



DESCROMAGEM DE RESÍDUOS DE COURO *WET BLUE* ATRAVÉS DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

Luciani Alano Amaral¹, Mariliz Gutterres¹, Nilson R. Marcílio²

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

² Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR)

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

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

E-MAIL: {[luciani.mariliz:nilson](mailto:luciani.mariliz:nilson@enq.ufrgs.br)}@enq.ufrgs.br}

Palavras Chaves: couro, *wet-blue* serragem de rebaixamento, descromagem, hidrólise, enzima, gerenciamento de resíduos.

Resumo: Atualmente existe em toda a sociedade um movimento crescente no que diz respeito aos cuidados com o meio ambiente e a manutenção dos recursos naturais, sendo urgente uma mudança de comportamento por parte de todos. A indústria coureira, por utilizar-se de quantidades elevadas de água e produtos químicos em seus processos é tida como vilã em potencial para o meio ambiente e a otimização de seus processos e redução de geração de resíduos e efluentes, bem como o gerenciamento do que for gerado se constitui em um grande desafio para o setor. O setor coureiro-calçadista é de grande importância para o estado do Rio Grande do Sul, sendo um dos responsáveis por grande parte do volume de resíduos gerados neste estado. Parte considerável destes resíduos se constitui de serragem de rebaixamento do couro, resíduo cromado e potencialmente agressivo ao meio ambiente. Neste trabalho foram realizados testes de hidrólise enzimática de serragem de rebaixamento, visando reduzir seu volume e reaproveitar a proteína e o cromo presentes. Foi constatado que, com a enzima utilizada, obtém-se uma redução de 55% em média no volume de resíduo sólido cromado em uma torta rica em cromo, que pode ser recuperado com sal (re)curtente, e um líquido proteico isento de cromo que, segundo estudos anteriores, pode ser utilizado como fertilizante ou no processo de recurtimento de couros. Estudos para a caracterização e o reaproveitamento do cromo e das proteínas obtidos estão em andamento.

1. Introdução

Atualmente existe em toda a sociedade um movimento crescente no que diz respeito aos cuidados com o meio ambiente e a manutenção dos recursos naturais, pois é consenso que os mesmos devem ser respeitados; bens estes que são constantemente desprezados e contaminados por efluentes das mais diversas atividades humanas, sobretudo pelas indústrias.

A indústria do couro, em especial, por utilizar-se de uma quantidade bastante elevada de água em seus processos e cromo no processo de curtimento mais empregado, para produção de couro *wet blue*, é tida como vilã em potencial para o meio

ambiente. O gerenciamento dos resíduos por ela gerados e a redução de sua geração, bem como a redução no consumo e contaminação de águas constituem um dos maiores desafios do setor atualmente [1].

A atividade dos curtumes é essencial, pois materiais sintéticos não reproduzem as características térmicas, físicas e estéticas do couro, além desta indústria processar um subproduto dos frigoríficos e abatedouros [2]. O rebanho bovino brasileiro é um dos maiores do mundo com cerca de 200 milhões de cabeças de gado. Segundo o Instituto Brasileiro Geografia e Estatística (IBGE) [3], entre janeiro e junho de 2007 foram abatidas



VI-Oktober Fórum – PPGEQ

22, 23 e 24 de outubro de 2007

mais de 106 milhões cabeças de gado, suínos e outras reses. A indústria coureira brasileira é essencial tanto no aspecto econômico quanto ambiental, embora também produza resíduos e efluentes no processamento destas peles.

Ainda pode-se destacar a importância econômica de todos os demais setores ligados a esta indústria, tais como as indústrias de insumos químicos, componentes e maquinários e as que processam couro acabado como de calçados, móveis, veículos, artesanato e outras. Na **figura 1** está ilustrada, de maneira simplificada, a cadeia da indústria coureira [4].

