

## 0618 – PQ4 - 068

# UTILIZAÇÃO DE HIDROLISADO PROTEÍCO DE COURO COMO PRODUTO RECURRENTE

Igor Vigannico da Silva, Mariliz Gutterres

Laboratório de Couro (LACOURO) – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Rua Eng. Luis Englert, s/n, Campus Central. CEP: 90040-040 – Porto Alegre – RS, Brasil, telefone: (051)9865-8270 - e-mail: [igor@leathersolutions.com.br](mailto:igor@leathersolutions.com.br), [mariliz@enq.ufrgs.br](mailto:mariliz@enq.ufrgs.br)

**RESUMO:** Quantidades substanciais de resíduo sólido contendo cromo na forma de farelo são geradas na transformação de peles em couros. Nos últimos anos, pesquisas em laboratório descrevem processos para recuperação da proteína e cromo destes materiais. 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, inibindo sua utilização já que moléculas pequenas não possuem poder de enchimento e fixação na estrutura fibrosa dos couros. Na busca de um processo de modificação da proteína onde se alcance proteínas modificadas de peso molecular mais alto buscou-se processos de modificação combinados de recurtentes. Os processos de curtimento onde se formam 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. O objetivo deste trabalho foi verificar as modificações a serem feitas no colágeno hidrolisado, gerando um produto de maior poder curtente. As variáveis controladas analisadas nesse experimento foram peso molecular por *GPC*, tipo de tratamento químico, interações com pó-de-pele, características conferidas ao couro como enchimento proporcionado, variações no tingimento e parâmetros do banho residual como % de sólidos totais e DQO. Os resultados indicam que a proteína recuperada modificada com glutaraldeído pode potencialmente ser utilizada como recurtente.

**PALAVRAS-CHAVE:** hidrolisado protéico, recurtente, colagênio

**ABSTRACT:** Several quantities of solid waste containing chromium in powder form are generated in the process of tanning. Last years, laboratory research describe protein and chromium recovery processes. The recovery protein molecular weight spectrums show that medium molecular weight is too low, since small molecules don't have filling and binding power to the leather fibrous structure, they are unfit. Researching for some modification process generating high molecular weight protein, combined tanning processes were tested. The combined tanning processes where bigger complexes are formed into the polipeptidical chain of hides are aluminium/mimosa tanning and glutaraldehyde/mimosa tanning. The objective of this work was to verify potential modifications in hidrolysated protein, generating a product of high tanning power. The controlled variables were molecular weight by *GPC*, chemical treatment, hide powder interation, leather characteristics like filling and dyeing and residual bath parameters like total solids content. The results indicate that the glutaraldehyde modified recovery protein can potentially de used as a retannig agent.

## 1. INTRODUÇÃO

Segundo Springer (1994), poluentes são gerados em todas as atividades humanas. Atividades econômicas primárias, secundárias e terciárias produzem resíduos que devem ser adequadamente gerenciados e tratados. Conforme Maire e Lipsett (1980), 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. Alexander *et al.* (1991) mostram que na operação de rebaixamento da espessura dos couros quantidades substanciais de proteína curtida com cromo na forma de farelo são geradas. Uma tonelada de pele salgada geram 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.

Segundo Taylor *et al.* (1998), nos últimos anos, pesquisas em laboratório descreveram processos para recuperação da proteína e cromo a partir desses materiais. Chen *et al.* (2001) e Taylor *et al.* (1999) mostram que 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. Segundo Taylor *et al.* (1999), o espectro da distribuição de peso molecular das correntes de proteína desses experimentos mostra que a média de peso molecular não ultrapassa alguns milhares de Daltons.

Chen *et al.* (2001) mostram em recentes pesquisas 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 seu tratamento com 12% de glutaraldeído a 50°C. Experimentos práticos de recurtimento e microscopia eletrônica sugerem que esse material pode ser utilizado como recurtente, proporcionando boa característica de enchimento. Entende-se por recurtente os agentes químicos utilizados na etapa de recurtimento de couros, etapa na qual se deseja obter as características finais de enchimento, maciez e resistências físico-mecânicas dos artigos de couro, que possuem capacidade de se ligar à estrutura fibrilar do couro.

Na busca de um processo de modificação da proteína ecologicamente correto, onde se alcance proteínas de peso molecular mais alto, buscou-se na literatura processos de modificação combinados de recurtentes. Segundo Covington (1998), 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.

