

UTILIZAÇÃO DE HIDROLISADO PROTEÍCO DE COURO COMO PRODUTO RECURRENTE

Igor Vigannico da Silva, Mariliz Gutterres

Laboratório de Couro (LACOURO)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química
Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL
E-MAIL: igor@leathersolutions.com.br, mariliz@enq.ufrgs.br

Palavras Chaves: hidrolisado protéico, recorrente, colagênio.

RESUMO

A geração de grandes volumes de resíduos nos curtumes durante a operação de rebaixe do couro curtido ao cromo e sua atual disposição em aterros sanitários, tem levado ao desenvolvimento de novas alternativas tecnológicas para tratamento destes resíduos. O presente trabalho aborda as características da pele bovina, as interações entre o colagênio da pele e os principais produtos curtentes, as alternativas no tratamento do resíduo gerado na operação de rebaixe e o tratamento químico do resíduo gerado no processo de hidrólise do farelo de rebaixe, chamado hidrolisado protéico, e sua posterior utilização na própria cadeia produtiva do couro como recorrente. As variáveis controladas analisadas serão distribuição de tamanho de partícula, tipo e condições de tratamento químico, interações com pó de pele e características conferidas ao couro como enchimento proporcionado, variações no tingimento e parâmetros do banho residual como DBO e DQO.

INTRODUÇÃO

Poluentes são gerados em todas as atividades humanas. Atividades econômicas primárias, secundárias e terciárias produzem resíduos que devem ser adequadamente gerenciados e tratados.¹ Peles são matérias-primas dos curtumes geradas como subproduto da indústria da carne. Porém o processo de curtimento gera grandes quantidades de subprodutos e resíduos.² Quantidades substanciais de resíduo sólido contendo cromo na forma de farelo são geradas na operação de rebaixamento. Uma tonelada de pele salgada gera no final do processo 200 kg de couro, 250 kg de resíduo sólido curtido, 350 kg de resíduo sólido não curtido e 100 kg são perdidos como resíduo líquido.³

Nos últimos anos, pesquisas em laboratório descreveram processos para recuperação da proteína e cromo destes materiais.^{4,5,6} Nesses processos os farelos de rebaixamento foram digeridos com um álcali e uma protease alcalina, isolando uma torta de cromo e duas correntes líquidas, uma de gelatina e outra de colágeno hidrolisado. O espectro da distribuição de peso molecular das correntes de proteína destes experimentos mostra que a média de peso molecular não ultrapassa alguns milhares de Daltons.⁵

Recentes pesquisas mostram que essa proteína hidrolisada originada do tratamento de resíduos de couro pode ser modificada quimicamente para obter um colágeno modificado de maior peso molecular. Esse colágeno modificado foi obtido a partir do tratamento do colágeno com 12% de glutaraldeído a 50°C. Experimentos práticos de recurtimento e microscopia eletrônica sugerem que esse material pode ser utilizado como recorrente, proporcionando boa característica de enchimento.⁶

Na busca de um processo de modificação da proteína, ecologicamente correto, onde se alcancem proteínas modificadas de peso molecular mais alto, buscou-se na literatura processos de modificação combinados de recurentes. Segundo a literatura especializada os processos de curtimento onde se alcança maior estabilidade hidrotérmica devido ao *crosslinking*, que forma complexos maiores no interior de cadeias polipeptídicas das peles, são os curtimentos combinados de sulfato de alumínio/extrato de acácia e glutaraldeído/extrato de acácia.⁷

O objetivo deste trabalho é verificar quais modificações podem ser feitas no colágeno hidrolisado, gerando um produto de maior poder curtente/recorrente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matérias-primas Utilizadas

Colágeno hidrolisado (Protein Trading)
Wet-Blue rebaixado 1.0-1.2 mm da produção do Grupo Bertin
Pó-de-pele de Freiberg

Reagentes Utilizados

Glutaraldeído ácido (Relugan® GT50% - BASF)
Glutaraldeído básico (Relugan® GTW - BASF)
Extrato de acácia (Weibull® Black - Tanac)
Sulfato de Alumínio (Quimisa)
Ácido Fórmico (BASF)

Preparação e Caracterização de Colágeno Hidrolisado Modificado

A solução aquosa de colágeno hidrolisado a 10% de massa/volume foi preparada a partir do colágeno hidrolisado em pó a 50°C por 1h. As modificações foram feitas com 12% de glutaraldeído a 50°C por 1h. Segundo as indicações de trabalhos de pesquisa anteriores, as modificações com os demais curtentes foram submetidas às mesmas condições de tempo e temperatura e seguiram as quantidades geralmente utilizadas nos processos convencionais de curtimento respectivos onde foram utilizados 10% de sulfato de alumínio e 20% de extrato de acácia.