Segundo a Associação das Indústrias de Curtume do Rio Grande do Sul (AICSul) [5] o curtimento de peles no Rio Grande do Sul iniciou em 1824 com a chegada de mão-de-obra especializada de imigrantes alemães, com destaque para a região do Vale dos Sinos. A produção de couro acabado nesta região se destaca por ser uma combinação única no mundo, que não depende da origem da matéria-prima e tampouco do local do processamento inicial, sendo uma das principais regiões produtoras e exportadoras do Brasil, além de empregar cerca de 15 mil pessoas em 220

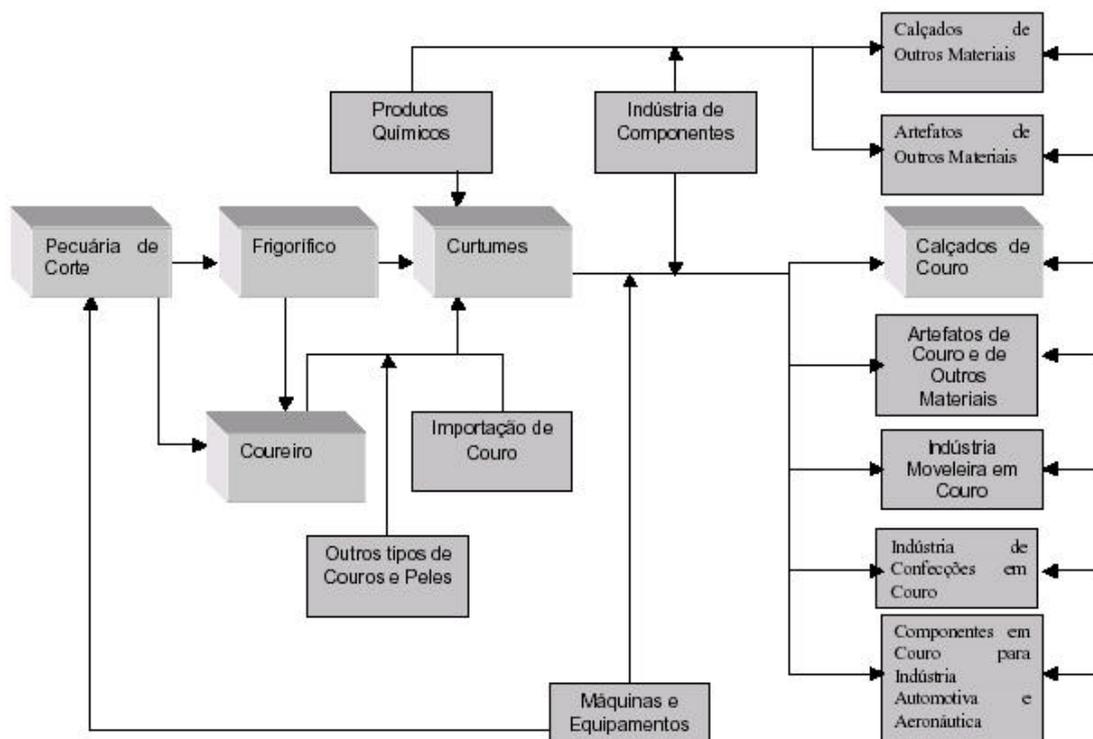


Figura 1: Cadeia da Indústria Coureira.

empresas. Também segundo a AICSul [5], a região destina atualmente 70% da produção de couro acabado para o mercado externo e exportou US\$ 221 milhões no ano de 2006, sendo de vital importância para a população da região.

O curtimento de peles, processo de manufatura que protege a pele contra alguns efeitos do ambiente tais como degradação por microorganismos, calor, suor ou umidade, etc [6], é um processo utilizado pelo homem desde a pré-história, e foi otimizado com as descobertas de novos processos, métodos de obtenção

de materiais curtentes e maquinários, chegando em 1893 ao processo de curtimento de peles ao cromo, o processo de produção de couro wet-blue, desenvolvido por A. Schultz e patentado em 1893 por M. Dennis [patente nº 495028 E.U.A] e até hoje o mais utilizado.

A produção de couros usualmente consiste das seguintes etapas, partindo de uma pele conservada: remolho, depilação, caleiro, enxágüe, descarne, desencalagem e purga, píquel, curtimento, basificação, lavagem, tingimento, engraxe e



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
VI-Oktober Fórum – PPGEQ



22, 23 e 24 de outubro de 2007

recurtimento, enxágüe, secagem e acabamento. Nas diversas etapas de obtenção do couro a difusão de substâncias na pele é um parâmetro crítico e estudado por inúmeros autores, pois dela depende a qualidade e durabilidade do produto final obtido [7].

