



Desenvolvimento de biopolímeros de base proteica

RITA MARIA SOUSA DIAS

Outubro de 2021

Mestrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de biopolímeros de base proteica

Dissertação de Mestrado de

Rita Dias

Realizado em

Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial



Orientação:

Eng. António Ribeiro

Porto, 15 de outubro de 2021

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço ao CIETI por me ter aceite neste estágio curricular e ao meu orientador, Eng. Alfredo Crispim, por se mostrar sempre disposto a ajudar durante toda a tese, por me incentivar a explorar ao máximo o meu tema e por me ter dado o privilégio de apresentar o meu trabalho na conferência CEMEPE&SECOTOX na Grécia.

Agradeço aos restantes colaboradores do CIETI por me acolherem de braços abertos, em especial aos meus colegas e amigos Catarina, Teresa e David que me acompanharam à Grécia e durante todo o desenvolvimento do meu trabalho.

Agradeço ainda ao Eng. Luís Silva por me ter ajudado na elaboração do plano fatorial e à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto por me ter disponibilizado o seu equipamento durante a realização do trabalho.

Agradeço à minha família e aos meus amigos pelo apoio e carinho que sempre demonstraram.

Resumo

Com as crescentes exigências do mercado e fortes restrições a nível ambiental, as indústrias modernas tendem a progredir no sentido da eficiência, sustentabilidade e rentabilidade dos seus processos produtivos. Uma vez que a indústria dos curtumes é uma forte geradora de resíduos sólidos, é indispensável criar alternativas à valorização desses mesmos resíduos.

Esta dissertação tem como objetivo a valorização do retalho verde e tripa, através do estudo e desenvolvimento de biopolímeros de base proteica. Os resíduos em causa consistem maioritariamente em colagénio, que apresenta um grande potencial para a produção de biopolímeros.

Desta forma, este trabalho tem como objetivos específicos a extração de colagénio do retalho e a sua utilização na produção de biofilmes, a sua aplicação no processo de recurtimento do couro e ainda a sua aplicação na produção de aglomerados de couro.

O retalho verde e tripa foi caracterizado através de uma análise imediata e elementar, o que demonstrou condições desejáveis para a produção de biopolímeros, nomeadamente devido ao elevado teor em proteína. A extração do colagénio foi realizada através de uma hidrólise térmica e alcalina, baseando os ensaios num plano experimental de modo determinar as melhores condições de extração, sendo estas: 80°C, 10% de NaOH e 2 horas. Definidas as condições, procedeu-se à hidrólise em larga de escala dos retalhos e posterior caracterização dos hidrolisados proteicos.

Foram elaborados diferentes biopolímeros através da adição de glicerol, glutaraldeído e Retanal VN, uma resina vinílica. Produziu-se biofilmes através da técnica de *casting*, com boas propriedades mecânicas. No entanto, os filmes não apresentaram hidrofobicidade.

No processo de recurtimento do couro, a adição do biopolímero conferiu ao couro uma cor mais viva relativamente a um processo padrão, tendo-se verificado que o toque e a firmeza da flor do couro resultaram semelhantes, além de se ter obtido valores de resistências físico-mecânicas da mesma ordem de grandeza do padrão e adequados à utilização do couro em calçado.

Por fim, na produção de aglomerados de couro, apesar de não se conseguir quantificar a influencia do biopolímero nas propriedades mecânicas dos aglomerados, concluiu-se que o melhor ligante é o Retanal VN.

Palavras-chave: Couro, resíduos, colagénio, biopolímeros, biofilmes, recurtimento, aglomerados

Abstract

With the growing market demands and strong environmental restrictions, modern industries tend to progress towards efficiency, sustainability and profitability of their production processes. Since the tanning industry is a strong generator of solid waste, it is essential to create alternatives to the valorization of this waste.

This dissertation aims at the valorization of green and limed scraps, through the study and development of protein-based biopolymers. The waste in question consists mostly of collagen, which has great potential for the production of biopolymers.

Thus, this work aims at the extraction of collagen from the scraps and its use in the production of biofilms, its application in the leather retanning process and also its application in the production of leatherboards.

The green and limed scraps were characterized through immediate and elemental analysis, which showed desirable conditions for the production of biopolymers, namely due to the high protein content. Collagen extraction was performed through thermal and alkaline hydrolysis, basing the tests on an experimental plan in order to determine the best extraction conditions, these being: 80°C, 10% NaOH and 2 hours. Once the conditions were defined, we proceeded to large-scale hydrolysis of the scraps and subsequent characterization of the protein hydrolysates.

Different biopolymers were prepared through the addition of glycerol, glutaraldehyde and Retanal VN, a vinyl resin. Biofilms were produced through the casting technique, with good mechanical properties. However, the films did not present hydrophobicity.

In the leather retanning process, the addition of the biopolymer gave the leather a brighter color comparing to a standard process, and it was verified that the touch and grain tightness of the leather were similar, in addition to have obtained physical-mechanical resistance values of the same order of magnitude as the standard and suitable for the use of leather in footwear.

Finally, in the production of leatherboards, although it was not possible to quantify the influence of the biopolymer on the mechanical properties of the leatherboard, it was concluded that the best binder is Retanal VN.

Keywords: Leather, waste, collagen, biopolymers, biofilms, retanning, leatherboards

Índice

1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Contextualização	1
1.3 Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial.....	1
1.4 Organização da tese	2
2. Estado da arte	3
2.1 A indústria dos curtumes e os seus resíduos	3
2.2 Retalho verde e tripa.....	8
2.3 Colagénio.....	8
2.4 Produção de biofilmes.....	10
2.5 Produção de aglomerados de couro	11
3. Materiais e Métodos	13
3.1 Caracterização da matéria prima	13
3.2 Extração de colagénio	14
3.3 Pré-tratamento do hidrolisado	17
3.4 Produção de biofilmes.....	17
3.5 Processo de recurtimento do couro.....	18
3.6 Produção de aglomerados de couro	21
4. Resultados e discussão.....	23
4.1 Caracterização do retalho verde e retalho tripa.....	23
4.2 Extração de colagénio	23
4.3 Caracterização dos hidrolisados	24
4.4 Produção de biofilmes.....	25
4.5 Aplicação dos biopolímeros de colagénio no recurtimento do couro	26
4.6 Aplicação dos biopolímeros de colagénio na produção de aglomerados de couro	28
5. Conclusões e Propostas futuras	31
Bibliografia	33
Anexos.....	35
Anexo A Procedimentos utilizados para o recurtimento do couro	35
Anexo B Exemplo de cálculo.....	37
Anexo C Relatórios de análise do couro	39

