

# Hidrólise de resíduos sólidos da indústria coureira

*Autor: Klaus Minotto da Silva*

*Orientador: Mariliz Gutterres*

*Co-orientadora: Caroline Borges Agustini*

Porto Alegre, junho de 2019

## Sumário

Sumário	ii
Resumo	iii
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	v
Lista de Abreviaturas e Siglas	vi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 A indústria coureira	3
2.2 Processamento e resíduos	4
2.3 Colágeno e Gelatina	7
2.3.1 Colágeno	7
2.3.2 Gelatina	8
2.4 Hidrólise	9
3 Materiais e Métodos	11
3.1 Peles e couros	11
3.2 Testes de hidrólise	12
3.3 Gelatinização e hidrólise	12
3.4 Sólidos voláteis	14
3.5 FTNIR	15
4 Resultados	16
4.1 Couro <i>wet-blue</i>	16
4.2 Couro curtido com taninos vegetais	18
4.3 Pele caleirada	19
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	25
REFERÊNCIAS	26

## **Resumo**

Na indústria do couro, peles de origem animal passam por várias operações, químicas e físicas, para estabilizarem à degradação e, assim, se transformar em couro. Esse processo gera resíduos, líquidos e sólidos, que devem ser tratados ou dispostos conforme a legislação pertinente. Entre esses resíduos, estão os farelos de rebaixamento, que são gerados antes e após o curtimento, que frequentemente são dispostos em aterros de resíduos sólidos perigosos. Visando uma alternativa à destinação atual, este trabalho propõe um tratamento para estes farelos por meio de hidrólise, a fim de extrair produtos da estrutura destes resíduos. Para isso, testou-se a aplicação de hidrólise ácida e básica nos farelos de pele caleirada, couro wet-blue e couro curtido com taninos. A influência da temperatura nos resultados das hidrólises foi avaliada nas temperaturas de 25, 50 e 75°C. O resultado dos experimentos e a análise mostraram que os resíduos de pele caleirada apresentam grande potencial para extração de gelatina, na presença de ácido fórmico. Em algumas situações, o hidróxido de sódio hidrolisou completamente as amostras de couro curtido com taninos e de pele caleirada. Um estudo sobre tempo de hidrólise e a concentração de agente hidrolisante é sugerido.

## Lista de Figuras

Figura 1- Ligação cruzada de um tanino vegetal (A) e de um sal de cromo (B) com a estrutura do colágeno (ADPTADO BASF, 2004).....	4
Figura 2 - Fluxograma esquemático da fabricação de couros – operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado com a identificação dos resíduos trabalhados. (ADAPTADO FERRARI, 2015).....	5
Figura 3 – Representação estrutural da gelatina .....	9
Figura 4 - Teste de gelatinização positivo (A) e negativo (B). .....	13
Figura 5 - Resultados para hidrólise total de amostra, (A) positivo e (B) negativo.....	14
Figura 6 - Teor de SSV das amostras de couro Wet-blue após o tratamento.....	16
Figura 7 - Teor de SSV das amostras de couro Wet-blue após o tratamento.....	18
Figura 8 – Teor de SSV das amostras de pele caleirada.....	20
Figura 9 – Espectro de absorbância do colágeno entre 6000 e 4000 $\text{cm}^{-1}$ . (ADAPTADO BAYKAL et al., 2010).....	23

---

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Quantificação dos resíduos gerados no processamento do couro (ADAPTADO FERRARI, 2015) .....	6
Tabela 2 - Resíduos utilizados. ....	11
Tabela 3 – Resultados de gelatinização e dissolução total para a pele caleirada.....	21
Tabela 4 – Tabela de picos das amostras no NIR .....	23
Tabela 5 – Resumo dos resultados experimentais .....	24

**Lista de Abreviaturas e Siglas**

ARIP - Aterro de resíduos industriais perigosos

FTNIR - Espectroscopia de infravermelho próximo por transformada de Fourier

NIR – Infravermelho próximo

SF – Sólidos fixos

SSV – Sólidos solúveis voláteis

## 1 Introdução

O consumo de carne vem aumentando nas últimas décadas devido ao aumento da população mundial, bem como à expansão do consumo per capita. A indústria da carne produz grandes quantidades de subprodutos. O rendimento da carcaça bovina é cerca de 50% do peso do animal, a depender da raça, sexo, idade, entre outros fatores; a outra metade representa os subprodutos tais como a pele, sebo, sangue e miúdos.

As peles, que são subprodutos de frigoríficos, embora o alto teor de proteínas, não utilizadas para alimentação, são empregadas como matéria-prima para produção de couro. A indústria coureira, que faz a transformação das peles em couro, mesmo utilizando um rejeito da indústria frigorífica, também é responsável pela geração de resíduos que podem apresentar danos ao meio ambiente quando não tratados ou dispostos corretamente.

Dentre os resíduos produzidos no processamento do couro, existe um grande potencial no gerenciamento de resíduos sólidos, uma vez que estes são usualmente destinados para aterros. Uma possível alternativa à destinação atual é importante do ponto de vista ambiental, mas também do ponto de vista competitivo, uma vez que o resíduo pode vir a se tornar um novo subproduto, capaz de gerar lucros à indústria do couro.

A motivação fundamental desse estudo é o tratamento de resíduos sólidos da indústria coureira, especificamente do farelo de rebaixamento da pele caleirada, do couro *wet-blue* e do couro curtido com taninos vegetais.

O objetivo geral desse estudo é testar diferentes agentes hidrolisantes a fim de degradar esses resíduos, para recuperação de subprodutos, tais como gelatina, proveniente da estrutura da pele bovina.

Os objetivos específicos desse estudo de hidrólise são:

- Testar a hidrólise básica, utilizando uma base forte e uma fraca;
- Testar a hidrólise ácida, utilizando um ácido forte e um fraco;
- Avaliar a influência da temperatura do processo;

- Comparar os resultados obtidos entre os resíduos de pele caleirada, couro *wet-blue* e couro curtido com taninos.

## 2 Revisão Bibliográfica

As informações apresentadas no transcorrer deste capítulo têm por objetivo abordar tópicos importantes para o entendimento e contextualização do tema abordado. Serão apresentados dados do setor coureiro, bem como o processo de produção e os resíduos gerados, além de aspectos sobre algumas estruturas presentes no couro.

### 2.1 A indústria coureira

A produção de couro compreende a transformação de peles putrescíveis, resíduos da indústria frigorífica, em material estabilizado, que apresenta menor permeabilidade a água, maior resistência à abrasão, elevada estabilidade térmica e resistência a ataques de microrganismos (FALCÃO E ARAÚJO, 2011).

A qualidade das peles, que refletirá na qualidade do couro, depende de diversos fatores como a raça, o peso, o sexo e a procedência do animal. Muitas vezes a pele já entra no processo de curtimento com defeitos que são ocasionados pelas condições de criação e manejo, durante transporte, preparação e execução da esfolagem do animal e na conservação e armazenamento das peles. (GUTTERRES, 2008). Apesar de números menos expressivos no Brasil, o processamento não é exclusivo de peles bovinas, há também o couro suíno, caprino, ovino e inclusive de alguns peixes e répteis.

No Brasil, há registros de 310 plantas curtidoras, 2.800 indústrias de componentes para couro e calçados e 120 fábricas de máquinas e equipamentos, responsáveis por 42.100 empregos diretos além de uma movimentação de US\$ 3,5 bilhões por ano. Afinal, com cerca de 206 milhões de cabeças de corte, o que equivale a 14,23 % do gado bovino mundial, o Brasil é detentor do maior rebanho bovino do mundo. (AGUSTINI, 2018).