Para estimar a efetividade de diferentes tratamentos químicos foi verificada a distribuição de peso molecular dos produtos obtidos por cromatografia aquosa de permeação em gel ou GPC aquoso (*aqueous gel permeation chromatography*). Cromatografia de permeação em gel é uma técnica de separação muito utilizada na análise de peso molecular (massa molar) de polímeros. O gel apresenta porosidade variável e sítios ativos que promovem a distribuição das moléculas entre a fase móvel e estacionária, este processo ocorre devido a interações físico-químicas e peso molecular. As moléculas com tamanho superior são primeiramente excluídas por apresentarem menor envolvimento com o mesmo enquanto moléculas de tamanho inferior são retidas permanecendo por período maior em contato com a superfície do gel.⁸ As amostras de hidrolisado protéico modificado foram dissolvidas na proporção de 1 mL em 100 mL de água destilada previamente fervida. 1 mL de cada amostra em duplicata foi injetada no equipamento *LDC Analytical*, modelo *Constrametric 3200* com detectores de índice de refração e de ultra-violeta.

A fim de verificar a capacidade de interação do colágeno hidrolisado com a proteína de couro no estado mais natural possível, foram conduzidos experimentos com pó-de-pele. Nesses experimentos aproximadamente 1.100 g de pó-de-pele foram submetidos a um tratamento com 200 mL de solução das amostras de colágeno hidrolisado modificado a 50°C por 10 min sob agitação. Num segundo momento essa solução de pó-de-pele com colágeno hidrolisado modificado foi submetida a um processo de filtração a vácuo, dando origem a tabletes de pó-de-pele modificado. Esses tabletes foram secos, primeiramente ao ambiente e posteriormente em dessecador, pesados e foram medidos quanto a seu diâmetro e espessura.

Experimentos de Recurtimento de Couro com Colágeno Hidrolisado Modificado

Pedaços de couro bovino wet-blue rebaixado para 1.0 a 1.2 mm (10.0 x 10.0 cm) foram cortados de forma controlada de dois meios couros de um mesmo animal. A quantidade de produtos químicos utilizados foi baseada na massa dos couros. O experimento foi conduzido em fulões de vidro. Os pedaços de couro foram lavados com 600% de água por 1h e o pH do banho foi determinado. Depois as amostras foram neutralizadas com pH final de 5,5 em 400% de banho com 1,5% de formiato de sódio e 1% de bicarbonato de sódio. As amostras foram novamente lavadas com 600% de água por 5 min. Na etapa de recurtimento, foi utilizada a quantidade de 8% de colágeno hidrolisado modificado em 400% de água por 2h. O pH final do processo foi ajustado para 3.8 com 1,5% de ácido fórmico por 1h. Outros experimentos foram conduzidos introduzindo outras variáveis no processo a seguir: tingimento, engraxe e introdução de 5% de extrato de acácia no recurtimento.

As amostras de couro recurtidas com colágeno hidrolisado modificado foram secas em secador de couros industrial a vácuo a 50°C por 2 min e penduradas no secador aéreo e então avaliadas quanto a espessura final, enchimento da flor, cor do substrato, teste de gota d'água, absorção de água (Kubelka), penetrômetro e análises químicas (teor de cinzas, teor de cromo, teor de gordura, teor de proteína - NTK).