Índice de Figuras

Figura 2.1 Pilha de peles em bruto, conservadas através da salga [5].....	3
Figura 2.2 Processo da descarna [5]	4
Figura 2.3 Pele em tripa a ser dividida [3]	4
Figura 2.4 Peles em estado wet-blue [5]	5
Figura 2.5 Fluxograma do processo de curtumes e os resíduos gerados [4]	7
Figura 2.6 Processo de formação de um filme polimérico (adaptado) [12]	11
Figura 2.7 Molde quadrangular [14].....	12
Figura 3.1 Representação visual do plano fatorial [16].....	15
Figura 3.2 Preparação dos ensaios.....	15
Figura 3.3 Matrizes no banho termostaticado.....	16
Figura 3.4 Mistura após a hidrólise	16
Figura 3.5 Resíduo sólido resultante da hidrólise.....	16
Figura 3.6 Rotavapor	17
Figura 3.7 Centrifuga.....	17
Figura 3.8 Fulões em pequena escala	18
Figura 3.9 Processo de produção de aglomerados de couro.....	21
Figura 4.1 Biofilmes produzidos	25
Figura 4.2 Couro antes e depois do processo de recurtimento	27

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 Valores máximos, mínimos e centrais utilizados no planeamento fatorial ..	15
Tabela 3.2 Composição dos biopolímeros utilizados na produção de biofilmes.....	18
Tabela 3.4 Composição em glicerol e glutaraldeído de cada biopolímero.....	19
Tabela 3.5 Processo de recurtimento do couro com adição de biopolímero	20
Tabela 3.6 Tipo de resina e quantidade de biopolímero utilizado nos aglomerados de couro	22
Tabela 4.1 Caracterização do retalho verde.....	23
Tabela 4.2 Condições dos ensaios de hidrólise e respetivo rendimento.....	24
Tabela 4.3 Caracterização do hidrolisado de retalho verde e tripa, após o pré-tratamento	25
Tabela 4.4 Propriedades mecânicas das peles recurtidas (Anexo C)	27
Tabela 4.5 Propriedades mecânicas dos aglomerados de couro.....	28
Tabela A.1 Processo de recurtimento padrão do couro	35
Tabela A.2 Processo de recurtimento do couro relativamente ao ensaio em branco	36
Tabela B.1 Resultados obtidos para o teor de azoto Kjeldahl na amostra.....	38
Tabela C.1 Relatório de análise do couro recurtido	39

1. Introdução

1.1 Enquadramento

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio do Mestrado de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto, com o tema “Biopolímeros de base proteica”, e realizado no CIETI – Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial, Unidade de Investigação do ISEP reconhecida pela FCT.

1.2 Contextualização

A indústria dos curtumes gera uma grande quantidade de resíduos sólidos, líquidos e gasosos que contribuem para um elevado nível de poluição deste sector. Estima-se que, anualmente são gerados em Portugal, 40 000 toneladas de resíduos sólidos orgânicos e cerca de 28 000 toneladas de lamas nas ETAR. O elevado quantitativo de resíduos sólidos não resulta de uma falta de eficiência do processo produtivo mas sim da necessidade incontornável de remover constituintes das peles, que pelas suas características ou defeitos não podem fazer parte do produto final [1].

Uma forma de mitigar este problema é a valorização dos resíduos sob o ponto de vista económico e ambiental, deixando assim uma menor pegada ecológica. Com esta dissertação pretende-se utilizar resíduos de origem proteica para o desenvolvimento de biopolímeros. Para tal, seleccionou-se o retalho verde e tripa, ricos em colagénio. Pretende-se estudar a técnicas de extração do colagénio e, nessa base, proceder aos estudos de obtenção dos biopolímeros e o seu uso.

1.3 Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial

O Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI) é um grupo de investigação e de desenvolvimento multidisciplinar do Instituto Superior de Engenharia do Porto do Politécnico do Porto. As atividades do grupo dividem-se em três linhas de trabalho, sendo estas [2]:

- Biomateriais e nanotecnologias;
- Energia, processos e ambiente;
- Laboratórios remotos e sistemas de teste e depuração.

O grupo tem como objetivo promover a investigação para a criação e desenvolvimento de novos produtos, processos e sistemas que contribuam para a inovação na indústria. Dá, igualmente, suporte à educação científica no Instituto Superior de Engenharia do Porto integrando alunos de licenciatura, mestrado e co-orientando teses de doutoramento [2].

O grupo promove investigação ligada à indústria com o intuito de criar novos produtos, processos e sistemas, que contribua para a inovação, para a competitividade industrial e que assegure a dinâmica científica e tecnológica de mestrados e doutoramentos. O CIETI promove a investigação nas áreas acima descritas, garantindo sustentabilidade, inovação e excelência [2].

1.4 Organização da tese

A dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos, sendo o primeiro capítulo referente à introdução ao tema, o enquadramento da tese assim como uma breve introdução ao Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial. No segundo capítulo encontra-se o estado de arte, onde são abordados vários estudos sobre o tema até à data. No terceiro capítulo é feita uma descrição pormenorizada dos métodos estudados para o desenvolvimento dos biopolímeros de base proteica. No quarto capítulo são apresentados os resultados encontrados e respetiva discussão. No quinto capítulo apresentam-se as conclusões e propostas de trabalho futuras.

2. Estado da arte

2.1 A indústria dos curtumes e os seus resíduos

A indústria de curtumes transforma a pele animal em couro, sendo a pele obtida através da esfola que pode ser manual, mecânica ou por arranque. A pele, previamente conservada nos matadouros por processos de salga e salmoura, é recolhida, rececionada e disposta por lotes de acordo com a sua qualidade, peso e tamanho, figura 2.1. De seguida, a pele entra no processo produtivo que é dividido em quatro fases: fase de ribeira, fase de curtume, fase de recurtume e tinturaria, e fase de acabamento. Cada fase é constituída por várias etapas. No diagrama da figura 2.6 está representado o processo produtivo convencional do tratamento da pele de bovino na indústria do couro, bem como os resíduos gerados ao longo do processo [3, 4].



Figura 2.1 Pilha de peles em bruto, conservadas através da salga [5]

Ribeira

Nesta fase, a pele é submetida a uma série de processos físico-químicos e operações mecânicas com o objetivo de a preparar para o curtume. Os principais processos são [5]:

- Molho - Tratamento da pele em banho aquoso para restabelecer o seu estado de hidratação quando fresca e eliminar sujidades, sangue, sal, entre outras;
- Caleiro - Tratamento da pele em meio alcalino de modo a proceder à sua depilação (caso desejada) e ao relaxamento da sua estrutura fibrosa;
- Descarna mecânica - Remoção mecânica das gorduras aderentes à pele e do tecido subcutâneo, por meio de um rolo de lâminas. Durante esta operação, gera-se um resíduo sólido normalmente designado por raspa tripa de acordo com a figura 2.2.

Nesta fase as peles são normalmente designadas por peles em tripa [5].



