8355	-1,5119

Fonte: O autor, 2023.

Em relação ao lado carnal, é possível observar que as diferenças no  $L^*$  (diferenças entre claro e escuro) são maiores na comparação 70%/100% e menores na comparação 80%/100%, sendo a comparação 90%/100% intermediária. As diferenças no  $a^*$  (diferença entre verde e vermelho),  $b^*$  (diferença entre amarelo e azul), C e h vão crescendo à medida que as condições, ou seja, que as porcentagens de água no banho de tingimento vão diminuindo. Já em relação ao lado flor, as diferenças no  $L^*$  são maiores para a comparação 80%/100%, mas menores para a comparação 90%/100%. Em relação ao  $a^*$ ,  $b^*$ , C e h, a comparação 80%/100% teve a maior diferença, enquanto que a comparação 70%/100% teve a menor diferença.

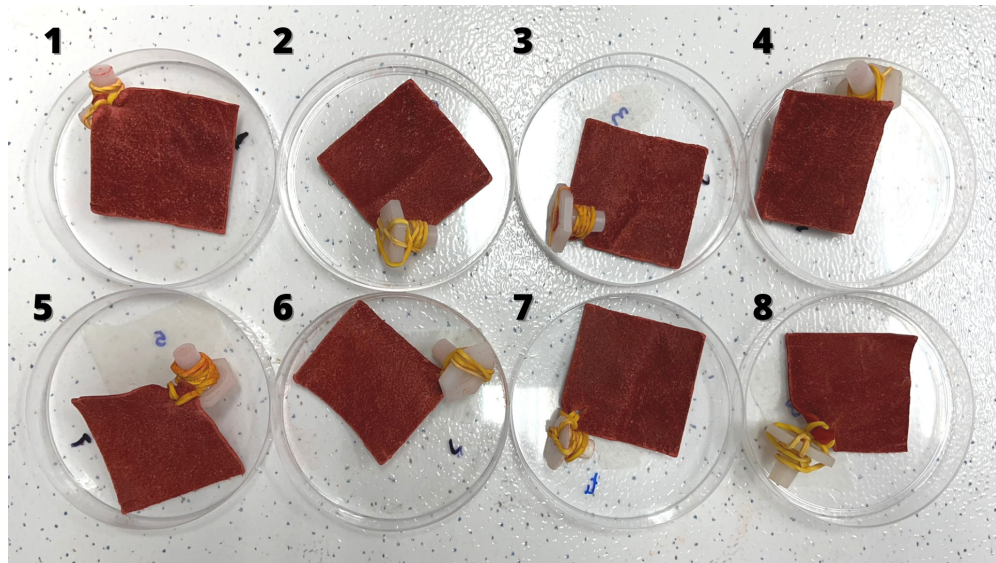
De um modo geral a coloração vermelha esperada para o lado carnal obteve resultados melhores para a condição de 90%, sendo este um resultado esperado pois este lado apresenta fibras mais filamentosas e um espaço mais aberto e conseqüentemente mais propenço para o corante atravessar. Já para o lado flor a condição de 70% obteve melhores resultados, sendo também este um resultado esperado, pois esta condição apresenta-se mais concentrada em relação ao corante. Além disso, o lado da flor é mais fechado e o atravessamento é dificultado, sendo que a cor fica mais concentrada na superfície da peça. Conforme a Figura 8, é possível observar que o atravessamento no lado carnal foi maior que o atravessamento no lado da flor, comprovando os resultados obtidos no colorímetro. A coloração visual no lado flor pode ser vista na Figura 9 e a coloração visual no lado carnal pode ser vista na Figura 10.

**Figura 9 - Peças de couro após experimento lado flor**



Fonte: O autor, 2023.



**Figura 10 - Peças de couro após experimento lado carnal**

Fonte: O autor, 2023.

#### 4.5 Considerações finais

De maneira geral, nas diferentes análises realizadas, a condição de 90% de água na etapa de tingimento do couro apresenta os melhores resultados em relação a condição de 100%, podendo gerar 405 litros de efluentes, uma economia de 45 litros de água por tonelada de couro.

## 5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Os resultados provenientes das análises mostram que é possível realizar a redução de água no processo de tingimento do couro. A melhor redução se dá para a condição de 90% de água, seguido da condição de 80% e, enfim 70%.

O atravessamento analisado no estereomicroscópio para a condição de 90% é de 76,9%, representando um aumento de 25% em comparação à condição de 100%, sendo este o melhor resultado seguido da condição de 80%, com 71,4% e posteriormente a condição de 70% com 75,7%.

As análises de espectrofotometria mostraram uma concentração remanescente menor para a condição de 90%, com 657,14 mg/L seguido da condição de 80% com 705,58 mg/L e enfim 70% com 856,10 mg/L, significando que a condição de 90% é a que melhor absorveu o corante, sendo que em relação à condição primária diminuiu em 58% a concentração remanescente de corante no banho.