As amostras de banho residual do processo de recurtimento com colágeno hidrolisado modificado foram submetidas às análises de nitrogênio NTK, DQO e sólidos totais.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O gráfico 1 mostra os espectros de GPC com a distribuição de peso molecular do hidrolisado protéico (HP), bem como das amostras de hidrolisado protéico modificado com sulfato de alumínio (HPAL), com glutaraldeído ácido (HPGT50) e com glutaraldeído básico (HPGTW). Uma vez que nesse tipo de coluna cromatográfica as moléculas de maior peso molecular aparecem primeiro, percebe-se que as modificações feitas a partir de glutaraldeído deslocam boa parte das bandas de menor peso molecular do hidrolisado protéico para a região de maior peso molecular. Por outro lado, a modificação com sulfato de alumínio mostrou-se pouco promissora já que o espectro mostra um pico típico de compostos inorgânicos indicando que praticamente não há interação entre o hidrolisado protéico com sulfato de alumínio. Essa falta de reatividade entre o sulfato de alumínio e o colágeno, permite especular que durante a hidrólise da proteína curtida com cromo os grupos carboxila que permitem a ligação da proteína com curtentes inorgânicos tenham sido afetados. Todas as tentativas de modificar o hidrolisado protéico com taninos vegetais falharam, já que mesmo que o hidrolisado já tivesse sido tratado com outro curtente anteriormente, o produto da reação sempre foi um precipitado devido à uma reação de curtimento vegetal típica. A formação desse precipitado impede sua análise e desencoraja sua utilização nessa etapa do projeto, porém não descarta sua utilização nos experimentos de recurtimento com hidrolisado protéico.

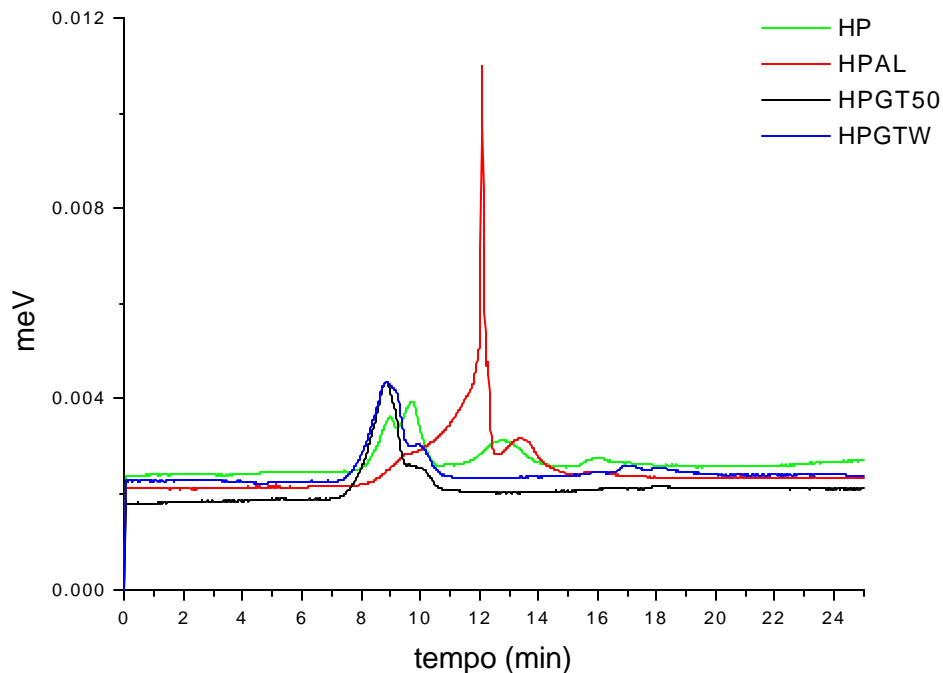


Gráfico 1: Espectro de GPC das amostras de hidrolisado protéico modificado

A tabela 1 mostra os resultados obtidos nos experimentos realizados em triplicata com pó-de-pele na forma da massa de pó-de-pele inicial; da massa de pó-de-pele no final do processo de modificação, filtração e secagem; da variação percentual de massa; e da variação percentual de massa média. Além dos experimentos com hidrolisado protéico e suas modificações, foram conduzidos experimentos onde o pó-de-pele não foi submetido a nenhum produto, prova em branco (PB), e onde o pó-de-pele foi submetido a

tratamento com os reagentes utilizados nas modificações, Glutaraldeído ácido (GT50), glutaraldeído básico (GTW) e sulfato de alumínio (AL).