O setor de couro e peles tem representatividade na economia brasileira. Apenas no ano de 2018, o mercado de couro e peles brasileiro exportou 181.657.877 m<sup>2</sup> entre peles e couros, o que corresponde a US\$ 1.442.967.182. (CICB, 2018).

Apesar da relevância econômica da indústria, o processamento do couro produz efluentes líquidos e resíduos sólidos, que prejudicam seu desenvolvimento tecnológico. O tratamento e controle dos efluentes líquidos são realizados em praticamente todos os curtumes instalados, sem causar danos ao meio ambiente. Mas ainda continua sendo uma problemática, tratar e/ou dispor de forma segura os resíduos sólidos gerados pelo

processo, sendo a sua disposição em aterros a sua principal destinação. (DANG; SHAN; CHEN, 2017).

## 2.2 Processamento e resíduos

A transformação de peles em couro é dividida, majoritariamente, em três etapas: ribeira, curtimento e acabamento. As operações de ribeira envolvem processos mecânicos e químicos, cujos objetivos são a retirada de impurezas e preparo das fibras de colágeno para o curtimento. (AGUSTINI, 2018) No entanto, realizadas de maneira convencional, são responsáveis por produzir 70% da carga orgânica proveniente do processamento de couro. (GUTTERRES; MELLA, 2015).

O curtimento é a operação onde os agentes de curtimento reagem com a matriz de colágeno, estabilizando-a. O curtimento ao cromo é o método mais aplicado para obtenção de couros leves, de alta resistência térmica e bacteriana. Nesta operação utiliza-se sulfato de cromo como agente curtente com fornecimento de 3% em relação a quantidade mássica de pele. A alternativa ao cromo mais empregada é adição de taninos vegetais, extraídos de plantas, como agente curtente. Já a quantidade de suprimento de tanino necessário é cerca de 30% da massa da pele. A fixação do agente curtente ocorre através de ligações cruzadas entre as fibras do colágeno. Essa ligação varia de acordo com o curtente em questão (AGUSTINI, 2018). Na figura 1, vemos representação da ligação cruzada utilizando taninos vegetal (A) e utilizando cromo (B).

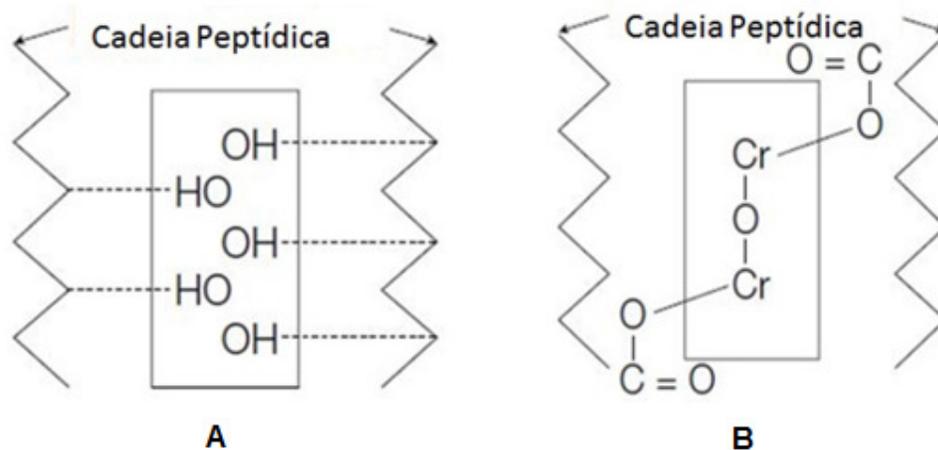


Figura 1- Ligação cruzada de um tanino vegetal (A) e de um sal de cromo (B) com a estrutura do colágeno (ADPTADO BASF, 2004).

A etapa final do processo consiste no acabamento, onde são definidas suas características finais, como cor e toque do material, permitindo assim sua utilização para vestuário, confecção de calçados, revestimento de mobílias, estofados de automóveis, entre outros. (CULTRI; ALVES, 2008).

A transformação de peles em couro gera resíduos com alta concentração de produtos químicos e matéria orgânica. Em especial, será tratado dos resíduos sólidos explicitados na figura 2, onde o processo foi esquematizado.

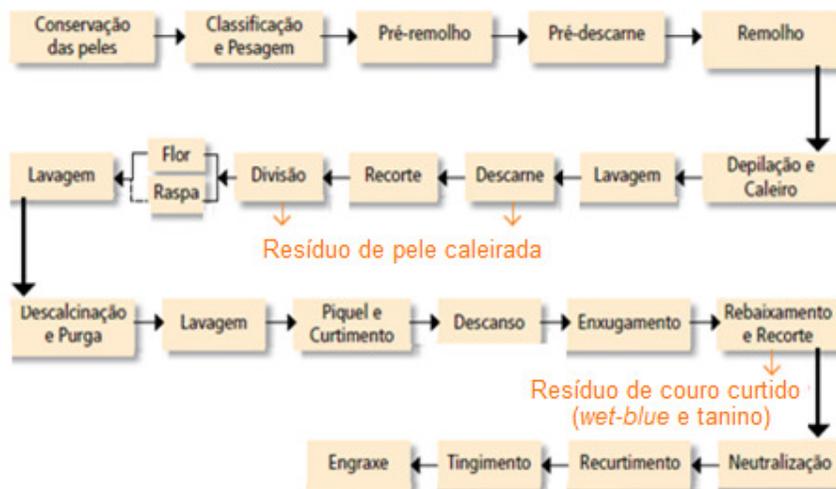


Figura 2 - Fluxograma esquemático da fabricação de couros – operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado com a identificação dos resíduos trabalhados.

(ADAPTADO FERRARI, 2015).

O resíduo de pele caleirada é gerado nas etapas de descarne, onde há uma regularização da espessura da pele, e na etapa de divisão, onde a pele é separada em flor e raspa (parte externa e interna da pele, respectivamente) em razão de apresentarem características distintas. O resíduo de couro curtido, tanto com cromo, tanto com taninos, é produzido na etapa de rebaixamento e recorte onde é estabelecida a espessura final do couro e são feitos recortes, descartando partes não uniformes.

A necessidade de tratamento dos resíduos surge das políticas de proteção ambiental, bem como da escassez e das limitações das áreas para destinação final dos mesmos. O tratamento dos resíduos tem como objetivo alterar suas características, sua composição e suas propriedades, causando na redução ou anulação da sua carga orgânica

toxicidade e também reduzir seu volume. (MISSIAGGIA, 2002). Na tabela 1, vemos os principais resíduos gerados quantitativamente, bem como sua etapa geradora.

Tabela 1 - Quantificação dos resíduos gerados no processamento do couro (ADAPTADO FERRARI, 2015)

Macro etapa do processo	Etapa do processo	Materiais Gerados	
		Material	kg/t
Ribeira	Pré-descarne e/ou descarne	Carnaça	150-250
	Divisão	Recortes e Aparas não caleadas / caleadas e raspas	120-150
Acabamento	Rebaixamento e recortes com 50% de umidade	Serragem de abaixadeira e aparas curtidas	80-150
ETE *	Decantação primária e secundária	Lodos primário e secundário com 20% de matéria seca	650

\* estação de tratamento de efluentes – pontos de geração de materiais sólidos e/ou lodos: filtragem dos pelos dos banhos de depilação/caleiro; limpeza do tanque de equalização e outros; decantação primária e secundária.

Dentre os resíduos citados na tabela 1, há alguns resíduos onde já existem procedimentos para seu aproveitamento. É corriqueira a utilização da carnaça para fabricação de sebo, gordura e seus derivados. Há também um mercado para raspas e aparas não curtidas, pois constituem um material valioso para fabricação de derivados do colágeno. (FERRARI, 2015). O reaproveitamento das aparas caleiradas engloba fabricação de colas, invólucro para salsicharia, cargas de incorporação de borrachas e inclusive farinhas para alimentação canina. (BOS, 2006).

