

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGEM

“Hidrólise de Resíduos de Couro Curtido ao Cromo”

Karen Cristina Rodenbusch Ribeiro

**Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia**

**Porto Alegre
2003**

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

“Hidrólise de Resíduos de Couro Curtido ao Cromo”

Karen Cristina Rodenbusch Ribeiro
Engenheira Química

Trabalho realizado no Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre
2003

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração metalurgia extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. André Jablonski

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Líliliana Amaral Féris

Prof.^a Dra. Mariliz Gutterres

Prof. Dr. Ivo Schnaider

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho aos meus pais João Alberto Rodenbusch e Sandra Maria do Rêgo Rodenbusch que em muito contribuíram com o seu incentivo. A minha irmã Carla Rosane Rodenbusch pelo seu carinho e o meu marido Rodinei Amorim Ribeiro pelo seu apoio.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador professor Dr. André Jablonski pelo estímulo, pelos conhecimentos transmitidos e por sua paciência e dedicação.

Aos colegas Lourival, Plínio, Silvia e demais colegas do LAGEAMB pelas sugestões, observações e apoio técnico.

As amigas Carla Simone Ruppenthal e Morgana Pizzolato pela sincera amizade e pelo apoio estatístico.

Ao Curtume Viposa S. A. de Caçador/SC pelo fornecimento da amostra de couro.

A Novozymes Latin America Ltda pela doação da enzima.

Ao Instituto Euvaldo Lodi de Santa Catarina (IEL/SC) e parcerias do Projeto Couro.

Ao CNPQ pela bolsa de mestrado.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| LISTA DE FIGURAS | VIII |
| LISTA DE TABELAS | X |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS | XI |
| RESUMO | XIII |
| ABSTRACT | XIV |
| | |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| | |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA | 3 |
| 2.1 Composição Química da Pele Bovina..... | 3 |
| 2.2 Alternativas Para Destino Final da Serragem de Rebaixamento..... | 5 |
| 2.2.1 Deposição em aterros de resíduos..... | 7 |
| 2.2.2 Incineração..... | 8 |
| 2.2.3 Processos de descromagem..... | 9 |
| 2.2.4 Hidrólises | 11 |
| | |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 21 |
| 3.1 Reagentes | 21 |
| 3.2 Preparação da Amostra | 21 |
| 3.3 Análises de Caracterização da amostra | 23 |
| 3.3.1 Distribuição Granulométrica..... | 23 |
| 3.3.2 Teor de Umidade e Cinzas | 23 |
| 3.3.3 Determinação do pH do Extrato Aquoso e Cifra Diferencial..... | 23 |
| 3.3.4 Determinação do Teor de Cromo e outros Metais..... | 24 |
| 3.3.5 Análise Elementar..... | 24 |
| 3.4 Estudo de Hidrólise Enzimática | 24 |
| 3.5 Planejamento Estatístico dos Experimentos..... | 26 |
| | |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 30 |
| 4.1 Resultados das Análises de Caracterização da Amostra | 30 |
| 4.1.1 Distribuição Granulométrica..... | 30 |
| 4.1.2 Teor de Umidade e Cinzas | 31 |
| 4.1.3 Determinação do pH do Extrato Aquoso e Cifra Diferencial..... | 32 |

| | |
|--|-----------|
| 4.1.4 Determinação do Teor de Cromo e outros Metais..... | 32 |
| 4.1.5 Análise Elementar..... | 32 |
| 4.2 Resultados do Experimento de Hidrólise Enzimática..... | 33 |
| 4.3 Resultado da Otimização..... | 60 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 63 |
| 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 65 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 66 |
| ANEXO..... | 73 |
| 1. Projeto de Experimentos..... | 73 |
| 2. Análise de Regressão..... | 76 |
| 3. Otimização..... | 79 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1: Estrutura dos aminoácidos..... | 3 |
| Figura 2.2: Ligações entre os aminoácidos..... | 3 |
| Figura 3.1: Moinho de facas utilizado na cominuição das amostras..... | 22 |
| Figura 3.2: Misturador tipo Y utilizado na homogeneização da amostra cominuída..... | 22 |
| Figura 3.3: Serragem de rebaixadeira na forma integral..... | 25 |
| Figura 3.4: Serragem de rebaixadeira na forma cominuída..... | 26 |
| Figura 4.1: Resultados da análise granulométrica..... | 31 |
| Figura 4.2: Gráfico dos resíduos em função dos valores ajustados pelo modelo para a variável de resposta percentual de decomposição..... | 37 |
| Figura 4.3: Gráfico dos resíduos em um papel de probabilidade normal para a variável de resposta percentual de decomposição..... | 38 |
| Figura 4.4: Gráfico dos resíduos em função da variável independente granulometria (A) em níveis codificados, para a variável de resposta percentual de decomposição..... | 38 |
| Figura 4.5: Gráfico dos resíduos em função dos valores ajustados pelo modelo para a variável de resposta concentração de cromo na proteína..... | 41 |
| Figura 4.6: Gráfico dos resíduos em um papel de probabilidade normal para a variável de resposta concentração de cromo na proteína..... | 41 |
| Figura 4.7: Gráfico dos resíduos em função da variável independente granulometria (A) em níveis codificados, para a variável de resposta concentração de cromo na proteína..... | 42 |
| Figura 4.8: Efeito da granulometria do resíduo sobre o percentual de decomposição..... | 43 |
| Figura 4.9: Efeito da quantidade de basificante sobre o percentual de decomposição..... | 43 |
| Figura 4.10: Efeito do tempo de basificação sobre o percentual de decomposição..... | 44 |
| Figura 4.11: Efeito da quantidade de enzima sobre o percentual de decomposição..... | 45 |
| Figura 4.12: Efeito da temperatura sobre o percentual de decomposição..... | 45 |
| Figura 4.13: Efeito da interação entre granulometria e quantidade de basificante sobre o percentual de decomposição..... | 46 |
| Figura 4.14: Efeito da interação entre granulometria e tempo de incubação sobre o percentual de decomposição..... | 47 |
| Figura 4.15: Efeito da interação entre a quantidade de basificante e o tempo de incubação sobre o percentual de decomposição..... | 47 |
| Figura 4.16: Efeito da interação entre a quantidade de basificante e a temperatura sobre o percentual de decomposição..... | 48 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.17: Efeito da interação entre o tempo de basificação e a quantidade de enzima sobre o percentual de decomposição | 49 |
| Figura 4.18: Efeito da interação entre o tempo de incubação e a temperatura sobre o percentual de decomposição | 49 |
| Figura 4.19: Efeito da granulometria do resíduo sobre a concentração de cromo na proteína | 50 |
| Figura 4.20: Efeito do tempo de basificação sobre a concentração de cromo na proteína | 51 |
| Figura 4.21: Efeito da quantidade de enzima sobre a concentração de cromo na proteína | 51 |
| Figura 4.22: Efeito do tempo de incubação sobre a concentração de cromo na proteína | 52 |
| Figura 4.23: Efeito da temperatura sobre a concentração de cromo na proteína | 53 |
| Figura 4.24: Efeito da interação entre a granulometria e o tempo de incubação sobre a concentração de cromo na proteína..... | 53 |
| Figura 4.25: Efeito da interação entre a granulometria e a temperatura sobre a concentração de cromo na proteína..... | 54 |
| Figura 4.26: Efeito da interação entre a quantidade de basificante e o tempo de basificação sobre a concentração de cromo na proteína | 54 |
| Figura 4.27: Efeito da interação entre a quantidade de enzima e o tempo de incubação sobre a concentração de cromo na proteína..... | 55 |
| Figura 4.28: Efeito da interação entre a quantidade de enzima e a temperatura sobre a concentração de cromo na proteína..... | 56 |
| Figura 4.29: Variação de pH das reações de 3 horas - Em vermelho reações com 6% de basificante, em azul reações com 8% de basificante e em verde pontos centrais..... | 57 |
| Figura 4.30: Variação de pH das reações de 3 horas, 1ª Repetição - Em vermelho e azul reações com 6% e 8% de basificante, respectivamente e em verde pontos centrais | 57 |
| Figura 4.31: Variação de pH das reações de 3 horas, 2ª Repetição - Em vermelho e azul reações com 6% e 8% de basificante, respectivamente e em verde pontos centrais | 58 |
| Figura 4.32: Variação de pH das reações de 5 horas - Em vermelho reações com 6% de basificante, em azul reações com 8% de basificante e em verde pontos centrais..... | 58 |
| Figura 4.33: Variação de pH das reações de 5 horas, 1ª Repetição - Em vermelho e azul reações com 6% e 8% de basificante, respectivamente e em verde pontos centrais | 59 |
| Figura 4.34: Variação de pH das reações de 5 horas, 2ª Repetição - Em vermelho e azul reações com 6% e 8% de basificante, respectivamente e em verde pontos centrais | 59 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1: Caracterização da serragem de rebaixadeira | 6 |
| Tabela 3.1: Características de qualidade do experimento de hidrólise enzimática | 26 |
| Tabela 3.2: Variáveis de resposta do processo de hidrólise enzimática..... | 27 |
| Tabela 3.3: Fatores controláveis utilizados no projeto..... | 27 |
| Tabela 3.4: Matriz experimental com valores dos níveis utilizados | 29 |
| Tabela 4.1: Resultados da análise granulométrica | 30 |
| Tabela 4.2: Resultados da análise de metais por espectrometria de absorção atômica..... | 32 |
| Tabela 4.3: Resultados da análise elementar em base seca | 33 |
| Tabela 4.4: Resultados dos experimentos de hidrólise enzimática | 34 |
| Tabela 4.5: Análise de regressão linear múltipla para a variável de resposta percentual de decomposição | 35 |
| Tabela 4.6: Análise de variância para o modelo de regressão..... | 36 |
| Tabela 4.7: Análise de regressão linear múltipla para a variável de resposta concentração de cromo na proteína | 39 |
| Tabela 4.8: Análise de variância para o modelo de regressão..... | 40 |
| Tabela 4.9: Resumo da otimização..... | 62 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|----------|--|
| A | Fator granulometria da serragem; |
| a | Número de níveis do fator A; |
| B | Fator concentração de basificante; |
| b | Número de níveis do fator B; |
| C | Fator tempo de basificação; |
| c | Número de níveis do fator C; |
| D | Fator concentração de enzima; |
| d | Número de níveis do fator D; |
| E | Fator tempo de incubação; |
| e | Número de níveis do fator E; |
| <i>e</i> | Resíduo; |
| F | Fator temperatura; |
| f | Número de níveis do fator F; |
| <i>f</i> | Fator multiplicativo da ponderação atribuída a variável de resposta; |
| k | Número de fatores; |
| L | Valor da função perda; |
| LIE | Limite inferior de especificação; |
| LSE | Limite superior de especificação; |
| n | Número de observações nos cálculos estatísticos; |
| N | Número total de ensaios; |
| p | Valor estatístico que representa o nível de significância; |
| P | Número de variáveis regressoras mais um; |
| Q | Número de variáveis de resposta envolvidas na função objetivo; |
| R | Importância relativa associada a cada variável de resposta; |
| R^2 | Coefficiente de determinação do modelo linear; |

| | |
|---------------------------|--|
| R^2_{aj} | Coeficiente de determinação múltipla ajustado para o modelo linear; |
| SQR | Variabilidade residual; |
| SQT | Variabilidade total; |
| T | Identificação do tratamento; |
| Teste F | Quociente entre a variância do modelo de regressão e a variância residual; |
| V | Valor alvo para variável de resposta; |
| W | Ponderação atribuída à variável de resposta; |
| x | Variável regressora do modelo de regressão; |
| Y | Variável de resposta obtida pelo modelo de regressão; |
| y_i | É a <i>i</i> -ésima observação; |
| \bar{y} | É a média das <i>i</i> observações; |
| \hat{y}_i | É a <i>i</i> -ésima observação prevista pelo modelo |
| β_j | Efeito do <i>j</i> -ésimo nível do fator B; |
| $(\beta\gamma)_{jk}$ | Efeito da interação entre os fatores B e C; |
| γ_k | Efeito do <i>k</i> -ésimo nível do fator C; |
| ε | Erro aleatório; |
| μ | Média geral de todos os tratamentos; |
| τ_i | Efeito do <i>i</i> -ésimo nível do fator A; |
| $(\tau\beta)_{ij}$ | Efeito da interação entre os fatores A e B; |
| $(\tau\beta\gamma)_{ijk}$ | Efeito da interação entre os fatores A, B e C; |
| $(\tau\gamma)_{ik}$ | Efeito da interação entre os fatores A e C; |

RESUMO

O grande volume de resíduos gerados nos curtumes durante a operação de rebaixamento do couro curtido tem motivado a pesquisa de novas alternativas tecnológicas para tratamento destes resíduos, atualmente dispostos em aterros sanitários controlados. Este trabalho aborda o processo de hidrólise enzimática da serragem de rebaixamento como alternativa de tratamento para este resíduo. Foi utilizada uma enzima do tipo protease de nome comercial Novocor SG. Os fatores controláveis analisados foram a granulometria do resíduo, a concentração de basificante, o tempo de basificação, a concentração de enzima, o tempo de incubação e a temperatura. O processo foi analisado através do emprego de um projeto de experimentos fatorial fracionado para a avaliação dos efeitos dos fatores controláveis e suas interações, buscando-se obter uma solução protéica com baixo teor de cromo. Foi confirmada a possibilidade de hidrólise enzimática da serragem de rebaixamento obtendo-se uma solução protéica com teores de cromo menores do que 0,56 ppm. Este fato demonstra que este processo pode ser empregado como uma alternativa tecnológica para o tratamento da serragem uma vez que a solução protéica obtida possui baixo teor de cromo e a torta de cromo remanescente poderá ser tratada para obtenção de cromo reciclado.

ABSTRACT

The aim of this work is to study the enzymatic treatment of chrome shavings that are waste product generated by the tanning industry. A proteolytic enzyme with trade name Novocor SG was used. The control factors analyzed were the waste granulation, the alkalinity-inducing agent concentration, alkali treatment time, enzyme concentration, enzymatic treatment time and temperature. The process was analyzed through the fraction factorial design of experiments to evaluate the effects of the control factors and effects of two or more factors, resulting in a protein solution with low content of chromium. The possible enzymatic hydrolysis was confirmed resulting on protein solution containing less than 0,56 ppm chromium. This demonstrates that this process can be used as a technology alternative for disposal of these wastes so that the protein solution contains low chromium content and the chrome cake could be treated to isolate recycled chromium.

1. INTRODUÇÃO

De uma maneira geral, as indústrias buscam cada vez mais estabelecer um rigoroso controle de qualidade, reduzindo a geração de resíduos e em alguns casos eliminando-os completamente. Isto ocorre não apenas devido à grande competitividade entre empresas mas também, e principalmente, pela implantação de legislações cada vez mais rigorosas que buscam atingir o desenvolvimento sustentável.

A indústria curtidora é na sua origem uma transformadora dos resíduos gerados pelas indústrias de carne. Ao mesmo tempo, o curtume torna-se um outro grande gerador de resíduos. Um curtume que processa a pele desde o estágio inicial gera resíduo líquido em forma de efluente a serem tratados, resíduos gasosos e resíduos sólidos em maior parte. Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas por indústrias e universidades tornando possível reduzir consideravelmente o nível de geração e contaminação destes resíduos.

A maioria dos curtumes utiliza sais de cromo em seu processo como agente curtente. Existem também curtentes a base de taninos (curtentes vegetais), sais de alumínio, zircônio e outros. Porém, a enorme utilização dos sais de cromo deve-se ao seu custo, sua facilidade de aplicação, sua versatilidade e as propriedades que estes conferem ao couro. Atualmente, os resíduos sólidos cromados gerados por estas indústrias são dispostos em aterros de resíduos industriais perigosos. Devido ao grande acúmulo destes resíduos e ao custo que isto implica, por serem considerados resíduos perigosos pela presença do cromo mesmo que no estado trivalente, muitas pesquisas buscam uma alternativa para a disposição destes resíduos. (Hernandez, 1995)

Existem na literatura muitos trabalhos sobre alternativas de uso destes resíduos, como por exemplo, fabricação de couro regenerado, couro aglomerado, composição com outros materiais para usos diversos, separação e recuperação de cromo e proteína e incineração. Com o objetivo de separar o cromo e a proteína da serragem muitos autores têm desenvolvido processos com aplicação de temperatura, pressão e produtos químicos promovendo a hidrólise ou a descromagem do resíduo. Alguns métodos de separação do cromo e proteína produzem uma mistura de cromo hexavalente com proteína, o que gera uma preocupação com respeito a administração ecológica e econômica deste lodo cromado resultante. (Gutterres, 1996)

Este trabalho tem como um dos seus objetivos colaborar com a busca de soluções alternativas para a destinação dos resíduos sólidos de couro curtido ao cromo (*wet-blue*). O método de separação da proteína e do cromo foi investigado neste trabalho através da

hidrólise enzimática dos resíduos sólidos de couro *wet-blue* usualmente chamados de serragem ou farelo de rebaixamento. Um dos objetivos específicos deste trabalho é a obtenção de uma solução de proteína hidrolisada e um resíduo sólido remanescente rico em cromo. O uso de uma enzima proteolítica, ativa em temperatura moderada, promove a solubilização das proteínas e, como a reação ocorre em pH alcalino, o cromo permanece insolúvel podendo ser separado. Segundo alguns autores os processos enzimáticos têm se mostrado uma alternativa viável para tratamento destes resíduos. (Taylor, 1998)

São também objetivos deste trabalho confirmar a possibilidade de hidrólise enzimática utilizando-se a enzima comercial Novocor SG e estudar o efeito e as relações entre os fatores controláveis do processo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo contém algumas informações sobre as características da pele bovina e sobre o processo de curtimento ao cromo e aborda, em sua maior parte, algumas das alternativas de tratamento para este tipo de resíduo, incluindo a hidrólise enzimática.

2.1 Composição Química da Pele Bovina

A pele é constituída pelos elementos C, H, O, N e S, basicamente sob a forma de aminoácidos e proteínas.

Os aminoácidos apresentam ao mesmo tempo um grupo amino (-NH₂) e um carboxila (-COOH), possuindo características ácida e alcalina, formando um sal interno zwitterion, conforme a figura 2.1. (Hoinacki, 1994)

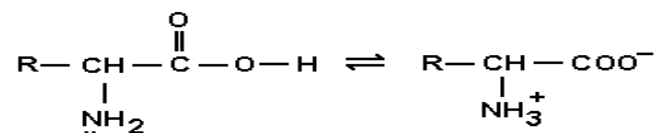


Figura 2.1: Estrutura dos aminoácidos

As proteínas, principais constituintes dos organismos animais, são polímeros resultantes de condensação de ácidos α -aminocarboxílicos (aminoácidos), onde uma única molécula pode apresentar um grande número de unidades aminoácidas. As ligações que ocorrem entre as moléculas dos aminoácidos, são chamadas ligações peptídicas. A figura 2.2 mostra uma reação de condensação entre os aminoácidos glicina e alanina. (Hoinacki, 1994)

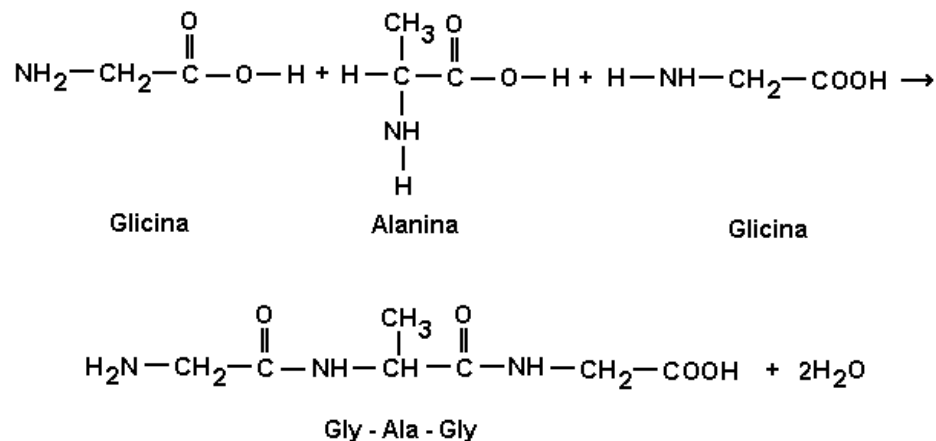


Figura 2.2: Ligações entre os aminoácidos

A seqüência dos aminoácidos e ligações peptídicas na molécula é chamada de estrutura primária da proteína. Esta pode variar em número, seqüência e natureza dos aminoácidos. A estrutura primária de uma proteína pode ser destruída por hidrólise química ou enzimática das ligações peptídicas, com liberação de peptídeos menores e aminoácidos livres.

O arranjo espacial dos aminoácidos próximos entre si, na seqüência primária da proteína, constitui a estrutura secundária. A principal força de estabilização desta estrutura é relativa às pontes de hidrogênio formadas entre os grupamentos amina e carboxila através da rotação das ligações entre os carbonos.

A estrutura terciária das proteínas é dada pelo arranjo espacial de aminoácidos distantes entre si na cadeia polipeptídica. É a forma tridimensional na qual a proteína se “enrola”. Esta estrutura pode ser estabilizada por fatores como: impedimento estérico, pontes de hidrogênio, interações hidrofóbicas ou iônicas, etc. (Hoinacki, 1994)

Existe ainda a estrutura quaternária, dada pela distribuição espacial de mais de uma cadeia polipeptídica no espaço, que se mantêm unidas por forças como pontes de hidrogênio, ligações não covalentes, interações hidrofóbicas, etc.

Algumas proteínas apresentam-se como longas moléculas filamentosas, com tendência a se dispor lado a lado, formando fibras. Estas são denominadas proteínas fibrosas. São insolúveis, pois suas ligações do tipo pontes de hidrogênio intermoleculares, favorecem uma forte coesão intermolecular, de forma que a água não possa vencer. As proteínas fibrosas são as principais constituintes da estrutura molecular dos tecidos animais. Neste grupo temos a queratina, o colagênio, a miosina (nos músculos), etc.

Outras proteínas apresentam-se como moléculas dobradas, formando unidades compactas. As ligações por pontes de hidrogênio são intramoleculares, o que proporciona uma menor coesão molecular, facilitando sua solubilidade. As proteínas globulares são responsáveis não apenas pela manutenção, mas também pela regularização dos processos vitais. A este grupo de proteínas pertencem a hemoglobina, a insulina, o fibrogênio e outras. (Hoinacki, 1994)

Quando aquecido com água, o colagênio forma uma proteína solúvel, a gelatina, que não é passível de regeneração. O aquecimento proporciona a quebra dos cabos de hélice,

rompendo as ligações de hidrogênio intermoleculares, que passam a ser entre a cadeia e as moléculas de água.

O comportamento químico da pele está diretamente ligado à seqüência de aminoácidos ou seja, proteínas, que representam o colagênio.

Durante os processos de ribeira, etapa de limpeza e preparação da pele, ocorre o inchamento da pele, modificando não só a forma, mas também o tamanho da fibra colagênica, interferindo diretamente na qualidade do couro. Os grupos amino e carboxila são responsáveis pelas forças de atração que mantêm unidas as fibras protéicas. A referida atração se justifica pela formação de uma ponte salina, entre os radicais. Esta atração é rompida, separando-se internamente as fibras do colagênio por meio da difusão de íons através da pele, em especial íons cálcio e hidroxila originados da dissociação de cal em presença de sulfeto de sódio. Existe também um inchamento relacionado ao fenômeno da osmose, pela passagem da água para o interior da pele que possui uma maior concentração de íons em relação ao banho.

De uma maneira geral, os grupos químicos presentes na estrutura da pele são os responsáveis pelas diferentes tipos de reações durante a produção do couro. Os grupos carboxilas, por exemplo, ligam-se aos átomos de cromo durante o curtimento propriamente dito. (Hoinacki, 1994)

Devido às particularidades de cada tipo de pele, obtêm-se vários tipos de couros para as mais variadas aplicações. O processo de curtimento é dividido em três etapas principais, a ribeira, o curtimento e o acabamento. A primeira consiste da preparação por processos químicos e mecânicos para a fase de curtimento; o curtimento, quando utilizado o cromo, produz um produto de cor azulada, usualmente chamado de *wet-blue*; o acabamento confere as características de aspecto final, elasticidade, toque e maciez.

Na etapa de acabamento a operação de rebaixamento executa o ajuste da espessura do couro. É nesta etapa do processo que é gerado o resíduo de couro que é o objeto de estudo deste trabalho. (Hoinacki, 1994)

2.2 Alternativas Para Destino Final da Serragem de Rebaixamento

Dentre os resíduos sólidos provenientes da industrialização do couro curtido ao cromo, a serragem produzida na operação de rebaixamento, é um dos maiores problemas, devido à grande quantidade gerada desse resíduo.

Segundo Gutterres (1996), a quantidade de resíduo gerada na operação do rebaixamento varia com o sistema de fabricação, com a definição do estágio em que se faz a divisão (antes ou após o curtimento) e com a espessura do couro antes e após o rebaixamento. A quantidade de resíduo de couro curtido se situa entre 20 e 45% do peso do couro bovino.

