

MESTRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE | 4º ANO, 1º SEMESTRE, 2022-2023

U.C. de Avaliação de Impacte Ambiental

Módulo II : Avaliação do Ciclo de Vida

EXERCÍCIO 1

PROCESSOS INDUSTRIAIS E BALANÇOS MÁSSICOS

Analise atentamente o texto em anexo relativo à caracterização dos processos de fabrico da indústria de curtumes.

- a). Construa um diagrama que traduza os principais processos industriais desta actividade industrial.
- b). Construa a matriz de inputs e outputs relativa a cada um dos processos identificados no ponto anterior.

A curtimenta das peles é um processo complexo que objectiva a transformação de um produto natural de forma a torná-lo impudrescível e a conferir-lhe propriedades apropriadas (resistência, macieza, textura, etc) para a utilização na fabricação de produtos de uso comum. O produto final do processo é vulgarmente denominado *couro*.

São conhecidos essencialmente três tipos de curtimenta: a mineral, a vegetal e a sintética. A curtimenta vegetal é a mais antiga e utiliza extractos vegetais no curtume. É ainda utilizada nos nossos dias na produção de solas, porque confere à pele uma elevada dureza e resistência mecânica. Contudo, os elevados tempos de permanência necessários neste tipo de curtume não se compadecem com as actuais exigências dos processos de fabrico modernos, pelo que esta forma de curtume foi substituída nas outras aplicações.

A curtimenta mineral é hoje em dia a mais utilizada no sector. O agente de curtimenta por excelência é o crómio, o qual não encontra actualmente nenhum substituto que consiga produzir uma pele com as mesmas características, apesar de se conhecerem outros agentes de curtimenta mineral (como o alumínio, o zircónio, o titânio e o magnésio). No caso específico da produção de peles para a indústria do calçado é absolutamente essencial que as peles sejam curtidas a crómio, dado que toda a maquinaria usada naquela indústria está projectada para funcionar com as características desse tipo de pele. Não é previsível a curto prazo uma generalização no uso de agentes de curtimenta alternativos ao crómio.

Na curtimenta sintética usam-se como agentes alguns compostos orgânicos – os taninos sintéticos ou *synmans*. Este tipo de compostos são habitualmente utilizados como complementares na fase de recurtume, ou ainda como auxiliares do crómio no próprio curtume.

Os processos de fabrico utilizados no sector são constituídos por uma série de operações sequenciais que se colocam a montante e a jusante do curtume propriamente dito, e que visam, respectivamente, preparar a pele para a curtimenta e conferir-lhe as características finais após o curtume. Embora haja variações na sequência e no tipo de operações usadas consoante o produto pretendido, a “espinha dorsal” dos processos não difere muito de empresa para empresa.

As peles frescas são habitualmente recebidas pelas empresas na forma salgada (*wet-salted*, *ws*), que é o método mais simples e barato de conservação no período compreendido entre a sua obtenção nos matadouros e o seu processamento. Embora sendo menos comum, as peles podem também ser recebidas frescas, secas ou então conservadas pelo frio. Os processos típicos dividem-se essencialmente em três fases, podendo as empresas que operam no sector realizá-las todas ou apenas actuar em algumas delas:

- **Fase da Ribeira:** consiste numa sequência de operações em que a pele é preparada para o curtume. Constituem esta fase operações de natureza química (por via húmida) e operações de natureza mecânica. Destacam-se a dessalinização da pele, a remoção do pêlo no caleiro, a remoção dos tecidos adiposos, das aparas e por vezes do crute. Dá-se finalmente a preparação para o curtume por desencalagem (remoção gradual da cal utilizada no caleiro), purga (ou lixo ou confitagem) e piquelagem. As operações por via húmida da fase da Ribeira processam-se habitualmente em séries de tambores rotativos (os fulões), com tempos de permanência elevados (por vezes muitas horas por operação). É uma fase muito consumidora de água (tipicamente 18-35 m³ por tonelada de pele salgada alimentada).
- **Fase de Curtume:** nesta fase dá-se o curtume propriamente dito, utilizando agentes de curtimenta apropriados, vulgarmente o crómio. O curtume é também um processo lento, envolvendo um consumo de água muito menor (1-3 m³ / t pele salgada). A operação de piquelagem, anteriormente referida e que precede o curtume, é por vezes classificada nesta fase, dada a estreita ligação com o curtume.
- **Fase de Pós-Curtume e Acabamentos:** na fase final do processo, várias operações conferem as propriedades finais ao couro e eliminam-lhe os defeitos. Tais operações são essencialmente mecânicas (rebaixamento ou desbaste para equalizar a espessura, aparção, lixagem) mas também envolvem etapas físico-químicas em meio húmido (recurtume, tingimento, engorduramento) com utilização de cerca de 5-10 m³ de água por tonelada de pele salgada. O processo termina habitualmente com acabamentos que visam conferir as propriedades finais ao produto como a côr, macieza, textura, brilho, etc.