Figura 2.2 Processo da descarna [5]

- Divisão em tripa - Nesta operação, a pele é dividida pela espessura em duas partes através de uma lâmina de aço, como se pode ver na Figura 2.3. A parte principal é a pele cuja espessura se pretende acertar; a outra parte (lado da carne) é ainda aproveitada após uma adequada aparação. Desta parte resultam resíduos sólidos normalmente designados por retalhos tripa.



Figura 2.3 Pele em tripa a ser dividida [3]

Curtume

As peles em tripa seguem para a fase do curtume onde são tratadas de modo a ficarem termicamente estáveis e resistentes à putrefação. Esta fase consiste nos seguintes processos [5]:

- Desencalagem: Abaixamento do pH da pele efetuado em banho aquoso e pelo emprego de sais de amónio, bissulfito de sódio e ácidos fracos;
- Purga: Tratamento normalmente efetuado no mesmo banho da desencalagem com o fim de relaxar a estrutura da pele e eliminar restos de epiderme, pelo e gorduras. Nesta operação são utilizadas enzimas (mistura de proteases e lipases);

- Piquelagem: Tratamento com cloreto de sódio e ácidos em banho aquoso de modo a reduzir o pH da pele para valores entre 2,5 e 4,5, dependendo do agente de curtume a empregar de seguida. Esta operação prepara a pele para receber o agente de curtume e tem ainda a importante ação de interromper definitivamente a purga;
- Curtume: Tratamento, normalmente efetuado no mesmo banho da piquelagem, com o agente de curtume adequado, de modo a conferir à pele estabilidade térmica, resistência e outras propriedades específicas de cada caso. Em alguns casos (normalmente peles de ovinos), esta operação é precedida de um desengorduramento. O curtume pode ser mineral ou orgânico;
- Escorrimento: Operação mecânica em que a pele é espremida para eliminação de parte da água nela contida. Nesta fase a pele é internacionalmente designada por wet-blue, figura 2.4, no caso de curtume a crómio, ou wet-white, no caso de curtume isento de crómio.



Figura 2.4 Peles em estado wet-blue [5]

Recurtume

O recurtume efetuado em banho aquoso é precedido de duas operações mecânicas em que se acerta a espessura da pele para a correspondente à pretendida para o artigo a produzir [5]:

- Divisão: Nesta operação, a pele curtida é dividida pela espessura em duas partes através de uma lâmina de aço. A parte principal é a pele propriamente dita, cuja espessura se pretende acertar; a outra parte (lado da carne) é ainda aproveitada após uma adequada aparação;
- Rebaixamento: A pele é rebaixada de acordo com a espessura final pretendida. Esta operação mecânica complementa a operação da divisão com o fim de acertar a espessura para o valor pretendido. Resultam assim resíduos sólidos curtidos,

designados por raspa azul ou raspa *wet-blue* no caso do curtume com sais de crómio.

De seguida a pele é submetida a vários tratamentos em meio aquoso com o objetivo de lhe conferir características muito próprias como textura, cor e aptidão para a lixagem, sendo os principais tratamentos [5]:

- Neutralização: Eliminação do ácido livre contido na pele e ajuste do pH para valores que permitam os tratamentos posteriores (4,5 a 6,0);
- Recurtume: Utilização de produtos químicos de modo a conferir ao couro a textura pretendida e certas características como aptidão para a lixagem, enchimento, entre outras;
- Tingimento: Utilização de corantes apropriados de modo a obter a cor pretendida, quer superficialmente quer através da espessura da pele;
- Engorduramento: Utilização de gorduras de base animal, vegetal e sintética com o fim de lubrificar as fibras conferindo resistência e maciez ao couro.

A partir desta fase acabam os processos físico-químicos em meio aquoso; estes processos ocorrem numa máquina tipo tambor rotativo, designada por fulão.

O processo de tinturaria é o último efetuado em meio aquoso, pelo que é necessário proceder à secagem das peles. Assim, as peles são espremidas e alisadas mecanicamente e então submetidas a uma secagem por vazio complementada com uma secagem em estufa. Após a secagem, a pele é amaciada e designada por *crust* [5].

Acabamento

Nesta fase a pele é submetida a uma série de operações mecânicas e à aplicação de composições apropriadas com o fim de a tornar mais resistente superficialmente, de a valorizar melhorando o seu aspeto e conferindo-lhe os efeitos moda pretendidos. A pele é então designada por pele acabada [5].

O processo produtivo descrito anteriormente gera uma carga poluente elevada, quer ao nível de efluentes líquidos quer ao nível de resíduos sólidos, e ainda considerável em termos de efluentes gasosos. Nesta tese, os resíduos estudados e aproveitados foram os retalhos verde e tripa.