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

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Matérias-primas Utilizadas

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

### 2.2 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)
- Corante preto em pó (Lurazol® Preto MFK – BASF)
- Óleo de engraxe (Lipoderm® Licker LA-GP – BASF)

### 2.3 Equipamentos Utilizados

- Cromatógrafo de Permeação em Gel LDC Analytical, modelo Constametric 3200 com detector de índice de refração e UV
- Espectrofotômetro Gretag Macbeth CE2180
- Fulões de vidro com controlador de temperatura

### 2.4 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. As modificações foram feitas com 12% de glutaraldeído a 50°C por 1h, segundo as indicações de trabalhos de pesquisa anteriores, onde 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. Em um dos experimentos foi utilizado 10% de sulfato de alumínio e em outro 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. Segundo Guardachone *et al.* (2005), 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. As amostras de hidrolisado protéico modificado foram dissolvidas na proporção de 1 mL em 100 mL de água destilada previamente fervida, então 1 µL de cada amostra em duplicata foi injetada no equipamento de GPC.

### 2.5 Experimentos de Recurtimento de Couro com Colágeno Hidrolisado Modificado

A fim de verificar a capacidade de interação do colágeno hidrolisado com a proteína de couro em condições padronizadas, foram conduzidos num primeiro momento 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 recurtidos. Esses tabletes foram secos, primeiramente ao ambiente e posteriormente em dessacador, pesados e foram medidos quanto a seu diâmetro e espessura.

Em outra etapa foram realizados experimentos de recurtimento em couros curtidos

ao cromo. Nesses experimentos 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 com 4 pedaços de couro. 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 16% 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 adição 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 enchimento da flor e cor do substrato nos processos onde foi introduzido tingimento. A avaliação do tingimento foi feita em espectrofotômetro com um software que transforma a cor em um sistema de coordenadas tridimensionais num sistema de cálculo conhecido como CMC. O luminescente utilizado no experimento foi a lâmpada D65, que imita a luminosidade da luz do sol. A representação espacial do sistema CMC é demonstrada na figura 1, o eixo L representa a claridade, o eixo h representa a tonalidade e o ângulo c representa a saturação da cor.

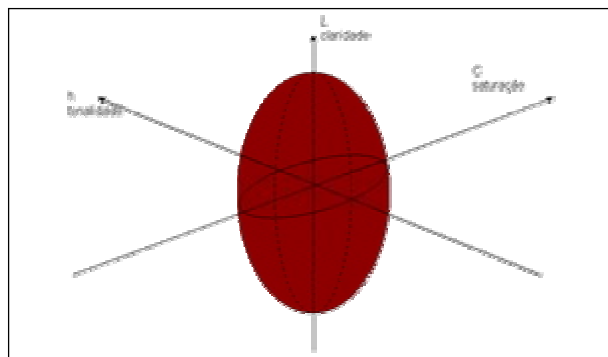


Figura 1: Representação espacial da cor no sistema CMC

O sistema permite a comparação da cor de um substrato padrão com amostras, transformando as diferenças entre o padrão e as amostras em números expressos como DL (diferença de claridade), Dh (diferença de tonalidade) e Dc (diferença de saturação). A média ponderada dessas diferenças é transformada numa diferença de cor total De.

Foram feitas 3 leituras de cada um dos 4 pedaços totalizando 12 leituras para estabelecer uma média de cada amostra. O padrão utilizado para comparação foram os couros dos experimentos denominados de prova em branco.

As amostras de banho residual do processo de recurtimento com colágeno hidrolisado modificado foram submetidas à análise de sólidos totais.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme mostra a figura 1, os espectros de GPC mostram 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 com produtos a base 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 carboxílicos que permitem a ligação da proteína com curtentes inorgânicos tenham sido afetados. 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. 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.