Da descrição anterior ressalta desde logo que a curtimenta é um processo fortemente consumidor de água (cerca de 24-48 m³ / t de pele salgada, incluindo a água de processo - 15% - e das lavagens das peles entre operações consecutivas - 85%). A estes valores acresce

a água associada à lavagem de equipamentos e instalações e a água associada aos processos mecânicos ($\sim 8 \text{ m}^3$) e ainda o consumo relativo à água de serviços ($\sim 8 \text{ m}^3$). Casos há em que é possível reduzir os consumos de água a valores bem menores do que os indicados como típicos. No entanto e em qualquer dos casos geram-se quantidades muito apreciáveis de efluentes, de composições complexas e com cargas orgânicas e inorgânicas elevadas, que constituem o principal problema ambiental deste sector.

A indústria de curtumes produz igualmente elevadas quantidades de resíduos sólidos, constituídos essencialmente por partes da pele que vão sendo removidas ao longo do processo produtivo, visando a obtenção final de um couro com a espessura e a qualidade desejadas. Tais resíduos são, no essencial, constituídos por carnazes (tecidos adiposos), aparas, raspas e poeiras. Para se ter uma ideia da quantidade de resíduos sólidos produzida, pode-se estimar em cerca de 600-700 Kg a quantidade de resíduos produzidos (curtidos e não curtidos) por cada tonelada de pele salgada alimentada. O produto final acabado constitui apenas cerca de 20-25% do peso da pele bruta inicial.

A existência de elevados quantitativos de resíduos sólidos não resulta normalmente de uma falta de eficiência dos processos mas sim da necessidade incontornável de remover constituintes da pele, que pelas suas características ou defeitos não poderão fazer parte do produto final. Referimo-nos concretamente à parte exterior – a epiderme e os pêlos – ricos em queratina, uma proteína fibrosa, e à parte interior, a camada subcutânea, constituída pelos tecidos adiposos ricos em gordura. A camada central que constitui a derme ou *corium* é uma zona proteica essencialmente formada por colagénio e que constitui a parte que se transforma em couro. Mas mesmo desta parte aproveitável resultam desperdícios subsequentes ao acerto da espessura e à aparação das extremidades defeituosas.

Descrevem-se de seguida de forma mais pormenorizada as operações de cada fase do processo produtivo. A figura 7 ilustra a sua sequência, bem como indica os balanços típicos à pele e à água no processo. Este exemplo, que corresponde ao tratamento de peles de bovino, é puramente exemplificativo. Em outros casos haverá alterações a considerar, mas as operações fundamentais mantêm-se. Por exemplo, no caso do processamento de peles de ovino há a considerar a recuperação da lã antes dos fulões do caleiro; no caso da curtimenta vegetal para

a produção de solas não se processa a operação de divisão e não é usado crômio no curtume, obtendo-se uma pele mais espessa e dura.

FASE DA RIBEIRA

Molho: destina-se à inversão do processo de salinização, dissolvendo o sal e re-hidratando a pele. Para facilitar e acelerar este processo utilizam-se agentes molhantes, emulsionantes e enzimas, em banhos com um excesso de água ($\sim 8 \text{ m}^3 / \text{t}$ pele salgada). Resulta deste processo um licor salino sujo (com gorduras, sangue, pedaços de pele desagregados, etc.). Pode também ser considerado como um resíduo o sal desagregado contendo sujidade da própria pele, obtido quando as peles são sacudidas antes do Molho.