Estão envolvidas na otimização destas etapas questões de viabilidade econômica e competitividade dos curtumes na busca de um processo mais barato e eficiente, visando reduzir a quantidade de substâncias descartadas nos banhos residuais sem quaisquer modificações na qualidade e diminuindo os impactos ambientais da atividade dos curtumes.

Estima-se que aproximadamente 90% dos processos de curtimento no mundo utilizem sais de cromo. Apenas a forma trivalente é utilizada para as operações de curtimento e não se tem conseguido substituir este produto químico por outro que confira ao produto final as mesmas características de maciez, enchimento, resistência, flexibilidade, entre outras [8]. Em contrapartida, este processo gera efluentes agressivos ao meio ambiente, sendo necessário que se faça um rigoroso e contínuo acompanhamento do mesmo, bem como estudos de otimização, a fim de garantir suas vantagens e minimizar os possíveis impactos ambientais [9].

Segundo Fabiani et al., quando os sais de cromo são usados como curtente, apenas 60% do cromo total reage com a pele e aproximadamente 40% do cromo permanece nos resíduos sólidos e nas soluções descartadas [10], gerando passivos contaminados.

De acordo com estudos de Rao et al, aparas e serragens cromadas representam 75% do resíduo sólido contendo cromo no processo de curtimento. Aproximadamente 800 mil toneladas de aparas contendo cromo são produzidas anualmente no mundo [11].

Segundo Gutterres [12] a problemática dos resíduos de cromo deve-se ao fato de que, apesar do cromo trivalente ser a espécie final estável no meio ambiente, no estabelecimento dos padrões nos efluentes industriais tem sido necessária avaliar a possibilidade de conversão do Cr (III) para Cr (VI), esta última prejudicial aos seres vivos por seu potencial tóxico e cancerígeno.

De acordo com Mähler [8], em levantamento de dados aplicados à Região do Vale dos Sinos no ano de 1999, 90% dos resíduos cromados são originados através de operação mecânica para uniformizar a espessura do couro, chamada rebaixamento, onde cerca de três a seis quilogramas de serragem são gerados por couro trabalhado, contendo cerca de 4% de cromo. Na **figura 2** a seguir pode-se visualizar a serragem do rebaixamento utilizada nos experimentos

descritos neste trabalho.



Figura 2: Serragem do rebaixamento utilizada nos experimentos.

De acordo com a legislação ambiental brasileira e com a Norma Técnica para Indústria Coureiro Calçadista, os resíduos cromados são classificados como Classe I – Perigosos necessitando de tratamento e destinação adequados, tais como tratamento térmico, co-processamento, hidrólise química ou enzimática, fabricação de tijolos e aglomerados ou, o método mais empregado no Brasil, aterros de resíduos industriais perigosos (ARIP) [13]. Abaixo, na **figura 3**, pode-se visualizar um ARIP parcialmente preenchido com resíduos.



Figura 3: ARIP – Lomba Grande, Novo Hamburgo [14].

Estes aterros representam uma solução provisória para o problema dos resíduos industriais a eles destinados, pois com o decorrer dos anos a segurança destes aterros vai diminuindo e o risco de contaminação do solo e do lençol freático pelas substâncias perigosas presentes nos resíduos aumenta, ficando o problema a ser resolvido pelas gerações futuras.

O presente estudo visa encontrar uma alternativa econômica e ambientalmente viável para o destino destes resíduos cromados através de hidrólise enzimática.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
VI-Oktober Fórum – PPGEQ



22, 23 e 24 de outubro de 2007

2. Metodologia

A hidrólise enzimática de serragem do rebaixamento foi realizada com amostras de serragem provenientes do *Curtume Bender* (localizado em Estância Velha) e com enzima experimental fornecida pela *Buckman Laboratories*.

A serragem era colocada em contato com a enzima e incubada, com tempo, pH e temperatura variados até a obtenção de valores ótimos, com base em estudos anteriores utilizando enzimas semelhantes [15] e dados fornecidos pelas empresas.

A serragem foi caracterizada de acordo com o teor de matéria volátil, teor de cinzas, nitrogênio total com Kjeldahl (NTK) e cromo total (calculado como óxido de cromo).