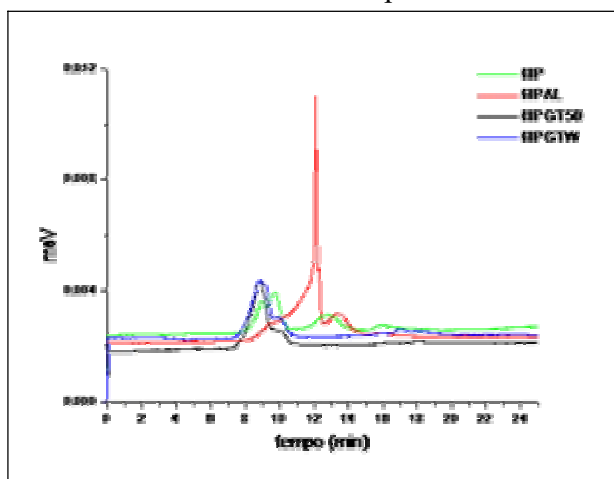


Figura 1: Espectro de GPC das amostras de hidrolisado protéico modificado

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 processo de recurtimento, 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

	massa de pó de pele (g)	massa de pó de pele modificado (g)	variação (%)
PB1	1.161	0.968	-16.62
PB2	1.100	0.891	-19.00
PB3	1.081	0.869	-19.61
		media	<b>-18.41</b>
HP1	1.114	0.975	-12.48
HP2	1.105	0.990	-10.41
HP3	1.116	1.010	-9.50
		media	<b>-10.79</b>
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	<b>8.99</b>
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	<b>-4.77</b>
HPAL-1	1.091	0.920	-15.67
HPAL-2	1.118	1.118	0.00
HPAL-3	1.105	1.053	-4.71
		media	<b>-6.79</b>
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	<b>-8.08</b>
GTW-1	1.135	0.995	-12.33
GTW-2	1.106	0.911	-17.63
GTW-3	1.103	0.893	-19.04
		media	<b>-16.33</b>
AL-1	1.104	0.927	-16.03
AL-2	1.127	0.957	-15.08
AL-3	1.153	0.975	-15.44
		media	<b>-15.52</b>

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 perda de



massa nos experimentos com hidrolisado protéico puro e no experimento com glutaraldeído ácido puro separadamente, comparado ao experimento onde se utiliza hidrolisado protéico modificado com glutaraldeído ácido, onde houve um ganho de massa médio de aproximadamente 9%, 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 2 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 em que foi empregado o hidrolisado protéico modificado com glutaraldeído ácido 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. As dimensões dos tabletes obtidos com hidrolisado protéico puro ou nos experimentos onde foi empregado sulfato de alumínio foram bem menores, indicando que proteína não interage com proteína hidrolisada sem modificação e que o sulfato de alumínio tem pouco poder curtente.

Tabela 2: Dimensões dos tabletes de pó-de-pele recurtidos

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		<b>3.68</b>	medias			<b>0.31</b>	<b>3.32</b>
GTW-1	3.60	3.54	3.57	0.34	0.32	0.31	0.32	3.24
GTW-2	3.53	3.55	3.54	0.22	0.22	0.25	0.23	2.26
GTW-3	3.62	3.59	3.61	0.20	0.18	0.20	0.19	1.97
	media		<b>3.57</b>	medias			<b>0.25</b>	<b>2.49</b>
AL-1	3.30	3.47	3.39	0.17	0.23	0.18	0.19	1.74
AL-2	3.54	3.18	3.36	0.15	0.20	0.19	0.18	1.60
AL-3	3.14	3.38	3.26	0.18	0.20	0.19	0.19	1.59
	media		<b>3.34</b>	medias			<b>0.19</b>	<b>1.64</b>
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		<b>3.50</b>	medias			<b>0.19</b>	<b>1.81</b>
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		<b>3.47</b>	medias			<b>0.17</b>	<b>1.61</b>
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		<b>3.70</b>	medias			<b>0.34</b>	<b>3.62</b>
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		<b>3.57</b>	medias			<b>0.25</b>	<b>2.51</b>
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		<b>3.31</b>	medias			<b>0.18</b>	<b>1.52</b>

A tabela 3 mostra os resultados obtidos para a análise de sólidos totais do banho inicial e residual e indica a exaustão dos produtos ofertados do processo de recurtimento de couro wet-blue conduzido com 16% de 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). Além disso, foi conduzido um experimento onde na etapa de recurtimento não foi adicionado nenhum produto, denominado prova em branco (PB). Os valores obtidos confirmam para couros wet-blue os resultados obtidos em pó-de-pele, nos processos de recurtimento onde foi empregado hidrolisado protéico modificado com produtos a base de glutaraldeído uma vez que se obtiveram valores de exaustão mais altos, confirmando uma maior interação dos mesmos com a proteína curtida.