Entretanto, a presença dos agentes curtentes em alguns resíduos pode causar danos ao organismo exposto, como danificar a membrana celular, proteínas, DNA, interromper o transporte de elétrons ou liberar componentes tóxicos. (NGUYEN et al., 2015). Devido à toxicidade ou patogenicidade, tais resíduos apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada. De acordo com a norma ABNT NBR 10.004/2004, a maior parte dos resíduos da produção de couro pode ser classificada como Resíduos Classe I – Perigosos. (ABNT, 2004). Esses resíduos são geralmente descartados em aterros de resíduos industriais perigosos (ARIPS), que se caracterizam como locais de confinamento de resíduos onde os resíduos são submetidos a tratamento biológico descontrolado. (AGUSTINI, 2018).

Um dos principais problemas da disposição em ARIPS é devido aos aterros ocuparem grandes áreas e, mesmo depois que o aterro é desativado, essas áreas ficam comprometidas por tempo indeterminado para uso em fins nobres, como a construção civil. Outro inconveniente da disposição de resíduos em ARIPS são transformações físico-químicas e biológicas que o resíduo sólido sofre; infiltração da água da chuva, juntamente com o líquido gerado (chorume) a partir da degradação desse resíduo, que possui elevado potencial poluidor. O chorume pode apresentar em sua composição concentrações elevadas de metais tóxicos, compostos orgânicos clorados, sais inorgânicos e nitrogênio na forma amoniacal. (QUADROS, 2014).

Tendo em vista os problemas que esses resíduos podem ocasionar, estudos são realizados para reduzir o impacto ambiental. Diversas linhas de pesquisa, como digestão anaeróbica e utilização dos resíduos como adsorventes, buscam encontrar uma solução efetiva para os resíduos sólidos do processamento de couro. Nesse contexto, a hidrólise dos resíduos sólidos aparece como uma potencial alternativa à destinação atual. A recuperação da gelatina desses resíduos pode transformar o tratamento do efluente em uma operação que gera rendimento.

## **2.3 Colágeno e Gelatina**

### *2.3.1 Colágeno*

O termo colágeno engloba cerca de 27 proteínas, sendo o colágeno do tipo I o mais abundante. (GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2011). A macromolécula de colágeno tipo I possui sua unidade básica composta por cerca de 1.052 aminoácidos distribuídos em 3

cadeias de polipeptídios (duas  $\alpha_1$  e uma  $\alpha_2$ ) de igual tamanho entrelaçadas em torno de um eixo comum, formando uma tripla hélice, estabilizada por ligações de hidrogênio entre cadeias. (GUTTERRES, 2008).

A molécula de colágeno é classificada como uma proteína fibrosa e possui massa molar de aproximadamente 300 kDa. (DA SILVA; PENNA, 2012). O colágeno pode corresponder a até 30 % do total de proteínas em mamíferos e apresenta características especiais como: caráter anfótero; inchamento osmótico e liotrópico em condições ácidas ou básicas, respectivamente; retração a cerca de  $\frac{1}{3}$  do comprimento original quando aquecido acima de 40 °C; e padrão típico de estriamento quando fibrilas são observadas em microscópio eletrônico. (GUTTERRES, 2008).

### 2.3.2 *Gelatina*

O colágeno pode ser submetido à reação de hidrólise parcial que leva à produção da gelatina (AMQIZAL, 2017). A gelatina é uma proteína completamente desnaturada, por conseguinte, sua utilização na indústria alimentícia é apenas como agente emulsificante e não como fonte de fibras nutritivas. Sua aplicação é ampla: na área alimentar, fotográfica, cosmética e farmacêutica; principalmente por suas propriedades gelificantes. (FERRARI et al., 2015).

A gelatina pode ser classificada em três diferentes tipos: (i)  $\alpha$ , com massa molecular de 80 a 125 kDa, composta de apenas uma cadeia peptídica,; (ii)  $\beta$ , com massa molecular de 160 até 250 kDa, formada por duas cadeias peptídicas entrelaçadas e (iii)  $\gamma$ , com massa molecular de 240 a 375 kDa, formada por três cadeias interconectadas. (VIDAL, 2016).

O processo de transformação do colágeno em gelatina é caracterizado pela ruptura de um número limitado de peptídeos, desorganização das ligações entre as cadeias laterais e pela mudança na configuração da cadeia, etapa essencial para conversão de colágeno em gelatina. (VIDAL, 2016).

As características da gelatina dependem das condições do processo produtivo. De maneira geral, a gelatina é obtida através da hidrólise ácida ou alcalina. A gelatina do tipo A é produzida pelo processamento ácido do colágeno presente na matéria- prima e a gelatina do tipo B é processada de forma alcalina (CABALLERO, 2016).

Os aminoácidos que formam a molécula de gelatina são unidos por ligações peptídicas, nas quais grupos carboxila reagem com grupos amina formando os compostos (CABALLERO, 2016). A figura 3 apresenta a estrutura molecular representativa da gelatina, na qual se pode ver os principais aminoácidos da molécula.

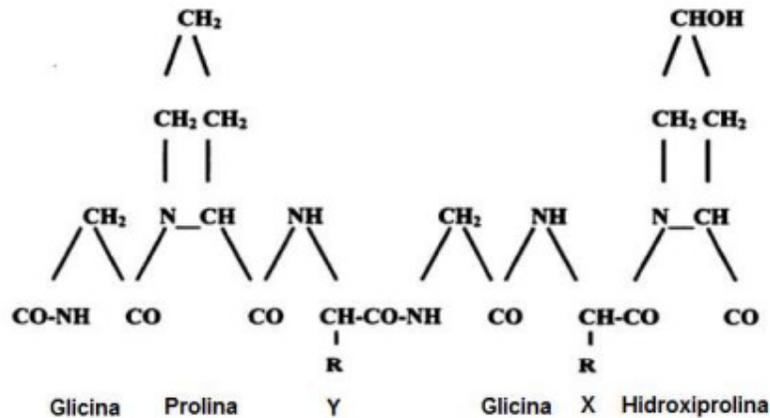


Figura 3 – Representação estrutural da gelatina

## 2.4 Hidrólise

O processo de hidrólise corresponde à quebra de cadeias em moléculas menores na presença de água. Uma substância quebra-se em dois ou mais pedaços e essas moléculas novas complementam suas ligações químicas com os grupamentos H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>, resultantes da quebra da ligação química que ocorre em várias moléculas de água. As reações de hidrólise do colágeno e de todas as proteínas consistem no ataque de uma molécula de água ao enlace amídico, fazendo com que ela se rompa em polipeptídios e, no caso de ser total, se obtém os aminoácidos, dissolvidos em solução aquosa. Existem três principais métodos para a realização de hidrólise: enzimáticos, químicos e térmicos.

Dentro dos métodos químicos estão as hidrólises ácida e básica. A ácida envolve um catalisador ácido e sua conversão é rápida, sendo necessário um maior controle da reação para evitar a formação de produtos indesejáveis e inibidores do processo. (OLIVEIRA, 2006). Já a hidrólise básica ou hidrólise alcalina, é uma reação hidrolítica em que um álcali é utilizado no lugar da água, fazendo com que no final se obtenha como produto um sal alcalino e um ácido.

A hidrólise enzimática é um método biológico, que apresenta algumas vantagens em relação à hidrólise química, pois é mais específica, não causa destruição de aminoácidos, uma vez que é possível escolher as peptidases que clivam ligações peptídicas específicas. (TEIXEIRA, 2011).