Conforme Teixeira (2001), para cada couro curtido ao cromo, temos 3 a 4 Kg de serragem de rebaixamento com 50% de umidade e aproximadamente 3,5% de óxido de cromo. Segundo dados do Fundacouro, em reportagem exibida pelo suplemento mensal da Escola de Engenharia da UFRGS em 1999, para cada couro processado, são produzidos de 2 a 14 kg de pó e aparas, que ao final de um ano, chegam perto de 130 mil toneladas, só no Rio Grande do Sul. Segundo Klein (2001), o setor coureiro-calçadista do Rio Grande do Sul produz em torno de 400 toneladas por mês de resíduos considerados de classe I pela legislação brasileira. Estes resíduos, tipo classe I, são considerados perigosos por serem inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos ou patogênicos ou por apresentarem valores superiores para agentes poluentes no teste de lixiviação, apresentando risco à saúde pública e ao meio ambiente conforme a norma ABNT-NBR 10.004.

A tabela 2.1 apresenta resultados da caracterização da serragem de rebaixamento segundo diversas bibliografias.

Tabela 2.1: Caracterização da serragem de rebaixamento

| Teor (%) | Bibliografia | | | | |
|--|--------------|------------------|---------------|-----------------|---------------|
| | Viero (2000) | Godolphim (2000) | Mahler (1999) | Oliveira (1997) | Soares (1996) |
| Cr como Cr ₂ O ₃ | - | 2,5 | 3,89 | 4,53 - 4,96 | 4,50 |
| Cr total | - | - | 2,66 | 3,10 - 3,40 | - |
| Umidade | 56 | 53,4 | 51,53 | 18,70* | 36,00** |
| pH | - | - | 3,98 | - | 3,50 |
| Cifra diferencial | - | - | 0,65 | - | 0,50 |
| Cinzas | 9,66 | - | 13,14 | - | |
| C | 19,76 | 45,32 | - | 45,50 | - |
| H | 2,47 | 5,95 | - | 6,03 | - |
| N | 7,22 | 16,15 | - | 16,59 | - |

*A amostra foi compactada por adição de água e secagem ao ar por 5 dias.

** Amostra seca até peso constante.

2.2.1 Deposição em aterros de resíduos

No Rio Grande do Sul, atualmente, estes resíduos vêm sendo acumulados em aterros de resíduos industriais perigosos (ARIP). A maior empresa no estado que acumula experiência na gerência dos resíduos gerados por diversas empresas do setor coureiro-calçadista de diversas regiões do Rio Grande do Sul é a UTRESA – Usina de Tratamento de Resíduos S/A, fundada em 1989 com uma área inicial de 30 hectares para servir de ARIP. Segundo a UTRESA (1999), existem mais de 300 empresas usuárias da Central, desde micro e pequenas empresas até multinacionais. Os acionistas da UTRESA são empresas geradoras de resíduos e detêm na sociedade uma quota de capital semelhante, independentemente do seu porte econômico ou do volume de resíduos gerados.

Em termos de responsabilidade sobre o passivo ambiental acumulado na Central, o gerador permanece sempre o responsável pelo resíduo, independente do material estar confinado em células de um ARIP, a menos que provada a sua reutilização como insumo ou matéria-prima.

Conforme dados da UTRESA (1999), os custos para se manter os resíduos no ARIP são elevados, variando de R\$ 15,00 a R\$ 180,00 por metro cúbico, dependendo da classificação toxicológica do material residual.

Segundo a UTRESA (1997), após seis anos de funcionamento, já haviam duas células fechadas e seladas, comportando um volume acima de 100 mil metros cúbicos de resíduos. E em 1997 a perspectiva de vida útil da Central era de 15 anos.

A manutenção das células de deposição exige cuidados especiais e constante monitoramento visando determinar eventuais vazamentos para o lençol freático. Segundo a UTRESA (1999), apesar da utilização de equipamentos especiais de solda das mantas sintéticas de impermeabilização e treinamento da equipe, a ausência de rupturas não pode ser garantida. Além disso, os sistemas de compactação de resíduos visando a utilização de espaços menores nas células ainda não foram otimizados o que torna este tipo de destino final para estes resíduos, preocupante do ponto de vista ambiental.

2.2.2 Incineração

Segundo Gutterres (1996), o couro curtido ao cromo tem como características um elevado poder calorífico (4.500 kcal/kg), baixo conteúdo de enxofre (menos de 2%) e cinzas, que são praticamente óxidos de cromo (90-95%). Estas características fazem com que seja um material combustível em um processo de incineração controlado.

Os aspectos mais importantes no estudo da viabilidade técnico-ambiental da incineração de resíduos de couro são as condições de incineração, as características das cinzas, a recuperação do calor, o impacto ambiental e o balanço econômico da incineração. (Gutterres, 1996)

Alguns estudos de incineração em processos com leito fluidizado vêm sendo realizados. Orgilés (1994) apresentou um estudo de recuperação do cromo e energia a partir dos resíduos de couro em um incinerador de leito fluidizado, utilizando uma temperatura de 705 °C, conseguindo uma redução de volume de 96% chegando a 98% com a compressão das cinzas. Conforme Dalla Zen (2001), no processo com incinerador de leito fluidizado, o resíduo sólido convenientemente preparado é queimado em suspensão como se fosse um fluido, atingindo dessa forma alta eficiência de combustão. O processo apresenta como vantagens para o meio ambiente a diminuição do volume de resíduos dispostos em solo e a possibilidade do uso das cinzas. Além disso atende a quase todos os parâmetros de emissão de gases exigidos pelas normas ambientais, com exceção do dióxido de enxofre, que é emitido em uma proporção 20% superior à máxima permitida. Entre as alternativas do uso energético de resíduos de couro está a geração de vapor de processo internamente no curtume ou para uma usina de geração térmica.

Segundo Gutterres (1996), a incineração de resíduos de cromo trivalente geralmente cria condições oxidativas que podem levar à formação de cromo hexavalente, de maior toxicidade, um fator que deve ser considerado em qualquer processo de incineração industrial ou municipal. A avaliação da eficiência dos processos é necessária em relação à emissão de compostos voláteis perigosos. O aproveitamento ou comercialização do cromo da cinza resultante é importante, pois além do seu valor econômico, o descarte aleatório pode acarretar que esta cinza seja arrastada para águas subterrâneas, causando contaminações.

Oliveira (1997) realizou um trabalho de caracterização da serragem de couro curtido ao cromo antes e após a queima em forno com ênfase nas concentrações de cromo total, trivalente e hexavalente. O objetivo do trabalho foi concentrar, nas cinzas, o cromo existente

na serragem, através da queima em forno mufla nas temperaturas de 700, 800, 850 e 900 °C, visando a combustão completa e a maior redução de massa.

No momento, a inexistência de controle para as emissões atmosféricas e uma legislação adequada impede o licenciamento de incineradores de resíduos industriais no Rio Grande do Sul. Apesar disso, como descrito anteriormente, vários trabalhos estão sendo realizados no sentido de otimizar incineradores para uso com resíduos de curtumes. (Dalla Zen, 2001)

Godinho et al (2003) em um outro projeto dentro da Universidade Federal do Rio Grande do Sul descreve, em parceria com empresas da região com o interesse na destinação dos resíduos sólidos gerados na indústria coureiro-calçadista, uma unidade piloto para a incineração destes resíduos sólidos. A unidade piloto emprega um processo que caracteriza-se por conduzir a destruição dos resíduos orgânicos em etapas de gaseificação e combustão combinadas, mediante o aproveitamento do calor gerado em fluxo de contra corrente. A etapa de gaseificação é realizada em um reator que opera com quantidades subestequiométricas de ar, onde ocorre o processo de secagem do resíduo, a perda de matéria volátil, a quebra das moléculas maiores, a formação dos agentes gaseificantes (CO_2 e H_2O) e a gaseificação do carbono fixo. A etapa de oxidação ocorre em um reator que recebe o ar secundário e terciário para a oxidação completa dos hidrocarbonetos e gases combustíveis (CO e H_2), gerados no reator de gaseificação, acrescidos do ar em excesso (Godinho, 2002).

2.2.3 Processos de descromagem

Brown et al. (1986) realizaram um estudo de descromagem dos resíduos de couro utilizando ácidos hidroxâmicos. Os ácidos hidroxâmicos são conhecidos pela característica de formar complexos coloridos com metais de transição, sendo alguns complexos solúveis e outros insolúveis. A reutilização do cromo extraído (trivalente) no processo de curtimento também foi investigada. No processo de descromagem foi utilizada uma solução aquosa a 2% do ácido e ajuste de pH no início da reação que se realizou em temperatura ambiente. Após o tempo de reação de 36 horas a solução foi filtrada. O filtrado contém o cromo complexado e o agente complexante que não foi consumido. O colágeno resultante foi dissolvido em uma mistura de ácidos e analisado quanto ao teor de cromo. Para tornar o processo mais atrativo foi realizada a recuperação do agente complexante. O melhor resultado obtido em termos de extração do cromo e recuperação do complexante foi com o ácido benzohidroxâmico

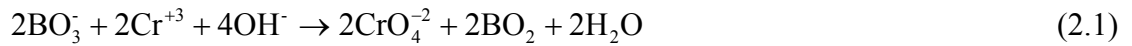
obtendo-se 67% de extração com 90% de recuperação do complexante. O teor de cromo remanescente no colágeno, com o uso do ácido benzohidroxâmico, foi de 1700 ppm. Neste processo a reutilização do cromo é possível a partir da decomposição do complexo com o uso de ácido sulfúrico, precipitação e separação do ácido hidroxâmico. Segundo Brown et al. (1986), devido ao custo dos ácidos hidroxâmicos, da razão ácido/cromo necessária e ao custo de energia do processo de reciclagem, o método não é economicamente atrativo.

Cot et al (1999) estudaram o isolamento de gelatina a partir de resíduos de couro curtidos ao cromo pela ação de peroxocromatos. Este processo baseia-se na oxidação do cromo (III) para cromo (VI) por peróxidos em condições alcalinas. A formação “in situ” de alguns peroxocromatos (contendo 2,5 grupos peroxo para cada átomo de cromo), instáveis e com grande potencial oxidante, é fundamental no processo de isolamento da proteína. É relatado que os resíduos cromados que têm sido previamente descromados por este método produzem uma gelatina com bom rendimento e qualidade. Segundo os autores, o conteúdo de cromo residual na gelatina pode ser eliminado usando-se as técnicas de ultrafiltração tangencial e de osmose reversa. Além disso, o cromo (VI), pode ser recuperado através do emprego de resinas trocadoras de íons e pode ser reutilizado nos curtumes na forma de cromo (III).

Mahler (1999) realizou experimentos de descromagem oxidativa da serragem de rebaixadeira em bateladas utilizando um reator de aço inoxidável, de acordo com um projeto fatorial fracionado a dois níveis. Neste estudo foi realizada uma prévia basificação do resíduo através da adição de carbonato de sódio. A descromagem consistiu da adição do agente lixiviante oxidativo, peróxido de hidrogênio ou perborato de sódio ao resíduo basificado. Foram avaliados, a concentração de basificante, o tempo de basificação, a concentração de lixiviante, a temperatura de descromagem, o tempo de descromagem, a pressão e a granulometria do resíduo.

Segundo Mahler (1999), ambos agentes lixiviantes apresentaram propriedades descromantes nas condições testadas. A concentração residual de cromo na proteína resultante da descromagem com peróxido de hidrogênio é influenciada principalmente pela granulometria do resíduo e pela concentração de lixiviante, seguido pelo tempo de basificação, pela pressão e pela concentração de basificante. Já para o perborato de sódio a concentração residual de cromo na proteína é influenciada principalmente pela concentração de lixiviante, pela pressão seguida da granulometria do resíduo, do tempo de reação, da

temperatura, do tempo de basificação e da concentração de basificante. Neste tipo de processo estão envolvidas reações como as representadas abaixo pelas equações 2.1 e 2.2.



Dentre os dois tipos de lixivantes utilizados o que provou apresentar melhor desempenho no processo de descromagem foi o perborato de sódio. A remoção de cromo da serragem de rebaixadeira alcançou níveis de 99,11%, através da otimização do processo, resultando em uma proteína de boa consistência e coloração branca, com teor residual de 237 ppm de cromo (Mahler, 1999).

2.2.4 Hidrólises

Segundo a UTRESA (1999), existe uma destinação final que não envolve alta tecnologia nem investimentos vultuosos, trata-se do processo de hidrólise das cadeias protéicas do couro. E ainda que o preço final do produto reciclado não cubra seus custos de produção, o fato de se eliminar o acúmulo de farelo de rebaixamento, aparas, recortes e pó de lixadeira já justificaria o investimento.

Também segundo Guterres (1996) e Heidemann (1992), a separação e recuperação de cromo e proteínas através da hidrólise tem se mostrado uma alternativa viável para tratamento destes resíduos. Conforme Heidemann, com a hidrólise alcalina, que consiste de adição de um hidróxido ao resíduo com elevação de temperatura, pode-se dissolver uma parte da serragem e também extrair gelatina, mas apenas até uma quantidade muito limitada. O uso de enzimas proteolíticas pode melhorar o processo de decomposição das serragens cromadas.

As enzimas proteolíticas ou proteases catalisam a quebra das ligações peptídicas em proteínas e aceleram a velocidade da reação, sem participar dela como reagente ou produto. Estas enzimas consistem da classe das hidrolases, e da subclasse das peptidases ou peptídeo-hidrolases, constituindo em uma grande família dividida em grupos conforme a posição da ligação peptídica a ser quebrada na cadeia peptídica (Beynom, 1989).

As proteases representam uma classe de enzimas com importantes papéis em processos fisiológicos. Além disto, possuem aplicação comercial, estando entre os três maiores grupos de enzimas industriais, sendo responsáveis por 60% da venda internacional de enzimas (Novozymes, S.A.).

A grande preocupação ambiental desencadeou no mundo atual uma procura intensa por tecnologias como as chamadas "tecnologias limpas" e biotecnologias. As enzimas são uma dessas tecnologias e tendem a, gradativamente, substituir muitos componentes químicos utilizados nos processos industriais atuais. Isto demonstra a grande capacidade de minimização de problemas ambientais oferecida pelas enzimas e que podem ser resumidas no fato em que estas trabalham em baixas temperaturas e condições amenas; podem ser usadas para substituir condições e componentes químicos perigosos resultando em economia de energia e diminuição da poluição; como são altamente específicas não produzem efeitos inesperados no processo de produção; podem ser utilizadas para o tratamento de resíduos biológicos. Ainda, as enzimas em si são biodegradáveis, ou seja, são facilmente absorvidas pela natureza (Novozymes, S.A.).

Taylor (1990) estudou o processo de hidrólise enzimática da serragem de rebaixadeira utilizando uma enzima protease comercial ativa a um pH alcalino. Como o cromo é solúvel em pH baixo e insolúvel em valores de pH elevado, a enzima pode solubilizar a proteína sem solubilizar o cromo da serragem. Taylor utilizou cal para correção do pH da serragem que tendia para valores baixos, corrigindo o mesmo para o valor adequado para a atuação da enzima. Apesar de obter uma decomposição da serragem em torno de 75%, o hidrolisado apresentou um teor de cromo menor que 4,5%, sugerindo que o hidrolisado pode ser usado em fertilizantes e como aditivo na indústria de cosméticos. Em estudo posterior, Taylor (1991) avaliou o uso de outros agentes alcalinizantes. O estudo avaliou o uso de óxido de magnésio isolado ou em combinação com hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio ou carbonato de sódio. Taylor concluiu que vários agentes alcalinizantes podem ser usados para o ajuste de pH. O óxido de magnésio, isolado ou em combinação com os já citados aumenta a eficiência da solubilização das proteínas e, ao mesmo tempo, reduz a quantidade de enzima necessária, tornando o tratamento mais barato.

A composição química dos produtos isolados no processo de hidrólise enzimática depende do tipo de tratamento utilizado e da composição do resíduo original. Taylor et al. (1992) realizaram um trabalho de caracterização dos produtos de hidrólise enzimática obtidos a partir da serragem de três diferentes curtumes. A serragem foi analisada quanto aos teores

de matéria volátil, cinzas, cálcio, magnésio, cromo, nitrogênio total e gordura e o hidrolisado foi analisado através dos parâmetros nitrogênio, sólidos totais e cinzas. Para atingir uma ótima solubilidade da serragem, foi desenvolvido um pré-tratamento para cada serragem. O hidrolisado após ser liofilizado foi analisado em relação ao teor de nitrogênio, cinzas e aminoácidos. Os experimentos foram realizados usando 3% de enzima que foi adicionada em três alimentações durante um período de três horas a uma temperatura de 67-69 °C. Após foram separados o hidrolisado e a torta contendo cromo remanescente do processo. Nestes experimentos, a proteína hidrolisada apresentou cromo em quantidade menor que 1 ppm. Os resultados sugerem que não houve modificação dos aminoácidos durante o processo. O conteúdo de cinzas refletiu o conteúdo de cinzas do resíduo original e o tratamento alcalino empregado antes da ação da enzima.

Em outro trabalho, Taylor et al.(1993) estudaram o efeito das variáveis de processo no conteúdo de cinzas na proteína gelatinizável extraída e no produto hidrolisado em um processo de tratamento do resíduo em duas etapas. Em uma primeira etapa, foi recuperada a proteína gelatinizável, utilizando-se óxido de magnésio sozinho ou em combinação com hidróxido de sódio, como agente alcalinizante, temperatura de 70 °C e agitação por 6 horas. Após a filtração para separação da proteína gelatinizável, de maior distribuição de peso molecular, foi novamente adicionada água ao resíduo remanescente e um surfactante não iônico e as amostras foram agitadas por 1,5 horas a 70-72 °C. O pH foi ajustado com óxido de magnésio e a enzima foi adicionada. As amostras permaneceram sob agitação por 3,5 horas após foi realizada a separação do hidrolisado e da torta de cromo. O hidrolisado resultante apresentou uma distribuição de peso molecular entre 10.000-20.000. Os resultados mostraram que o percentual de cinzas e sólidos totais na proteína gelatinizável e no hidrolisado aumenta conforme o aumento de concentração do hidróxido utilizado para a alcalinização. A proteína gelatinizável apresentou maior conteúdo de cinzas, isto porque os sais solúveis existentes no resíduo são retirados na primeira etapa. Os autores concluem que a escolha do álcali para o tratamento da serragem influencia a composição química dos produtos protéicos. O conteúdo de cinzas dos produtos irá depender não apenas da escolha do agente indutor de alcalinidade, mas também da composição química do substrato original. Um dos componentes das cinzas é o cromo e seu teor também é influenciado pela escolha do agente indutor de alcalinidade.

Em um trabalho seguinte, Taylor et al.(1994) estudaram o efeito de vários agentes indutores de alcalinidade sobre as propriedades químicas e físicas dos produtos protéicos isolados do resíduo de couro. O uso de óxido de magnésio em combinação com hidróxido de sódio ou de potássio aumenta o conteúdo de cromo na proteína gelatinizável acima do obtido

com o óxido de magnésio sozinho. Quando se substitui os hidróxidos de sódio e potássio pelos respectivos carbonatos obtém-se menores teores de cromo na proteína gelatinizável. Para a proteína hidrolisada a escolha do agente indutor de alcalinidade apresenta um efeito pequeno em relação ao teor de cromo. Com relação à propriedade adesiva e a viscosidade da proteína gelatinizável, o óxido de magnésio sozinho produz um produto superior, considerando que a introdução de carbonatos e hidróxidos tem um efeito prejudicial. E ainda, o hidróxido possui ação mais prejudicial do que o carbonato. De acordo com os autores, este estudo demonstra que uma variedade de produtos protéicos pode ser isolada do resíduo de couro com uma variedade de propriedades e estas irão depender da finalidade para a qual se deseja a proteína.

O potencial do processo de hidrólise depende, em parte, do valor de mercado do material protéico obtido. Modificações em alguns pontos do processo podem alterar as características dos produtos protéicos obtidos, aumentando-se assim o seu valor de mercado. O tamanho molecular dos fragmentos obtidos, a conformação e a estabilidade térmica são fatores importantes na determinação dos possíveis usos deste material. Brown et al. (1994) realizaram um estudo dos fragmentos protéicos obtidos usando análises de eletroforese em gel de poliacrilamida. Os fragmentos foram extraídos da serragem com óxido de magnésio sozinho ou em combinação com hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou com os respectivos carbonatos. Os resultados destas análises mostraram uma larga dispersão de peso molecular em todas as amostras.

Em 1995, Taylor et al. realizaram um estudo do efeito da deionização nas propriedades físicas da proteína gelatinizável recuperada dos resíduos sólidos de curtume. Na preparação da gelatina comercial, as soluções são passadas através de uma coluna trocadora de íons para a redução do teor de cinzas, que influencia na qualidade da gelatina. O teor de cinzas no produto protéico gelatinizável obtido por Taylor em trabalhos anteriores a este é relativamente alto, e é função do tratamento alcalino empregado e da composição original do resíduo que está sendo tratado. Neste trabalho, Taylor mostra que a deionização da proteína reduz o teor de cinzas. Para tanto, o resíduo de couro cromado foi tratado com hidróxidos e carbonatos, em combinação com o óxido de magnésio, para extrair o produto protéico gelatinizável; as propriedades físicas destes produtos foram medidas antes e após a deionização. As propriedades físicas medidas apresentaram-se melhores nas amostras deionizadas, o que se deve ao aumento da purificação desta proteína com a redução do teor de cinzas. Foi observado que o tipo e a concentração do álcali utilizado para extrair a proteína

gelatinizável também afetam o rendimento da proteína. Além disso, o processo foi reprodutível e um bom balanço material pôde ser obtido.

No processo de hidrólise cada enzima ataca a molécula de uma maneira diferente e as especificidades de muitas enzimas já são conhecidas. Cabeza et al (1997) estudaram a influência das enzimas pepsina e tripsina sobre as propriedades químicas e físicas da gelatina isolada de resíduos de couro curtidos ao cromo. Em trabalhos anteriores dos mesmos autores, o efeito de diferentes enzimas tais como protease alcalina, pepsina, papaína e tripsina foram examinados, com a constatação de que a escolha da enzima tem muito mais influência no processo do que as demais variáveis. Neste trabalho, os autores estudaram com mais profundidade os efeitos das enzimas pepsina e tripsina, que se mostraram promissoras segundo o estudo anterior citado. O resíduo de couro foi pré-tratado por 6 a 24 horas com uma solução enzimática em um pH ótimo para a enzima e a temperatura ambiente, assim apenas ligações selecionadas foram rompidas. Foi extraída gelatina a 70°C, o pH 8 foi usado neste estágio para evitar a solubilização do cromo. A gelatina isolada foi analisada quanto aos teores de umidade, cinzas, nitrogênio, conteúdo de cromo, poder de gelificação, viscosidade e distribuição de peso molecular. Os resultados foram utilizados para comparar a efetividade de ambas às enzimas. Enquanto a pepsina comportou-se como uma enzima moderada com um efeito controlável sobre o resíduo de couro, a tripsina apresentou um rendimento melhor.

Foi realizado por Taylor et al (1998), um estudo das propriedades funcionais dos produtos de hidrólise. A gelatina de grau técnico tem muitos usos, tais como preparação de adesivos, cosméticos, agentes encapsulantes, floculantes, etc. dependendo de suas características. Para que o processo de hidrólise seja possível economicamente é necessário identificar um mercado para o uso da proteína obtida. Taylor avaliou a capacidade de gelificação, adesividade, capacidade de formar emulsão, espuma e de absorver água e óleo da proteína gelatinizável. Os resultados foram comparados com os obtidos para uma gelatina comercial, usada como referência. Para a maior parte das propriedades analisadas, a comparação com a gelatina comercial mostrou bons resultados. A adesividade é comparável com a da gelatina comercial quando medida à mesma temperatura. Foi verificado que a quantidade de sais melhora a capacidade de formar espuma, mas tem um efeito adverso em sua estabilidade. A capacidade de formar emulsão da proteína gelatinizável foi menor do que da amostra comercial, enquanto a absorção de óleo foi maior. Segundo os autores, os resultados obtidos mostram que estes produtos têm potencial de utilização.