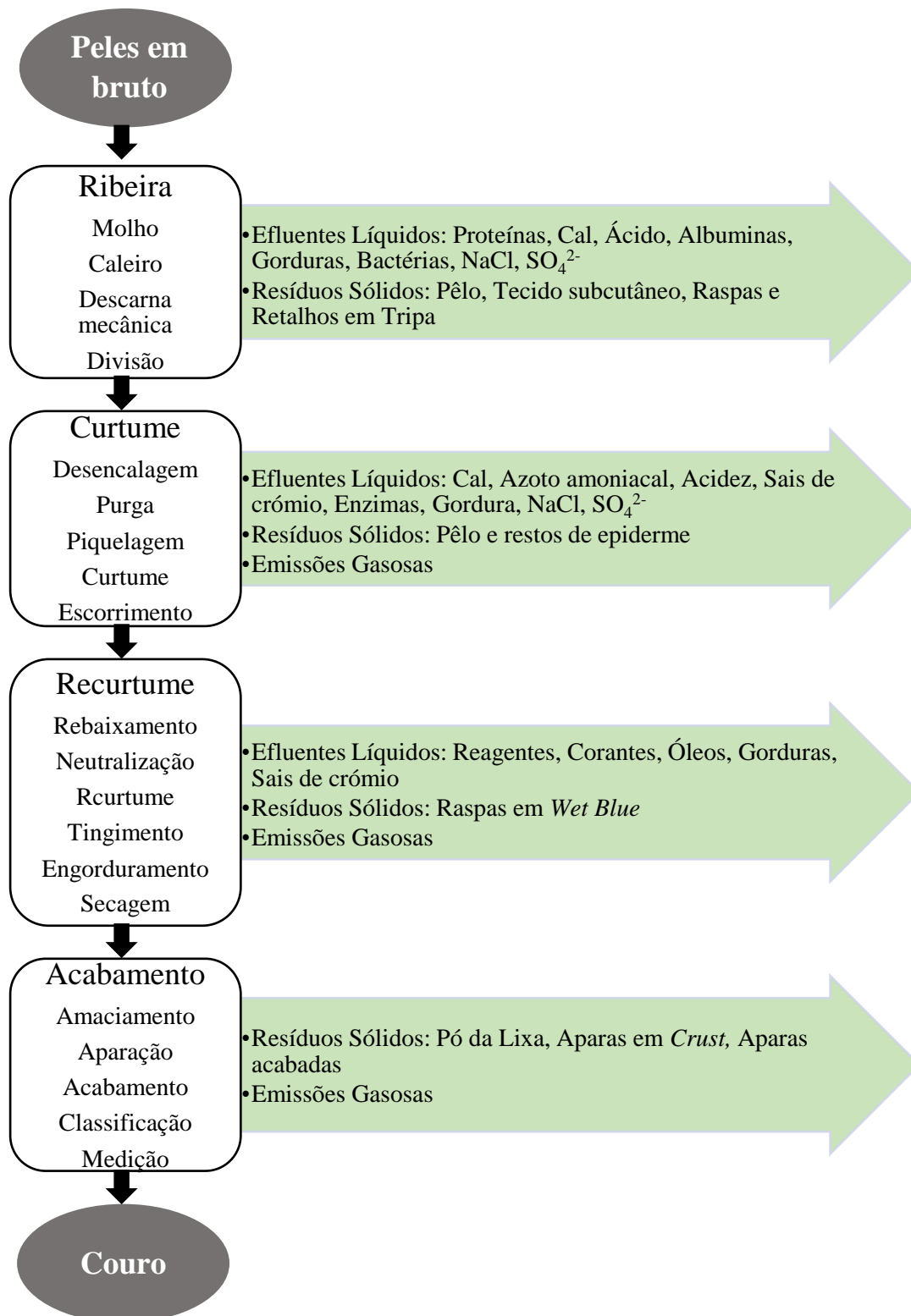


Figura 2.5 Fluxograma do processo de curtumes e os resíduos gerados [4]

2.2 Retalho verde e tripa

As raspa e os retalhos verde e tripa são considerados resíduos não curtidos, pois são gerados antes do curtume. Entre 10 a 40% do peso da pele são removidos como raspa. O resíduo gerado em maiores quantidades, na forma de raspa, é a raspa tripa. Em Portugal, é gerada uma quantidade média diária de 30 toneladas de raspa, sendo estimado que cerca de 25% corresponde a raspa verde e o restante a raspa tripa [4].

Como o retalho tripa é proveniente de uma pele sujeita a altos teores de cal e sulfuretos, na etapa de caleiro, estes podem inviabilizar a valorização do resíduo, havendo a necessidade de criar processos para a remoção destas substâncias químicas. O retalho verde é gerado de uma pele que foi submetida a um remolho, logo não sendo sujeito a produtos químicos, é mais fácil a sua valorização [4].

O retalho é constituído basicamente pela derme da pele dos animais. A derme constitui a parte principal da pele e a sua espessura representa aproximadamente 84% da espessura total, sendo esta a parte aproveitável para o fabrico do couro. As proteínas da pele classificam-se em dois grandes grupos: fibrosas e globulares. As proteínas fibrosas são essencialmente a queratina (eliminada no caleiro), o colagénio e a elastina; as globulares são albuminas e globulinas (estas são eliminadas no molho e no caleiro) [3].

2.3 Colagénio

O colagénio é o principal constituinte estrutural dos ossos, cartilagens, pele, tendões, ligamentos, vasos sanguíneos, dentes, córneas e muitas outras estruturas presentes nos animais. Dos vinte e nove tipos de colágeno, o tipo I é o mais abundante, conferindo resistência mecânica aos tecidos e órgãos e auxiliando na regulação do meio celular. O colagénio é muito utilizado nas indústrias de alimentos, cosméticos e fármacos devido a propriedades como biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixa antigenicidade. As principais fontes desta proteína são os subprodutos animais como bovinos, suínos e aves [6, 7].

Esta proteína pode ser extraída através de uma hidrólise, podendo esta ser térmica ou química. Se as condições de extração forem muito severas ocorre uma desnaturação da proteína. Durante o processo de desnaturação a estrutura rígida das fibras desmorona-se e transforma-se numa mistura complexa de cadeias polipeptídicas flexíveis, dando origem à gelatina [3].

Em condições de severidade moderadas, a hidrólise preserva a estrutura do colagénio e dá origem a colagénio hidrolisado.

Após extraído, o colagénio hidrolisado pode ser classificado como um biopolímero natural. Os biopolímeros ou polímeros biodegradáveis são definidos como aqueles que passam por uma quebra da cadeia polimérica por microrganismos, levando à mineralização [8].

Os polímeros e plásticos biodegradáveis dividem-se em três categorias: polímeros naturais biodegradáveis, polímeros sintéticos biodegradáveis, e polímeros naturais modificados biodegradáveis. Os polímeros naturais biodegradáveis são geralmente produzidos na natureza por todos os organismos vivos, sem interferência humana. Estes materiais são derivados de recursos naturais como plantas e fermentação bacteriana. Os polímeros naturais mais difundidos são os polissacarídeos, como a celulose e o amido. Outras categorias importantes de polímeros naturais são os poliésteres, tais como os polihidroxicanoatos e as proteínas, como é o caso do colagénio [8, 9].

O colagénio tem várias utilizações e neste trabalho serão estudadas 3, sendo estas: a produção de biofilmes, a sua aplicação no processo de recurtimento do couro e a sua incorporação na produção de aglomerados de couro.

2.4 Produção de biofilmes

Devido às propriedades intrínsecas das proteínas, estas são excelentes materiais para a preparação de filmes. As boas qualidades de barreira a gases juntamente com propriedades mecânicas satisfatórias tornam os biopolímeros à base de proteínas um dos materiais com maior potencial para a produção de filmes para embalagens de alimentos. Em contrapartida, estes biopolímeros apresentam fracas características de barreira para a água, sendo para isso necessária a adição de outros biomateriais. A fragilidade exibida durante a termoformação fazem com que os filmes à base de proteínas apresentem propriedades mecânicas pobres quanto à sua possessibilidade e aplicação final. De modo a mitigar este problema são adicionados plastificantes naturais que melhoram a viscoelasticidade e extensibilidade do polímero [10, 11].

Os biopolímeros resultantes de biomassa animal ou vegetal são, devido à sua grande disponibilidade de matéria prima para a sua produção, os mais comuns.

A preparação de filmes de biopolímero inclui a redução do peso molecular e reorganização das cadeias poliméricas na matriz do filme. As cadeias de polímero são primeiro dissolvidas em um solvente adequado e, em seguida, durante o procedimento de evaporação, uma nova ligação hidrofílica e de hidrogénio é formada, bem como atração iónica ou eletrostática [12].

O método mais utilizado, que se baseia em um princípio previamente descrito, é o método físico-químico, onde a formação do filme é baseada na dissolução ou dispersão de biopolímeros em diferentes solventes, evaporação da solução e, por fim, secagem. Este processo, conhecido como *casting*, tendo sido intensamente estudado e utilizado para a produção de biofilmes à base de polissacarídeos e proteínas, figura 2.3 [12].