No processo de hidrólise térmica, altas temperaturas e pressões são aplicadas durante um período de tempo. Nesse período, ocorre o processo físico-químico de rompimento das ligações químicas pelo efeito da água. (AESABESP, 2018)

### 3 Materiais e Métodos

Os materiais e métodos utilizados para a realização deste estudo são apresentados neste capítulo. Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente e na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Todos os ensaios experimentais foram realizados em duplicata.

#### 3.1 Peles e couros

Resíduos de peles e couros gerados por curtumes da região metropolitana de Porto Alegre em diferentes etapas do processo de curtimento foram utilizadas neste estudo:

Tabela 2 - Resíduos utilizados.

Resíduo	Etapa gerada	Origem	Imagem
Aparas de pele piquelada	Divisão e descarne	Curtume Krumenauer, Portão/RS	
Aparas de couro <i>wet-blue</i>	Rebaixamento realizado após da etapa de curtimento	Curtume Bender, Estância Velha/RS	

Resíduo	Etapa gerada	Origem	Imagem
Aparas de couro curtido com tanino vegetal (Acácia)	Rebaixamento realizado após da etapa de curtimento	Curtume Krumenauer, Portão/RS	

### 3.2 Testes de hidrólise

Diferentes condições experimentais de hidrólise foram testadas objetivando-se a extração de gelatina. As duas variáveis analisadas foram temperatura e agente de hidrólise. 1,0 g de amostra foi pesado em uma balança analítica (EduTec, EEQ9003F-B) com precisão de 0,01 g com o auxílio de tubos Falcon de 50ml. Realizou-se dois tipos de hidrólise: ácida e básica. Para cada um dos tipos, utilizaram-se dois agentes de hidrólise: um agente fraco e um forte. Para a hidrólise ácida, utilizou-se ácido fórmico como agente fraco e ácido clorídrico como agente forte. Para a hidrólise básica, utilizou-se hidróxido de amônio como agente fraco e hidróxido de sódio como agente forte.

As soluções de ácido clorídrico, ácido fórmico e hidróxido de amônio foram preparadas em concentração volumétrica de 10% a partir dos reagentes líquidos (PA). A solução de hidróxido de sódio foi preparada a partir do reagente PA em estado sólido e apresentou 29 g.L<sup>-1</sup>.

Foram dosados 30 mL de reagente em cada Falcon contendo as peles/couros. Após adicionados os reagentes, as amostras foram dispostas em estufa (Marconi, MA 832) por 1 h. As temperaturas de hidrólise aplicadas nesse estudo foram de 25, 50 e 75°C.

### 3.3 Gelatinização e hidrólise

Após realizadas as hidrólises, as amostras foram resfriadas a 4°C pelo período de 24 h, tendo em vista que a gelatina apresenta rigidez quando resfriada. Em seguida, as

amostras foram retiradas e testes visuais foram realizados para averiguar dois resultados: presença de gelatina e hidrólise de toda a amostra (resultado contendo apenas líquido). Ambos os testes tinham resposta binária: positivo ou negativo. A gelatinização da amostra não tem correlação com a eficiência da hidrólise.

O teste visual de gelatinização foi realizado virando a amostra 180°. Se a totalidade da amostra permanecesse no fundo do recipiente o resultado era positivo; caso contrário, negativo. A figura 4.A apresenta um resultado positivo para gelatinização, onde pode ser observado que o menisco permanece inalterado. A figura 4.B apresenta um resultado negativo, onde pode ser observado que a amostra escoou pelo recipiente.



Figura 4 - Teste de gelatinização positivo (A) e negativo (B).

Além da gelatinização, observou-se também se houve destruição total da amostra. Considerou-se destruição total quando não havia, visualmente, pedaços sólidos, ou seja, a amostra era totalmente líquida. Na figura 5.A vemos um resultado positivo para destruição total, ou seja, há apenas uma fase líquida na amostra. Na figura 5.B, um resultado negativo, pois pedaços sólidos permanecem no recipiente.

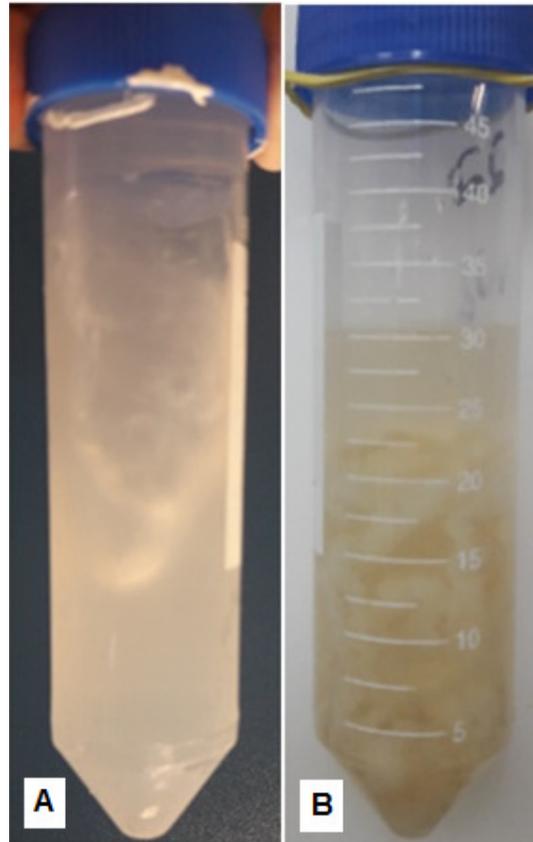


Figura 5 - Resultados para hidrólise total de amostra, (A) positivo e (B) negativo

### 3.4 Sólidos voláteis

O teor de sólidos das amostras foi medido através de análise gravimétrica, com auxílio da balança analítica e um forno mufla (Quimis, Q-318M24). Este método permite a obtenção do teor de sólidos fixos (SF), relacionados à matéria inorgânica, e o teor de sólidos solúveis voláteis (SSV), relacionados à matéria orgânica. As análises foram realizadas somente na fração líquida, contendo sólidos dissolvidos, das amostras. Por meio desta análise, busca-se obter uma relação entre a matéria orgânica e a formação de gelatina.

As seguintes etapas foram realizadas:

- I. Aquecimento do cadinho de porcelana, recipiente utilizado, em um forno mufla a 600°C pelo período de 1h a fim de eliminar possíveis interferentes. Após o resfriamento do cadinho até temperatura ambiente, ele foi pesado (P1).

- II. Adição da amostra no cadinho e subsequente secagem a 100°C até peso constante (em torno de 24 h). Após resfriamento do cadinho até temperatura ambiente, ele foi pesado (P2).
- III. Aquecimento do cadinho em forno mufla a 600°C durante 1 h. Após resfriamento do cadinho até temperatura ambiente, ele foi pesado (P3).

O cálculo de SF e SSV obedecem as equações 3.1 e 3.2, respectivamente.

$$SF(\%) = \frac{(P3 - P1)}{(P2 - P1)} \times 100 \quad (3.1)$$

$$SSV(\%) = \left(1 - \frac{(P3 - P1)}{(P2 - P1)}\right) \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.5 FTNIR

A espectroscopia de infravermelho próximo por transformada de Fourier (FTNIR) é uma técnica usada para obter um espectro infravermelho de absorção ou emissão de um sólido, líquido ou gás. O FTNIR é utilizado para identificar e caracterizar produtos químicos e compostos em uma amostra. Um espectrômetro FTNIR coleta simultaneamente dados de espectro em alta resolução espectral e em uma ampla faixa espectral. O método é um substituto útil para testes químicos agressivos e métodos cromatográficos, pois não é destrutivo, não precisa de preparação de amostras e não exige o uso de produtos químicos perigosos, tornando-o rápido, seguro e confiável.

Realizou-se FTNIR das condições positivas para gelatinização para acompanhar o efeito da hidrólise na estrutura das peles/couros.