Taylor et al. (1999) realizaram modificações químicas nos produtos protéicos isolados dos resíduos de couro curtidos e avaliaram a influência em suas propriedades funcionais. Amostras de gelatina extraída sob diferentes protocolos foram quimicamente modificadas com glutaraldeído, glioxal e carboimida e comparadas com a gelatina comercial modificada similarmente. O glutaraldeído demonstrou ser um eficiente “*cross-linker*”, com 2% obtém-se um gel que não funde a 70 °C, obtendo-se um decréscimo na sua resistência quando se aumenta a quantidade de glutaraldeído. Testes destas amostras mostraram que a adição de pequena quantidade de glutaraldeído aumenta a sua capacidade de formar espuma e sua estabilidade. A modificação com glioxal não aumentou a capacidade de formação de espuma, mas aumentou a sua estabilidade, proporcionou melhores propriedades adesivas e aumentou a capacidade de emulsificação. Em relação a formação do gel e seu ponto de fusão, o glioxal não produz o mesmo efeito que o glutaraldeído. A carboimida produz um efeito similar ao glioxal na formação do gel, ele aumenta o ponto de fusão da gelatina comercial mas não produz nenhum efeito no ponto de fusão da gelatina extraída no processo de hidrólise. A carboimida diminui a formação de espuma e a propriedade adesiva de todas as amostras analisadas, mas aumenta a capacidade de emulsificação da gelatina extraída dos resíduos de couro curtidos. Segundo os autores, o estudo demonstrou modificações nas propriedades funcionais da gelatina quimicamente modificada extraída dos resíduos e como resultado novos usos podem ser identificados para estes produtos.

Em trabalhos anteriores Cabeza demonstrou que a enzima tripsina era efetiva na extração de proteína de aparas de couro contendo cromo, sendo o custo da enzima o maior impedimento para a pesquisa com esta enzima. Em um trabalho publicado por Taylor et al. (2000) os autores relatam uma preparação comercial de tripsina que provou ser não apenas efetiva em termos de decomposição dos resíduos de couro como também é satisfatória em termos de custo. Vários experimentos de laboratório foram conduzidos com o objetivo de identificar a melhor concentração de enzima e temperatura. Segundo Taylor, conduzindo a reação a uma temperatura onde a atividade enzimática é quase mínima, 70 °C, poderia ser obtida uma gelatina de melhor qualidade usando-se uma concentração de enzima igual a 0,25% ou menor. De acordo com a concentração de enzima podem-se obter produtos diferentes em termos de peso molecular. Maiores concentrações de enzima rendem produtos com menor peso molecular.

Em alguns trabalhos foi notada a utilização de um surfactante durante a extração dos produtos protéicos com o objetivo de evitar a formação de espuma. A espuma tornaria difícil a separação das soluções protéicas e da torta de cromo e poderia inativar a enzima, segundo

Cabeza et al. (1999 a). A influência do surfactante na extração da gelatina foi estudada pelo referido autor. Primeiramente, a necessidade do surfactante durante o processo em uma e duas etapas foi estudada em laboratório. Após, o processo em duas etapas foi conduzido com e sem o uso de surfactante em uma planta piloto para avaliação da formação de espuma durante a primeira etapa. As análises físicas e químicas da gelatina extraída mostraram boa repetibilidade do processo, sem diferença significativa entre a gelatina isolada com e sem o uso de surfactante. Finalmente, as propriedades funcionais da gelatina extraída em experimentos realizados em uma planta piloto foram determinadas e comparadas para a avaliação da influência do surfactante. Estes experimentos mostraram que o surfactante não é sempre necessário, e irá depender do equipamento utilizado quando o processo é conduzido industrialmente. O uso de surfactante deve ser evitado quando possível, pois quando usado ele influencia a formação de espuma e a propriedade de emulsificação.

Em relação a utilização dos produtos protéicos obtidos através do processo de hidrólise, existem na literatura alguns trabalhos que avaliam as potenciais aplicações destes produtos. Cabeza et al. (1999 b) estudaram o uso da gelatina isolada dos resíduos de couro curtidos como um produto microencapsulante. Gelatina tem sido usada em diversas tecnologias para encapsular medicamentos, óleos essenciais, perfumes e outros materiais. Cabeza utilizou um licor aniônico semi-sintético usado na indústria de curtimento para ser microencapsulado utilizando a gelatina extraída e comparou os resultados com os obtidos com o uso de uma gelatina comercial. O processo de microencapsulação mostrou repetibilidade sem diferenças significativas entre a gelatina comercial e a gelatina extraída dos resíduos de couro. A análise granulométrica mostrou que as partículas de diferentes amostras possuem tamanho similar e a análise ao microscópio mostrou uma tendência de agregação das partículas.

Um trabalho realizado por Nogami et al. (2000) avaliou o uso da proteína recuperada dos resíduos de couro contendo cromo como suplemento alimentar para tilápias *Oreochromis niloticus*. A proteína recuperada dos resíduos de couro continha cromo na concentração de 300mg/kg. A bioacumulação e os efeitos sobre o desenvolvimento das tilápias foram investigados. O tamanho médio, peso e bioconcentração de cromo foram comparados com tilápias de controle durante um período de dois anos e dois meses. A cada período de 60 dias, o tamanho e o peso eram medidos e a concentração de cromo nas fezes, água, tecido muscular e vísceras era determinado por espectroscopia de absorção atômica. A concentração média inicial de cromo na alimentação foi de 4 mg/kg, aumentando para 6,4 mg/kg após sete meses

e para 300 mg/kg após 16 meses. Uma diferença significativa entre os dois grupos de tilápias só foi observada após o décimo sexto mês quando a dosagem foi máxima.

Alguns estudos sobre hidrólise de resíduos de couro curtidos ao cromo foram realizados em planta piloto. Montoneri et al. (1994) produziram um hidrolisado protéico para emprego em alimentação animal em uma planta piloto com capacidade para 400 kg/h. O processo consistiu da adição de cal ou hidróxido de cálcio de grau técnico à serragem cromada que permaneceu em um tanque sob agitação por duas horas a 120 °C, obtendo-se a dissolução do material protéico. O material foi filtrado a vácuo e o hidrolisado protéico passou por um evaporador para eliminação de água. O estudo avaliou a degradação dos aminoácidos causada pelo processo em relação ao custo do produto e qualidade em termos de nutrição. A avaliação nutricional foi realizada utilizando a proteína como suplemento alimentar para porcos recém desmamados. Os resultados mostraram que ocorre a degradação de alguns aminoácidos em pequeno grau e que apenas o aminoácido treonina ficou abaixo da quantidade exigida para a dieta alimentar. Comparada com proteínas comerciais animais e vegetais, o custo do produto obtido das peles curtidas se mostrou competitivo segundo os autores.

Stockman (1996) relata a produção de um hidrolisado protéico por uma planta piloto com o uso de 3% de cal e aquecimento a 200 °C por três horas sob agitação contínua. O concentrado obtido contendo aproximadamente 50% de sólidos e 8% de nitrogênio pode ser usado, segundo o autor, como um fertilizante.

Taylor et al. (1998, Parte I e Parte II) realizaram estudos em uma planta piloto utilizando o processo em duas etapas. A primeira etapa foi realizada num banho de água a 500% em relação ao peso da serragem com 0,1% de surfactante e 6% de óxido de magnésio na temperatura de 72 °C por seis horas. Na Segunda etapa, após a separação da proteína gelatinizável, o resíduo remanescente foi colocado em um banho a 200% de água com 0,1% de surfactante, 0,0125% de enzima e 2% de óxido de magnésio na temperatura de 72 °C por uma hora e meia. Após, foi realizada a separação da proteína hidrolisada e da torta de cromo. Foram analisadas as propriedades dos produtos protéicos e da torta de cromo. O balanço material do processo indicou uma boa repetibilidade. Foram obtidos produtos que confirmaram a boa reprodutibilidade dos testes de laboratório. A torta de cromo com baixo teor de proteína e gordura e com alto conteúdo de cromo indicou que o produto pode ser tratado quimicamente para produzir um produto de cromo capaz de ser reaproveitado no curtimento.

Kolomaznik et al. (2000) relatam uma experiência em escala industrial para descromagem de aparas de couro. O processo, com capacidade diária de 3 toneladas, utiliza uma amina orgânica com baixo peso molecular em substituição ao óxido de magnésio em função do custo. Esta modificação aumenta o rendimento da proteína solúvel com um conteúdo de cinzas relativamente menor e produz uma torta com mais óxido de cromo. Os autores devotam uma atenção especial as potenciais aplicações comerciais dos produtos, onde aplicações para o hidrolisado incluem usos como fertilizante orgânico ou componente contendo nitrogênio para fertilizantes, uso em manufatura de polímeros biodegradáveis para uso em agricultura (semeadura). Possíveis aplicações incluem o seu uso na produção de adesivos livres de formaldeído, como agente antiderrapante em componentes de PVC e borracha, como agente de aumento de adesão em revestimentos têxteis na indústria de correias transportadoras, como estabilizantes de aquecimento em colas de PVC e como um aditivo para concreto. Os sais de cromo recuperados foram utilizados com sucesso, segundo os autores, para curtir peles em uma planta piloto

Nos estudos realizados por Taylor et al. os resíduos remanescentes dos processos de hidrólise, contendo cromo e denominados de torta de cromo, foram tratados para se obter a recuperação do cromo. A torta de cromo foi dissolvida com ácido sulfúrico e após o cromo foi precipitado com a adição de hidróxido de sódio.

O tratamento de resíduos de peles de ovelhas curtidas ao cromo com isolamento de proteína e reuso do cromo no processo de curtimento é descrito por Cabeza et al. (1999 c). Na Espanha e em outros países a produção de couro de ovelha é tão importante quanto a produção de couro bovino. Da mesma forma que foi realizada em trabalhos anteriores com a pele bovina, foi realizada a separação de gelatina, hidrolisado e sulfato de cromo a partir dos resíduos de couro de pele de ovelha. As propriedades químicas e físicas destes produtos foram analisadas. A capacidade de recuperação do cromo e reutilização como agente curtente foi demonstrada pelo curtimento de peles de ovelhas após a etapa de píquel. Foram realizadas análises químicas do couro no estágio “*wet blue*” e três diferentes testes físicos no couro no estágio “*crust*” para avaliação do curtimento realizado com o cromo recuperado. Os resultados mostraram que não houve diferença significativa entre o couro que foi curtido com o cromo recuperado e o couro curtido com o cromo comercial.

Tahiri et al. (2001) estudaram a separação de resíduos de couro cromados em proteína e cromo para síntese de um pigmento para pintura. Neste estudo foi realizado apenas a digestão do resíduo curtido com hidróxido de cálcio para efetuar a separação da proteína

numa fase aquosa e de sais metálicos em uma fase sólida. A proteína na fase aquosa passou por um processo de liofilização e o resíduo sólido de sais metálicos foi incinerado. A incineração ocorreu sob condições precisas de temperatura com um grande excesso de oxigênio inicial de modo a oxidar o cromo trivalente transformando-o em cromo hexavalente. A dissolução das cinzas com o uso de uma solução de ácido nítrico permitiu a regeneração de uma solução concentrada de bicromato a partir da qual o cromo foi recuperado com o uso de nitrato de chumbo II, obtendo-se o cromo na forma de um cromato sólido amarelo por reações de complexação e precipitação. A estrutura cristalina do precipitado foi identificada por difração de raios-X.

Em relação à estimativa de custos para o tratamento do resíduos de couro contendo cromo, Cabeza et al (1998) enfatizam que esta irá depender da situação geográfica, da origem do resíduo, do destino final da proteína e da torta de cromo. Além disso, têm-se os outros fatores como custo de instalações, operação, produtos químicos e demais insumos e custos de manutenção ou contratação de laboratório. É muito importante o destino que será dado a proteína, ou seja, o seu valor de mercado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os métodos, materiais, reagentes e equipamentos utilizados na caracterização da amostra inicial, na execução da parte experimental deste estudo e na análise da solução protéica obtida no processo empregado.

3.1 Reagentes

A enzima do tipo protease utilizada no processo de hidrólise foi fornecida pela Novozymes Latin America Ltda. localizada no Paraná. Foi utilizada a enzima NovoCor SG que se apresenta na forma de um sólido granular de cor branca, apresentando 3.0 AU/g de atividade. O pH de trabalho para obtenção de melhores resultados se situa entre 8 e 9 segundo a empresa fabricante.

Como agente regulador de pH foi utilizado hidróxido de cálcio de grau analítico (Ca(OH)_2) da Nuclear.

Água destilada e deionizada foi utilizada em todos os experimentos.

3.2 Preparação da Amostra

O resíduo sólido de couro curtido ao cromo foi fornecido pelo Curtume Viposa S.A., localizado em Caçador – SC, integrante do projeto de pesquisa em que está inserido este trabalho.

A coleta da amostra foi realizada pelos funcionários do curtume diretamente da pilha de serragem resultante das máquinas de rebaixamento. A amostra inicial, pesando aproximadamente 50 kg, foi quarteada e passou por um processo de secagem em estufa na temperatura de 40 °C por 24 horas antes de ser estocada em sacos plásticos à temperatura ambiente. Uma parte da amostra, aproximadamente 10 kg, foi cominuída utilizando-se um moinho de facas da Mecanofar modelo 745, conforme mostra a figura 3.1. A serragem já cominuída passou por um processo de homogeneização em misturadores tipo Y conforme mostra a figura 3.2. A amostra cominuída também foi estocada em sacos plásticos à temperatura ambiente.



Figura 3.1: Moinho de facas utilizado na cominuição das amostras



Figura 3.2: Misturador tipo Y utilizado na homogeneização da amostra cominuida

3.3 Análises de Caracterização da amostra

Todas as pesagens foram realizadas em uma balança analítica digital com precisão de 0,0001 g.

3.3.1 Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica da amostra cominuída foi determinada por tamização (peneiramento) a seco sob agitação mecânica durante 40 min.

3.3.2 Teor de Umidade e Cinzas

A umidade da amostra foi determinada antes e após o processo de secagem, utilizando-se pesa-filtros de vidro e uma estufa operando a $100 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 16 horas conforme a norma ASTM D3790-79 para couro. O teor de cinzas da amostra foi medido em cadinhos de porcelana, em forno tipo mufla com temperatura de $600 \pm 25^\circ\text{C}$ até peso constante, conforme a norma ASTM D2617-96 para couro.

3.3.3 Determinação do pH do Extrato Aquoso e Cifra Diferencial

A determinação do pH do extrato aquoso da amostra foi realizada conforme a norma ASTM D2810-72 para couro e utilizando-se um medidor de pH Micronal modelo B474.

A cifra diferencial, que indica a força dos ácidos presentes no extrato aquoso da serragem de couro, tem relação com a resistência das fibras colagênicas. Para a determinação da cifra diferencial procedeu-se à pesagem em 3 vias de 5g de amostra. As amostras foram colocadas em contato com 100 mL de água destilada/deionizada e deixadas sob agitação por 24 horas. As amostras foram filtradas e o pH do extrato aquoso foi medido potenciométricamente. Após a medida do pH uma alíquota de cada amostra foi diluída utilizando-se um fator de diluição igual a 10. Novamente mediu-se o pH das amostras diluídas. A cifra diferencial foi calculada pela diferença entre o pH de diluição e o pH original do extrato aquoso.

3.3.4 Determinação do Teor de Cromo e outros Metais

O teor de cromo contido na amostra e expresso como óxido de cromo foi determinado usando-se as cinzas obtidas segundo a norma ASTM D2617-96 para couro em um ensaio titulométrico conforme a norma ASTM D2807-93 para couro.

Para confirmação, a análise de cromo total na amostra inicial foi realizada por espectrometria de absorção atômica por chama juntamente com a determinação de outros metais presentes como cálcio, sódio, magnésio, zinco, ferro e cobalto. A solução de proteína obtida no experimento, por conter uma quantidade pequena de cromo total, também foi analisada por esta mesma técnica para avaliação do teor de cromo total. Estas determinações foram realizadas no Laboratório de Análises de Solos da UFRGS, de acordo com o boletim Técnico nº 5 para análise de solos, plantas e outros materiais (Tedesco, 1995). Foi utilizado o equipamento AAS Perkin Elmer Analyst 100.

3.3.5 Análise Elementar

A análise elementar da amostra de serragem de rebaixamento foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química desta mesma universidade conforme a norma ASTM D5373-93 (1997) num equipamento da marca Perkin Elmer modelo 2400. A análise foi realizada através de combustão da amostra com detecção por infravermelho para o carbono e o hidrogênio e condutividade térmica para o nitrogênio.

3.4 Estudo de Hidrólise Enzimática

Os ensaios de hidrólise enzimática foram realizados em batelada seguindo um planejamento estatístico. O processo é dividido em duas etapas, basificação com o objetivo de adequar o pH do meio para a atuação da enzima e a etapa de hidrólise enzimática. Cada tratamento foi ensaiado três vezes.

Para todos os ensaios foi realizada paralelamente uma determinação de umidade conforme já descrito no item 3.3.2 com o objetivo de padronizar os resultados em base seca.

As figuras 3.3 e 3.4 mostram a serragem de rebaixamento na sua forma integral e cominuída, utilizadas nos ensaios.

Amostras de 5g de serragem foram pesadas e colocadas em contato com 150 mL água destilada/deionizada. Iniciou-se o aquecimento até a temperatura de trabalho, 60 °C ou 70°C, utilizando-se o sistema de banho-maria e adicionou-se o hidróxido de cálcio para promover a basificação do meio adequando-o para o posterior emprego da enzima. Durante a etapa de basificação as amostras estiveram sob agitação através do uso de um agitador magnético sob o banho-maria por um período de tempo de 30 ou 60 minutos.

Após o término do tempo de basificação, o pH de equilíbrio do meio foi medido potenciometricamente.

A etapa de hidrólise enzimática consistiu da adição da enzima ao sistema já na temperatura de trabalho. Nesta etapa, as amostras ficaram incubadas por um período de tempo de 3 ou 5 horas sem agitação. O pH do meio foi medido na metade do tempo de incubação e ao final do tempo de incubação para acompanhamento da atividade enzimática.

Ao final do período de incubação a amostra foi filtrada a vácuo utilizando-se um funil de Büchner e papel de filtro comum. O filtrado consistindo de uma solução protéica foi passado quantitativamente para um balão volumétrico de 250 mL onde teve seu volume ajustado e acondicionado em garrafa plástica para ser guardado sob refrigeração. O retido, constituindo uma torta sob o papel de filtro, foi seco em estufa a $100 \pm 5^\circ\text{C}$ conforme descrito na norma utilizada para a determinação de umidade.



Figura 3.3: Serragem de rebaixamento na forma integral



Figura 3.4: Serragem de rebaixamento na forma cominuida

3.5 Planejamento Estatístico dos Experimentos

As características de qualidade do processo de hidrólise enzimática utilizadas estão relacionadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Características de qualidade do experimento de hidrólise enzimática

| Característica | Tipo |
|--|----------------|
| Teor de cromo na solução de proteína | Menor-é-melhor |
| Eficiência do processo de hidrólise enzimática | Maior-é-melhor |

O teor de cromo na proteína foi avaliado através da medida da concentração de cromo pela técnica de espectrometria de absorção atômica, conforme descrito no item 3.3.4. Esta característica é do tipo menor-é-melhor, ou seja, quanto menor for a concentração de cromo na proteína, melhor é o processo. A eficiência do processo de hidrólise enzimática foi medida através do percentual de decomposição da serragem, através de medidas de peso. Ou seja, diferença entre o peso de serragem inicial, descontada a umidade, e o peso final após a secagem. Esta característica é do tipo maior-é-melhor, ou seja, quanto maior for a decomposição da serragem, melhor é o processo. Assim, foram definidas as variáveis de resposta para o processo de hidrólise enzimática, conforme a tabela 3.2.

Tabela 3.2: Variáveis de resposta do processo de hidrólise enzimática

| Variável | Tipo | Alvo |
|---|----------------|-----------------|
| Concentração de cromo na solução de proteína | Menor-é-melhor | 0% |
| % de decomposição da serragem de rebaixadeira | Maior-é-melhor | Próximo a 100%* |

* O valor de 100% para a decomposição da serragem implica em obter a solução de proteína com a totalidade do cromo existente na amostra

A tabela 3.3 apresenta os parâmetros de processo que foram tomados como fatores controláveis, ou seja, variáveis que podem influenciar o processo de hidrólise enzimática. No decorrer do trabalho cada fator será identificado por uma letra correspondente conforme consta nesta tabela. O número de níveis representado pelas letras minúsculas indicam quantos valores de ajuste se tem para cada fator.

Tabela 3.3: Fatores controláveis utilizados no projeto

| Fator | Identificação | Nº Níveis | Níveis | Unidade |
|-----------------------------|---------------|-----------|------------------|---------|
| Granulometria da serragem | A | 2 | Moído – Integral | - |
| Concentração de basificante | B | 2 | 6 – 8 | % |
| Tempo de basificação | C | 2 | 0,5 – 1 | h |
| Concentração de enzima | D | 2 | 5 – 10 | % |
| Tempo de incubação | E | 2 | 3 – 5 | h |
| Temperatura | F | 2 | 60 – 70 | °C |

De acordo com Montgomery (1984), os projetos fatoriais investigam todas as possíveis combinações para os níveis de um fator simultaneamente. Isso possibilita verificar o efeito principal do fator, ou seja, a mudança registrada na resposta quando o nível do fator é modificado, e o efeito de interação entre fatores sobre as variáveis de resposta.

Inicialmente verificou-se a possibilidade de se realizar um experimento do tipo projeto fatorial completo com dois níveis para a granulometria ($a=2$) e três níveis para os demais fatores ($b=c=d=e=f=3$). O número de ensaios necessários seria igual a 1458, o que tornaria o projeto inviável, considerando as restrições experimentais, que são os custos elevados das análises e a quantidade limitada de enzima disponível para a realização dos ensaios.

Assim optou-se por um projeto fatorial do tipo 2^k fracionado ao meio, sendo que a expansão do projeto sempre se fará possível, no caso de se fazer necessário para comprovação dos resultados obtidos. Projetos fatoriais do tipo 2^k são projetos fatoriais que envolvem k fatores, sendo cada um deles ensaiado a apenas dois níveis. O projeto fatorial fracionado foi empregado porque há um grande número de combinações de teste possíveis, devido ao número de fatores estudados. Neste caso, apenas uma fração selecionada do experimento é rodada sem perda das principais informações que poderiam ser obtidas com o projeto fatorial completo. Neste trabalho realizou-se a metade do número de experimentos previsto para um projeto fatorial completo.

A tabela 3.4 mostra a matriz experimental construída para a determinação dos tratamentos a serem executados no experimento. Os tratamentos denominados “Pc1” e “Pc2” são tratamentos em que os níveis utilizados para cada fator estão em valores intermediários.

A ordem de realização dos ensaios foi aleatorizada; e observou-se a mesma sistemática de ensaios, utilizando-se os mesmos equipamentos e materiais durante a execução dos mesmos.

Outras considerações a respeito de projeto de experimentos e das ferramentas estatísticas utilizadas neste trabalho podem ser encontradas em anexo no final do trabalho.

Tabela 3.4: Matriz experimental com valores dos níveis utilizados

| Matriz Experimental | Gran. | Conc. Basif. | Tempo Basif. | Conc. Enzima | Tempo Incub. | Temper. |
|------------------------------------|--------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------|
| Identificação do Tratamento | A | B | C | D | E | F |
| T1 | integral | 6% | 30 min | 5% | 3h | 60°C |
| T2 | moído | 8% | 30 min | 5% | 3h | 60°C |
| T3 | moído | 6% | 30 min | 10% | 3h | 60°C |
| T4 | integral | 8% | 30 min | 5% | 3h | 60°C |
| T5 | integral | 6% | 60 min | 5% | 3h | 60°C |
| T6 | integral | 6% | 30 min | 5% | 3h | 70°C |
| T7 | moído | 8% | 30 min | 10% | 3h | 60°C |
| T8 | moído | 8% | 30 min | 5% | 5h | 60°C |
| T9 | moído | 6% | 60 min | 10% | 3h | 60°C |
| T10 | moído | 6% | 30 min | 10% | 5h | 60°C |
| T11 | moído | 6% | 30 min | 5% | 5h | 70°C |
| T12 | integral | 8% | 60 min | 5% | 3h | 60°C |
| T13 | integral | 8% | 30 min | 5% | 3h | 70°C |
| T14 | integral | 6% | 60 min | 10% | 3h | 60°C |
| T15 | integral | 6% | 60 min | 5% | 3h | 70°C |
| T16 | integral | 6% | 30 min | 5% | 5h | 70°C |
| T17 | moído | 8% | 60 min | 10% | 3h | 60°C |
| T18 | moído | 8% | 30 min | 10% | 5h | 60°C |
| T19 | moído | 8% | 30 min | 5% | 5h | 70°C |
| T20 | moído | 6% | 60 min | 10% | 5h | 60°C |
| T21 | moído | 6% | 30 min | 10% | 5h | 70°C |
| T22 | integral | 8% | 60 min | 10% | 3h | 60°C |
| T23 | integral | 8% | 60 min | 5% | 3h | 70°C |
| T24 | integral | 8% | 30 min | 5% | 5h | 70°C |
| T25 | integral | 6% | 60 min | 10% | 3h | 70°C |
| T26 | integral | 6% | 60 min | 5% | 5h | 70°C |
| T27 | moído | 8% | 60 min | 10% | 5h | 60°C |
| T28 | moído | 8% | 30 min | 10% | 5h | 70°C |
| T29 | moído | 6% | 60 min | 10% | 5h | 70°C |
| T30 | integral | 8% | 60 min | 5% | 5h | 70°C |
| T31 | integral | 8% | 30 min | 10% | 5h | 70°C |
| T32 | integral | 6% | 60 min | 10% | 5h | 70°C |
| Pc1 | integral | 7% | 45 min | 7,50% | 4h | 65°C |
| Pc2 | moído | 7% | 45 min | 7,50% | 4h | 65°C |

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das análises de caracterização inicial da amostra de serragem de rebaixamento, os resultados dos ensaios de hidrólise enzimática, utilizando-se o projeto fatorial fracionado e a discussão dos resultados obtidos.