Caleiro ou Calagem: nesta zona do processo procede-se à remoção do pêlo (descabela ou depilação) o qual é pulverizado e dissolvido num banho de sulfureto de sódio e cal. O sulfureto actua sobre a queratina do pêlo e da camada epidérmica promovendo a sua degradação química pela destruição das pontes de enxofre que estabilizam a proteína. Simultaneamente dá-se a abertura da estrutura fibrosa da pele (relaxamento alcalino) para facilitar o acesso dos reagentes de curtimenta na fase posterior. Alguns reagentes auxiliares como aminas e soda podem ser utilizados. Esta operação é também fortemente consumidora de água ($\sim 10 \text{ m}^3 / \text{t}$ pele salgada) resultando um efluente alcalino com elevada carga orgânica e sulfureto de sódio. Estas águas residuais são responsáveis por cerca de 50% do teor total de CQO e CBO₅ no efluente final e têm uma forte contribuição para a quantidade de lamas orgânicas resultantes. Uma outra característica do efluente do caleiro é o elevado teor de sólidos suspensos, dos quais fazem parte os resíduos de pêlo não dissolvidos. O teor de pêlo em suspensão depende do grau de dissolução/pulverização atingido o qual é controlável pelo teor de sulfuretos. Se estes resíduos forem removidos das águas, diminui o teor de sólidos nas mesmas obtendo-se no entanto um resíduo sólido. Em determinadas condições poderão ocorrer nesta operação emissões difusas de gás sulfídrico, mas este tipo de poluição ultrapassa o âmbito do Plano em execução.

Descarnagem, Aparação e Divisão: nesta parte do processo produtivo, uma série de operações mecânicas, realizadas em equipamentos apropriados, removem partes da pele não aproveitáveis. Na descarnagem são retirados os tecidos adiposos da pele e a matéria subcutânea remanescente, resultando um resíduo sólido – os carnazes ou tripa. Pode também nesta fase realizar-se a aparação (corte manual das zonas laterais da pele). Na operação de

divisão separa-se a pele em duas camadas, uma interior denominada crute (com menos valor) e outra exterior que constitui a camada principal que continua na linha de produção. A divisão da pele nesta fase, denominada divisão em tripa, é uma operação tecnicamente difícil de realizar sendo por isso frequentemente operada numa fase posterior do processo, após o curtume. A vantagem da realização da divisão nesta fase consiste na produção de menor quantidade de resíduos curtidos. Os crutes podem ou não ser processados para aproveitamento como pele de menor qualidade.

Desencalagem e Confitagem: são de novo operações realizadas em meio aquoso, envolvendo um consumo global de água de cerca de $7 \text{ m}^3 / \text{t}$ pele salgada. A desencalagem destina-se à neutralização da cal presente na pele, realizada de uma forma gradual e doseada, utilizando sais de amónio e por vezes ácidos orgânicos fracos. Desta forma consegue-se a remoção de parte substancial dos agentes alcalinos retidos na pele sem que ocorra a perda da estrutura relaxada adquirida na calagem. Na confitagem, vulgarmente realizada no mesmo equipamento, confere-se a macieza necessária à pele por acção de agentes amaciadores e enzimas. A pele nesta fase designa-se habitualmente por *pele em tripa*. As águas residuais descarregadas nestas operações são águas com algum teor em azoto amoniacal.

Desengorduramento: esta operação só é usualmente realizada no tratamento de peles de suíno, ovino e caprino, sendo habitualmente omitida no processamento de peles de bovino. Utilizam-se solventes orgânicos ou desengorduramento aquoso. No caso do desengorduramento orgânico há a considerar a geração de resíduos de solventes orgânicos, que constituem o único resíduo considerado perigoso na indústria dos curtumes.

FASE DE CURTUME

Piquelagem: esta operação precede o curtume propriamente dito e destina-se a criar as condições físico-químicas para uma eficiente difusão do agente curtiente (o crómio, vulgarmente) na pele, evitando a sua imobilização precoce por precipitação. Usam-se banhos salinos (com cloreto de sódio) contendo ácido sulfúrico, para eliminar o carácter alcalino ainda presente na pele. Esta operação pode (e deve) estar integrada na operação de curtume. Geram-se águas residuais ácidas.