## 4 Resultados

Esse capítulo trata dos resultados obtidos a partir dos experimentos realizados. Fazendo uso da ferramenta estatística Análise de variância (ANOVA), através do programa Excel, que testa a hipótese de que as médias de duas ou mais populações são iguais (através do valor-p, sendo  $p > 0,05$ , as amostras são iguais estatisticamente) analisou-se os resultados experimentais.

### 4.1 Couro *wet-blue*

O resultado do teor de SSV das amostras contendo couro *wet-blue* é mostrado na figura 6.

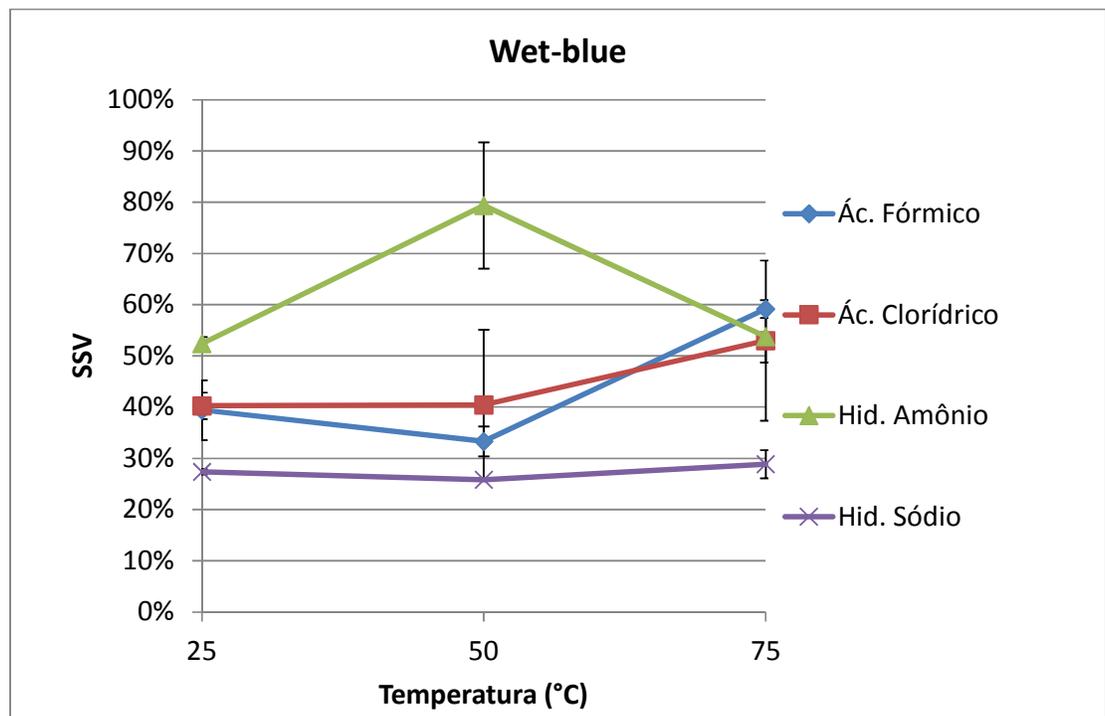


Figura 6 - Teor de SSV das amostras de couro *Wet-blue* após o tratamento

Uma análise estatística foi realizada para obter uma interpretação adequada dos resultados obtidos. Subdividindo os resultados por agente hidrolisante, obtém-se:

- Ácido Fórmico: Os resultados a 25°C e 50°C são estatisticamente iguais (valor-p = 0,448), em média 36,4%. À temperatura de 75°C, o resultado médio obtido foi de 59,2%.

- Ácido Clorídrico: Em todas as temperaturas abordadas os resultados são estatisticamente iguais (valor-p = 0,735), em média 44,6%.
- Hidróxido de Amônio: Em todas as temperaturas abordadas, os resultados são estatisticamente iguais (valor-p=0,148), em média 61,8%.
- Hidróxido de Sódio: Os resultados em todas as temperaturas testadas são estatisticamente iguais (valor-p = 0,504), em média 27,3%.

Os experimentos envolvendo o couro *wet-blue* apresentaram um erro expressivo, devido, provavelmente, ao esfarelamento do couro *wet-blue*, que impossibilitou a coleta apenas a parte líquida da amostra. Da mesma forma, a presença desses sólidos interferiu na análise de SSV.

A estabilidade fornecida pelo agente curtente cromo é elevada. Nenhum dos agentes utilizados nos experimentos foi capaz de degradar inteiramente a amostra sólida. Inclusive o hidróxido de sódio, que se mostrou eficaz, destruindo totalmente os outros dois resíduos abordados, não foi capaz hidrolisar o couro *wet-blue*. Cabe ressaltar que, mesmo sem a destruição total da amostra, o teor de SSV da amostra com hidróxido de sódio como agente hidrolisante foi semelhante para todos os resíduos, em torno de 30 %. Isso indica a não relação entre a destruição total da amostra com os SSV.

Tendo em vista que não houve nenhuma condição abordada em que os resultados deram positivos para gelatinização, não foi realizado nenhum estudo aprofundado com a hidrólise de couro *wet-blue*. Gosdag (2018), embora fazendo uso de uma concentração menor de NaOH, de 0,5 mol/L, obteve um sólido (colágeno) no mesmo tempo de hidrólise (1h) e em temperatura entre 65 e 70°C. Demonstrando que a qualidade do processo de curtimento influencia no processo de hidrólise.

Estudo realizado por Ferreira et al. (2014) mostram que é possível dissolver mais de 98% do couro e 85% do cromo em condições mais severas de concentração, tempo e temperatura. No estudo em questão, a melhor condição de hidrólise para o couro *wet-blue* foi à temperatura de 150°C pelo tempo de 1,5h com uma concentração de 4mol/L de NaOH, concentração mais de 5X superior à utilizada neste trabalho, com razão de massa de couro volume de solução de 0,15 g/mL.

Embora o couro *wet-blue* apresente 52,5% de proteínas (PAHLAWAN et al., 2019), a hidrólise para recuperação da proteína contida neste resíduo é realizada para fins bem específicos, devido à presença de cromo, tendo como exemplos sua utilização como fertilizante (GOSDAG, 2018) e como formadora de uma pasta proteica para utilização em processos de acabamento (PAHLAWAN et al., 2019). Além disso, há outros empregos para o farelo *wet-blue* estudados atualmente, utilização como material adsorvente (DALLAGO et al., 2005) e incorporação em cimento (RIBEIRO et al., 2011), confirmando que esse resíduo não é facilmente degradado.

#### 4.2 Couro curtido com taninos vegetais

O resultado do teor de SSV das amostras contendo couro curtido com taninos vegetais é mostrado na figura 7.