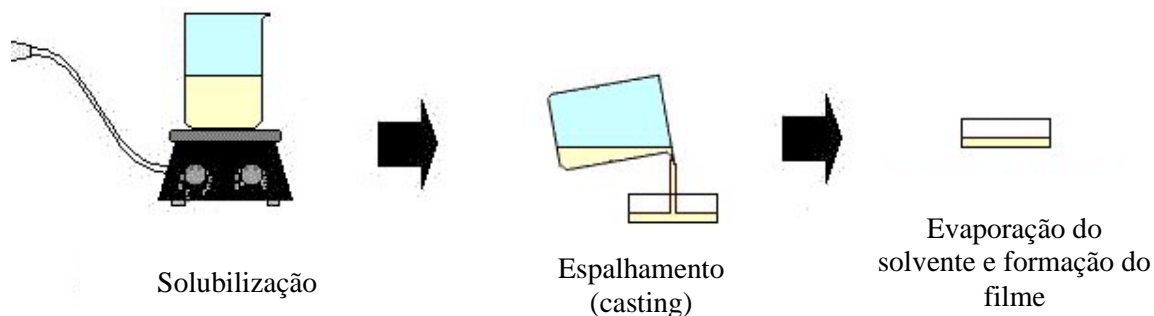


Figura 2.6 Processo de formação de um filme polimérico (adaptado) [12]

Os filmes biopoliméricos, por norma, não podem sofrer extrusão, ao contrário dos polímeros sintéticos, uma vez que estes não possuem pontos de fusão definidos e sofrem decomposição com o aumento da temperatura [13].

A formação do filme geralmente envolve associações inter e intramoleculares ou reticulação de cadeias poliméricas formando uma rede 3D semirrígida que aprisiona e imobiliza o solvente. O grau de coesão depende da estrutura do polímero, do solvente usado, da temperatura e da presença de outras moléculas, como os plastificantes. A presença de lipídios nas formulações ou filmes compostos fornece um acabamento vítreo atraente sobre a superfície do produto [13].

2.5 Produção de aglomerados de couro

Peças de couro acabadas com defeitos não podem ser comercializadas e constituem um resíduo para a indústria dos curtumes. De modo a valoriza-las é possível produzir aglomerados de couro que poderão ser utilizados na produção de saltos/tacão, sola exterior ou palmilhas para calçado, mediante as suas características e o seu processamento. A maior desvantagem da produção dos aglomerados é a produção de grandes quantidades de água residual. [14].

Em primeiro lugar, as peças de couro são reduzidas em tamanho utilizando cortadores rotativos e passada através de uma tela para garantir peças de tamanho consistente, sendo a gama preferida entre 3 e 6 mm [15].

Uma vez reduzido, o couro é introduzido em moinhos de martelos que a fibrilam, ou seja, quebram-na em fibras de 1-5 mm de comprimento para proporcionar uma estrutura equilibrada. As fibras mais longas proporcionam melhor absorção de água e

melhor resistência à tração, enquanto as fibras mais curtas conferem a resistência à abrasão e qualidades mais densas [15].

De seguida é introduzida água e a mistura é tratada quimicamente. Em primeiro lugar, o pH da mistura é ajustado para 6-5-7 (neutro) de modo a que os óleos e os aglutinantes possam ser facilmente adicionados. Os óleos dão flexibilidade, elasticidade e resistência à água ao aglomerado de couro acabado. O principal aditivo nesta fase é o aglutinante - o mais comum dos quais é um látex natural. Este é precipitado sobre as fibras através da adição de uma solução de sulfato de alumínio [15].

Outros produtos químicos são também adicionados para estabilizar, colorir e prevenir a degradação bacteriana do aglomerado quando utilizado no calçado. Ao longo do processo, a mistura é constantemente agitada para assegurar uma massa homogénea [15].

A produção de palmilhas é realizada através da prensagem da mistura anterior em moldes quadrangulares, como apresentado na figura 2.7. Os moldes são prensados numa prensa hidráulica durante 30 minutos e deixados a secar durante 24 horas entre 40 e 50°C.



Figura 2.7 Molde quadrangular [14]

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritas as metodologias experimentais utilizadas nos ensaios realizados ao longo deste trabalho, começando pela caracterização do retalho. De seguida foi estudada a reação de hidrólise da raspa de modo a maximizar a extração de colagénio e caracterização do hidrolisado obtido. Foi também feito um pré-tratamento a este hidrolisado. Por fim foi estudada a capacidade e produção de biofilmes, a aplicação do colagénio no processo de recurtimento do couro e a incorporação do colagénio na produção de aglomerados de couro. Os retalho verde e tripa, que serviram como amostra para os ensaios realizados, foram s da empresa Couro Azul.

3.1 Caracterização da matéria prima

Os retalhos verde e tripa, assim como os respetivos hidrolisados, foram caracterizados no que diz respeito à humidade, teor de sólidos, matéria mineral, matéria volátil e teor de proteína. Estes procedimentos foram efetuados segundo o *Standart Methods of the Examination of Water and Wastewater*.

Determinação do teor de humidade e sólidos totais:

Coloca-se uma quantidade de amostra num cadinho de porcelana, previamente pesado, na estufa a 105°C. Ao longo do tempo regista-se o peso do cadinho mais amostra até peso constante.

Determinação da matéria mineral e matéria orgânica:

Coloca-se uma quantidade de amostra seca num cadinho de porcelana, previamente pesado, numa mufla à temperatura de 550°C durante três horas. Coloca-se a arrefecer no exsiccador e pesa-se o cadinho mais as cinzas resultantes da ignição da amostra.

Determinação do teor de proteínas

Pesa-se uma determinada quantidade de amostra e é colocada num tubo de digestão com 12mL de ácido sulfúrico concentrado, que é adicionado lentamente, juntamente com 2 pastilhas de catalisador. Este processo é repetido para mais outros 3 tubos de digestão. É necessária a realização de um ensaio branco, o ensaio é idêntico aos outros só que a amostra é substituída por 25mL de água desionizada, tendo sido realizado em duplicado.

São colocados 6 tubos de digestão no digestor, que realiza os seguintes patamares: 15 minutos a 180°C, 15 minutos a 240°C, e por último 1 hora e 30 minutos a 420°C. Ao fim das 2 horas desliga-se o digestor e deixa-se arrefecer os tubos de digestão. Só os tubos em que a solução se encontra límpida com um tom azul/verde ou incolor podem passar para a fase seguinte, a destilação. Aos tubos que contiverem resíduo tem que se adicionar mais ácido sulfúrico e repetir a digestão.