Os testes de hidrólise da serragem com a enzima eram realizados da seguinte maneira: 5,0g de serragem eram colocados em 100 ml de água destilada e basificadas com cal. Depois estas amostras eram aquecidas e agitadas por um determinado período de tempo chamado tempo de basificação. A seguir o pH era medido e a enzima incubada. Após um período denominado tempo de incubação, no qual a amostra ficava sob agitação e temperaturas constantes, a mesma era filtrada e a torta e o líquido restantes eram analisados.

Foram testadas em diferentes faixas as seguintes variáveis de processo:

- Temperatura – entre 30 e 70°C;
- Tempo de basificação – entre 30 minutos e uma hora;
- Tempo de incubação – entre duas e seis horas;
- pH da solução – entre 7,0 e 11,0;
- Concentração de enzima – entre 0,5 e 2,5ml;
- Reaproveitamento do líquido – uma, duas ou três digestões.

Estas faixas de variação foram determinadas de acordo com estudos anteriores de hidrólise enzimática da serragem de rebaixadeira realizados por Ribeiro [15] e dados fornecidos pelo fabricante da enzima.

Após a filtração das amostras, a torta obtida depois da hidrólise era seca, pesada e caracterizada quanto ao seu teor de cinzas e de cromo. No líquido resultante da hidrólise eram feitas análises de teor de cromo e de nitrogênio NTK.

As análises de matéria volátil e cromo total foram realizadas com base em normas estabelecidas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas para Peles e Couros (NBR 11029 - Peles e couros - Determinação do teor de matéria volátil e NBR 11054 - Couro - Determinação de óxido crômico,

respectivamente), enquanto as análises de cinzas e nitrogênio foram baseadas nas normas da *American Society of Testing and Materials* (ASTM D-2617-96 e ASTM D-2868 – 96, respectivamente) [16]. As análises colorimétricas (UV) para detecção de cromo no líquido residual seguiram metodologia do *Standard Methods for Water and Wastewater*.

3. Resultados

Os resultados obtidos nos experimentos de hidrólise enzimática de serragem do rebaixamento estão expressos a seguir.

Para confirmar a ação da enzima no colágeno presente no couro, foram realizados testes em que a enzima foi incubada, nas mesmas condições descritas anteriormente, com pele caleirada (não curtida) no lugar da serragem de rebaixamento. Nestes testes, a pele caleirada foi completamente destruída, restando apenas um líquido viscoso no recipiente em que os testes foram realizados, o que confirma a ação da enzima utilizada nas fibras que compõem a serragem.

A caracterização da serragem encontra-se na **tabela 1**.

Tabela 1: Caracterização da serragem de couro da operação de rebaixamento

Caracterização da serragem original	
Matéria Volátil	45,96%
Cinzas	4,99%
Cromo Total	4,12%
Nitrogênio	6,16%

Estes dados estão dentro das faixas encontradas na literatura para este resíduo [17].

Após inúmeros testes em que as condições de operação eram variadas (conforme descrito no item anterior), pôde-se concluir que as condições ótimas para este processo são as seguintes:

- Temperatura – 60°C;
- Tempo de basificação – uma hora;
- Tempo de incubação – três horas;
- pH da solução – 9,0;
- Concentração de enzima – 2,5ml;
- Agente basificante – cal ou óxido de magnésio;
- Reaproveitamento do líquido – no que diz respeito à eficiência do processo, não houve grandes variações entre uma, duas ou três digestões; já a concentração de cromo na torta e de nitrogênio no líquido,



VI-Oktober Fórum – PPGEQ

22, 23 e 24 de outubro de 2007

como esperado, fica mais alta com o aumento do número de digestões com o mesmo líquido.

A eficiência do processo de hidrólise dos resíduos cromados foi calculada em termos da quantidade de matéria sólida (em base seca) que resta na torta após a mesma ser seca em estufa, a 102°C, por pelo menos 16 horas. O cálculo foi procedido da seguinte maneira:

$$e = 1 - \left(\frac{A_i - 0,13}{A_d - 0,13} \right) \quad (1)$$

Onde: e = eficiência do processo;

A_i = quantidade de amostra inicialmente incubada, em base seca;

A_d = quantidade de amostra na torta depois de seca;

0,13 = quantidade de sais de cromo presentes na amostra.