Tabela 3: Sólidos totais dos banhos iniciais e residuais e exaustão dos processos de recurtimento de couro wet-blue com 16% de oferta de recurtentes

	%ST inicial	%ST final	exaustao (%)
PB	0.07	0.07	0.00
HP	0.37	0.25	33.78
HPGT50	0.41	0.19	52.73
HPGTW	0.44	0.24	44.86
HPAL	0.58	0.38	34.59

A tabela 4 mostra os resultados obtidos para a análise de sólidos totais do banho inicial e residual e exaustão dos produtos ofertados do processo de recurtimento de couro wet-blue conduzido com 16% de 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), agora combinados com 10% de extrato de acácia. Nesse experimento, a prova em branco (PB) foi um processo de recurtimento onde somente foi adicionado o extrato de acácia. Os resultados obtidos nesses experimentos apontam para uma exaustão bem mais efetiva de produtos, principalmente para os processos onde foi empregado juntamente com extrato de acácia, o hidrolisado protéico combinado com produtos a base de glutaraldeído (HPGT50 e HPGTW). Além disso, nos processos de recurtimento onde foi empregado extrato de acácia com hidrolisado protéico puro (HP) ou modificado com sulfato de alumínio (HPAL) a exaustão dos banhos foi inferior ao processo onde foi utilizado extrato de acácia somente (PB).

Tabela 4: Sólidos totais dos banhos iniciais e residuais e exaustão dos processos de recurtimento de couro wet-blue com 16% de oferta de recurtentes e 10% de extrato de acácia

	%ST inicial	%ST final	exaustao (%)
PB	0.92	0.28	69.89
HP	1.40	0.46	66.89
HPGT50	1.69	0.40	76.43
HPGTW	1.69	0.39	76.71
HPAL	1.81	0.65	64.12

A tabela 5 mostra os resultados obtidos para a análise de sólidos totais do banho inicial e residual e exaustão dos produtos ofertados do processo de recurtimento de couro wet-blue conduzido com 16% de 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) seguidos de um tingimento onde foi utilizado 3% de corante preto em pó. Nesse experimento a prova em branco (PB) foi um processo de recurtimento onde somente foi adicionado o corante preto em pó. Os resultados obtidos nesses experimentos apontam para uma exaustão mais efetiva de produtos, principalmente para os processos onde foi empregado hidrolisado protéico combinado com produtos a base de glutaraldeído (HPGT50 e HPGTW), apenas confirmando os resultados dos experimentos anteriores.

Tabela 5: Sólidos totais dos banhos iniciais e residuais e exaustão dos processos de recurtimento de couro wet-blue com 16% de oferta de recurtentes e 3% de corante preto em pó

	%ST inicial	%ST final	exaustao (%)
PB	0.78	0.37	52.69
HP	1.14	0.56	50.65
HPGT50	1.21	0.53	56.58
HPGTW	1.22	0.55	54.84
HPAL	1.27	0.79	37.70

A tabela 6 mostra os resultados obtidos para a análise de cor total (De) e de claridade (DL) dos substratos obtidos nos processos de recurtimento e tingimento quando comparados ao substrato obtido na prova em branco (PB, processo onde somente foi feito tingimento). A análise dos resultados mostra uma considerável variação de cor de todos os experimentos, todos ficando com a cor mais clara do que a prova em branco, especialmente a amostra de couro recurtida com hidrolisado protéico modificado com sulfato de alumínio.

Tabela 6: Resultados obtidos para a análise de cor dos substratos de couro com 16% de recurtente e 3% de corante preto em pó

	De	DL
HP	1,26	1,12
HPGT50	1,83	1,77
HPGTW	1,84	1,65
HPAL	8,52	8,40

A tabela 7 mostra os resultados obtidos para a análise de sólidos totais do banho inicial e residual e exaustão dos produtos ofertados do processo de recurtimento de couro wet-blue conduzido com 16% de 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) seguidos de um engraxe onde foi utilizado 6% de óleo. Nesse experimento a prova em branco (PB) foi um processo de recurtimento onde somente foi adicionado o óleo de engraxe. Os resultados obtidos nesses experimentos apontam para uma exaustão mais efetiva de produtos em todos os experimentos, com destaque novamente para os processos onde foi empregado hidrolisado protéico combinado com produtos a base de glutaraldeído (HPGT50 e HPGTW), confirmando os resultados dos experimentos anteriores.