Em relação às análises colorimétricas, os resultados levemente divergiram não influenciando majoritariamente no experimento realizado. Cabe-se citar aqui que a escala de bancada permite um movimento de fulonagem limitado, devido ao pequeno tamanho de área da peça e a impossibilidade da mesma se dobrar e causar impacto sobre si. Isso pode interferir na uniformidade de espalhamento e absorção do corante nas diversas partes da peça de couro. É possível que em escala real essa uniformidade seja melhor atingida garantindo a coloração desejada e solicitada do cliente.

### 5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Para a elaboração de trabalhos futuros são sugeridos os seguintes pontos:

- Variar os parâmetro de temperatura, pH e concentração de corante nos ensaios para verificar a influências destes no tingimento.
- Realizar testes mecânicos para avaliar a qualidade do couro produzido com a redução de 90%, 80% e 70%.
- Realizar em escala industrial o estudo proposto de redução de água.

## REFERÊNCIAS

- CETESB. Curtumes. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. 2005.
- CHRISTIE, R. M. Colour chemistry. 1. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2001.
- CICB. Estudo de Competitividade do Setor de Curtumes do Brasil. Centro de estudos e pesquisas políticas históricas e organizacionais. 2007.
- CNTL. Centro Nacional de Tecnologias Limpas. Estado da Arte Tecnológico em Processamento do Couro. Porto Alegre, 2003.
- DOS SANTOS, A.B., CERVANTES, F.J., VAN LIER, J.B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2369–2385, 2007.
- ECYCLE. Perigo Colorido: azocorantes podem trazer problemas à saúde. <<https://www.ecycle.com.br/couro/>>. Acesso em 24.02.2023.
- FARIA, José Wagner; PACHECO, Walter Alves Ferrari. Guia Técnico Ambiental de Curtumes. [s.l: s.n.].
- FRINHANI, E.M.D. **Estudos de aplicação de corantes naturais (norbixina, curcumina e clorofilina cúprica) para produção de papéis, Tese (Doutorado em Ciência Florestal)**. Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal da Universidade Federal de Viçosa - Brasil, 2003.
- FUCK, W.F. **Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro**. Dissertação de mestrado para obtenção do título de mestre em engenharia química. Porto Alegre, 102 páginas, 2008.
- FUCK, W.F. **Seleção de Biocorantes de Fungos Filamentosos para Tingimento de Couro e Cultivo Submerso de *M. purpureus* com Substrato de Pelo Hidrolisado**. Tese de doutorado para obtenção do título de doutor em engenharia química. Porto Alegre, 132 páginas, 2018.

GOMES, C. S.; PICCIN, J. S.; GUTTERRES, M. Optimizing adsorption parameters in tannerydye- containing effluent treatment with leather shaving waste. *Process Safety and Environmental Protection*, [s. l.], v. 99, p. 98–106, 2016.

GUTTERRES, Mariliz. *Tecnologia do Couro para Engenharia Química - Capítulo II*. Porto Alegre, 2020.

GUTTERRES, Mariliz. *Tecnologia do Couro para Engenharia Química - Capítulo III*. Porto Alegre, 2020.

GUTTERRES, Mariliz. *Tecnologia do Couro para Engenharia Química - Capítulo IV*. Porto Alegre, 2020.

JUNIOR, B.; XIMENES, L. Produção E Perspectiva Do Setor De Couro E Calçados Do Brasil, Nordeste, Ceará E Bahia. *Caderno Setorial ETENE*, Ano 5, N° 148, Janeiro, 2021.

LOPES, G.S.M. **Influência do Pré-curtimento da Pele para Curtimento Vegetal**. Trabalho de diplomação em engenharia química. Porto Alegre, 57 páginas, 2016.

MANCOPE, F. **Influência nos processos de engraxe e acabamento na modificação da estrutura e nas propriedades do couro**. Dissertação de mestrado para obtenção do título de mestre em engenharia química. Porto Alegre, 122 páginas, 2011.

PICCOLI, H.H. **Determinação do Comportamento Tintorial de Corantes Naturais em Substrato de Algodão**. Dissertação de mestrado para obtenção do título de mestre em engenharia química. Florianópolis, 189 páginas, 2008.

XAVIER, F. A importância dos pontos de controle no processo de tingimento do couros. <<https://pt.linkedin.com/pulse/import%C3%A2ncia-dos-pontos-de-controle-pr-ocesso-couros-fernando-xavier#:~:text=Os%20objetivos%20do%20tingimento&text=Controle%20do%20processo%20de%20tingimento,tes%20de%20qualidade%20do%20produto.>>. Acesso em 30.03.2023.

## APÊNDICE A

A figura A.1 traz a curva de calibração utilizada no experimento para relacionar a absorbância lida com a concentração do corante Vermelho Ácido 357.

Figura A.1: Curva de calibração para o corante vermelho ácido 357