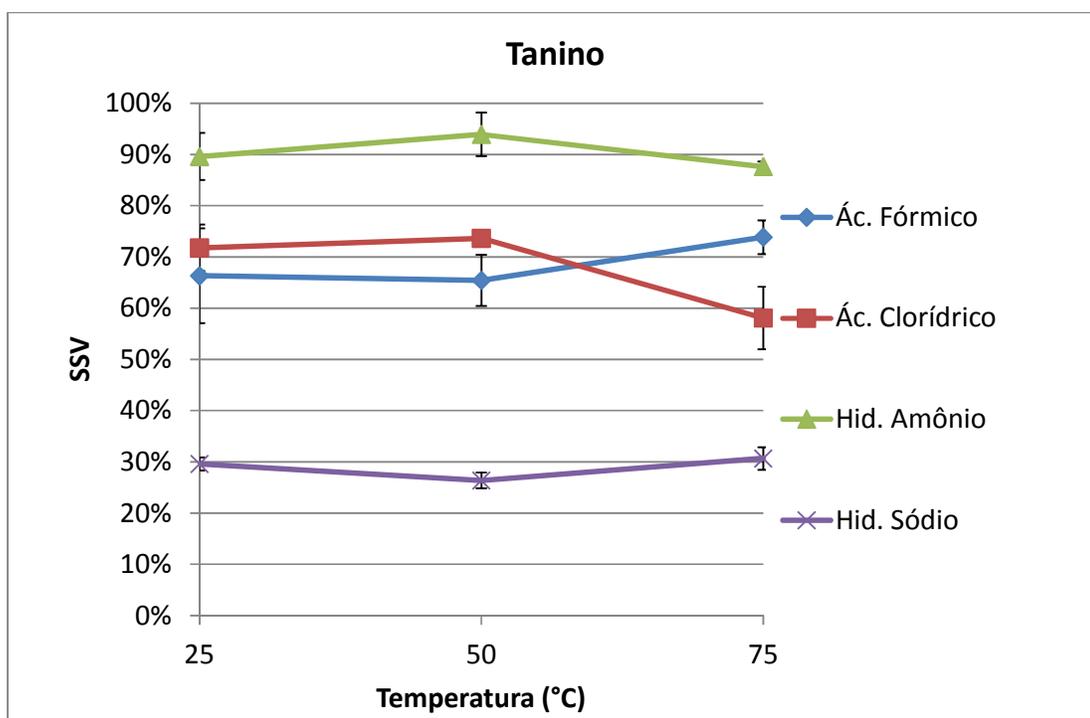


Figura 7 - Teor de SSV das amostras de couro Wet-blue após o tratamento.

Uma análise estatística foi realizada para obter uma interpretação adequada dos resultados obtidos. Subdividindo os resultados por agente hidrolisante, obtém-se:

- Ácido Fórmico: Em todas as temperaturas abordadas os resultados são estatisticamente iguais (valor-p = 0,635), em média 68,5%.

- Ácido Clorídrico: Em todas as temperaturas abordadas, os resultados são estatisticamente iguais (valor-p = 0,161), em média 67,8%.
- Hidróxido de Amônio: Em todas as temperaturas abordadas, os resultados são estatisticamente iguais (valor-p = 0,536), em média 90,4%.
- Hidróxido de Sódio: m todas as temperaturas abordadas, os resultados são estatisticamente iguais (valor-p = 0,323), em média 28,9%.

Os experimentos de hidrólise com couro curtido com tanino apresentaram uma característica típica, após o aquecimento, de formação de uma película nas amostras devido ao caráter aderente, viscoso que os taninos apresentam. Provavelmente esse aspecto tenha mascarado o efeito da tempera de hidrólise no teor de SSV, uma vez que para todos os agentes hidrolisantes testados, os dados obtidos foram estatisticamente iguais.

Os resultados para o teste de gelatinização apresentaram resultados negativos para todos os agentes de hidrólise em questão, indicando que não houve a extração, ou pelo menos não o suficiente, de gelatina. Entretanto, ocorreu a hidrólise total da amostra de couro curtido com taninos vegetais em todo o conjunto de temperaturas estudadas na presença de hidróxido de sódio. É possível que tenha ocorrido a extração de gelatina da estrutura do couro, contudo, as condições podem ter sido severas o suficiente para degradar também a estrutura da gelatina. Tendo em vista que não houve formação de gelatina, não se fez um estudo mais aprofundado da estrutura.

### **4.3 Pele caleirada**

O resultado do teor SSV amostras contendo pele caleirada é mostrado na figura 8.

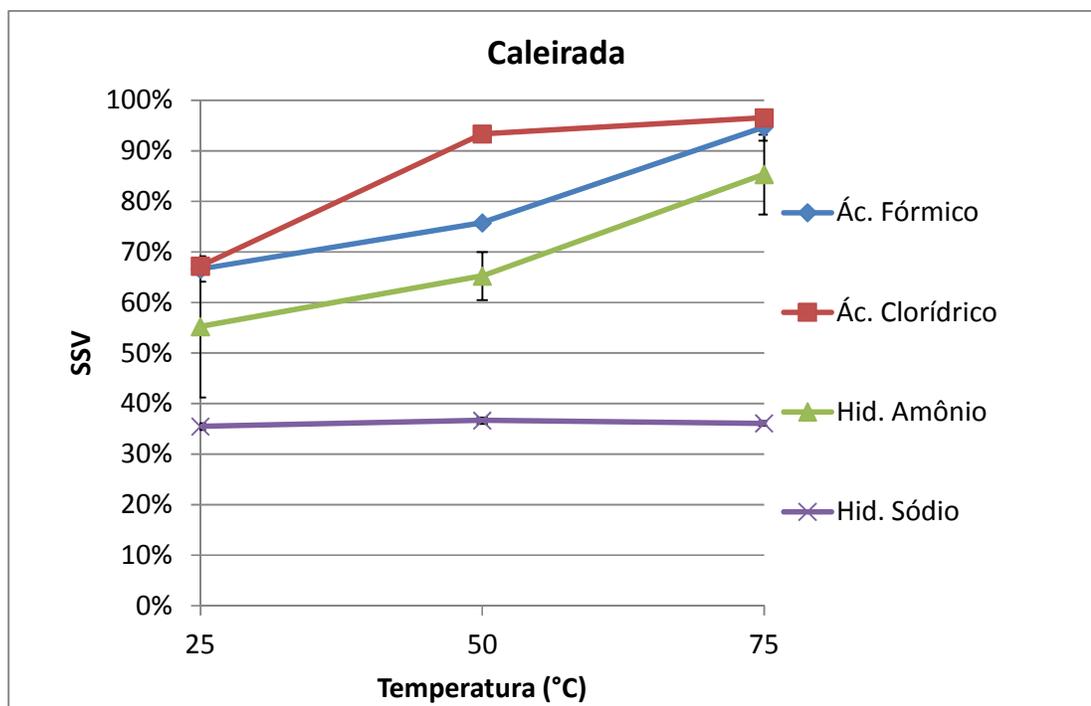


Figura 8 – Teor de SSV das amostras de pele caleirada

Uma análise estatística foi realizada para obter uma interpretação adequada dos resultados obtidos. Subdividindo os resultados por agente hidrolisante, obtém-se:

- **Ácido Fórmico:** Os resultados a 25°C e 50°C são estatisticamente iguais (valor-p = 0,066), em média 71,2%. A temperatura de 75°C, o resultado médio foi estatisticamente diferente dos demais (valor-p < 0,05), em média 94,7%.
- **Ácido Clorídrico:** A temperatura de 25°C, o resultado médio obtido foi estatisticamente diferente dos demais (valor-p < 0,05), em média 67,2%. Os resultados a 50°C e 75°C foram estatisticamente iguais (valor-p = 0,338), em média 95,0%.
- **Hidróxido de Amônio:** Em todas as temperaturas abordadas, os resultados foram estatisticamente iguais (valor-p = 0,228), em média 68,6%.
- **Hidróxido de Sódio:** Em todas as temperaturas abordadas, os resultados foram estatisticamente iguais (valor-p = 0,475), em média 36,0%.

A pele caleirada apresentou condições de gelatinização e hidrólise total, conforme mostrado na tabela 3.

Tabela 3 – Resultados de gelatinização e dissolução total para a pele caleirada.

		Tratamento			
		Ácido forte	Ácido Fraco	Base forte	Base forte
25°C	Gelatinização				
	Dissolução total				X
50°C	Gelatinização		X		
	Dissolução total				X
75°C	Gelatinização		X		
	Dissolução total				X

Novamente, o hidróxido de sódio mostrou-se muito agressivo nas condições propostas, degradando todo o resíduo sem que o resultado final apresente formação de gelatina. Da mesma maneira que ocorreu com o couro curtido com tanino, é possível que tenha havido gelatina como um composto intermediário que também tenha sido hidrolisado.