4.1 Resultados das Análises de Caracterização da Amostra

4.1.1 Distribuição Granulométrica

Os resultados da análise granulométrica do resíduo cominuído estão apresentados na tabela 4.1 e na figura 4.1. Durante o processo de tamização e pesagem da amostra houve uma perda de material igual a 0,7 % relativos à massa inicial de 100,5g de serragem.

Tabela 4.1: Resultados da análise granulométrica do resíduo cominuído

| Análise Granulométrica | Massa inicial de serragem = 100,5 g | | |
|-----------------------------------|--|----------------------------------|-----------------------|
| | Abertura da peneira (mm) | Massa de serragem (g) | Retido (%) |
| 0,00 | 4,50 | 4,51 | 4,51 |
| 0,42 | 3,00 | 3,01 | 7,52 |
| 0,71 | 7,60 | 7,62 | 15,13 |
| 1,00 | 8,40 | 8,42 | 23,55 |
| 1,40 | 12,30 | 12,32 | 35,87 |
| 1,68 | 8,10 | 8,12 | 43,99 |
| 2,00 | 15,70 | 15,73 | 59,72 |
| 2,36 | 33,20 | 33,27 | 92,99 |
| 4,75 | 7,00 | 7,01 | 100,00 |
| Total | 99,80 | 100,00 | |

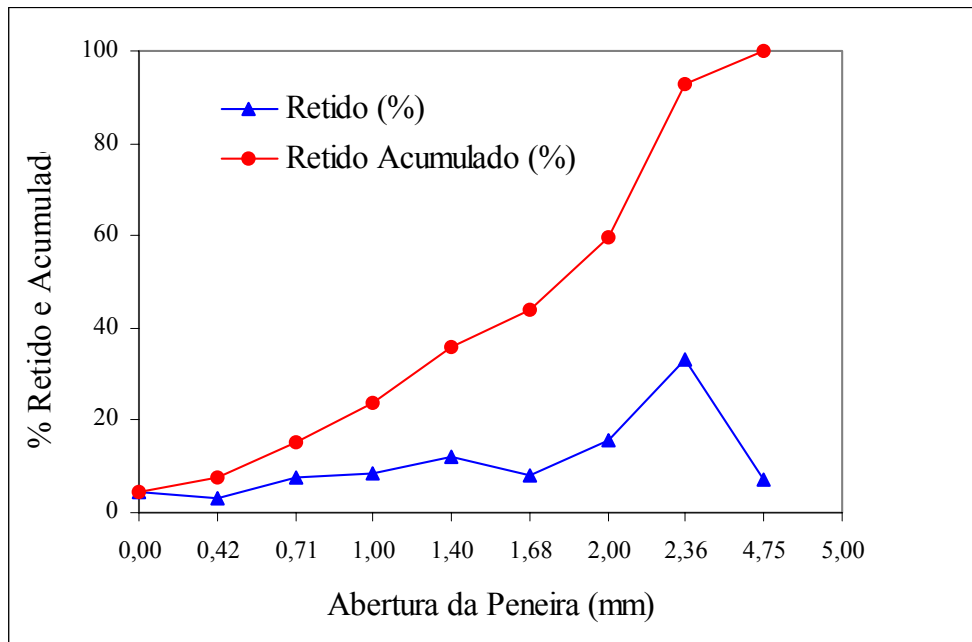


Figura 4.1: Resultados da análise granulométrica para o resíduo cominuído

O resultado da análise granulométrica mostra que a maior parte do resíduo moído apresenta um tamanho de partícula menor que 2,36 mm.

4.1.2 Teor de Umidade e Cinzas

O teor de umidade encontrado na amostra inicial foi de 44,91%. Após a secagem da amostra em estufa o teor de umidade reduziu-se para 12,23%. Durante o período de realização dos testes de hidrólise enzimática o teor de umidade das amostras permaneceu em torno de 17%, variando conforme as condições de umidade relativa do ar de cada dia.

O teor de umidade encontrado na amostra inicial está próximo dos valores usualmente encontrados para este tipo de resíduo, ou seja, em torno de 50%. Sendo que este valor apresenta uma pequena variação em função da perda de água que ocorre desde o momento da coleta até o momento da realização da análise. Pode-se perceber que após a secagem do resíduo em estufa houve absorção de umidade pelo resíduo, tendo o valor desta variado de 12,23% para 17%, durante o tempo de estocagem do resíduo.

O Teor de cinzas encontrado na amostra inicial de serragem foi de 8,45% em base seca. O teor de cinzas na amostra inicial de serragem está próximo dos valores encontrados por outros autores conforme mostra a tabela 2.1.

4.1.3 Determinação do pH do Extrato Aquoso e Cifra Diferencial

A determinação do pH do extrato aquoso da serragem apresentou o valor de 3,24, e o pH medido após a diluição foi de 3,73. Assim o valor da cifra diferencial, que consiste na diferença entre estas duas medidas de pH, apresentou um valor de 0,49. O pH do extrato aquoso e a cifra diferencial na amostra inicial de serragem estão próximos dos valores encontrados por outros autores conforme mostra a tabela 2.1.

4.1.4 Determinação do Teor de Cromo e outros Metais

A determinação do teor de cromo segundo o método ASTM D2807 sob a forma de Cr_2O_3 apresentou o valor de 3,62%. Os resultados da determinação de metais por espectrometria de absorção atômica estão na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Resultados da análise de metais por espectrometria de absorção atômica

| Metal | % total |
|--------------|----------------|
| Cálcio | 0,17 |
| Magnésio | 0,12 |
| Zinco | 0,0029 |
| Ferro | 0,12 |
| Sódio | 0,70 |
| Cromo | 2,5 |
| Cobalto | 0,0003 |

O teor de cromo na forma de Cr_2O_3 e cromo total na amostra inicial de serragem está próximo dos valores encontrados por outros autores conforme mostra a tabela 2.1. O teor de cromo total na amostra inicial é importante para a comparação com o valor encontrado na solução protéica obtida.

4.1.5 Análise Elementar

Os resultados da análise elementar para a serragem estão na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resultados da análise elementar em base seca

| Elemento | % total |
|-----------------|----------------|
| C | 37,09 |
| H | 5,95 |
| N | 12,32 |

O resultado da análise elementar apresenta uma variação quando comparado com os resultados descritos na tabela 2.1, que pode ser devido a diferença entre as peles e ainda do processo de curtimento, uma vez que provêm de curtumes diferentes.

4.2 Resultados do Experimento de Hidrólise Enzimática

Os resultados do experimento de hidrólise enzimática, conforme pode ser visto na tabela 4.4, mostram que o percentual de decomposição do resíduo variou de 20,34% até 86,27%, conforme o tratamento empregado. O menor valor de decomposição foi encontrado empregando-se o resíduo na sua forma integral e com os demais fatores controláveis em seus níveis baixos (ou seja, 6% de basificante, 30 min de basificação, 5% de enzima, 3 horas de incubação e 60°C). O maior valor de decomposição foi obtido utilizando-se o resíduo moído, 8% de basificante, 30 min de basificação, 10% de enzima, 5 horas de incubação e 70°C. Segundo a tabela 4.4, o teor de cromo encontrado na solução protéica obtida nos experimentos variou entre 0,13 ppm e 0,56 ppm de acordo com o tratamento empregado. A quantidade de cromo no filtrado tem relação com a quantidade de proteína presente neste filtrado ou solução protéica. O mesmo tratamento que produziu a menor decomposição também apresentou o menor teor de cromo na solução protéica. O maior valor médio encontrado para o teor de cromo foi obtido com os tratamentos 10 e 21, ou seja, resíduo moído, 6% de basificante, 30 min de basificação, 10% de enzima, 5 horas de incubação, temperatura de 60 °C para o tratamento 10 e de 70°C para o tratamento 21.

Tabela 4.4: Resultados dos experimentos de hidrólise enzimática

| Tratamento | % Decomposição | | | Cr total no filtrado (mg/L) | | |
|------------|----------------|-----------|-----------|------------------------------|-----------|-----------|
| | 1º ensaio | 2º ensaio | 3º ensaio | 1º ensaio | 2º ensaio | 3º ensaio |
| 1 | 22,56 | 30,79 | 24,08 | 0,15 | 0,13 | 0,16 |
| 2 | 78,82 | 70,38 | 74,09 | 0,27 | 0,22 | 0,24 |
| 3 | 48,85 | 52,68 | 50,58 | 0,25 | 0,23 | 0,26 |
| 4 | 58,87 | 57,70 | 55,27 | 0,27 | 0,25 | 0,28 |
| 5 | 20,34 | 26,81 | 25,88 | 0,23 | 0,25 | 0,24 |
| 6 | 48,90 | 53,29 | 49,42 | 0,46 | 0,42 | 0,48 |
| 7 | 75,98 | 78,40 | 77,26 | 0,3 | 0,27 | 0,29 |
| 8 | 81,03 | 76,66 | 78,31 | 0,45 | 0,41, | 0,44 |
| 9 | 65,15 | 61,85 | 63,95 | 0,46 | 0,4 | 0,42 |
| 10 | 45,39 | 46,37 | 46,80 | 0,56 | 0,49 | 0,52 |
| 11 | 61,86 | 67,01 | 66,15 | 0,48 | 0,45 | 0,43 |
| 12 | 59,42 | 58,48 | 61,38 | 0,28 | 0,23 | 0,25 |
| 13 | 67,93 | 66,80 | 67,56 | 0,32 | 0,29 | 0,3 |
| 14 | 33,55 | 35,17 | 32,12 | 0,27 | 0,31 | 0,29 |
| 15 | 49,39 | 47,84 | 48,65 | 0,3 | 0,27 | 0,31 |
| 16 | 54,11 | 49,14 | 52,48 | 0,29 | 0,35 | 0,31 |
| 17 | 70,20 | 78,57 | 76,93 | 0,47 | 0,43 | 0,44 |
| 18 | 82,18 | 78,50 | 79,60 | 0,22 | 0,25 | 0,23 |
| 19 | 79,81 | 77,14 | 78,19 | 0,3 | 0,27 | 0,28 |
| 20 | 55,63 | 56,80 | 57,78 | 0,32 | 0,3 | 0,33 |
| 21 | 69,62 | 72,76 | 70,93 | 0,53 | 0,56 | 0,49 |
| 22 | 77,08 | 75,93 | 76,50 | 0,23 | 0,25 | 0,22 |
| 23 | 79,19 | 75,00 | 78,66 | 0,27 | 0,25 | 0,24 |
| 24 | 80,79 | 74,14 | 76,35 | 0,3 | 0,33 | 0,28 |
| 25 | 58,32 | 56,57 | 57,03 | 0,46 | 0,47 | 0,44 |
| 26 | 56,65 | 53,25 | 54,06 | 0,39 | 0,35 | 0,38 |
| 27 | 80,67 | 79,09 | 79,17 | 0,4 | 0,43 | 0,38 |
| 28 | 85,22 | 84,50 | 86,27 | 0,49 | 0,47 | 0,51 |
| 29 | 71,96 | 76,11 | 73,70 | 0,46 | 0,47 | 0,44 |
| 30 | 75,83 | 74,63 | 73,75 | 0,46 | 0,42 | 0,47 |
| 31 | 78,41 | 79,50 | 78,17 | 0,39 | 0,36 | 0,38 |
| 32 | 59,03 | 58,55 | 59,96 | 0,45 | 0,43 | 0,47 |
| 33 | 63,21 | 57,71 | 60,58 | 0,37 | 0,31 | 0,34 |
| 34 | 70,77 | 76,88 | 74,91 | 0,32 | 0,35 | 0,36 |

No presente estudo utilizou-se regressão linear múltipla para avaliar o comportamento das variáveis de resposta em função dos fatores que foram alterados durante a realização do experimento. Foi utilizado o software *Statgraphics Plus* versão 2.1 para a realização dos cálculos estatísticos. Somente fatores significativos (com valor estatístico $p < 0,10$) foram incluídos nos modelos.

Na tabela 4.5 são apresentados os resultados da análise de regressão para a variável de resposta percentual de decomposição.

Tabela 4.5: Análise de regressão linear múltipla para a variável de resposta percentual de decomposição

| Parâmetros | Coefficiente | Valor - <i>p</i> |
|-----------------------------|---------------------|-------------------------|
| Interseção | 64,95 | 0,0000 |
| (A) Granulometria | -7,18 | 0,0000 |
| (B) Basificante | 12,31 | 0,0000 |
| (C) Tempo Basificação | 1,62 | 0,0011 |
| (D) Enzima | 2,86 | 0,0000 |
| (F) Temperatura | 7,81 | 0,0000 |
| (AB) Gran. X Basif. | 3,15 | 0,0000 |
| (AE) Gran. X Tempo Incub. | 2,33 | 0,0000 |
| (BE) Basif. X Tempo Incub. | 1,17 | 0,0300 |
| (BF) Basif. X Temperatura | -3,66 | 0,0000 |
| (CD) Tempo basif. X Enzima | 1,08 | 0,0159 |
| (EF) Tempo Incub. X Temper. | -1,35 | 0,0114 |

Na análise de regressão linear múltipla para a variável de resposta percentual de decomposição, de acordo com a tabela acima, foram identificados como significativos ($p < 0,10$) os efeitos: granulometria; percentual de basificante; Tempo de basificação; percentual de enzima; temperatura; interação granulometria x percentual de basificante; interação granulometria x tempo de incubação; interação percentual de basificante x tempo de incubação; interação percentual de basificante x temperatura; interação tempo de basificação x percentual de enzima; interação tempo de incubação x temperatura

A equação resultante, obtida com a análise de regressão linear múltipla, expressa em variáveis codificadas, é dada pela equação (4.1):

$$Y_{\%Decomp.} = 64,95 - 7,18 A + 12,31 B + 1,62 C + 2,86 D + 7,81 F + 3,15 AB + 2,33 AE + 1,17 BE - 3,66 BF + 1,08 CD - 1,35 EF \quad (4.1)$$

A partir desta equação pode-se calcular o percentual de decomposição que será atingido através da substituição dos fatores A, B, C, etc., pelo valor correspondente ao nível que será utilizado. Utiliza-se o valor (+1) se o fator estiver no seu nível alto e (-1) se o fator estiver em seu nível baixo. Por exemplo, para a quantidade de basificante igual a 6%, nível baixo, se substitui a letra B na equação pelo valor (-1).

A equação (4.1) apresenta os coeficientes de determinação R^2 igual a 0,9387 e R^2_{aj} igual a 0,9313.

O coeficiente de determinação R^2 nos diz a proporção da variabilidade presente nas observações que é explicada pelo modelo de regressão obtido. Contudo um grande valor para R^2 não implica, necessariamente, que o modelo ajustado seja adequado. É sempre possível aumentar o valor de R^2 por meio da adição de novas variáveis ao modelo. No entanto, apesar do maior valor para R^2 , nem sempre o novo modelo com mais variáveis será melhor que o modelo anterior que não envolve estas variáveis.

É usual utilizar-se o coeficiente de determinação múltipla ajustado, R^2_{aj} , que leva em consideração o número de variáveis incluídas no modelo.

Verificando-se o valor de R^2 verifica-se que o modelo de regressão explica 93,9% da variabilidade total relacionada à variável de resposta percentual de decomposição. O valor de R^2_{aj} , é igual a 93,13%. Como os valores de R^2 e R^2_{aj} , estão muito próximos, verifica-se a adequação do modelo.

A análise de variância para o modelo de regressão, que também se constitui em uma forma de avaliação do modelo proposto, é apresentada na tabela 4.6.

Tabela 4.6: Análise de variância para o modelo de regressão

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Médias quadradas | Teste F | Valor - p |
|---------------------|--------------------|--------------------|------------------|---------|-------------|
| Modelo de regressão | 23387,10 | 11 | 2126,10 | 125,50 | 0,0000 |
| Residual | 1524,67 | 90 | 16,94 | | |
| Total | 24911,8 | 101 | | | |

Esta tabela traduz a análise de variância para o modelo de regressão. Calculam-se as variâncias ao invés dos desvios padrões e obtém-se o quociente entre a variância do modelo de regressão e a variância residual, obtendo-se o valor correspondente ao teste F na tabela. Este valor calculado é comparado com o valor F tabelado segundo a distribuição F de *Snedecor* levando em consideração o nível de significância e os graus de liberdade que

constam na tabela. Se o valor calculado for maior que o valor tabelado significa que existe diferença significativa entre as variâncias podendo ser considerado que o modelo de regressão obtido é significativo. O valor 125,50 é maior que o valor tabelado para $F(0,05;11;90) = 1,90$, o que indica que o modelo de regressão é significativo.

Para que o modelo obtido através de regressão linear seja considerado adequado, deve-se considerar ainda que seus erros ou resíduos sigam uma distribuição normal, tenham média zero e uma variância constante (homogênea), não sendo correlacionados, ou seja, sendo distribuídos aleatoriamente (independentemente).

Para verificação da adequação do modelo ajustado e das suposições associadas à análise de regressão, executa-se a análise gráfica dos resíduos.

A suposição da homogeneidade da variância pode ser verificada através do gráfico dos resíduos em função dos valores ajustados pelo modelo, figura 4.2. Pode-se observar que os valores dos resíduos se distribuem em torno da faixa horizontal centrada em $e_i = 0$, o que indica que o modelo linear e as suposições a ele associadas são apropriados.

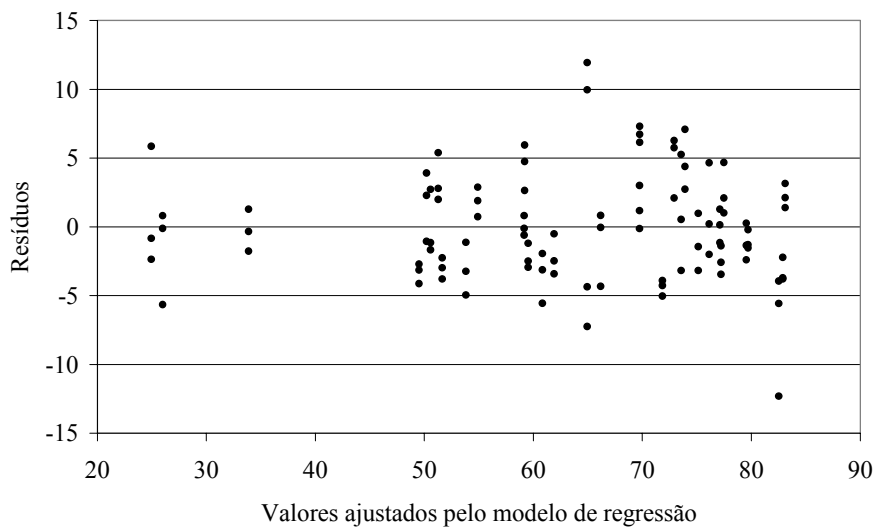


Figura 4.2: Gráfico dos resíduos em função dos valores ajustados pelo modelo para a variável de resposta percentual de decomposição

A suposição de normalidade dos resíduos pode ser verificada através do gráfico dos resíduos em um papel de probabilidade normal, ou seja, observando-se os valores observados e os valores preditos pelo modelo, figura 4.3. A validade da suposição de normalidade pode

ser considerada uma vez que os pontos do gráfico estão localizados, aproximadamente, ao longo de uma linha reta.

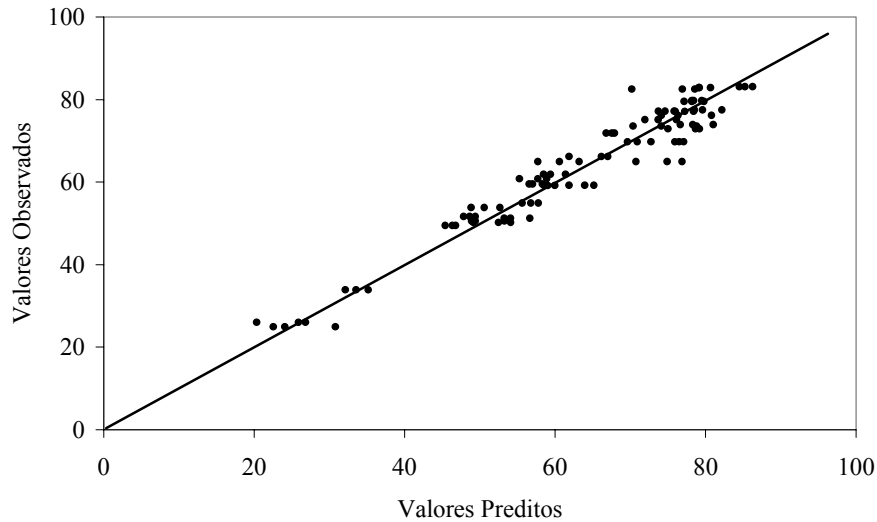


Figura 4.3: Gráfico dos resíduos em um papel de probabilidade normal para a variável de resposta percentual de decomposição

A suposição de aleatoriedade dos resíduos pode ser verificada através do gráfico dos resíduos em função das variáveis independentes. A figura 4.4 ilustra esta suposição através do gráfico dos resíduos em função da variável independente granulometria (A).

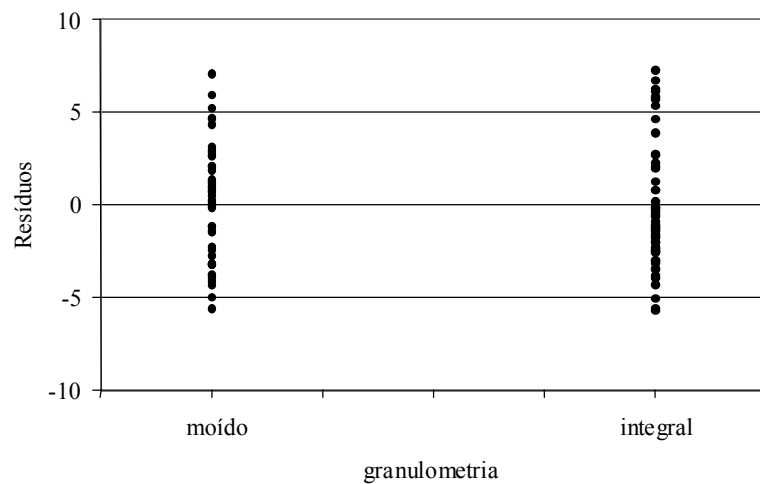


Figura 4.4: Gráfico dos resíduos em função da variável independente granulometria (A) em níveis codificados, para a variável de resposta percentual de decomposição

Pode-se observar neste gráfico que tanto para o resíduo moído como para o resíduo integral os resíduos se situam aleatoriamente em torno do valor zero não manifestando nenhuma outra tendência de comportamento além da aleatoriedade em torno do valor zero. As demais variáveis independentes também produziram o mesmo tipo de gráfico.

Na tabela 4.7 são apresentados os resultados da análise de regressão para a variável de resposta concentração de cromo na proteína.

Tabela 4.7: Análise de regressão linear múltipla para a variável de resposta concentração de cromo na proteína

| Parâmetros | Coefficiente | Valor - <i>p</i> |
|----------------------------|---------------------|-------------------------|
| Interseção | 0,353 | 0,0000 |
| (A) Granulometria | -0,035 | 0,0003 |
| (C) Tempo Basificação | 0,017 | 0,0351 |
| (D) Enzima | 0,027 | 0,0015 |
| (E) Tempo Incubação | 0,018 | 0,0335 |
| (F) Temperatura | 0,052 | 0,0000 |
| (AE) Gran. X Tempo Incub. | -0,022 | 0,0295 |
| (AF) Gran. X Temperatura | 0,034 | 0,0009 |
| (BC) Basif. X Tempo basif. | 0,026 | 0,0008 |
| (DE) Enzima X Tempo Incub. | -0,023 | 0,0125 |
| (DF) Enzima X Temperatura | 0,039 | 0,0001 |

Na análise de regressão linear múltipla para a variável de resposta concentração de cromo foram identificados como significativos os efeitos: granulometria; tempo de basificação; percentual de enzima; tempo de incubação; temperatura; interação granulometria x tempo de incubação; interação granulometria x temperatura; interação percentual de basificante x tempo de basificação; interação percentual de enzima x tempo de incubação; interação percentual de enzima x temperatura.

A equação resultante, obtida com a análise de regressão linear múltipla, expressa em variáveis codificadas, é dada pela equação (4.2):

$$Y_{\text{conc Cr}} = 0,35341 - 0,03548 A + 0,01658 C + 0,02716 D + 0,01845 E + 0,05192 F - 0,02185 AE + 0,03382 AF + 0,02565 BC - 0,02285 DE + 0,03873 DF \quad (4.2)$$

A partir desta equação pode-se determinar o percentual de decomposição que será atingido através da substituição dos fatores A, B, C, etc. pelo valor correspondente ao nível que será utilizado. Utiliza-se o valor (+1) se o fator estiver no seu nível alto e (-1) se o fator estiver em seu nível baixo.