Depois de arrefecer, aos tubos com condições de serem destilados adiciona-se 75mL de água desionizada. Num matraz coloca-se 25ml de ácido bórico a 2% e 4 gotas de indicador misto. Colocam-se o matraz e o tubo Kjeldahl no destilador, previamente lavado. Ao tubo de digestão adiciona-se 1 “bombada” e meia de hidróxido de sódio que representa um volume de 37 ml de solução de NaOH a 40%, abre-se a válvula do vapor e da água e destila-se durante 4 minutos. No final titula-se o NH₃ recolhido no matraz com ácido clorídrico de concentração conhecida (o ponto final da titulação é detetado pela passagem da cor verde para rosa).

3.2 Extração de colagénio

O colagénio é extraído da matéria prima (retalho verde) através de uma hidrólise alcalina, utilizando para tal hidróxido de sódio. Para determinar as condições ótimas para a extração do colagénio foram planeadas experiências tendo por base a experimentação fatorial.

A experimentação fatorial permite observar os efeitos que vários fatores podem ter sobre uma resposta. Ao conduzir uma experiência, variando os níveis de todos os fatores, ao mesmo tempo, permite estudar as interações entre os fatores e a sua influência no resultado final.

Foi variada a concentração de hidróxido de sódio, a temperatura do banho e o tempo da reação, obtendo-se assim um plano de 2³, ou seja, 8 ensaios, equivalente aos vértices de um cubo, figura 3.1. Admitindo que cada lado representa um parâmetro, as pontas de cada lado representam o máximo e o mínimo que o fator pode atingir. Os vértices de um cubo representam o número de combinações necessárias num plano de 3 fatores, logo ter-se-ão de realizar 8 ensaios aos vértices. No centro do cubo encontram-se os ensaios ao centro cujos valores dos fatores são a média entre o máximo e mínimo.

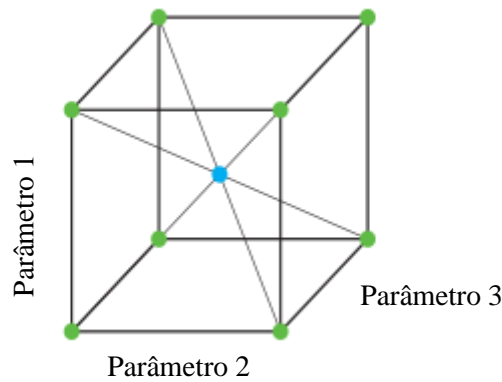


Figura 3.1 Representação visual do plano fatorial [16]

Os valores máximos, mínimos e centrais definidos encontram-se na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Valores máximos, mínimos e centrais utilizados no planejamento fatorial

Fatores	Nível inferior	Nível superior	Ponto central
% NaOH	4%	10%	7%
Tempo (h)	2	6	4
Temp. (°C)	60	80	70

Nota: % de NaOH calculada sobre a massa de retalho

Para cada ensaio foi feita uma réplica e foram ainda realizados 3 ensaios ao centro, fazendo um total de 19 ensaios. A hidrólise do retalho verde foi realizada da seguinte forma:

Em matrizes de 250 mL foram colocados 50 gramas de retalho verde, 100 mL de água desionizada e uma quantidade variada de hidróxido de sódio, figura 3.2.



Figura 3.2 Preparação dos ensaios

Os matrizes foram, posteriormente, colocados num banho termostático com agitação por um determinado período de tempo a uma determinada temperatura, figura 3.3.



Figura 3.3 Matrazes no banho termostatizado

No final da hidrólise, deixou-se a mistura a arrefecer, figura 3.4.



Figura 3.4 Mistura após a hidrólise

De seguida filtrou-se a mistura, a vácuo, em filtros com diâmetro do poro de 20 a 25 μm figura 3.5. O resíduo sólido foi seco a 105°C numa estufa e pesado numa balança analítica. Por fim determinou-se o rendimento da hidrólise.



Figura 3.5 Resíduo sólido resultante da hidrólise

3.3 Pré-tratamento do hidrolisado

Após serem definidas as condições ótimas de hidrólise, os ensaios foram realizados em larga escala, numa base de 1kg de retalho. Após ser filtrado, reduz-se o pH do hidrolisado até 6 através da adição de ácido clorídrico concentrado e com o auxílio de um medidor de pH. De seguida o hidrolisado é concentrado até atingir um teor de 40 a 45% de sólidos, utilizando para isso um evaporador rotativo, representado na figura 3.6.



Figura 3.6 Rotavapor

Por fim, para remover os sólidos em suspensão, é utilizado uma centrífuga, representada na figura 3.7. Este processo só é necessário para a produção de biofilmes, uma vez que as suspensões interferem com a sua formação.

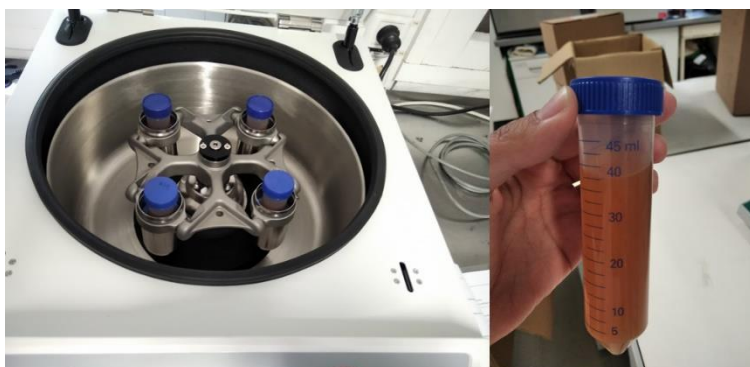


Figura 3.7 Centrífuga

3.4 Produção de biofilmes

O hidrolisado obtido foi utilizado para preparar novos biopolímeros pela adição de glutaraldeído, glicerol e Retanal VN, uma resina vinílica. Foram preparados 9 biopolímeros por agitação durante uma hora à temperatura ambiente com a adição de 1

ou mais destes agentes químicos. Foram depois vertidos em moldes de silicone e secos a 40 graus Celsius durante 3 dias.

As proporções utilizadas encontram-se descritas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Composição dos biopolímeros utilizados na produção de biofilmes

Designação	Composição
BPT1	100% hidrolisado
BPT2	Hidrolisado + 10% de glutaraldeído + 5% de glicerol
BPT3	Hidrolisado + 10% de glutaraldeído + 10% de glicerol
BPT4	Hidrolisado + 5% de glutaraldeído + 10% de resina vinílica
BPT5	Hidrolisado + 5% de glicerol
BPT6	Hidrolisado + 10% de glicerol
BPT7	Hidrolisado + 5% de glutaraldeído
BPT8	Hidrolisado + 10% de glutaraldeído
BPT9	Hidrolisado + 15% de glutaraldeído

Nota: % de glutaraldeído, de glicerol, e de resina calculadas sobre a massa de hidrolisado

3.5 Processo de recurtimento do couro

O processo de recurtimento de couro engloba várias etapas e é realizado em fulões, no CIETI, como se pode observar na figura 3.8.