Tabela 7: Sólidos totais dos banhos iniciais e residuais e exaustão dos processos de recurtimento de couro wet-blue com 16% de oferta de recurtentes e 6% de óleo de engraxe

	%ST inicial	%ST final	exaustao (%)
PB	0.88	0.64	73.25
HP	1.48	1.17	79.20
HPGT50	1.32	1.08	82.06
HPGTW	1.27	1.03	81.07
HPAL	1.19	0.76	64.15

A tabela 8 mostra os resultados obtidos para a análise de sólidos totais do banho inicial e residual e exaustão dos produtos ofertados do

processo de recurtimento de couro wet-blue conduzido com 16% de 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) seguidos de um tingimento com 3% de corante preto em pó e engraxe onde foi utilizado 6% de óleo. Nesse experimento a prova em branco (PB) foi um processo de recurtimento onde somente foram adicionados o corante preto em pó e óleo de engraxe. Os resultados obtidos nesses experimentos apontam para uma exaustão muito semelhante para todas as amostras residuais. Nesse experimento verificou-se através do teor de sólidos dos banhos residuais das amostras recurtidas com hidrolisado protéico puro e combinado com sulfato de alumínio valores de exaustão ligeiramente mais altos, ao contrário de todos os experimentos anteriores.

Tabela 8: Sólidos totais dos banhos iniciais e residuais e exaustão dos processos de recurtimento de couro wet-blue com 16% de oferta de recurtentes, 3% de corante preto em pó e 6% de óleo de engraxe

	%ST inicial	%ST final	exaustao (%)
PB	1.87	0.77	58.74
HP	2.35	0.78	66.71
HPGT50	2.31	0.92	60.25
HPGTW	2.31	0.84	63.72
HPAL	2.25	0.81	64.04

A tabela 9 mostra os resultados obtidos para a análise de cor total (De) e de claridade (DL) dos substratos obtidos nos processos de recurtimento, tingimento e engraxe quando comparados ao substrato obtido na prova em branco (PB, processo onde somente foi feito tingimento e engraxe). A análise dos resultados mostra uma considerável variação de cor de todos os experimentos, dessa vez todos os experimentos ficaram com a cor mais escura, exceto o substrato recurtido com hidrolisado



protéico modificado com sulfato de alumínio que novamente ficou com a cor mais clara.

Tabela 9: Resultados obtidos para a análise de cor dos substratos de couro com 16% de recurtente, 3% de corante preto em pó e 6% de óleo de engraxe

	De	DL
HP	1,42	-1,36
HPGT50	0,85	-0,81
HPGTW	1,56	-1,38
HPAL	3,24	2,68

#### 4. CONCLUSÃO

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 classe I (ABNT) que muito preocupa a cadeia produtiva coureiro-calçadista. Os resultados indicam que a proteína recuperada modificada pode potencialmente ser utilizada como recurtente e que a combinação com glutaraldeído mostra-se a mais promissora entre as alternativas testadas, principalmente em combinação com extrato de acácia. Mais experimentos em couro wet-blue deverão ser conduzidos em escala semi-industrial para avaliar de forma mais adequada o potencial desse material como produto recurtente.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

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. *J. Soc. Leat. Techn. Chem.*, v. 17, p.76,1991.

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. *J. of Am. Leat. Chem. Assoc.*, v. 96, p. 262, 2001.

COVINGTON A.D. New tannages for the new millennium. *J. of Am. Leat. Chem. Assoc.*, v. 93, p. 183, 1998.

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*, v. 72, p. 1, 2005.

MAIRE M.S.; LIPSETT V.A. Offal enhancement. *J. of Am. Leat. Chem. Assoc.*, v. 16, p. 75, 1980.

SPRINGER H. Treatment of industrial wastes of the leather industry – is it a major problem? *J. of Am. Leat. Chem. Assoc.*, v. 153, p. 89, 1994.

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. *J. of Am. Leat. Chem. Assoc.*, v. 93, p. 61, 1998.

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. *J. of Am. Leat. Chem. Assoc.*, v. 94, p. 171, 1999.