A equação (4.2) apresenta os coeficientes de determinação R^2 igual a 0,5875 e R^2_{aj} igual a 0,5422.

A análise de variância para o modelo de regressão, é apresentada na tabela 4.8.

Tabela 4.8: Análise de variância para o modelo de regressão

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Médias quadradas | Teste F | Valor - p |
|---------------------|--------------------|--------------------|------------------|---------|-------------|
| Modelo de regressão | 0,586227 | 10 | 0,0586227 | 12,96 | 0,0000 |
| Residual | 0,411558 | 91 | 0,00452261 | | |
| Total | 0,997784 | 101 | | | |

O valor 12,96 é maior que o valor tabelado para $F(0,05;10;91) = 1,97$, o que indica que o modelo de regressão é significativo. Verificando-se o valor de R^2 verifica-se que o modelo de regressão explica 58,75% da variabilidade total relacionada à variável de resposta percentual de decomposição. O valor de R^2_{aj} , é igual a 54,22%. Como os valores de R^2 e R^2_{aj} , estão próximos, verifica-se a adequação do número de variáveis no modelo, porém neste os pontos obtidos nos gráficos não se comportam de maneira tão definida quanto os obtidos para a variável de resposta percentual de decomposição. Apesar disso, considera-se que os valores obtidos para a quantidade de cromo na proteína são muito bons se compararmos os valores mostrados na tabela 4.4 onde o maior valor é 0,56 ppm com o valor de cromo total na amostra original que é de 2,5% (25000ppm). O maior valor encontrado na proteína é menor que 1ppm.

A análise da adequação do modelo utilizando os resíduos pode ser observada pelos gráficos de resíduos 4.5 a 4.7 descritos a seguir.

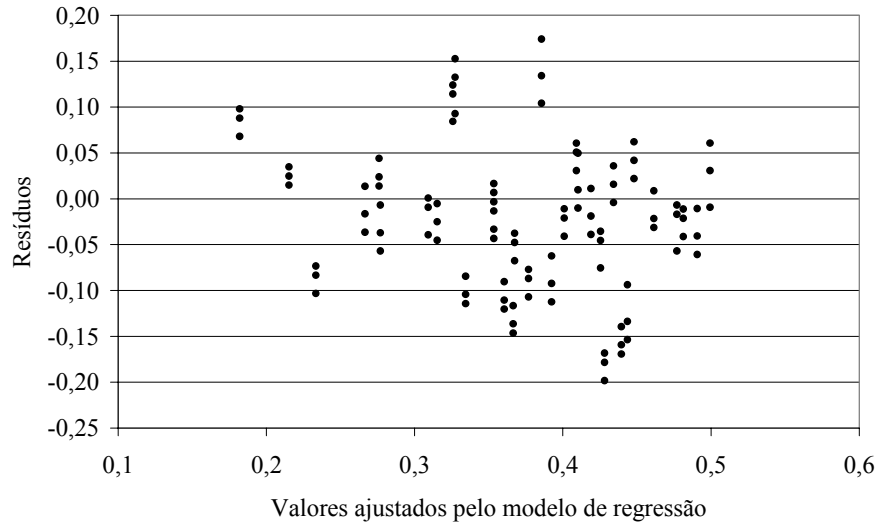


Figura 4.5: Gráfico dos resíduos em função dos valores ajustados pelo modelo para a variável de resposta concentração de cromo na proteína

Pode-se observar que os valores dos resíduos se distribuem em torno da faixa horizontal centrada em $e_i = 0$, o que indica que o modelo linear e as suposições a ele associadas são apropriados.

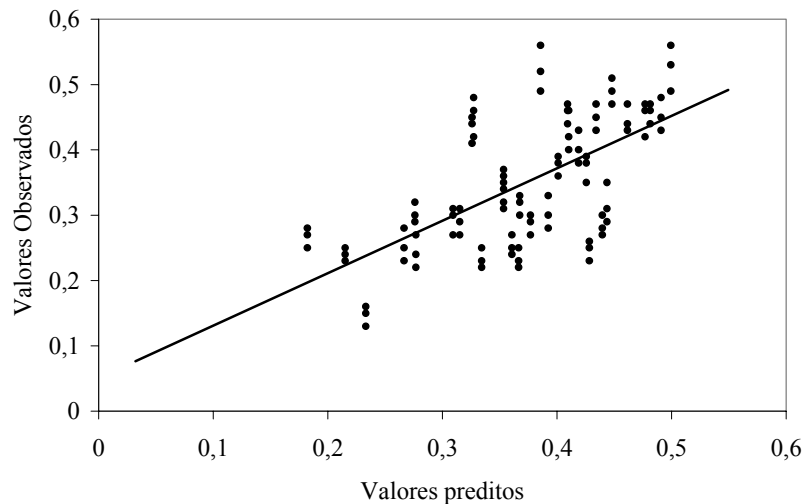


Figura 4.6: Gráfico dos resíduos em um papel de probabilidade normal para a variável de resposta concentração de cromo na proteína

A validade da suposição de normalidade pode ser considerada uma vez que os pontos do gráfico mostram uma tendência de se distribuírem ao longo da reta traçada.

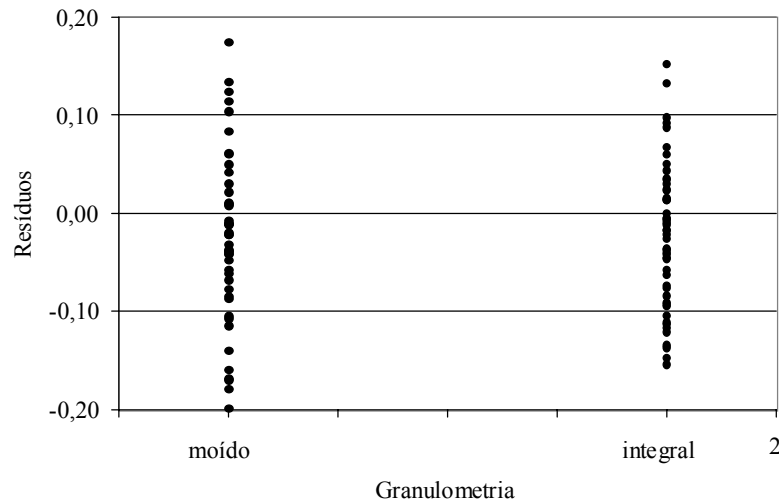


Figura 4.7: Gráfico dos resíduos em função da variável independente granulometria (A) em níveis codificados, para a variável de resposta concentração de cromo na proteína

Pode-se observar neste gráfico que tanto para o resíduo moído como para o resíduo integral os resíduos se situam aleatoriamente em torno do valor zero, não manifestando nenhuma outra tendência de comportamento além desta. As demais variáveis independentes também produziram o mesmo tipo de gráfico.

As figuras 4.8 a 4.18 ilustram os efeitos de cada fator controlável ou variável independente e das interações significativas, para o percentual de decomposição. A construção destes gráficos foi realizada a partir das médias obtidas quando o fator estava no seu menor e maior nível respectivamente. Para o gráfico da figura 4.8, por exemplo, o ponto um pouco acima de 70% de decomposição é o resultado da média calculada com todos os resultados dos ensaios, onde a granulometria estava em seu nível baixo, ou seja, resíduo moído. Independentemente dos outros fatores estarem em nível alto ou baixo, avalia-se somente o efeito de um fator. Já nos gráficos que mostram a interação entre dois fatores, pode-se avaliar o efeito conjunto de dois fatores observando-se a relação de dependência entre eles. O maior efeito sobre o percentual de decomposição do resíduo é devido à concentração de basificante seguido pelos fatores granulometria, temperatura, concentração de enzima e tempo de basificação. Isto pode ser observado através da inclinação das retas obtidas nos gráficos. Quanto maior a inclinação, maior é o efeito, ou seja, a mudança registrada na resposta quando o nível do fator é modificado.

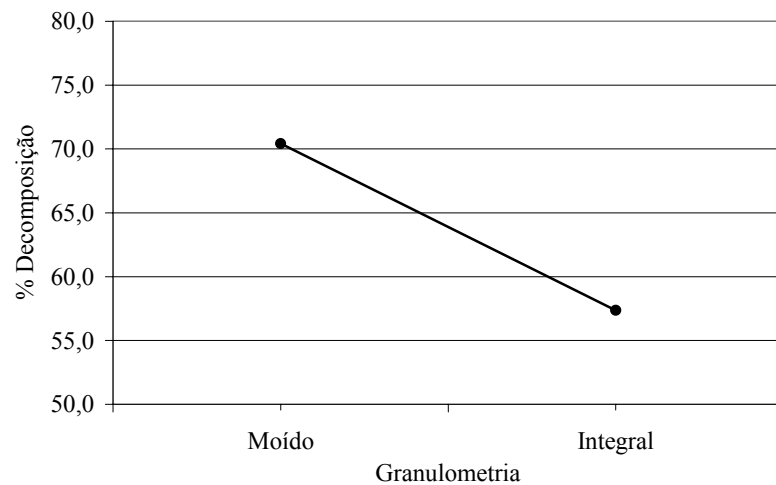


Figura 4.8: Efeito da granulometria do resíduo sobre o percentual de decomposição

Segundo a figura 4.8 a cominuição do resíduo aumenta o percentual de decomposição em 13%. Pode-se observar que o fator granulometria, figura acima, e tempo de basificação, figura 4.10, apresentam efeitos negativos. Os efeitos negativos significam que ao se passar do nível baixo de um fator para o nível alto ocorre um decréscimo da variável de resposta.

Quando se realiza a cominuição do resíduo aumenta-se a área de contato superficial proporcionando uma melhor basificação de resíduo além de proporcionar maior exposição das regiões de ligação da enzima ao substrato.

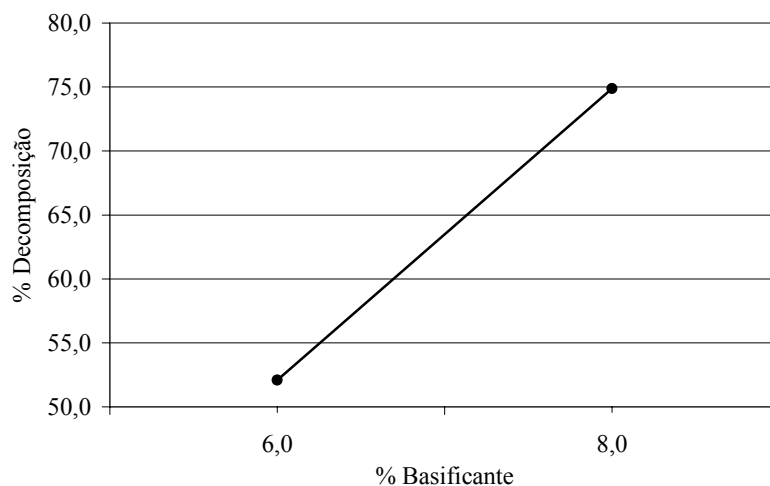


Figura 4.9: Efeito da quantidade de basificante sobre o percentual de decomposição

Observa-se que com o aumento do percentual de basificante de 6% para 8% ocorre um aumento no percentual de decomposição em 23%. Uma vez que a enzima utilizada tenha atividade dentro de uma faixa de pH definida, era esperado que o fator quantidade de basificante influenciasse o processo de maneira significativa, conforme mostra o gráfico da figura acima. Observou-se que nos experimentos em que se utilizou 8% de basificante se obteve melhores resultados em termos de decomposição do que quando se utilizou 6% de basificante. Isto se deve ao fato de que o pH se manteve durante um período de tempo maior dentro da faixa mais adequada para a atuação da enzima

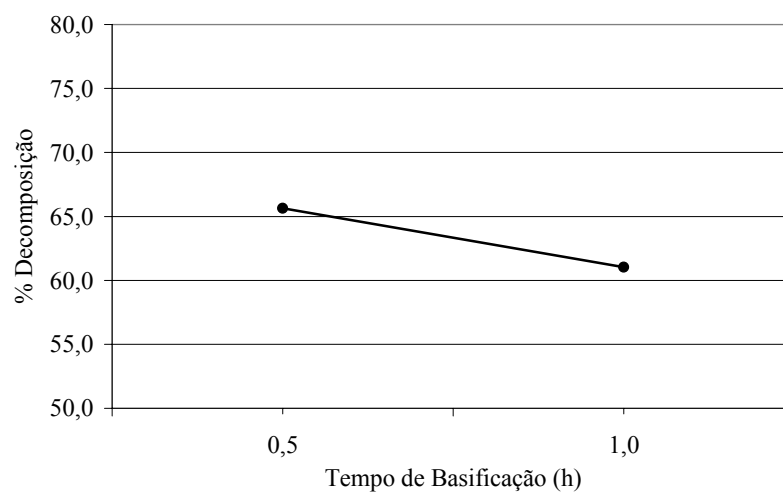


Figura 4.10: Efeito do tempo de basificação sobre o percentual de decomposição

Conforme pode ser visto na figura acima ao aumentar-se o tempo de basificação de 0,5h para 1h o percentual de decomposição sofre uma queda de 5%. O tempo de basificação mostrou um efeito negativo, a princípio era esperado um efeito contrário. Uma vez que maior tempo de basificação produziu menor decomposição acredita-se que a basificação provoca a hidrólise básica do resíduo o que pode estar diminuindo os pontos específicos de ligação da enzima.

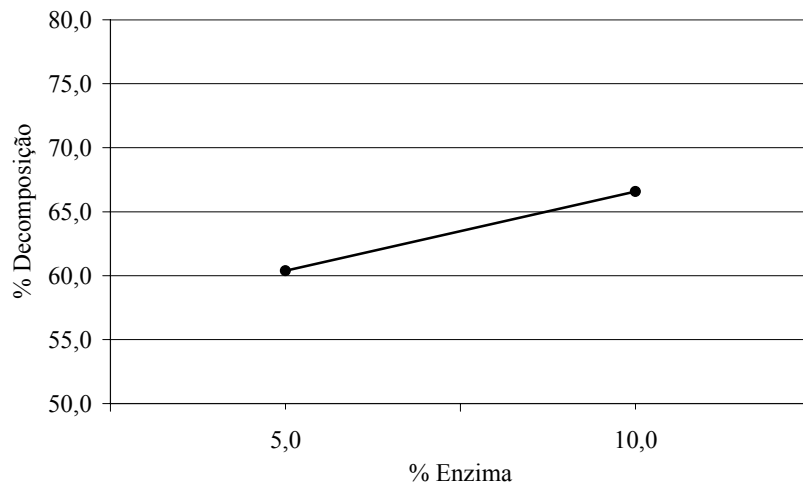


Figura 4.11: Efeito da quantidade de enzima sobre o percentual de decomposição

O fator quantidade de enzima aumenta o percentual de decomposição em aproximadamente 10% ao ter seu nível mudado de baixo (5%) para alto (10%). A quantidade de enzima causa um efeito menor do que o efeito produzido pela quantidade de basificante. Esta observação já era esperada uma vez que a enzima não mantém a sua atividade original se o pH do meio estiver fora da faixa de atuação da mesma. Neste caso, a adição de maior quantidade de enzima não melhora o processo. Por outro lado, se o pH estiver adequado para a atuação da enzima pode-se melhorar e ainda reduzir a quantidade de enzima no processo.

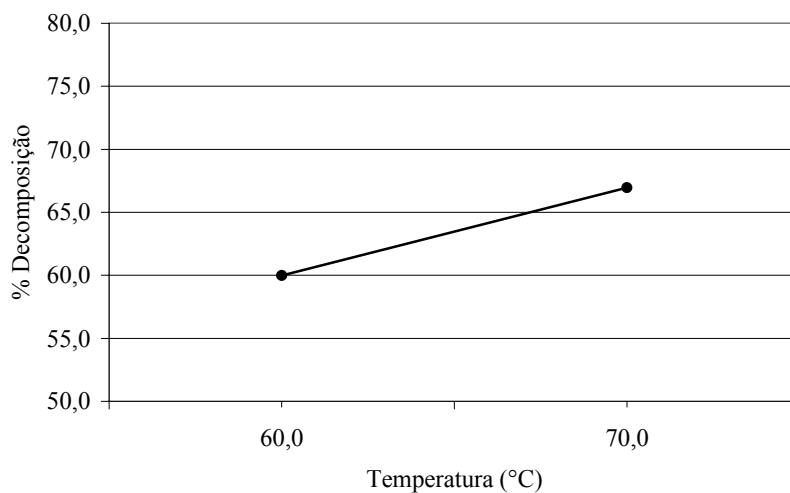


Figura 4.12: Efeito da temperatura sobre o percentual de decomposição

O fator Temperatura aumenta o percentual de decomposição em aproximadamente 12% ao ter seu nível mudado de baixo (60 °C) para alto (70 °C). Ao analisar o efeito da temperatura deve-se levar em conta o efeito da interação desta com a quantidade de basificante e o efeito produzido na quantidade de cromo na proteína, que aumenta com o aumento da temperatura. Estes efeitos serão mostrados nas figuras 4.16 e 4.23 adiante.

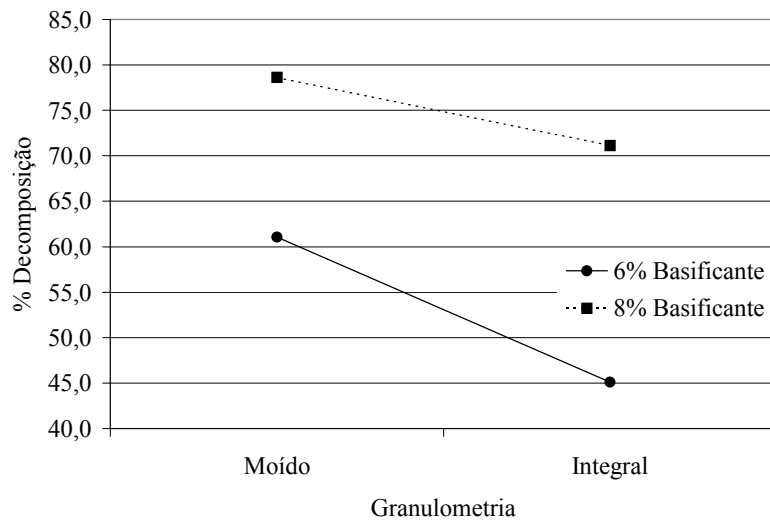


Figura 4.13: Efeito da interação entre granulometria e quantidade de basificante sobre o percentual de decomposição

A partir da interação entre a granulometria e a quantidade de basificante, pode-se observar que quando se mantém a quantidade de basificante em 8% a diferença no percentual de decomposição é menor quando se varia a granulometria do resíduo. Apesar da diminuição aumentar o percentual de decomposição, conforme mostrou a figura 4.8, o resíduo integral apresenta um melhor percentual de decomposição quando se tem uma melhor basificação do que quando se usa o resíduo cominuído com a quantidade de basificante menor.

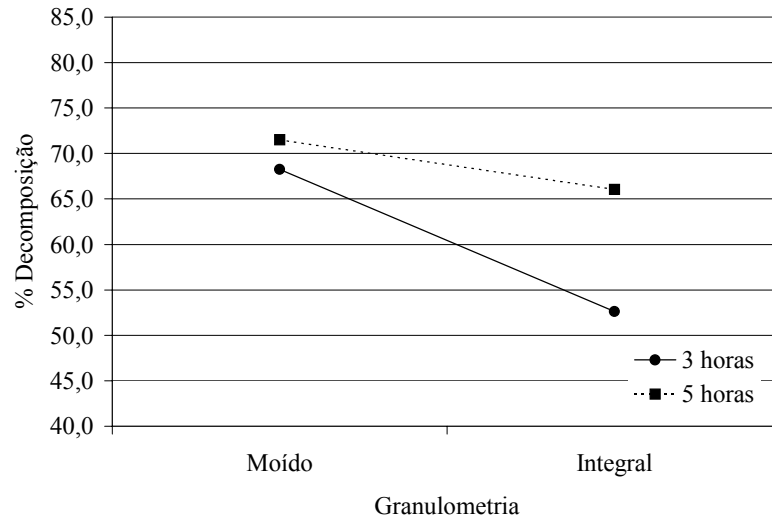


Figura 4.14: Efeito da interação entre granulometria e tempo de incubação sobre o percentual de decomposição

A partir da interação entre a granulometria e o tempo de incubação, pode-se observar que quando se utiliza o resíduo cominuído, o tempo de incubação não apresenta uma diferença tão significativa sobre o percentual de decomposição quanto quando se utiliza o resíduo integral. Devido à diminuição do tempo de difusão dos reagentes através do substrato, a partir da cominuição do resíduo, pode-se obter uma economia em relação ao tempo de reação.

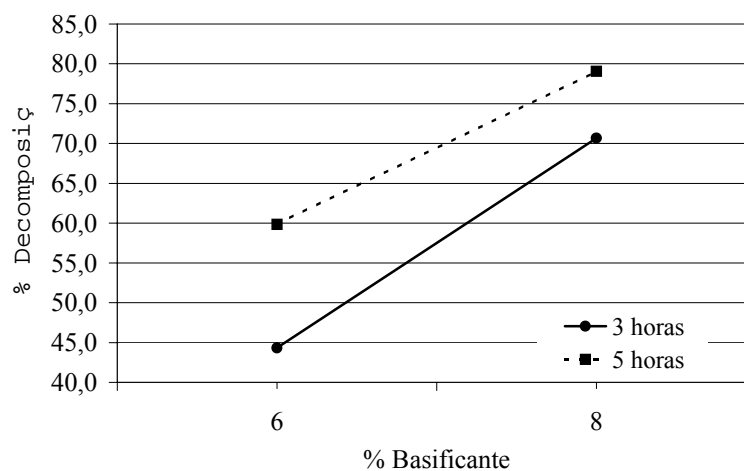


Figura 4.15: Efeito da interação entre a quantidade de basificante e o tempo de incubação sobre o percentual de decomposição

A partir da interação entre a quantidade de basificante e o tempo de incubação, pode-se observar que quando se utiliza uma basificação mais eficiente não é necessário maior tempo de incubação, podendo-se atingir um percentual de decomposição mais elevado do que quando se utiliza menor quantidade de basificante e maior tempo de incubação. Isto está de acordo com o fato de a quantidade de basificante ter um efeito maior do que o tempo de incubação. Pois não se tem uma melhora no processo aumentando-se o tempo de incubação se o pH não estiver adequado para a atuação da enzima.

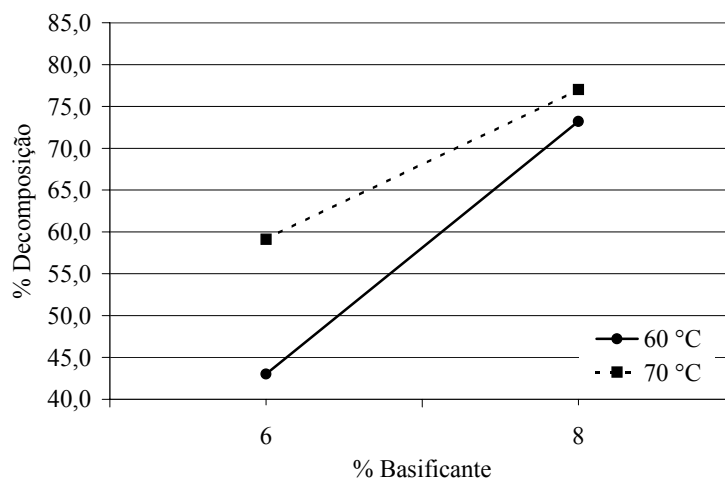


Figura 4.16: Efeito da interação entre a quantidade de basificante e a temperatura sobre o percentual de decomposição

Observa-se que com o uso de 6% de basificante o efeito relativo ao aumento de temperatura sobre o percentual de decomposição é muito maior do que quando se utiliza 8% de basificante. A partir da interação entre a quantidade de basificante e a temperatura pode-se observar que com o uso de 8% de basificante é possível obter uma economia de energia utilizando-se a temperatura de 60 °C. Além disso, a temperatura mais baixa gera um teor menor de cromo na solução protéica, conforme poderá ser observado mais adiante na figura 4.23.