Figura 3.8 Fulões em pequena escala

Foram realizados 7 ensaios: um pelo processo padrão de recurtimento, um controlo e cinco por um processo modificado que permite a adição do biopolímero. Para 100 g de biopolímero, adiciona-se 5 g de glicerol e 5 a 25 g de glutaraldeído. A composição do biopolímero para cada ensaio encontra-se descrita na tabela 3.3

Tabela 3.3 Composição em glicerol e glutaraldeído de cada biopolímero

Designação do couro	Glicerol (%)	Glutaraldeído (%)
Padrão	-	-
Branco	-	-
BPR1	5	5
BPR2	5	10
BPR3	5	15
BPR4	5	20
BPR5	5	25

Nota: % de glutaraldeído, e de glicerol calculadas sobre a massa de hidrolisado

Os ensaios com a adição de biopolímero foram realizados de acordo com o procedimento descrito na tabela 3.3. Antes de se despejar o banho deve ser lido o seu pH de modo a controlar o processo. No ensaio em branco, assim como no padrão não foi adicionado biopolímero e foi feita uma réplica de cada um, estando o procedimento descrito no anexo A. A percentagem de cada produto é calculada sobre a massa de couro, neste trabalho utilizou-se 90 g de couro curtido para cada ensaio.

Tabela 3.4 Processo de recurtimento do couro com adição de biopolímero

Operação	%	Produto	(°C)	(min)
Lavar	300	Água	35	15
	0,2	Indiwet L30		
Despejar banho				
Neutralizar	150	Água	30	45
	1,5	Formiato de sódio		
	0,75	Bicarbonato de sódio		
Despejar banho				
Recurtir/Tingir	50	Água	30	15
	2	Fortan A40		
	2	Fortan SML		
	4	Fosfol AUT		75
	2	Inditan RS		
	2	Inditan VOC		
	4	Extrato Mimosa		
	8	Biopolímero		
	3	Corante		
	100	Água		
Fixar	1,5	Acido fórmico puro	45	
Despejar banho				
Engordurar	150	Água	55	45
	1	Indinol BE		
	3	Indinol BCW		
	8	Fosfol AUT		
	2	Indinol HS		
Fixar	0,5	Acido fórmico puro		30
Despejar banho				
Lavar	300	Água	ambiente	10
Despejar banho				
Estirar, secar à temperatura ambiente e amaciar				

3.6 Produção de aglomerados de couro

A produção de aglomerados de couro dá-se de acordo com o esquema representado na figura 3.8.



Figura 3.9 Processo de produção de aglomerados de couro

Peças de couro com defeitos que não podem ser vendidas às empresas (1) são cortadas em pedaços mais pequenos com o auxílio de uma tesoura (2). Estes pequenos pedaços são triturados num moinho para diminuir a sua dimensão e de seguida são triturados novamente até se obter um pó (3). Num misturador elétrico (4) são adicionados 75g de couro triturado e 1200mL de água. Após a incorporação da água no couro, ajustou-se o pH até 6 com carbonato de sódio e adiciona-se 4g de Fosfol AUT (óleo sulfitado), 15g de glicerol, 25g de Euthanol HM50 Liq (lenhinosulfonato de sódio), 40g de ligante e 40 a 80g de biopolímero (hidrolisado + 10% de glutaraldeído). Agita-se a mistura durante alguns minutos e adiciona-se 4g de sulfato de alumínio diluído. Após alguns minutos de agitação filtra-se a amostra e leva-se o sólido resultante à prensa durante 30 minutos (5). Por fim retira-se a palmilha do molde e seca-se durante 24h a 50°C (6).

Durante este estudo foram utilizadas 3 quantidades de biopolímero, 40, 60 e 80g e 3 tipos de ligantes: Retanal VN (resina de base vinílica), CHEMIDISP GGHH (resina

de base acrílica), e Latex LB19B19. Foram realizados 3 padrões e 9 ensaios, como descrito na tabela 3.4.

Tabela 3.5 Tipo de resina e quantidade de biopolímero utilizado nos aglomerados de couro

Designação do aglomerado	Tipo de ligante	Quantidade de biopolímero (g)
Padrão R	Retanal VN	-
R1		40
R2		60
R3		80
Padrão C	CHEMIDISP GGHH	-
C1		40
C2		60
C3		80
Padrão L	Latex LB19B19	-
L1		40
L2		60
L3		80

4. Resultados e discussão

No presente capítulo procede-se à análise e discussão dos resultados obtidos nos ensaios realizados ao longo deste trabalho.

Em primeiro lugar são apresentados os resultados da caracterização do retalho verde de bovino, analisando-se depois o efeito de vários fatores no rendimento da hidrólise da matéria prima através de uma experimentação fatorial.

4.1 Caracterização do retalho verde e retalho tripa

Os retalhos verde e tripa foram caracterizados no que diz respeito a humidade, matéria mineral e orgânica, teor de gordura e teor de proteína bruta; os resultados podem ser consultados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Caracterização do retalho verde

Característica	Valor
Teor de humidade (%)	64,47
Teor de sólidos totais (%)	35,53
Matéria mineral (b.s.) (%)	1,36
Matéria volátil (b.s.) (%)	98,64
Teor de azoto Kjeldahl (mg N/ g amostra)	6,97

A caracterização do retalho verde demonstrou que este apresenta um elevado teor de humidade, sendo os sólidos totais maioritariamente compostos por matéria volátil. O teor de proteínas é superior ao teor de sólidos totais devido a erros experimentais, no entanto é possível concluir que a matéria prima é constituída principalmente por água e proteínas (colagénio). O retalho tripa apresentou características semelhantes, sendo o teor de humidade 65,21 e o teor de sólidos 34,79.

4.2 Extração de colagénio

As condições ótimas para a extração da proteína (colagénio), feita através de uma hidrólise alcalina, foram encontradas com o auxílio de uma experimentação fatorial. Os ensaios foram feitos com as condições descritas na tabela 4.2. O rendimento obtido para cada ensaio foi calculado de acordo com o anexo B e encontra-se na mesma tabela.

Tabela 4.2 Condições dos ensaios de hidrólise e respetivo rendimento

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Teor de NaOH (%)	Rendimento (%)
1	60	2	4	59,75
2				53,40
3			10	96,13
4				97,23
5		6	4	96,76
6				95,51
7			10	97,88
8				97,61
9	80	2	4	97,94
10				98,84
11			10	97,50
12				99,25
13		6	4	98,73
14				99,08
15			10	98,67
16				99,35
17	70	4	7	97,31
18				97,77
19				97,26

Foram efetuados os cálculos para determinar se o máximo se encontrava dentro dos limites sugeridos. No entanto, o modelo não se ajustou ao plano definido. Várias podem ser as causas da falha do ajuste do modelo, uma delas é o facto de não se ter conseguido respeitar a ordem aleatória dos ensaios, uma vez que estes são feitos a elevadas temperaturas foi necessário realizá-los em grupos.