Estes resultados estão nas **tabelas 2 e 3** e na **figura 4** a seguir.

Tabela 2: Condições testadas.

Condições de operação testadas						
Condição	Temperatura	Agente Basificante	Tempo de basificação	Tempo de incubação	pH	Quantidade da enzima
Cond. 1	65°C	Cal	1h	5 h	8,5	0,5 mL
Cond. 2	65°C	Cal	1h	5 h	8,5	1,0 mL
Cond. 3	30°C	Cal	1h	3h	7,0	0,5 mL
Cond. 5	30°C	Cal	1h	3h	9,0	0,5 mL
Cond. 6	60°C	Cal	1h	3h	9,0	0,5 mL
Cond. 10	60°C	Cal	1h	3h	9,0	2,5 mL
Média DIG I	60°C	Cal	1h	3h	9,0	2,5 mL
Média DIG II	60°C	Cal	1h	3h	9,0	2,5 mL
Média DIG III	60°C	Cal	1h	3h	9,0	2,5 mL

Tabela 3: Eficiência do processo de hidrólise.

Eficiência do processo*	
Cond. 1	62%
Cond. 2	57%
Cond. 3	48%
Cond. 5	64%
Cond. 6	71%
Cond. 9	46%
Cond. 10	50%
Média DIG I	52%
Média DIG II	48%
Média DIG III	55%

*para as condições descritas anteriormente.

As médias foram calculadas para cada uma das condições anteriormente descritas.

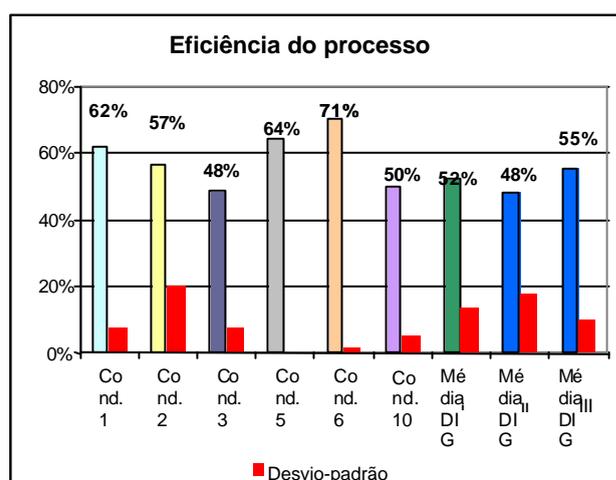


Figura 4: Eficiência do processo de hidrólise enzimática.



VI-Oktober Fórum – PPGEQ

22, 23 e 24 de outubro de 2007

As quantidades de amostra restante na torta após filtração do hidrolisado, de cinzas e de cromo presentes nas mesmas estão na **tabela 4** a seguir.

Tabela 4: Caracterização da torta (valores médios)

Caracterização da torta após hidrólise	
Quantidade de amostra retida na torta (g)	1,39
Cinzas	8%
Cromo Total	6%
Eficiência do processo (massa)	55%

A caracterização do líquido restante da hidrólise está na **tabela 5**. O líquido foi analisado em relação ao seu conteúdo de cromo através de método titulométrico e análise de UV e o conteúdo de proteínas presente neste líquido restante da hidrólise foi expresso em termos de nitrogênio NTK, conforme metodologia anteriormente descrita.

Tabela 5: Líquido da hidrólise enzimática.

Caracterização do líquido após hidrólise	
Quantidade de líquido nos ensaios (ml)	100
Cromo total após hidrólise*	N.D.
Nitrogênio NTK após hidrólise (g/L)	0,31

* cromo não detectado por análise de UV e método titulométrico.

Analisando-se os resultados obtidos, em especial pelo fato de que o cromo contido na serragem do rebaixamento fica retido na torta após a filtração das amostras hidrolisadas, é possível pensar em alternativas para a separação efetiva e reaproveitamento deste cromo.

O presente estudo terá seguimento com testes de remoção biológica do cromo desta torta e resultados deverão ser obtidos até dezembro de 2007.