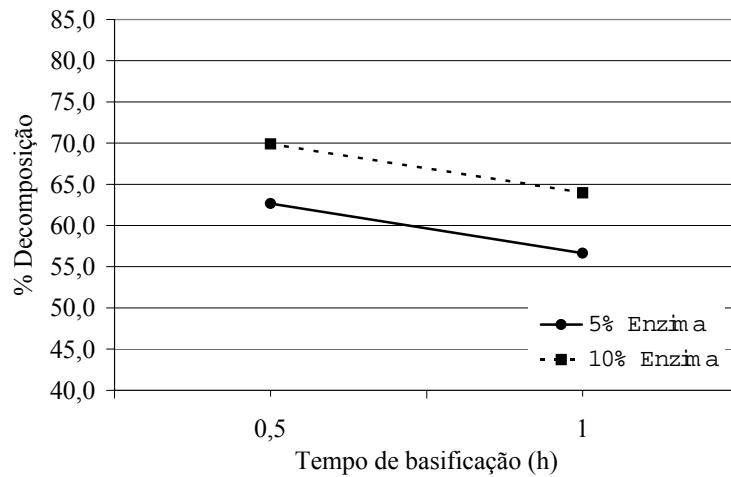


Figura 4.17: Efeito da interação entre o tempo de basificação e a quantidade de enzima sobre o percentual de decomposição

Esta figura mostra novamente o efeito negativo que o tempo de basificação exerce sobre o percentual de decomposição, conforme já foi discutido anteriormente com o auxílio da figura 4.10. Quando se observa a inclinação das retas para 5 e 10% de enzima conclui-se que o efeito da quantidade de enzima se mantém proporcional quando se modifica o tempo de basificação. A partir da figura 4.17 pode-se observar que o tempo de basificação menor produz uma melhora no percentual de decomposição para os dois níveis de quantidade de enzima utilizados.

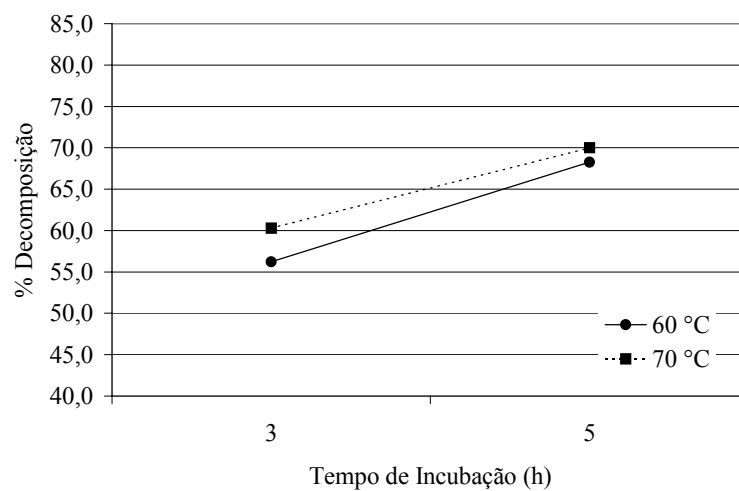


Figura 4.18: Efeito da interação entre o tempo de incubação e a temperatura sobre o percentual de decomposição

A partir da figura 4.18 verifica-se que, tanto para o tempo de incubação de 3h como para 6h de incubação, o aumento no percentual de decomposição é pequeno com o aumento da temperatura. Observa-se que mesmo com o tempo de incubação no seu nível baixo, existe a possibilidade de se obter economia a partir do uso da temperatura menor. Em qualquer um dos casos, a temperatura menor favorece o processo em termos de economia e de menor quantidade de cromo na solução protéica obtida. O efeito do tempo de incubação é positivo para o percentual de decomposição, mas se apresenta negativo em relação ao teor de cromo na proteína, conforme poderá ser visualizado mais adiante através da figura 4.22. A otimização que será apresentada mais adiante estabelece as condições em que se pode obter o melhor compromisso entre as duas variáveis de resposta.

As figuras 4.19 a 4.28 ilustram os efeitos de cada fator controlável e das interações significativas na concentração de cromo da solução protéica obtida.

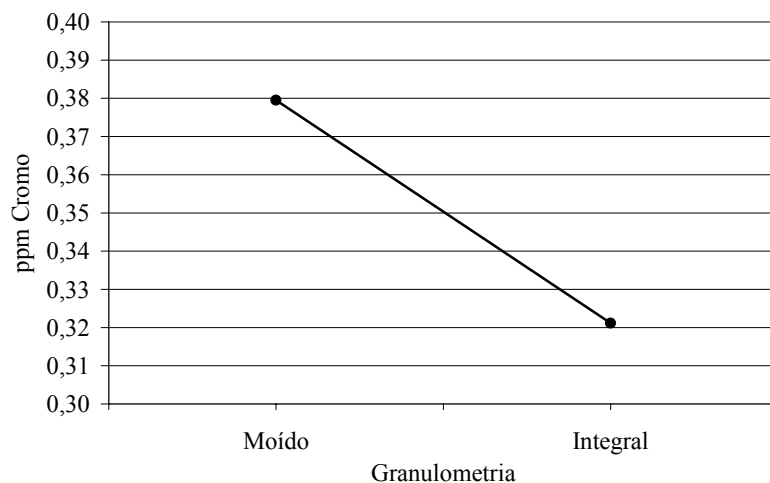


Figura 4.19: Efeito da granulometria do resíduo sobre a concentração de cromo na proteína

Ao mesmo tempo em que a cominuição do resíduo proporciona uma maior decomposição ela também aumenta o teor de cromo na solução protéica conforme pode ser visto na figura acima. Os parâmetros de processo ajustados para atender as duas características de qualidade deste experimento, levando em conta o efeito contrário da granulometria sobre as duas variáveis de resposta serão obtidos através da otimização descrita no próximo item.

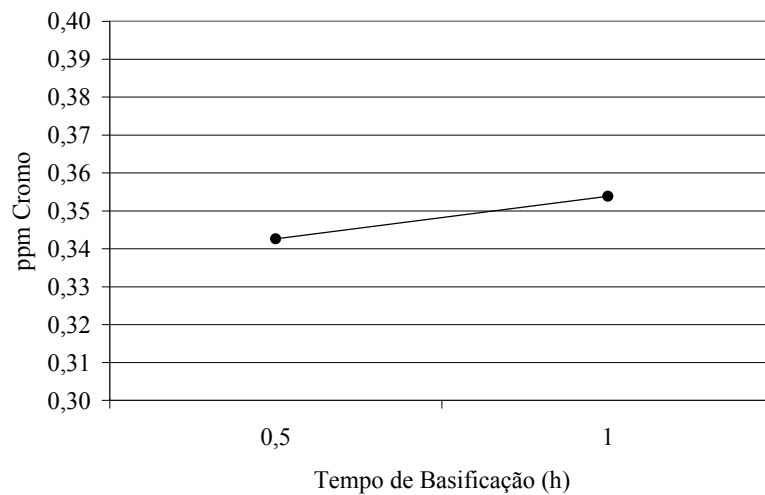


Figura 4.20: Efeito do tempo de basificação sobre a concentração de cromo na proteína

O maior tempo de basificação, além de diminuir o percentual de decomposição, também contribui para um aumento no teor de cromo na solução protéica resultante. A quantidade de basificante não apresentou efeito significativo segundo a análise de regressão efetuada. Como o modelo obtido para a quantidade de cromo na solução protéica só explica 58% dos dados obtidos considera-se conveniente indicar que o teor de cromo passa de 0,37 a 0,33 ppm quando se altera a quantidade de basificante de 6% para 8% respectivamente. Para o menor nível de basificante obtém-se mais cromo na proteína, o que pode ser explicado pelo fato de que o cromo tem maior tendência a lixiviar em valores de pH mais baixos.

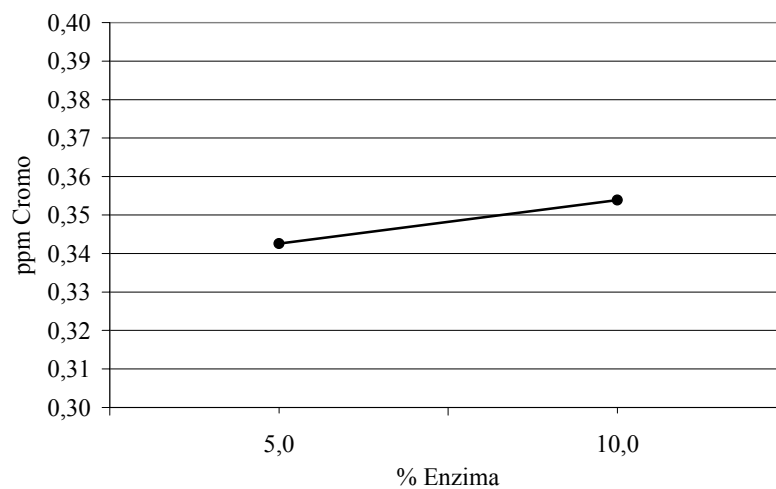


Figura 4.21: Efeito da quantidade de enzima sobre a concentração de cromo na proteína

O aumento da quantidade de enzima também produz um aumento no teor de cromo na solução resultante, porém observa-se que o efeito relativo à quantidade de enzima bem como ao tempo de basificação são bem menores do que os efeitos produzidos no teor de cromo pelos fatores granulometria, tempo de incubação e temperatura.

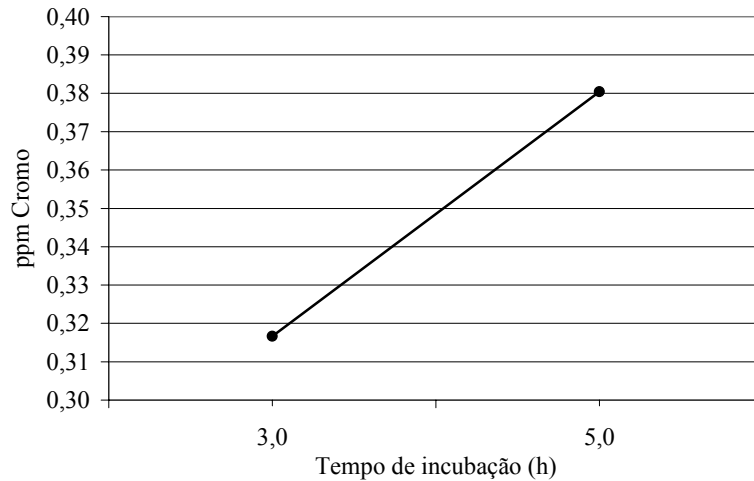


Figura 4.22: Efeito do tempo de incubação sobre a concentração de cromo na proteína

Como pode ser observado nas figuras 4.22 (acima) e 4.23 (abaixo), os fatores tempo de incubação e temperatura exercem influência sobre o teor de cromo na solução resultante. O efeito positivo do tempo de incubação sugere que quando mais tempo o resíduo permanece exposto à temperatura e a presença de basificante e enzima, maior é o teor de cromo que passa para a solução protéica. Ou seja, quanto mais resíduo for decomposto maior a chance de contaminação da solução por cromo, como era esperado. Da mesma forma quanto maior a temperatura a qual o resíduo fica exposto, maior a tendência de contaminação da proteína por cromo devido à degradação proporcionada ao resíduo.

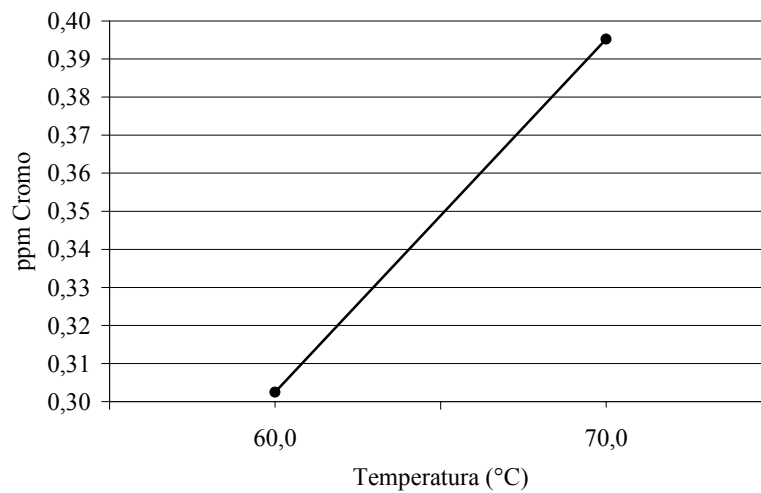


Figura 4.23: Efeito da temperatura sobre a concentração de cromo na proteína

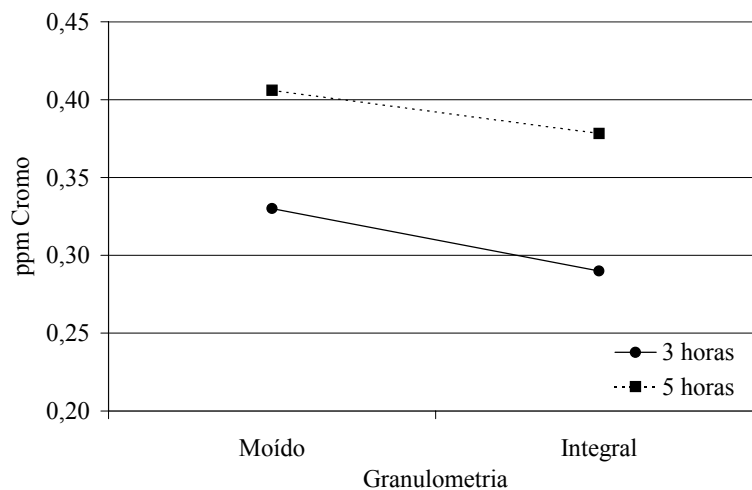


Figura 4.24: Efeito da interação entre a granulometria e o tempo de incubação sobre a concentração de cromo na proteína

A partir da figura 4.24, observa-se que o tempo de incubação maior produz maior teor de cromo na proteína, o que não é desejável, estando o resíduo na sua forma integral ou cominuída. Pelo fato das retas serem praticamente paralelas o efeito da granulometria é o mesmo para 3h ou 5h de incubação.

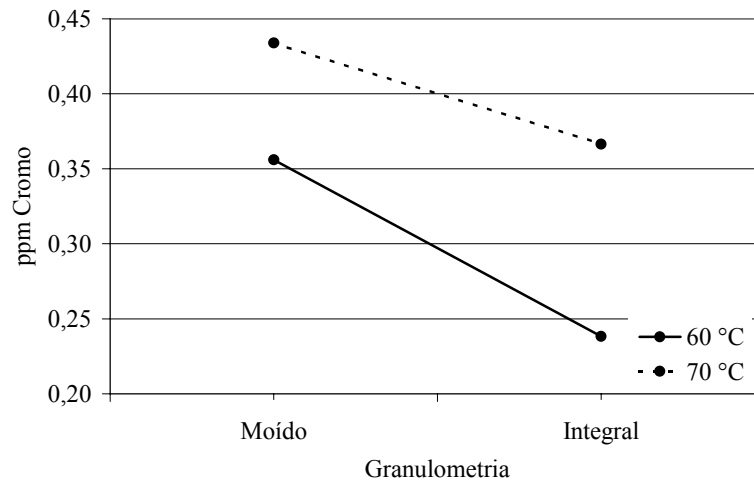


Figura 4.25: Efeito da interação entre a granulometria e a temperatura sobre a concentração de cromo na proteína

Observa-se na figura 4.25 que a temperatura de 60°C é a melhor em relação ao teor de cromo estando o resíduo cominuído ou na sua forma integral. Esta figura confirma o fato de ser mais conveniente a temperatura de 60°C para o processo e o fato de que a cominuição do resíduo aumenta o teor de cromo na solução protéica.

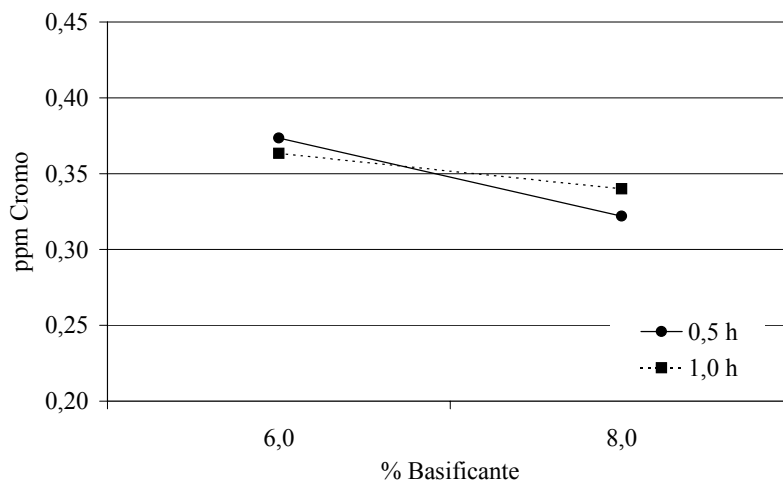


Figura 4.26: Efeito da interação entre a quantidade de basificante e o tempo de basificação sobre a concentração de cromo na proteína

A partir da figura 4.26 observa-se que o teor de cromo na solução resultante é menor utilizando-se mais basificante, porém quando se usa 6% de basificante o maior tempo de

basificação é o que produz o menor teor de cromo na solução, e para a maior quantidade de basificante o menor tempo de basificação produz a menor quantidade de cromo na solução. Neste caso é bem clara a dependência do efeito de um fator em relação ao outro fator. Porém pode-se considerar pequena a diferença no teor de cromo quando se passa de 0,5h de tempo de basificação para 1h de tempo de basificação. O uso de 8% de basificante produz o menor teor de cromo e ainda, conforme discutido anteriormente, esta quantidade produz uma decomposição melhor do que quando se usa 6% de basificante.

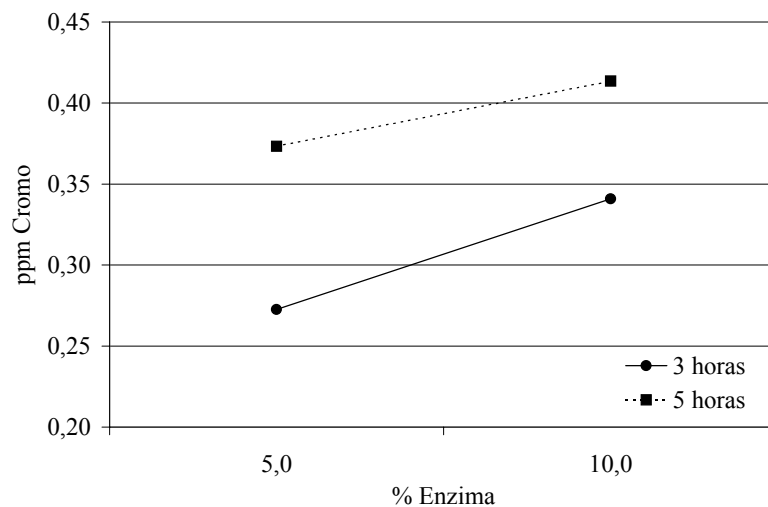


Figura 4.27: Efeito da interação entre a quantidade de enzima e o tempo de incubação sobre a concentração de cromo na proteína

Conforme pode ser observado na figura 4.27, o uso da menor quantidade de enzima resulta em um teor de cromo menor. Novamente pode-se observar que o maior tempo de incubação produz uma solução protéica com maior teor de cromo. E ainda, como as retas são praticamente paralelas, a diferença no teor de cromo produzido pelo aumento do tempo é quase o mesmo quando se varia a quantidade de enzima.

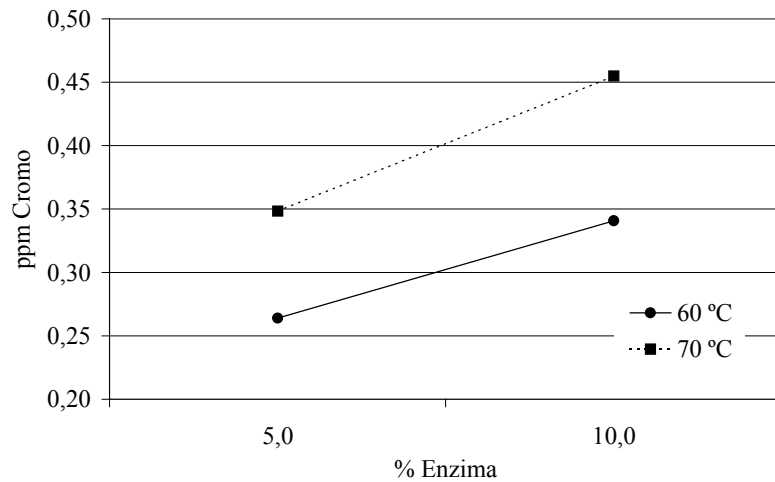


Figura 4.28: Efeito da interação entre a quantidade de enzima e a temperatura sobre a concentração de cromo na proteína

Novamente esta figura confirma que para uma menor quantidade de enzima, o teor de cromo na solução é menor. Da mesma forma o uso da temperatura mais baixa favorece o processo em termos de energia e produz um teor de cromo menor, conforme já havia sido discutido ao apresentar a figura 4.23. Na figura 4.28, é possível observar que ao se utilizar a temperatura de 70 °C e 5% de enzima se obtém um efeito semelhante ao que produz o uso de 10% de enzima e 60 °C.

As figuras 4.29 a 4.34 mostram as variações de pH que ocorrem durante os experimentos.

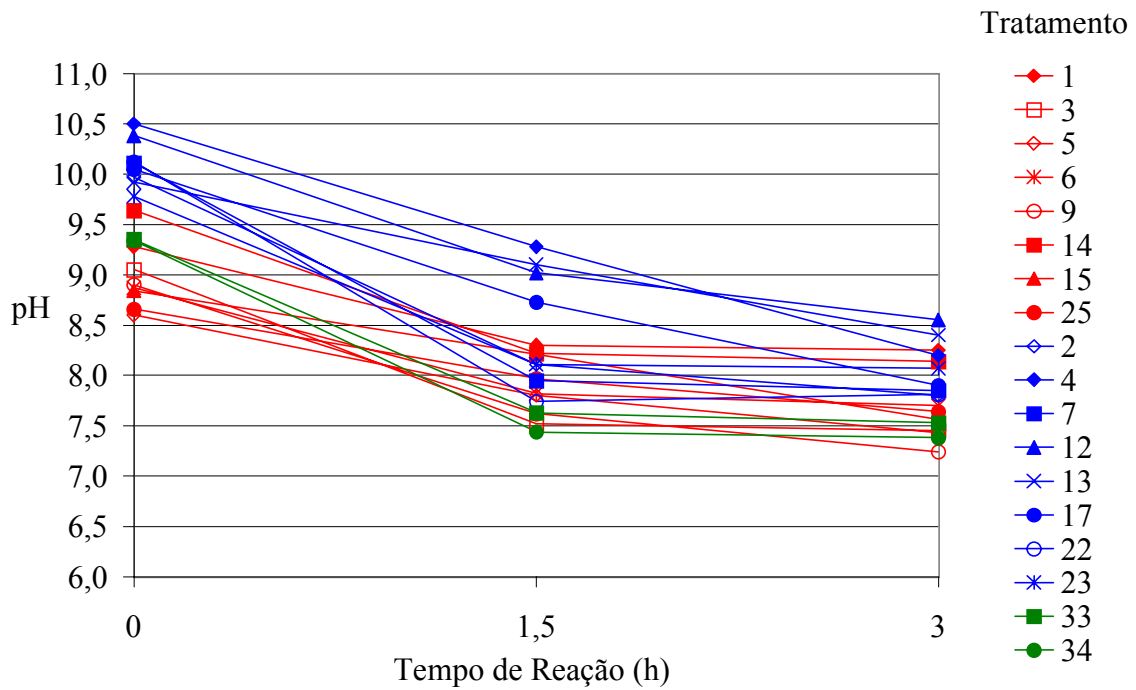


Figura 4.29: Variação de pH das reações de 3 horas, 1º ensaio. Em vermelho reações com 6% de basificante, em azul reações com 8% de basificante e em verde pontos centrais

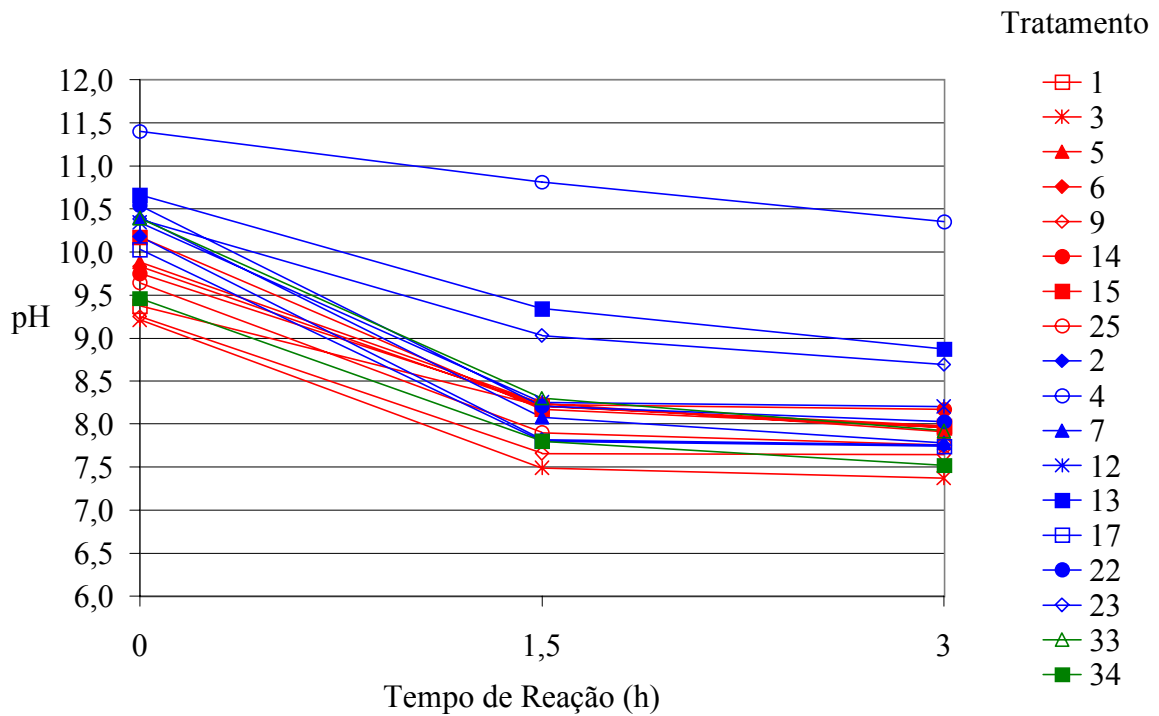


Figura 4.30: Variação de pH das reações de 3 horas, 2º ensaio. Em vermelho e azul reações com 6% e 8% de basificante, respectivamente e em verde pontos centrais