O ácido fórmico se mostrou capaz de extrair gelatina da estrutura da pele caleirada apenas nas condições a 50°C e 75°C, indicando que tal processo não ocorre à temperatura ambiente. Tendo em vista que os resultados obtidos para as temperaturas de 25 e 50°C de SSV são iguais, pode-se afirmar que o teor de SSV não apresenta relação direta com a gelatinização da amostra, uma vez que nem todos os compostos hidrolisados são formadores de gelatina. O teor de SSV maior na amostra de 75°C do que nas amostras a temperatura mais baixa era o esperado, uma vez que a temperatura favorece a quebra das moléculas.

Uma vez que o ácido fraco demonstrou capacidade de extrair a gelatina, é possível que o ácido forte, ácido clorídrico, tenha apresentado gelatina como um produto

intermediário, porém tenha sido agressivo demais, quebrando também as moléculas de gelatina.

Como houve um resultado positivo com relação à extração de gelatina, buscou-se uma concentração de ácido fórmico onde ocorresse a formação de gelatina e a hidrólise total da pele. Todavia, pode ser que haja algumas estruturas na pele que o cátion  $H^+$  não seja capaz de hidrolisar, o que iria ao encontro de que o ácido forte também não apresentou uma hidrólise total da amostra. Com o auxílio de um equipamento de FTNIR (Perkin Elmer, Frontier), analisou-se a variação de concentração de ácido fórmico com a variação de estrutura da pele remanescente na amostra após a hidrólise. Devido à alta umidade da pele, a análise foi realizada utilizando-se o acessório de transfectância para líquidos.

Amostras com 1 g de pele caieira foram adicionadas a 40 mL de soluções oriundas da diluição de 1, 3, 5 e 7 mL em ácido fórmico PA. Embora houvesse formação de gelatina na temperatura de 50 e 75°C, utilizou-se a temperatura de 50°C visando um menor gasto energético. Na figura 9, vemos o gráfico comparativo entre os experimentos, que foram realizados em duplicata (A,B).

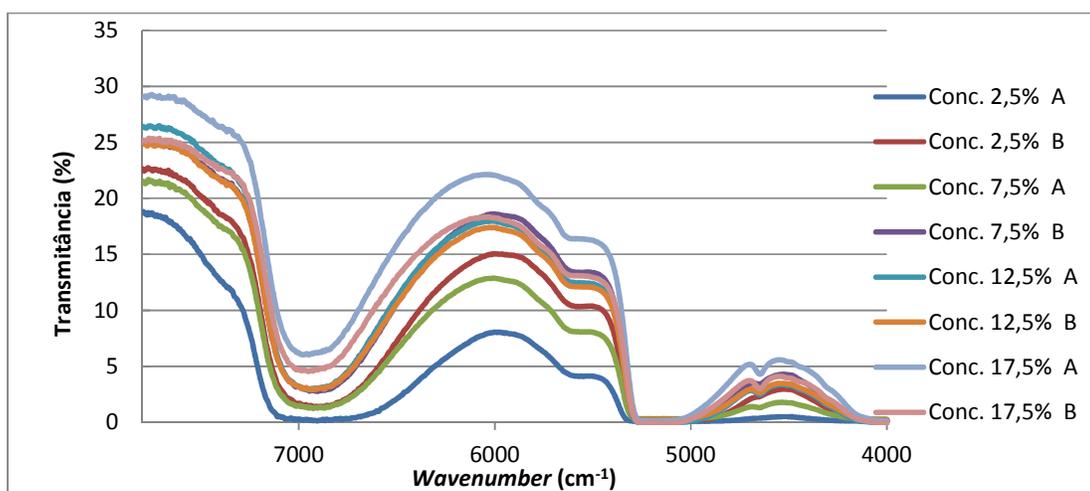


Figura 9 - Espectro das amostras na região do Infravermelho próximo (NIR)

A figura 9 apresenta um gráfico característico de degradação, conforme ocorre o aumento da concentração de ácido. O resultado está dentro do esperado, indicando que o aumento da concentração do reagente, na faixa do experimento, tem influência direta na quebra das ligações.

A estrutura do colágeno apresenta absorvância característica na região entre 4878 e 4287  $\text{cm}^{-1}$  (BAYKAL et al., 2010). O espectro de absorvância do colágeno é mostrado na figura 10.

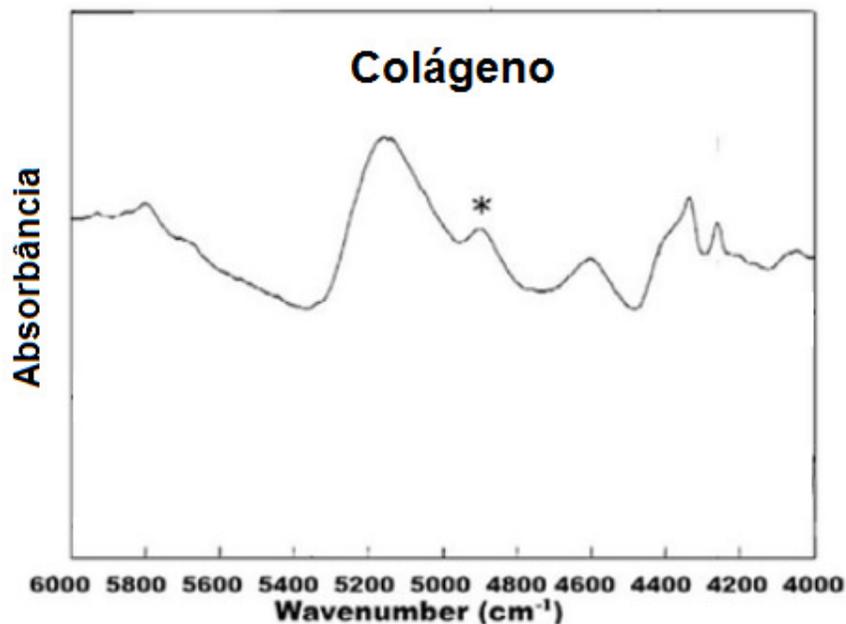


Figura 9 – Espectro de absorvância do colágeno entre 6000 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ . (ADAPTADO BAYKAL et al., 2010)

A tabela 4 mostra os picos de transmitância, em porcentagem, na faixa de pico característica do colágeno. Esperava-se que os picos de transmitância fossem semelhantes para as mesmas condições, mas na concentração de 7,5 e 17,5%, os dados diferem. Esse erro possivelmente decorre da não homogeneidade da amostra, uma vez que o resíduo pode conter tanto a raspa, quanto a flor da pele. Contudo, é possível ver um aumento médio da transmitância com o aumento da concentração de ácido, que era esperado. Pode-se inferir que este aumento está relacionado com a quebra de moléculas de colágeno

Tabela 4 – Tabela de picos das amostras no NIR

	Conc. 2,5%		Conc. 7,5%		Conc. 12,5%		Conc. 17,5%	
Wavenumber entre 4878-4287 $\text{cm}^{-1}$	0,09	0,15	0,28	3,41	2,48	2,63	4,31	3,00

A tabela 5 traz um resumo geral dos resultados experimentais obtidos para os três resíduos estudados.