Curtume: é a operação central de todo o processo de curtimenta, em que o reagente curtiente (vulgarmente o crómio trivalente adicionado como sulfato básico de crómio) reage com o

colagénio da pele, fixando-se na forma de um complexo com os grupos carboxílicos terminais das cadeias de aminoácidos. Esta reacção confere à pele um carácter imputrescível e as propriedades adequadas à sua posterior utilização. Este processo realiza-se em fulões, durante várias horas, envolvendo um volume de água de 1-3 m³ / t pele salgada (incluindo a operação da piquelagem). São adicionados agentes basicantes lentos (MgO, dolomite) de forma a controlar o pH em limites tais (3-4) que permitam maximizar o rendimento da operação, sem que ocorra a precipitação do crómio como hidróxido. Os agentes alternativos ao crómio são, como já foi referido, outros agentes minerais, agentes baseados no glutaraldeído e taninos sintéticos (*synfans*). Nos processos de curtume ao crómio, destacam-se como descargas importantes os licores esgotados contendo crómio ou, se descarregados e tratados em ETAR, as respectivas lamas com crómio. As peles curtidas ao crómio apresentam nesta fase uma tonalidade azul designado-se por *wet-blue*. Nos casos de curtume com agentes minerais alternativos, a designação utilizada é de *wet-white*.

Escorrimento: após o curtume, as peles são escorridas utilizando-se máquinas de rolos com feltros para o efeito.

FASE DE PÓS-CURTUME E ACABAMENTOS

Divisão e Rebaixamento / Desbaste: as operações do pós-curtume destinam-se, no essencial, a conferir as dimensões adequadas, a uniformidade e as propriedades finais aos couros. Na divisão é retirada a camada interior da pele (de menos valor), podendo esta operação realizar-se alternativamente sobre as peles em tripa, como já foi oportunamente referido. No rebaixamento faz-se o acerto final da espessura da pele por desbaste da parte interior utilizando sistemas de lâminas helicoidais. Estes processos realizam-se de forma mecanizada, resultando quantidades importantes de resíduos curtidos de divisão e rebaixamento (com crómio), denominados na linguagem comum do sector por *raspas azuis*.

Recurtume, Tingimento e Engorduramento: constituem a única etapa húmida da fase de pós-curtume, onde se processa o complemento do curtume utilizando o mesmo ou outros agentes curtientes. Nesta etapa, as peles são também tingidas com anilinas ou outros corantes, e engorduradas com óleos vegetais, animais ou minerais. Estas operações podem processar-se no mesmo fulão e envolvem um consumo médio de água de 7 m³/t pele salgada, constituindo mais uma contribuição para o volume total de águas residuais e de lamas.

Estiragem e Secagem: as peles são estiradas para eliminação de rugas e secas em máquinas de vácuo seguido-se uma secagem natural ao ar. Resulta nesta fase uma pele quase acabada designada por *crust*.

Operações mecânicas finais – Abrandamento, Aparação, Lixagem e Prensagem: estas operações sequenciais, de natureza mecânica, destinam-se a conferir as propriedades finais à pele e a eliminar defeitos ainda existentes. Em termos de resíduos destacam-se as *aparas azuis* produzidas na aparação e as *poeiras* resultantes da lixagem (realizada vulgarmente sobre a face exterior da pele, ou por vezes em ambas as faces).

Acabamentos: Os acabamentos conferem determinadas características à pele que determinam a sua aparência final, de acordo com a utilização, como sejam a cor superficial, a macieza, o brilho ou lustro, a textura, etc. Para tal utilizam-se agentes de superfície usuais (tintas e graxas à base de resinas, pigmentos, caseínas, ceras, etc.), cujos desperdícios constituem resíduos do processo. Tal como referido no caso do desengorduramento, estes resíduos são pouco relevantes neste sector, sendo mesmo omitidos muito frequentemente nas questões de análise ambiental das empresas.

Classificação e Medição: as peles são finalmente classificadas e medidas para serem comercializadas.