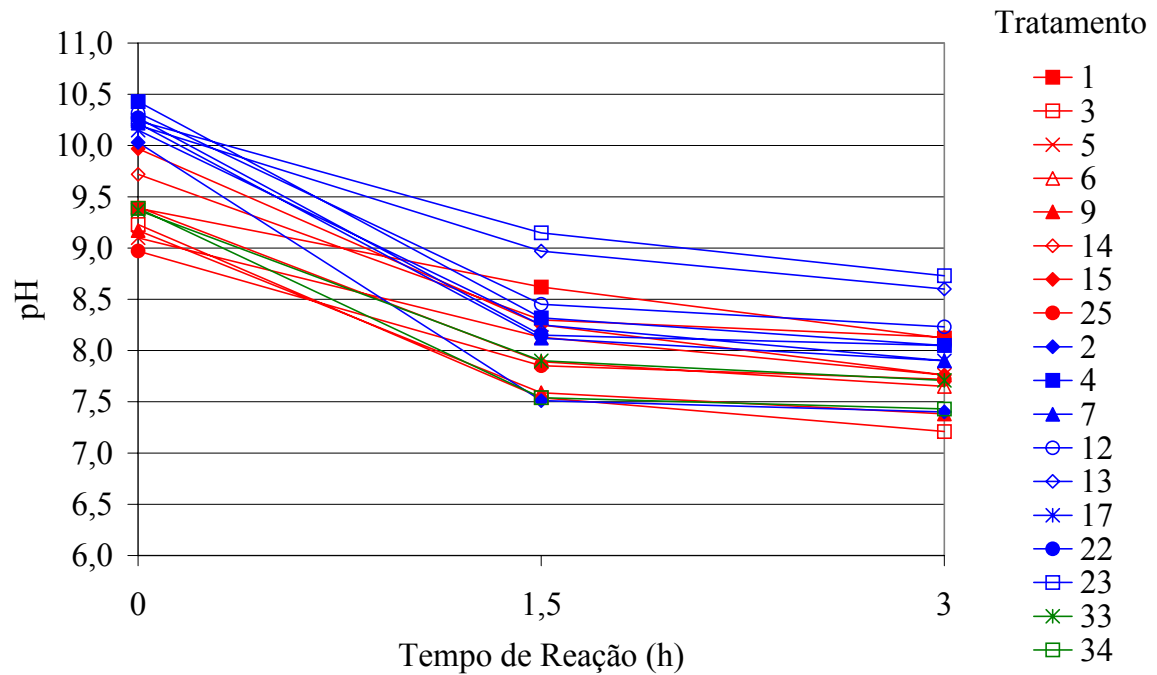


Figura 4.31: Variação de pH das reações de 3 horas, 3º ensaio. Em vermelho e azul reações com 6% e 8% de basificante, respectivamente e em verde pontos centrais

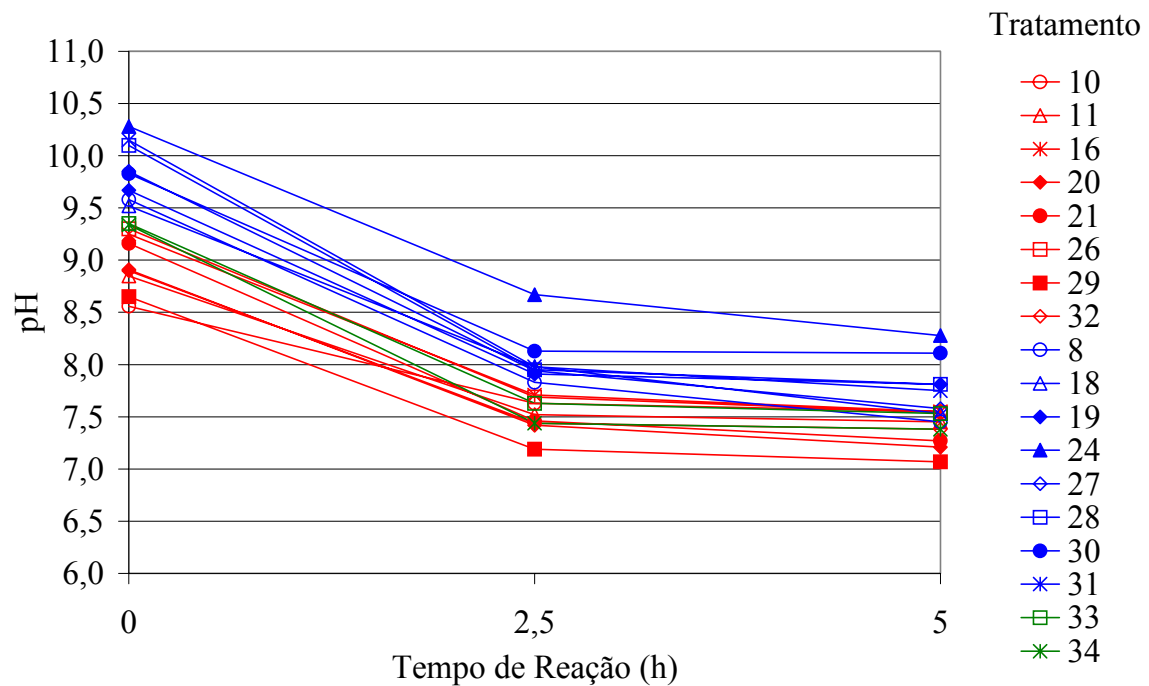


Figura 4.32: Variação de pH das reações de 5 horas, 1º ensaio. Em vermelho reações com 6% de basificante, em azul reações com 8% de basificante e em verde pontos centrais

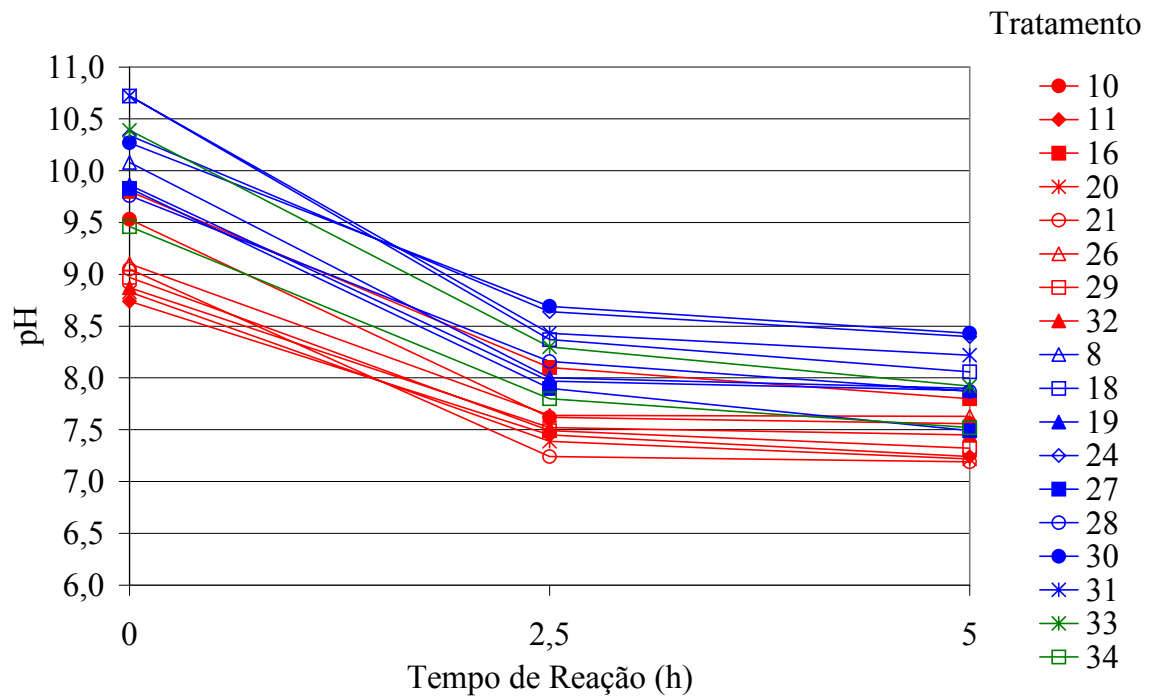


Figura 4.33: Variação de pH das reações de 5 horas, 2º ensaio. Em vermelho e azul reações com 6% e 8% de basificante, respectivamente e em verde pontos centrais

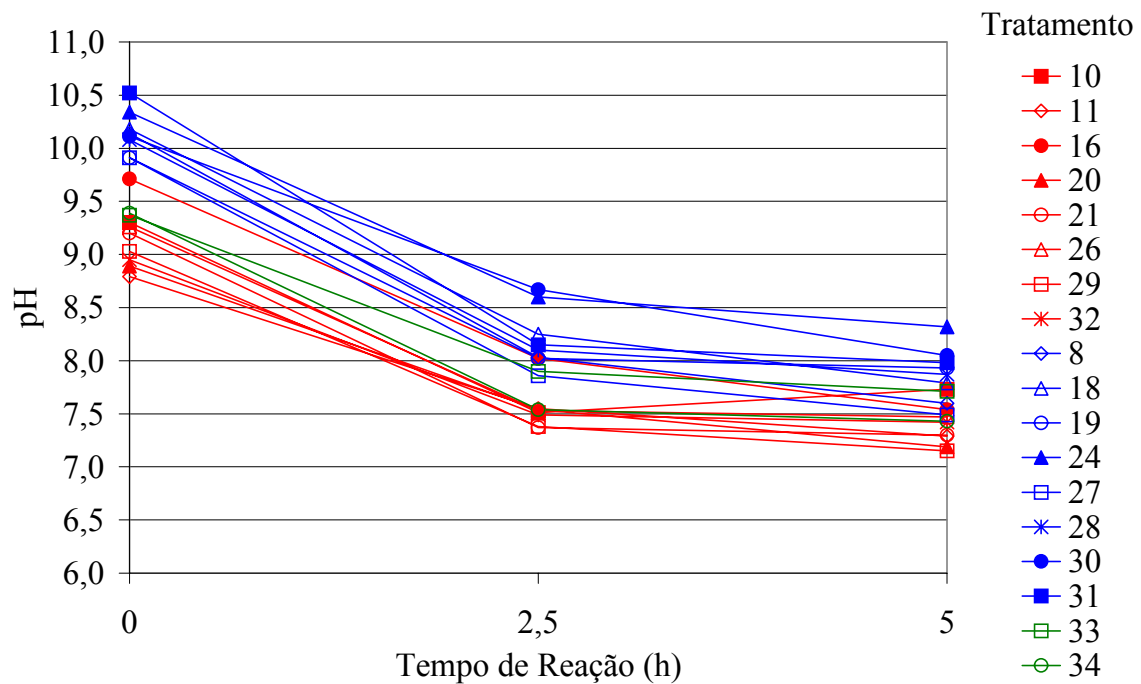


Figura 4.34: Variação de pH das reações de 5 horas, 3º ensaio. Em vermelho e azul reações com 6% e 8% de basificante, respectivamente e em verde pontos centrais

Pode-se observar nos gráficos de pH em função do tempo de reação, que de maneira geral todas as reações onde foi usado 8% de basificante o pH se manteve mais elevado durante o período de incubação favorecendo a ação da enzima.

Observou-se também que em todos os ensaios o pH diminui de maneira mais expressiva no início do processo de hidrólise. Como pode ser visto, os ensaios com menor quantidade de basificante terminam com o pH abaixo de 8,0 e em alguns casos o pH já estava abaixo deste valor na metade do tempo de incubação. Isto confirma a importância do controle de pH durante o processo. A enzima utilizada tem como pH ótimo de trabalho os valores na faixa de 8 a 9 na escala de pH. Com o uso de 8% de basificante é possível manter o pH durante o período de incubação numa faixa mais adequada a utilização da enzima. Deve-se observar ainda que a enzima perde parte de sua atividade quando o pH inicia acima de 11 e quando este cai abaixo de 7. Portanto o processo não pode iniciar com um pH muito elevado com o objetivo de mantê-lo dentro da faixa ótima para a atuação da enzima porque se prejudica a sua atividade no início da reação.

4.3 Resultado da Otimização

A otimização tem por objetivo encontrar os melhores parâmetros de operação considerando as duas características de qualidade simultaneamente, ou seja, percentual de decomposição e concentração de cromo na proteína. Foi utilizado o método da função de perda clássica. O método da função de perda clássica, para otimização multivariada, baseia-se no estabelecimento de uma função objetivo que relaciona as múltiplas variáveis de resposta com os fatores de controle, de acordo com critérios de otimização estabelecidos pelo experimentador (Ribeiro & Elsayed, 1995). Este método consiste em encontrar o ajuste de parâmetros que minimize a função perda que relaciona as múltiplas variáveis de resposta com os fatores de controle, levando em consideração a variabilidade associada a cada variável de resposta. Este ajuste estará associado a uma região onde a variabilidade é pequena e as variáveis de resposta estão o mais próximo possível de valores alvo definidos pelo experimentador. Uma descrição desta função esta apresentada no anexo.

Uma vez identificados os modelos de regressão para as variáveis de resposta, identificou-se os modelos para a variabilidade de cada variável de resposta. Os modelos para

as variabilidades são apresentados pelas equações 4.3 e 4.4 e foram obtidos utilizando-se o mesmo software utilizado para obtenção dos modelos de regressão das variáveis de resposta.

$$\hat{\sigma}_{\%Decomp.} = 2,120 + 0,287 CD + 0,308 BD + 0,320 DF - 0,497 A - 0,609 D - 0,338 E + 0,381 AE \quad (4.3)$$

$$\hat{\sigma}_{conc.Cr.} = 0,024 + 0,00211 E + 0,0038 BC - 0,0021 BD \quad (4.4)$$

Atribuiu-se os valores 9 e 7 como importâncias relativas para as variáveis de respostas percentual de decomposição e concentração de cromo na proteína. Para o limite inferior de especificação para a variável de resposta percentual de decomposição foi atribuído o valor 70 e para o limite superior de especificação para a variável de resposta concentração de cromo na proteína, foi atribuído o valor 0,5. De posse destes dados e dos modelos ajustados para as variáveis de resposta e das variabilidades pode-se calcular a perda referente a cada ajuste das variáveis de controle.

O resultado da otimização está na tabela 4.8. Além dos valores para os fatores controláveis utilizados em cada tratamento encontram-se nesta tabela os valores das variáveis de resposta obtidos através dos modelos de regressão e o respectivo valor da função perda associada a cada tratamento.

Como pode ser observado na tabela acima o tratamento que apresenta o menor valor para a função perda é o tratamento 27.

Assim, o tratamento 27 possui o ajuste dos fatores controláveis que otimiza este processo em relação ao percentual de decomposição e ao teor de cromo simultaneamente. Ou seja, as condições indicadas para o processo de hidrólise enzimática a partir deste estudo são o uso do resíduo cominuído, 8% de hidróxido de cálcio como basificante, 60 minutos para o tempo de basificação, 10% de enzima, 5 horas de incubação e uma temperatura de 60 °C.

Tabela 4.9: Resumo da otimização

| Identificação do Tratamento | Granulometria (A) | Basificante (B) | Tempo de Basificação (C) | Enzima (D) | Tempo de Incubação (E) | Temperatura (F) | Modelo para o % de decomposição | Modelo para a quantidade de cromo (ppm) | Função Perda |
|-----------------------------|-------------------|-----------------|--------------------------|------------|------------------------|-----------------|---------------------------------|---|--------------|
| T1 | integral | 6% | 30 min | 5% | 3h | 60°C | 24,930 | 0,233 | 57,99 |
| T2 | moído | 8% | 30 min | 5% | 3h | 60°C | 73,560 | 0,277 | 9,33 |
| T3 | moído | 6% | 30 min | 10% | 3h | 60°C | 53,812 | 0,428 | 26,53 |
| T4 | integral | 8% | 30 min | 5% | 3h | 60°C | 60,824 | 0,182 | 16,35 |
| T5 | integral | 6% | 60 min | 5% | 3h | 60°C | 26,000 | 0,215 | 56,13 |
| T6 | integral | 6% | 30 min | 5% | 3h | 70°C | 50,573 | 0,327 | 27,51 |
| T7 | moído | 8% | 30 min | 10% | 3h | 60°C | 77,124 | 0,377 | 9,28 |
| T8 | moído | 8% | 30 min | 5% | 5h | 60°C | 73,935 | 0,326 | 9,86 |
| T9 | moído | 6% | 60 min | 10% | 3h | 60°C | 59,201 | 0,410 | 21,43 |
| T10 | moído | 6% | 30 min | 10% | 5h | 60°C | 49,511 | 0,386 | 29,69 |
| T11 | moído | 6% | 30 min | 5% | 5h | 70°C | 66,187 | 0,491 | 18,28 |
| T12 | integral | 8% | 60 min | 5% | 3h | 60°C | 61,895 | 0,267 | 16,57 |
| T13 | integral | 8% | 30 min | 5% | 3h | 70°C | 71,841 | 0,276 | 10,11 |
| T14 | integral | 6% | 60 min | 10% | 3h | 60°C | 33,883 | 0,315 | 46,51 |
| T15 | integral | 6% | 60 min | 5% | 3h | 70°C | 51,644 | 0,309 | 26,10 |
| T16 | integral | 6% | 30 min | 5% | 5h | 70°C | 50,198 | 0,444 | 30,40 |
| T17 | moído | 8% | 60 min | 10% | 3h | 60°C | 82,514 | 0,461 | 9,13 |
| T18 | moído | 8% | 30 min | 10% | 5h | 60°C | 77,500 | 0,334 | 8,22 |
| T19 | moído | 8% | 30 min | 5% | 5h | 70°C | 79,549 | 0,439 | 9,65 |
| T20 | moído | 6% | 60 min | 10% | 5h | 60°C | 54,901 | 0,368 | 24,15 |
| T21 | moído | 6% | 30 min | 10% | 5h | 70°C | 69,752 | 0,499 | 16,17 |
| T22 | integral | 8% | 60 min | 10% | 3h | 60°C | 69,778 | 0,367 | 12,93 |
| T23 | integral | 8% | 60 min | 5% | 3h | 70°C | 72,912 | 0,361 | 11,02 |
| T24 | integral | 8% | 30 min | 5% | 5h | 70°C | 76,141 | 0,392 | 10,06 |
| T25 | integral | 6% | 60 min | 10% | 3h | 70°C | 59,527 | 0,409 | 21,10 |
| T26 | integral | 6% | 60 min | 5% | 5h | 70°C | 51,268 | 0,426 | 28,87 |
| T27 | moído | 8% | 60 min | 10% | 5h | 60°C | 82,889 | 0,419 | 7,89 |
| T28 | moído | 8% | 30 min | 10% | 5h | 70°C | 83,114 | 0,448 | 8,51 |
| T29 | moído | 6% | 60 min | 10% | 5h | 70°C | 75,141 | 0,481 | 12,71 |
| T30 | integral | 8% | 60 min | 5% | 5h | 70°C | 77,212 | 0,477 | 11,61 |
| T31 | integral | 8% | 30 min | 10% | 5h | 70°C | 79,706 | 0,401 | 8,65 |
| T32 | integral | 6% | 60 min | 10% | 5h | 70°C | 59,151 | 0,434 | 22,00 |
| Pc1 | integral | 7% | 45 min | 7,50% | 4h | 65°C | 64,953 | 0,353 | 15,84 |
| Pc2 | moído | 7% | 45 min | 7,50% | 4h | 65°C | 64,953 | 0,353 | 15,84 |

5. CONCLUSÕES

O processo de hidrólise enzimática utilizando a enzima Novocor SG se mostrou eficiente na decomposição da serragem de rebaixadeira de couro curtido ao cromo, produzindo uma solução protéica com baixo teor de cromo e uma torta sólida remanescente contendo cromo.

O maior efeito sobre o percentual de decomposição do resíduo é devido à concentração de basificante seguido pelos fatores granulometria, temperatura, concentração de enzima e tempo de basificação. Em relação à concentração de cromo na proteína, o maior efeito foi causado pela temperatura seguido pelos fatores tempo de incubação, granulometria, tempo de basificação e quantidade de enzima.

A cominuição do resíduo influencia bastante o processo sendo que ao mesmo tempo em que aumenta o percentual de decomposição eleva o teor de cromo na solução protéica. Além disso, permite que se trabalhe a uma temperatura mais baixa, obtendo-se quase os mesmos resultados de quando se trabalha com o resíduo integral a uma temperatura maior. Neste caso, deve ser levado em consideração o custo da cominuição do resíduo e da diferença de temperatura antes de se ampliar o processo para uma escala maior.

O fator quantidade de basificante está diretamente relacionado com o pH do meio reacional, deste modo, a quantidade de basificante foi o fator controlável mais importante para o controle do processo. Os experimentos com 8% de basificante se mostraram mais eficientes em termos de decomposição. Este fator não se mostrou significativo para o controle de cromo na solução protéica.

Todos os experimentos apresentaram como característica comum o fato de o pH do meio decrescer mais rapidamente no início da reação.

O fator tempo de basificação produziu melhores efeitos, tanto em termos de percentual de decomposição como em teor de cromo, quando foi mantido em seu nível inferior, ou seja, 0,5h.

O fator quantidade de enzima ao mesmo tempo em que produz um aumento no percentual de decomposição, também aumenta o teor de cromo na solução. A quantidade de enzima deve ser minimizada, uma vez que se constitui o reagente de maior custo utilizado no processo.

O fator tempo de incubação como efeito principal não foi significativo em termos de percentual de decomposição, porém sua interação com os fatores granulometria, quantidade de basificante e temperatura mostrou-se significativa.

O fator temperatura ao mesmo tempo em que produz um aumento no percentual de decomposição também aumenta o teor de cromo na solução.

O ajuste dos fatores controláveis sugeridos a partir deste estudo que otimiza este processo em relação ao percentual de decomposição e ao teor de cromo simultaneamente é o uso do resíduo cominuído, 8% de hidróxido de cálcio como basificante 60 minutos para o tempo de basificação, 10% de enzima, 5 horas de incubação e uma temperatura de 60 °C.

O objetivo inicial de avaliar as características gerais do processo de hidrólise enzimática foi alcançado, identificando-se os fatores que mais influenciam no processo e o comportamento conjunto destes fatores.

O isolamento de produtos protéicos de alta qualidade a partir dos resíduos de couro curtidos ao cromo permitirá que se tenha um processo de reciclagem para estes resíduos, mais efetivo em termos de custos e incentivará as indústrias a não dispor este material em aterros sanitários.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Análise de outros níveis para os fatores de controle do processo;
- b) Teste de outros agentes alcalinizantes;
- c) Estudo de reaproveitamento da torta de cromo;
- d) Estudo das características físicas e químicas da proteína obtida;
- e) Estudo de viabilidade econômica;
- f) Testes em escala piloto;
- g) Testes de hidrólise com outros tipos de resíduos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for volatile matter (moisture) of leather by oven drying**: ASTM D3790. Philadelphia, 1979. 2p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for total ash in leather**: ASTM D2617. Philadelphia, 1969. 2p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for pH of leather**: ASTM D2810. Philadelphia, 1972. 2p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for chromic oxide in leather**: ASTM D2807. Philadelphia, 1978. 3p.

BEYNOM, R.J.; Bond, J.S. **Proteolytic enzymes: A practical approach**. Oxford, Academic Press, 1989.

BROWN, D.A. et al. Investigation of hidroxamic acids for the extraction of chromium(III) from leather waste and the possible re-use of the extracted chromium in the tanning industry. **Environmental Technology Letters**, 1986, v. 7, p. 283-288.

BROWN, E.M. et al. Molecular-size and conformation of protein recovered from chrome shavings. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1994, v. 89, n° 7, p. 215-220

CABEZA, L.F. et al. Influence of pepsin and tripsin on chemical and physical properties of isolated gelatin from chrome shavings. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1997, v. 92, n° 8, p. 200-207.