Tabela 5 – Resumo dos resultados experimentais

		Couro <i>wet-blue</i>	Couro Tanino	Pele caleirada
25°C	Ác. Fórmico			
	Ác. Clorídrico			
	Hid. De Amônio			
	Hid. De Sódio		HT	HT
50°C	Ác. Fórmico			G
	Ác. Clorídrico			
	Hid. De Amônio			
	Hid. De Sódio		HT	HT
75°C	Ác. Fórmico			G
	Ác. Clorídrico			
	Hid. De Amônio			
	Hid. De Sódio		HT	HT

HT – Hidrólise total G - Gelatinização

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Avaliados os resultados apresentados e discutidos, chegou-se as seguintes conclusões:

- A hidrólise ácida se mostrou eficaz na extração de gelatina da pele caleirada, utilizando o ácido fórmico. A utilização de ácido clorídrico não obteve resultados satisfatórios em nenhum dos resíduos estudados;
- A hidrólise básica demonstrou grande poder de hidrolítico com a utilização de hidróxido de sódio. Nas condições estudadas, a base forte foi capaz de aniquilar os resíduos de pele caleirada e couro curtido com taninos vegetais;
- O aumento da temperatura aumentou o efeito hidrolítico, facilitando a quebra das moléculas. A pele caleirada demonstrou uma barreira mínima de temperatura para que houvesse a recuperação de gelatina;
- Os resíduos apresentaram diferentes resistências aos processos utilizados. Em especial, o couro *wet-blue* mostrou elevada resistência à hidrólise ácida e básica. Cabe ressaltar que a utilização das soluções contendo compostos proteicos obtidas neste estudo carece de uma análise minuciosa a fim de detectar os demais compostos presentes nas amostras, antes que sejam empregadas para determinado fim.

Tendo em vista os resultados obtidos, sugere-se para estudos futuros:

- Avaliação de parâmetros como tempo de reação e a concentração de íons  $\text{OH}^-$  utilizando resíduos de pele caleira e couro curtido com taninos vegetais;
- Avaliação de parâmetros como tempo de reação e a concentração de íons  $\text{H}^+$  utilizando resíduos de pele caleirada;
- Caracterização da composição do composto gelatinoso obtido pela hidrólise ácida da pele caleirada.

## REFERÊNCIAS

- AESABESP encontro técnico. CONGRESSO NACIONAL DE SANEAMENTO E MEIO AMBIENTE, 23, 2018. Digestão Aprimorada com hidrólise térmica contínua: um caminho direto para uma planta de tratamento de águas residuais sistentável econômica. São Paulo. **Anais**. São Paulo, 2018.
- AGUSTINI, C. B.; SPIER, F.; DA COSTA, M., GUTTERRES, M. Biogas production for anaerobic co-digestion of tannery solid wastes under presence and absence of the tanning agent. **Resources, Conservation & Recycling**. Amsterdam, v. 130, p. 51-59, nov. 2018.
- AGUSTINI, C. **Co-digestão anaeróbica de resíduos sólidos de curtumes**. 2018. 56 f. Dissertação (doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Porto Alegre, 2018.
- AMQIZAL, I. H. A.; AL-KAHTANI, H. A.; ISMAIL, E. A.; et al. Identification and verification of porcine DNA in commercial gelatin and gelatin containing processed foods. **Food Control**, v. 78, p. 297–303, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004:2004**: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- BASF. **Vade-mécum do curtidor**. 4. Ed. Ludwigshafen, Alemanha, 2004.
- BAYKAL, D.; IRRECHUKWU, O.; LIN, P. et al. Nondestructive Assessment of engineered cartilage constructs using near-infrared spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v.64, n.10, p. 1160-1166, 2010
- BOS, F. **Barreiras técnicas ao comércio internacional de couros e calçados**. 2006. 174p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. São Paulo, 2006.
- Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil - CICB. **Exportações brasileiras de couros e peles**. Brasília, 2018.7 p. Disponível em: <<http://cicb.org.br/storage/files/repositories/phpOpTSI7-total-exp-dez18-vr.pdf>>. Acesso em: 10 maio. 2019.
- CULTRI, C. N.; ALVES, V. C. A importância da visão sistêmica para articular ações ambientais na cadeia produtiva coureiro-calçadista: uma discussão sobre os resíduos do couro. **Anais do 4º Congresso Brasileiro de Sistemas**, Uni-FACEF, França, 2008.
- DA SILVA, T. F.; PENNA, A. L. B. Colágeno: Características químicas e propriedades funcionais. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 71, n. 3, p. 530–539, 2012.
- DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; DE OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, São Paulo, v.28, n.3, 2005.

DANG, X. SHAN, Z., CHEN, H. Biodegradable films based on gelatin extracted from chrome leather scrap. **International Journal of Biological Macromolecules**. Amsterdam, v. 107, p.1023-1029, set. 2017.

FALCÃO, L.; ARAÚJO, M. E. M. Tannins characterisation in new and historic vegetable tanned leathers fibres by spot tests. **Journal of Cultural Heritage**, v. 12, p. 149–156, 2011.

FERRARI, W. A. et al. **Guia técnico ambiental de curtumes**. 2. Ed. São Paulo: Companhia ambiental do estado de São Paulo, 2015.

FERREIRA, M. J.; GOMES, J. R.; RODRIGUES, J. L. et al. Alkaline hydrolysis of chromium tanned leather scrap fibers and anaerobic biodegradation of the products. **Waste and Biomass Valorization**, v.5, n.4, p.551-562, 2014.

GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; GIMÉNEZ, B.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; et al. Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review. **Food hydrocolloids**, v. 25, n. 8, p. 1813–1827, 2011.

GOSDAG, A. S.; **Transformação de resíduo do couro para aplicação como fertilizantes**. 2018. 19 f. Trabalho de conclusão (Graduação) – Universidade São Francisco. Escola de Engenharia, São Paulo, 2018.

GUTTERRES, M. **A Ciência Rumo à Tecnologia do Couro**. 2. Ed. Porto Alegre: Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais, 2008.

GUTTERRES, M.; MELLA, B. Chromium in Tannery Wastewater. In: Heavy Metals in Water: Presence, **Removal and Safety**. p. 315–344, 2015.

CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M.; TOLDRÁ, F. (Eds.). . **Encyclopedia of Food and Health**. Waltham: Academic Press. p. 4006, 2016

MISSIAGGIA, R. R. **Gestão de resíduos sólidos industriais: caso Springer Carrier**. 119 p. Dissertação (Mestrado em Administração) – Programa de Pós-graduação em Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

NGUYEN, D.; VISVANATHAN, C.; JACOB, P.; JEGATHEESAN, V. Effects of nano cerium (IV) oxide and zinc oxide particles on biogas production. **International Biodeterioration Biodegradation**, v. 102, p. 165–171, ago. 2015.

OLIVEIRA, M.; VASCONCELOS, Y. Revolução no canavial: novas usinas, variedades mais produtivas e pesquisas genéticas são as soluções para aumentar a oferta de álcool. **Revista Pesquisa FAPESP**, São Paulo, n. 122, 2006.

PAHLAWAN, I. F.; SUTYASMI, S.; GIYANITASARI, G. Hydrolysis of leather shavings waste for protein binder. **IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science**, v.230, 2019.

QUADROS, A. V.; DARSIE F.R.F.; BERNARDES, A. M.; GUTTERRES, M. Tratamento biológico utilizando chorume de resíduos industriais perigosos. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

RIBEIRO, D.; YUAN, S. Y.; MORELLI, M. R. Efeito da adição de serragem de couro tratada quimicamente nas propriedades do cimento Portland. **Química Nova**, São Paulo, v.34, n.6, 2011.

TEIXEIRA, S. J. V. **Hidrólise enzimática das proteínas da Dreche**. 2011. 95 f. Dissertação (mestrado). Universidade do Porto. Faculdade de Farmácia. Portugal, 2011.

VIDAL, A. R. **Avaliação das propriedades funcionais e estruturais de hidrolisados de diferentes colágenos bovinos obtidos por hidrólise enzimática assistida por ultrassom**. 2016. 137 f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Santa Maria. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos. Santa Maria, 2016.