Tabela 1: Resultados dos experimentos com pó-de-pele

amostra	massa de po de pele (g)	massa de po de pele modificado (g)	variacao (%)
PB1	1.161	0.968	-16.62
PB2	1.100	0.891	-19.00
PB3	1.081	0.869	-19.61
		media	-18.41
HP1	1.114	0.975	-12.48
HP2	1.105	0.990	-10.41
HP3	1.116	1.010	-9.50
		media	-10.79
HPGT50-1	1.192	1.301	9.14
HPGT50-2	1.105	1.252	13.30
HPGT50-3	1.104	1.154	4.53
		media	8.99
HPGTW-1	1.100	0.987	-10.27
HPGTW-2	1.113	1.083	-2.70
HPGTW-3	1.116	1.101	-1.34
		media	-4.77
HPAI-1	1.091	0.920	-15.67
HPAI-2	1.118	1.118	0.00
HPAI-3	1.105	1.053	-4.71
		media	-6.79
GT50-1	1.137	1.032	-9.23
GT50-2	1.152	1.072	-6.94
GT50-3	1.115	1.025	-8.07
		media	-8.08
GTW-1	1.135	0.995	-12.33
GTW-2	1.106		
GTW-3	1.103		
		media	
AL-1	1.104		
AL-2	1.127		
AL-3	1.153		
		media	

A variação de massa média foi negativa para todos os experimentos, exceto para o experimento onde o pó-de-pele foi submetido a tratamento com hidrolisado protéico modificado com glutaraldeído ácido (HPGT50), indicando uma maior interação do colágeno de couro com este produto. Essa variação negativa de massa indica grandes perdas de massa de pó-de-pele no processo onde são feitos os tabletes de pó-de-pele, a observação do processo faz acreditar que grande parte dessas perdas ocorre nas etapas de filtração e secagem dos tabletes. A partir dessa variação negativa que ocorreu presumiu-se que essa perda média de 18% de massa que ocorreu no experimento PB pode ser tomada como uma perda média de massa que ocorre em todos os experimentos. A tabela 2 extrapola os valores que seriam observados se não houvesse essa perda de massa no processo e se essa perda de massa sempre fosse de 18%. Os valores não indicados para os experimentos GTW e AL significa que os tabletes ainda estão na etapa de secagem.

Tabela 2: Valores extrapolados dos experimentos de pó-de-pele

amostra	massa de po de pele (g)	massa extrapolada (g)	variacao extrapolada (%)
HP1	1.114	1.1544	3.63
HP2	1.105	1.172	6.08
HP3	1.116	1.196	7.15
		media	5.62
HPGT50-1	1.192	1.540	29.23
HPGT50-2	1.105	1.482	34.15
HPGT50-3	1.104	1.366	23.76
		media	29.05
HPGTW-1	1.100	1.168608	6.24
HPGTW-2	1.113	1.282272	15.21
HPGTW-3	1.116	1.304	16.81
		media	12.75
HPAI-1	1.091	1.089	-0.16
HPAI-2	1.118	1.324	18.40
HPAI-3	1.105	1.247	12.83
		media	10.36
GT50-1	1.137	1.222	7.47
GT50-2	1.152	1.269	10.18
GT50-3	1.115	1.214	8.84
		media	8.83
GTW-1	1.135	1.178	3.80
GTW-2	1.106		
GTW-3	1.103		
		media	
AL-1	1.104		
AL-2	1.127		
AL-3	1.153		
		media	

Essa extrapolação mostra que na realidade o ganho de massa no experimento com hidrolisado protéico modificado com glutaraldeído ácido é de quase 30%. Ainda se somarmos o ganho de massa do experimento com hidrolisado protéico de 5,62% e do experimento com glutaraldeído ácido de 8,83% obtido com cada produto separadamente chegamos ao valor de 14,45%, ou seja, aproximadamente a metade do ganho de massa do experimento conduzido com os dois produtos misturados. Isso indica que realmente o glutaraldeído é capaz de atuar como uma ponte de ligação entre o colágeno do hidrolisado protéico e o colágeno do pó-de-pele.

A tabela 3 mostra os valores obtidos através de medidas de diâmetro (D1 e D2) e espessura dos tabletes de pó-de-pele (E1, E2 e E3) obtidos pelos experimentos, bem como mostra os valores do diâmetro médio (DM), da espessura média (EM) e do volume médio (VM) calculados. Novamente, os resultados obtidos apontam para um maior ganho de espessura e volume para os experimentos HPGT50 onde foram obtidos maiores valores para volume e espessura. O ganho de espessura é particularmente importante, principalmente se parte desse ganho for observado nos experimentos de recurtimento com couro wet-blue.