CABEZA, L.F. et al. Process simulaton and cost estimation of treatment of chromium-containing leather waste. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1998, v. 93, n° 10, p. 299-315.

- CABEZA, L.F. et al. The effect of surfactant on the isolation of protein products from chromium-containing solid tannery waste. Influence on the process and on the chemical, physical and functional properties of the resultant gelatin. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1999, v. 94, n° 5, p. 190-198. (a)
- CABEZA, L.F. et al. Potencial applications for gelatin isolated from chromium-containing solid tannery waste: Microencapsulation. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1999, v. 94, n° 5, p. 182-189. (b)
- CABEZA, L.F. et al. treatment of sheepskin chrome shavings. Isolation of high value protein products and reuse of chromium in the tanning process. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1999, v. 94, n° 7, p. 268-287. (c)
- COLEMAN, E. D. e MONTGOMERY, D. C. A systematic Approach to Planning for a Designed Industrial Experiment. **Technometrics**, v.35, n.1, 1993, p.1-12.
- COT, J. et al. Processing of collagenic residues. Isolation of gelatin by the action of peroxochromates. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1999, v. 94, n° 4, p. 115-127.
- DALLA ZEN, L. Couro pode ser fonte de energia alternativa. **Revista do Couro**, Estância Velha, 2001, n° 150, p.38.
- EMBRAPA Página da Internet <http://www.cnpqc.embrapa> acessada em setembro de 2001.
- ESCOLA DE ENGENHARIA DA UFRGS Parceria universidade-empresa garante tecnologia para incineração de resíduos. **Suplemento mensal produzido pela Escola de Engenharia da UFRGS**, Porto Alegre, 1999, ano 2, n° 4.
- FLORES, A. e GONÇALVES, E. Fundamentos do curtimento ao cromo e a utilização de licores reduzidos organicamente. **Revista do Couro**, Estância Velha, 1997, n° 123, p.36.

- GODINHO, M. et al Avaliação das emissões atmosféricas de um incinerador de leito fixo para resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista. **Revista do Couro**, Estância Velha, 2003, n° 164, p.17.
- GODINHO, M. et al Informações gerais do projeto “planta piloto para a incineração de resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista. **Revista do Couro**, Estância Velha, 2002, n° 153, p.48-50.
- GODOLPHIM, R.R. **Incineração em leito fixo de resíduos de couro “wet-blue” (projeto do incinerador, emissões de NO e Cr IV)**. Porto Alegre, 2000. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia Química, Curso de pós-graduação em Química da UFRGS.
- GUTTERRES, M. Alternativas para destinação do resíduo de rebaixamento do couro wet-blue. **Revista do Couro**, Estância Velha, 1996, n° 113, p.49.
- HEIDEMANN, E. Depósito e reciclagem de materiais curtidos ao cromo. **Revista do Couro**, Estância Velha, 1992, n° 86, p.48.
- HERNANDEZ, J. F. Curtimento do Colagênio. **Revista do Couro**, Estância Velha, 1995, n° 108, p.41.
- HOINACKI, E.; MOREIRA, M. V. e KIEFER, C. G. **Manual Básico de Processamento do Couro**. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994.
- KLEIN, A. Lei poderá readequar resíduos de curtumes. **Revista do Couro**, Estância Velha, 2001, n° 149, p.51.
- KOLOMAZNIK, K. et al. Experience in industrial practice of enzymatic dechromation of chrome shavings. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 2000, v. 95, n° 2, p. 55-63.
- MAHLER, A.P.D. **Descromagem hidrometalúrgica de resíduos sólidos (serragem) de couro**. Porto Alegre, 1999. 140p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de

Engenharia, Curso de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.

MONTGOMERY, D.C. **Design and Analysis of Experiments**. New York: John Wiley and Sons, 5ª Ed., 1997. 684p.

MONTONERI, E. et al. Hydrolysis of tannery wastes to protein meal for animal feedstuffs: A process and product evaluation. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, 1994, nº 59, p.91-99.

NOGAMI, E.M. et al. Recovery of protein from chrome shavings and application as a food supplement for tilapia *Oreochromis niloticus*. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 2000, v. 95, nº 4, p. 119-124.

NOVOZYMES, Novozymes Latin America Ltda. Página da Internet acessada em janeiro de 2002. <http://www.novozymes.com.br/enzimas.htm>

OLIVEIRA, N.M. **Caracterização da serragem de couro ao cromo antes e após a queima com ênfase nas concentrações de cromo (III, IV e total)**. Porto Alegre, 1997. 59p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Curso de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.

ORGILÉS, A.C. et al. Recuperação de cromo e energia a partir de resíduos de couro. **I Congresso Latino-Americano de Tecnologia do Calçado**, Novo Hamburgo, 1994.

PIZZOLATO, M. **Método de otimização experimental da qualidade e durabilidade de produtos: um estudo de caso em produto fabricado por injeção de plástico**. Porto Alegre, 2002. 111p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Curso de pós-graduação em Engenharia de Produção da UFRGS.

RIBEIRO, J.L.D. ; ELSAYED, E.A. A case Study on Process Optimization using the Gradient Loss Function. **International Journal of Production Research**, v. 33, n. 12, p. 3233-3248, 1995.

- SOARES, M.G. **Aproveitamento de serragem de couro curtido ao cromo para obtenção de compósitos utilizados em chapas.** Porto Alegre, 1996. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Curso de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.
- STOCKMAN, G. Practical Considerations of the production scale hydrolysis of blue shavings. *Journal of the American leather chemists association.* **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1996, v. 91, nº 7, p. 190-192.
- TAHIRI, S. et al. Processing of chrome-tanned solid waste generated in the leather industry: Recovery of proteins and synthesis of a pigment for paint. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 2001, v. 96, nº 1, p. 1-8.
- TAYLOR, M.M.; DIFENDORE, E.J.; NA, G.C. Enzymatic treatment of chrome shavings. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1990, v. 85, nº 8, p. 264-275.
- TAYLOR, M.M.; DIFENDORE, E.J.; MARMER, W.N. Efficiency of enzymatic solubilization of chrome shavings as influenced by choice of alkalinity-inducing agents. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1991, v.86, nº 6, p. 199-208.
- TAYLOR, M.M. et al. Characterization of products isolated by enzyme treatment of chromium-containing leather waste. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1992, v. 87, nº 10, p. 380-388.
- TAYLOR, M.M. et al. Effect of processing variables on ash content of gelable and hydrolyzed protein products isolated from treatment of chromium leather waste. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1993, v. 88, nº 10, p. 358-367.
- TAYLOR, M.M. et al. Effect of various alkalinity-inducing agents on chemical and physical properties of protein products isolated from chromium-containing leather waste. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1994, v. 89, nº 7, p. 221-228.

- TAYLOR, M.M. et al. Effect of deionization on physical properties of gelable protein products recovered from solid tannery waste. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1995, v. 90, n° 12, p. 365-374.
- TAYLOR, M.M. et al. Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Part I. Isolation and characterization of protein products and separation of chrome cake. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1998, v. 93, n° 3, p. 61-82.
- TAYLOR, M.M. et al. Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Part II. Purification of chrome cake and tanning trials. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1998, v. 93, n° 3, p. 83-98.
- TAYLOR, M.M. et al. Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium. **Waste Management**, 1998, n° 18, p. 211-218.
- TAYLOR, M.M. et al. Functional properties of hydrolysis products from collagen. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1998, v. 93, n° 3, p.40-50.
- TAYLOR, M.M. et al. Chemical modification of protein products isolated from chromium-containing solid tannery waste and resultant influence on physical e functional properties. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1999, v. 94, n° 5, p. 171-181.
- TAYLOR, M.M. et al. Use of tryptec enzyme preparations in treatment of chrome shavings. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 2000, v. 95, n° 7, p.243-252.
- TEDESCO, R. C.; **Boletim Técnico n° 5**, Análise de solos, plantas e outros materiais, 1995, 174p.
- UTRESA Experiência de deposição centralizada. **Revista do Couro**, Estância Velha, 1997, n° 122, p.42.

UTRESA Dez anos trabalhando com resíduos. **Revista do Couro**, Estância Velha, 1999, nº 135, p.30.

VIERO, A.F. **Pré-testes de uma unidade de incineração de farelo de couro em escala de bancada e estudos teóricos da operação do reator de leito fluidizado à 600 °C**. Porto Alegre, 2000. 103p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia Química, Curso de pós-graduação em Química da UFRGS.

WERKEMA, M. C. C. e AGUIAR, S. **Análise de Regressão: como entender o relacionamento entre as variáveis de um processo**. Belo Horizonte, MG: Fundação Christiano Ottoni, Escola de Engenharia da UFMG, 1996, V.7, 311p. (a)

WERKEMA, M. C. C. e AGUIAR, S. **Planejamento e Análise de Experimentos: como identificar e avaliar as principais variáveis influentes em um processo**. Belo Horizonte, MG: Fundação Christiano Ottoni, Escola de Engenharia da UFMG, 1996, V.8, 294p. (b)

WERKEMA, M. C. C. e AGUIAR, S. **Otimização Estatística de Processos: como determinar a condição de operação de um processo que leva ao alcance de uma meta de melhoria**. Belo Horizonte, MG: Fundação Christiano Ottoni, Escola de Engenharia da UFMG, 1996, V.9, 331p. (c)

ANEXO

1. Projeto de Experimentos

A metodologia conhecida como projeto de experimentos foi introduzida por Fischer em 1935 e inicialmente aplicada a experimentos de agricultura. Posteriormente, essa metodologia difundiu-se rapidamente em campos como Agronomia, Biologia, Engenharia Química, Engenharia Industrial e Engenharia da Qualidade. Atualmente, projeto de experimentos tem sido aplicado em todas as áreas de conhecimentos.

Trata-se de uma metodologia apoiada fortemente em conceitos estatísticos, destinada a otimizar o planejamento, execução e análise de um experimento. O uso de projeto de experimentos permite que se estruture a seqüência de ensaios de forma a traduzir os objetivos preestabelecidos pelo pesquisador. Segundo Ribeiro e Caten (2000), a eficiência de projetos de experimentos é superior em termos de informação a qualquer outra seqüência não estruturada de ensaios.

Um experimento planejado consiste de um teste ou ensaio onde as variáveis de entrada são modificadas utilizando-se metodologia estatística, com o objetivo de se observar às causas das mudanças nas respostas do experimento. O uso de projeto de experimentos permite gerar um resultado com maior confiabilidade e menor custo, dentre outras vantagens. Devido à minimização do número de observações obtém-se uma rápida coleta de dados e tomada de decisão obtendo-se informações sobre as interações entre variáveis e medição do erro experimental (Montgomery, 1984).

Segundo Werkema e Aguiar (1996c), a execução de um projeto de experimentos objetiva: *(a)* determinar as causas que mais influenciam o efeito de interesse do produto ou processo; *(b)* determinar a melhor faixa para os parâmetros de processo que são controlados no experimento, onde se obtenha o melhor desempenho para um conjunto de variáveis de resposta de interesse; e *(c)* determinar a faixa de ajuste dos parâmetros de processo que minimiza a ação dos fatores de ruído sobre as variáveis de resposta.

Os termos mais freqüentemente utilizados em projeto de experimentos, conforme Montgomery (1984), Coleman e Montgomery (1993) e Werkema e Aguiar (1996b), que serão citados neste trabalho são descritos a seguir:

- Características de qualidade: são características do produto ou processo que os clientes ou engenheiros percebem como importantes.

- Variáveis de resposta: são as variáveis escolhidas para quantificar as características de qualidade de interesse, são resultado de um sistema de medição, registradas após a realização do ensaio.
- Parâmetros de processo: são variáveis do processo de produção ou da composição de um produto que podem ser controladas e que se suspeita que tenham efeito sobre as variáveis de resposta. Estes se dividem em fatores controláveis e fatores constantes.
- Fatores Controláveis: são o subconjunto dos parâmetros de processo que são eleitos para serem ensaiados a vários níveis no experimento. São variáveis mensuráveis, controláveis e, se espera que tenham influência sobre as variáveis de resposta.
- Fatores constantes: são o subconjunto dos parâmetros de processo que não serão estudados no experimento, sendo mantidos constantes com o objetivo de reduzir o tamanho do experimento ou do erro experimental.
- Fatores de ruído: são fatores que não são possíveis de serem controlados durante a execução do experimento mas que podem interferir nos resultados, por isso são responsáveis pelo erro experimental. Eles diferem dos fatores constantes por não poderem ser regulados em um nível constante em todos os experimentos.
- Tratamento ou ensaio: é a combinação dos fatores controláveis realizada no decorrer do experimento.
- Repetição: consiste na realização do ensaio sob as mesmas condições experimentais repetidamente. A repetição permite obter uma estimativa da variabilidade na variável de resposta devida ao erro experimental.
- Aleatorizar: consiste em realizar os ensaios ao acaso quanto à ordem de realização dos tratamentos. Isto permite que os efeitos dos fatores de ruído presentes no experimento, que afetam as variáveis de resposta, sejam distribuídos evitando-se os possíveis confundimentos na avaliação dos efeitos dos fatores controláveis com os fatores de ruído.
- Interação entre fatores controláveis: existe interação entre os fatores controláveis quando o efeito (diferença) observado na variável de resposta, depende de um segundo fator, quando se altera o nível de um primeiro fator.

Segundo Montgomery (1984) e Werkema e Aguiar (1996b) o planejamento de experimentos com enfoque estatístico passa pelas etapas de: (a) identificação dos objetivos do experimento; (b) seleção da variável de resposta; (c) escolha dos fatores controláveis e seus

níveis; (d) planejamento do procedimento experimental; (e) realização do experimento; (f) análise de dados e interpretação dos resultados.

A análise estatística dos projetos fatoriais pode ser feita através da análise de variância (ANOVA). O objetivo da ANOVA é testar se o efeito de um determinado fator ou da interação entre os fatores são significativos.

Para analisar dados oriundos de projetos fatoriais com mais de dois fatores, utiliza-se a análise de variância para k fatores, com o modelo estatístico a seguir:

Sendo o fator A com a níveis, o fator B com b níveis, o fator C com c níveis, ...; e n repetições de cada tratamento, o número total ensaios será dado pela equação (1.1)

$$N = a \times b \times c \times \dots \times n \quad (1.1)$$

O valor da variável de resposta para cada tratamento será dado pela equação (1.2).

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + \dots + \varepsilon_{ijkl} \quad (1.2)$$

Para $i=1,2,\dots,a$; $j=1,2,\dots,b$; $k=1,2,\dots,c$ e $l=1,2,\dots,n$

Onde: μ - média geral de todos os tratamentos;

τ_i - efeito do i-ésimo nível do fator A;

β_j - efeito do j-ésimo nível do fator B;

γ_k - efeito do k-ésimo nível do fator C;

$(\tau\beta)_{ij}$ - efeito da interação entre os fatores A e B;

$(\tau\gamma)_{ik}$ - efeito da interação entre os fatores A e C;

$(\beta\gamma)_{jk}$ - efeito da interação entre os fatores B e C;

$(\tau\beta\gamma)_{ijk}$ - efeito da interação entre os fatores A, B e C;

ε_{ijkl} - erro aleatório associado a Y_{ijk} .

Projetos fatoriais do tipo 2^k são projetos fatoriais que envolvem k fatores, sendo cada um deles ensaiado a apenas dois níveis. São úteis nos estágios iniciais de um estudo experimental quando há muitos fatores a serem investigados. Como cada fator é estudado a dois níveis, a utilização de projetos fatoriais 2^k pressupõe que a variável de resposta apresenta um comportamento aproximadamente linear na região de investigação. Sabe-se, no entanto, que a linearidade perfeita é desnecessária, pois um projeto 2^k funcionará bem, mesmo se a suposição de linearidade da variável de resposta se cumprir de maneira aproximada. Pode-se testar a hipótese de falta de linearidade da variável de resposta nos projetos fatoriais introduzindo um ponto central no projeto (Montgomery, 1984).

Os projetos fatoriais fracionados são freqüentemente empregados quando há um grande número de combinações de teste possíveis, devido a muitos fatores ou vários níveis para cada fator, e não é possível realizar todas as combinações. Nesses casos, apenas uma fração selecionada do experimento é rodada. Sendo importante projetar o experimento de tal forma que interações de dois fatores sejam privilegiadas em detrimento de interações de mais alto nível (interações entre um número maior de fatores).

2. Análise de Regressão

A análise de regressão linear é uma das técnicas estatísticas mais utilizadas para pesquisar e modelar o relacionamento existente entre as diversas variáveis de um processo.

A análise de regressão, segundo Werkema & Aguiar (1996 a) e Montgomery (1997), pode ser utilizada com vários objetivos, dentre os quais é possível destacar: (a) descrever um conjunto de dados utilizando uma equação; (b) predição de valores da variável de interesse; (c) controlar a variável de interesse em faixas de valores pré-fixados; (d) estimar parâmetros desconhecidos de equações teóricas que representam o relacionamento entre variáveis de interesse.

A equação (2.1) representa o modelo de regressão linear simples. Usualmente x é denominada variável independente, explicativa, regressora ou preditora e y é o valor previsto pela reta $\beta_0 + \beta_1 x$ sendo denominada variável dependente ou variável resposta. O termo ε leva em conta a falha do modelo em se ajustar exatamente aos dados. Esta falha pode ser devida, por exemplo, a erros de medição, a erros de amostragem e aos efeitos de outras variáveis que afetam a variável de resposta.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon \quad (2.1)$$

Em geral, a variável resposta pode estar relacionada a k variáveis explicativas x_1, x_2, \dots, x_k . A equação (2.2) mostra o modelo de regressão linear múltipla, aplicada para o caso que envolve mais de uma variável explicativa.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.2)$$

Na definição acima, o adjetivo linear é usado para indicar que o modelo é linear nos parâmetros $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$, e não porque y é função linear dos x 's.

A proporção da variabilidade presente nas observações da variável resposta y , que é explicada pela variável regressora x no modelo de regressão ajustado aos dados é dado pelo coeficiente de determinação R^2 , obtido pela equação (2.3).

$$R^2 = 1 - \frac{SQR}{SQT} \quad (2.3)$$

Onde: $SQR = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2$ é uma medida da variabilidade restante em y , após a variável regressora x ter sido considerada no modelo;

$SQT = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$ é uma medida da variabilidade total das observações da variável de resposta y ;

y_i é a i -ésima observação;

\bar{y} é a média das i observações; e

\hat{y}_i é a i -ésima observação prevista pelo modelo.

O coeficiente de determinação assume valores entre $0 \leq R^2 \leq 1$. Contudo um grande valor para R^2 não implica, necessariamente, que o modelo ajustado seja adequado. É sempre possível aumentar o valor de R^2 por meio da adição de novas variáveis regressoras ao modelo. No entanto, apesar do maior valor para R^2 , nem sempre o novo modelo com mais variáveis regressoras será melhor que o modelo anterior que não envolve estas variáveis.

É usual utilizar-se o coeficiente de determinação múltipla ajustado, R^2_{aj} , que leva em consideração o número de variáveis regressoras incluídas no modelo, equação (2.4).

$$R^2_{aj} = 1 - \frac{SQR/(n-P)}{SQT(n-1)} = 1 - \frac{n-1}{n-P} (1 - R^2) \quad (2.4)$$

Onde: n é o número de observações; e P é o número de variáveis regressoras mais um.

Se R^2 e R^2_{aj} forem muito diferentes é uma indicação de que foi incluído um número excessivo de variáveis explicativas no modelo de regressão.

Para que um modelo obtido através de regressão linear seja considerado adequado, deve-se considerar que seus erros ou resíduos seguem uma distribuição normal, têm média zero e uma variância constante (homogênea), não são correlacionados, ou seja, são distribuídos aleatoriamente (independentemente).

Um resíduo é definido pela equação (2.5), onde y_i é uma observação e \hat{y}_i é o valor correspondente estimado pelo modelo de regressão.

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.5)$$

A suposição da homogeneidade da variância pode ser verificada plotando-se um gráfico dos resíduos em função dos valores ajustados pelo modelo. O padrão deste gráfico, no qual os resíduos estão situados, aproximadamente, em uma faixa horizontal centrada em $e_i = 0$, representa a situação satisfatória, para a qual o modelo linear e as suposições a ele associadas são apropriados.

A suposição de normalidade dos resíduos pode ser verificada plotando-se os resíduos em um papel de probabilidade normal. Se a distribuição do erro ε não segue rigorosamente uma distribuição normal, apresentando pequenos desvios em relação a esta distribuição, este efeito não afeta muito o modelo. No entanto, sérios desvios da condição de normalidade exercem um grande efeito sobre as estatísticas t e F , conseqüentemente sobre os testes de hipóteses. A validade da suposição de normalidade pode ser considerada se os pontos do gráfico dos valores observados contra os valores preditos estiverem localizados, aproximadamente, ao longo de uma linha reta.

A suposição de aleatoriedade dos resíduos pode ser verificada plotando-se um gráfico dos resíduos em função da variável independente x . A interpretação dos padrões representados por estes gráficos é semelhante a do gráfico dos resíduos contra os valores ajustados pelo modelo.

3. Otimização

Muitos processos industriais e produtos são avaliados por mais de uma característica de qualidade. Para selecionar o melhor projeto e os melhores parâmetros de operação é necessário considerar todas as medidas de qualidade simultaneamente, o que é conhecido por otimização multivariada. Analisar separadamente experimentos multivariados pode levar a recomendações conflitantes em relação aos níveis dos fatores importantes, porque um nível de um fator pode melhorar uma variável de resposta e piorar outra. Além disso, quando as correlações entre as variáveis de resposta são ignoradas, pode-se deixar de encontrar ajustes dos parâmetros que simultaneamente melhorem a qualidade das variáveis de resposta. (Pizzolato, 2002)

Vários métodos quantitativos têm sido desenvolvidos para combinar as respostas múltiplas em funções únicas e encontrar níveis de operação dos parâmetros de projeto de tal modo que cada característica do produto esteja o mais próximo possível de seu valor ideal.

O método da função de perda clássica para otimização multivariada baseia-se no estabelecimento de uma função objetivo que relaciona as múltiplas variáveis de resposta com os fatores de controle, de acordo com critérios de otimização estabelecidos pelo experimentador (Ribeiro & Elsayed, 1995). Em geral, os critérios de otimização são os seguintes:

- Minimizar os desvios do alvo - esse critério considera a diferença entre a resposta obtida e o alvo, onde o alvo representa o valor ideal para a variável de resposta;
- Maximizar a robustez ao ruído – este critério equivale a minimização da variância;
- Maximizar a robustez do processo - esse critério considera a sensibilidade da variável de resposta frente a pequenas variações dos fatores de controle.

Uma função objetivo apropriada quando consideram-se os critérios de otimização (i) e (ii) é representada pela equação (3.1) (Ribeiro & Elsayed, 1995).

$$L(i) = \sum_{j=1}^Q w_j \left[(\hat{y}_j - V_j)^2 + \hat{\sigma}_{ji}^2 \right] \quad (3.1)$$

onde,

$L(i)$ é o valor da perda no tratamento i ;

w_j é a ponderação atribuída a variável de resposta y_j , com $j = 1, \dots, Q$, onde Q é o número de variáveis de resposta envolvidas na função objetivo;

$\hat{y}_j, \hat{\sigma}_{ji}$ são os valores obtidos pelos modelos de regressão para a média e o desvio padrão da variável de resposta y_j no tratamento i ; e V_j é o valor alvo para a variável de resposta y_j .

Em relação à ponderação w_j atribuída à variável de resposta na equação 3.1, é importante esclarecer que a mesma está relacionada aos seguintes objetivos:

- normalizar os valores que representam os desvios do alvo obtidos nas unidades de grandeza da variável de resposta, para que os desvios de todas as variáveis de resposta possam ser diretamente comparáveis; e
- considerar a importância relativa de cada variável de resposta.

A ponderação w_j pode ser determinada a partir da equação (3.2) (Ribeiro, 1999)

$$w_j = f_j R_j \quad (3.2)$$

onde,

R_j é a importância relativa associada a variável de resposta y_j ;

f_j é um fator que depende do tipo de variável de resposta y_j , ou seja:

$f_j = \frac{1}{(V_j - LIE)^2}$, quando a resposta é do tipo maior é melhor; sendo LIE o limite inferior de especificação;

$f_j = \frac{1}{(LSE - V_j)^2}$, quando a resposta é do tipo menor é melhor; sendo LSE o limite superior de especificação;

$f_j = \frac{1}{(LSE - LIE)^2}$, quando a resposta é do tipo nominal é melhor.

A função perda é função das variáveis de resposta, que por sua vez são funções dos fatores controláveis, logo, em última análise, tem-se que a perda é função dos fatores controláveis.

Observa-se também que a perda cresce quadraticamente quando qualquer variável de resposta afasta-se do alvo ou em regiões onde aumenta a variabilidade das variáveis de resposta. Assim, o objetivo é encontrar o ajuste dos fatores controláveis que minimiza a função perda.

Este ajuste ótimo estará associado a uma região onde a variabilidade é pequena e as variáveis de resposta estão próximas de seus respectivos alvos.