4. Conclusão

Pela análise dos resultados obtidos para as amostras após a hidrólise enzimática pode-se afirmar que o cromo presente na serragem está ficando retido na torta, e a quantidade de material restante, em base seca, é bastante reduzida em relação à quantidade de serragem originalmente incubada. Esta redução ou eficiência de redução é da ordem de 55%.

Estudos posteriores de remoção deste cromo da torta com o uso de bactérias que sintetizam metais pesados serão complementares a este trabalho e serão realizados até dezembro de 2007.

O conteúdo de proteínas, aqui expresso em

termos de conteúdo de nitrogênio presente nas amostras, fica quase que inteiramente na fase líquida após a hidrólise enzimática. Análises de aminoácidos livres estão sendo realizados para uma maior precisão do conteúdo destas amostras e suas possíveis aplicações. Em princípio, segundo estudos anteriores [18], este líquido poderá ser utilizado como fertilizante ou no processo de recurtimento de couros, porém outros testes se fazem necessários.

5. Bibliografia

[1] M. Gutterres, *Desenvolvimento Sustentável em Curtumes*. Revista *Tecnicouro*, Novo Hamburgo, Dezembro, p. 108-120, 2004.

[2] L.F. Cabeza, M.M. Taylor, G.L. DiMaio, E.M. Brown, W.N. Marmer, R. Carrio, P.J. Celma, J. Cot; *Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings Isolation of potentially valuable protein products and chromium*. *Waste Management* 18 (1998) 211-218.

[3] Instituto Brasileiro de Geografia e Pesquisa, disponível em http://www1.ibge.gov.br/home/estatistica/indicador/es/industria/pimpfagro_nova/agroind2007.shtm; acessado em 21/08/2007.

[4] P. F. Azevedo, *Competitividade da Cadeia de Couro e Calçados, Relatório para o Fórum de Competitividade da Cadeia Produtiva de Couro e Calçados, Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior, Secretaria do Desenvolvimento da Produção*, 2001.

[5] Associação das Indústrias de Curtume do Rio Grande do Sul; disponível em <http://www.aicsul.com.br>; acessado em 15/08/2007.

[6] G. Sekaran, K. Shanmugasundaram, M. Mariappan, *Characterization and utilization of buffing dust generated by the leather industry*. *Journal of Hazardous Materials*. B63 (1998) 53-68.

[7] M. Gutterres, 2006.

[8] A. P. D. Mähler, *Descromagem hidrometalúrgica de resíduos sólidos (serragem) de couro*. Porto Alegre, 1999. *Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais*



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
VI-Oktober Fórum – PPGEQ



22, 23 e 24 de outubro de 2007

(PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

[9] G. P. S. Priebe, *Análise da composição da pele/couro em função das etapas do seu processamento em curtumes; Trabalho do conclusão em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química (DEQUI), 2005.*

[10] C. Fabiani, F. Ruscio, M. Spadoni, M. Pizzichini, *Cr(III) slats recovery process from tannery wastewaters; Desalination 108 (1996) 183–191.*

[11] J.R. Rao, P. Thanikaivelan, K.J. Sreeram, B.U. Nair, *Green route for the utilization of chrome shavings (chromium-containing solid waste) in tanning industry, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 1372–1376.*

[12] M. Gutterres, *Considerações sobre o Curtimento ao Cromo e Meio Ambiente. Revista do Couro, Novo Hamburgo, p.28 e 29, 1997. acessado em 03/09/2007.*

[13] *International Union of Leather Technologists and Chemists Societies; disponível em http://www.iultcs.org/environment_iue2.asp, acessado em 03/09/2007.*

[14] *Sistema Brasileiro de Normas Técnicas (SBRT); disponível em sbrt.ibict.br, acessado em 04/09/2007.*

[15] K. C. R. Ribeiro, *Hidrólise de resíduos de couro curtido ao cromo, Porto Alegre, 2003. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).*

[16] P. M. Aquim, *Balanço de Massa dos Processos de Ribeira e Curtimento, Porto Alegre, 2004. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.*

[17] C. A. H. Hijazin; *Descromagem Ácida de Resíduos de Couro; Porto Alegre, 2003. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).*

[18] K. Kolomaznik, M. Maladek, F. Langmaier, D. Janacova, *Experience in industrial practice of enzymatic dechromation fo chromoe shavings, JALCA, Vol. 94, 1999.*