Tabela 3: Dimensões dos tabletes de pó-de-pele obtidos

amostra	D1	D2	DM	E1	E2	E3	EM	VM
GT50-1	3.67	3.80	3.74	0.33	0.30	0.32	0.32	3.47
GT50-2	3.62	3.63	3.63	0.35	0.27	0.28	0.30	3.10
GT50-3	3.66	3.70	3.68	0.26	0.36	0.34	0.32	3.40
	media		3.68		medias		0.31	3.32
GTW-1	3.60	3.54	3.57	0.34	0.32	0.31	0.32	3.24
GTW-2								
GTW-3								
	media				medias			
AL-1								
AL-2								
AL-3								
	media				medias			
PB-1	3.24	3.28	3.26	0.20	0.23	0.17	0.20	1.67
PB-2	3.60	3.56	3.58	0.20	0.18	0.21	0.20	1.98
PB-3	3.69	3.60	3.65	0.17	0.14	0.20	0.17	1.77
	media		3.50		medias		0.19	1.81
HP-1	3.35	3.20	3.28	0.17	0.15	0.19	0.17	1.43
HP-2	3.53	3.66	3.60	0.16	0.15	0.16	0.16	1.59
HP-3	3.52	3.53	3.53	0.20	0.19	0.17	0.19	1.82
	media		3.47		medias		0.17	1.61
HPGT50-1	3.76	3.83	3.80	0.33	0.36	0.34	0.34	3.88
HPGT50-2	3.67	3.80	3.74	0.32	0.35	0.33	0.33	3.65
HPGT50-3	3.50	3.64	3.57	0.32	0.33	0.35	0.33	3.34
	media		3.70		medias		0.34	3.62
HPGTW-1	3.43	3.56	3.50	0.20	0.20	0.25	0.22	2.08
HPGTW-2	3.59	3.60	3.60	0.23	0.23	0.22	0.23	2.30
HPGTW-3	3.70	3.55	3.63	0.29	0.31	0.32	0.31	3.16
	media		3.57		medias		0.25	2.51
HPAL-1	3.03	3.22	3.13	0.15	0.15	0.18	0.16	1.23
HPAL-2	3.29	3.33	3.31	0.19	0.14	0.23	0.19	1.61
HPAL-3	3.41	3.57	3.49	0.17	0.20	0.17	0.18	1.72
	media		3.31		medias		0.18	1.52

CONCLUSÕES

Os resultados parciais desse estudo representam apenas um passo na direção de desenvolver um recurtente a partir de proteína recuperada de farelo de rebaixe de couro, um resíduo sólido grau 3 que muito preocupa a cadeia produtiva coureiro-calçadista. Os resultados indicam que a proteína recuperada modificada pode potencialmente ser utilizada como recurtente. Os próximos experimentos conduzidos em couro wet-blue serão de grande importância para determinar se esse potencial identificado realmente se confirma.

BIBLIOGRAFIA

- 1 – Springer H.; Treatment of industrial wastes of the leather industry – is it a major problem? – JALCA 153;89:1994.
- 2 – Maire M.S., Lipsett V.A.; Offal enhancement – JALCA 16;75:1980
- 3 – Alexander K.T.W., Corning D.R., Cory N.J., Donohue V.J., Sykes R.L.; Environmental and safety issues – clean technology and environmental auditing – Journal Soc. Leather Techn. Chem. 17;76:1991
- 4 – Taylor M.M., Cabeza L.F., DiMaio G.L., Brown E.M., Marmer W.N., Carrio R., Celma P.J., Cot J.; Processing of Leather Waste: Pilot scale studies on chrome shavings – Part I isolation and characterization of protein products and separation of chrome cake – JALCA 93;61:1998

5 - Taylor M.M., Cabeza L.F., DiMaio G.L., Brown E.M., Marmer W.N., Carrio R., Celma P.J., Cot J.; Processing of Leather Waste: Pilot scale studies on chrome shavings – Part II purification of chrome cake and tanning trials – JALCA 94;171:1999

6 – Chen W., Cooke P.H., DiMaio G.L., Taylor M.M., Brown E.M.; Modified collagen hydrolisate, potencial for use as a filler for leather – JALCA 96;262;2001

7- Covington A.D.; New tannages for the new millennium – JALCA 93;183:1998

8 – Guardachone G., Biasi M.F., Ferreira R.C.B., Irrera A., Ciscato C.H.P., Gebara A.B., Monteiro S.; Avaliação da eluição de pesticidas em cromatografia de permeação a gel (GPC) – Arq. Inst. Biol. São Paulo 72;1:2005