Foram então consideradas as condições do ensaio 12 como aquelas que maximizam a extração do colagénio, dado que este ensaio apresentou o maior rendimento. Estas condições podem, no entanto, ser otimizadas realizando um novo plano experimental.

4.3 Caracterização dos hidrolisados

Com as condições de hidrólise definidas, realizou-se a hidrólise da raspa em larga escala, partindo de 1kg de raspa, 10% de hidróxido de sódio e 10% de água a 80°C durante 2 horas. Foram feitas duas hidrólises, uma para a raspa verde com as condições acima descritas e uma para a raspa tripa utilizando apenas 5% de hidróxido de sódio, uma vez que esta já tem um teor alcalino. Procedeu-se ao pré-tratamento de ambos os hidrolisados obtidos e à sua caracterização. Os resultados encontram-se na tabela 4.3.

Tabela 4.3 Caracterização do hidrolisado de retalho verde e tripa, após o pré-tratamento

Característica	Valor	
	Retalho verde	Retalho tripa
Teor de humidade (%)	52,25	53,98
Teor de sólidos totais (%)	47,75	46,02
Matéria mineral (b.s.) (%)	27,73	19,56
Matéria volátil (b.s.) (%)	72,27	80,44
Teor de azoto Kjeldahl (mg N/ g amostra)	5,10	

É possível observar que existe uma maior quantidade de matéria mineral, que pode ser explicada devido aos produtos químicos adicionados durante a hidrólise e o pré-tratamento. O teor de azoto é menor quando comparado com os retalhos, mas representa um alto teor em proteína.

4.4 Produção de biofilmes

Dos 9 biofilmes produzidos em moldes de silicone, apenas 6 foram possíveis de retirar do molde, estando estes apresentados na figura 4.1.

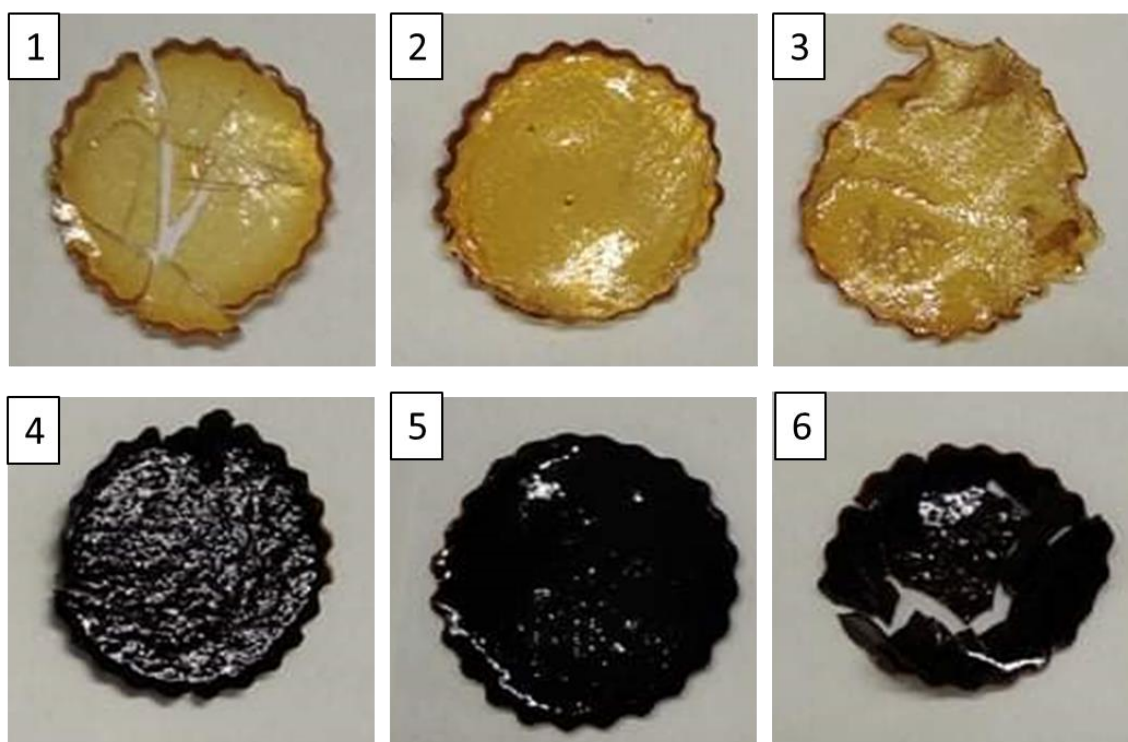


Figura 4.1 Biofilmes produzidos

O filme número 1 correspondente ao biopolímero BPT1 é apenas constituído por hidrolisado. Este partiu-se quando foi retirado do molde, mas apresentava alguma elasticidade. Os filmes 2 e 3, correspondentes ao biopolímeros BPT2 e BPT3, são constituídos por hidrolisado e 5 e 10% de glicerol, respetivamente. O filme número 2 não se partiu e era bastante maleável, por outro lado, o filme número 3 não secou totalmente e foi muito difícil de retirar do molde.

Os filmes número 4 e 5 correspondentes ao biopolímeros BPT4 e BPT5, são constituídos por hidrolisado, 10% de glutaraldeído e 5 e 10% de glicerol, respetivamente. Ambos os filmes foram retirados com sucesso dos moldes e apresentaram alguma flexibilidade.

O filme número 6, correspondente ao biopolímero BPT6 é constituído por hidrolisado, 5% de glutaraldeído e 10% de Retanal VN. Este também se partiu quando foi retirado do molde.

Os filmes correspondentes ao biopolímeros BPT7, BPT8 e BPT9, constituídos por hidrolisado e 5, 10 e 15% de glutaraldeído, respetivamente, estilhaçaram completamente quando foram retirados dos moldes.

Após algumas horas fora do forno, foi possível observar uma mudança nas propriedades dos filmes dos filmes indicando que estes não seriam hidrofóbicos. Mais estudos na produção destes filmes serão necessários para mitigar este problema.

4.5 Aplicação dos biopolímeros de colagénio no recurtimento do couro

No processo de recurtimento do couro foram realizados 7 ensaios: um pelo processo padrão de recurtimento, um controlo e cinco por um processo modificado que permite a adição do biopolímero. O couro curtido, apresentado na figura 4.2 no lado esquerdo, é áspero e não possui uma cor definida. Após o processo de recurtimento e antes de ser amaciado, o couro recurtido, figura 4.3 no lado direito, apresenta uma cor viva.

O couro número 1 passou pelo processo industrial padrão, o número 2 passou pelo processo de controlo, e o número 3 passou pelo processo modificado para assegurar a aplicação do biopolímero. Como se pode observar, o couro número 3 tem uma cor mais viva do que as outras duas.

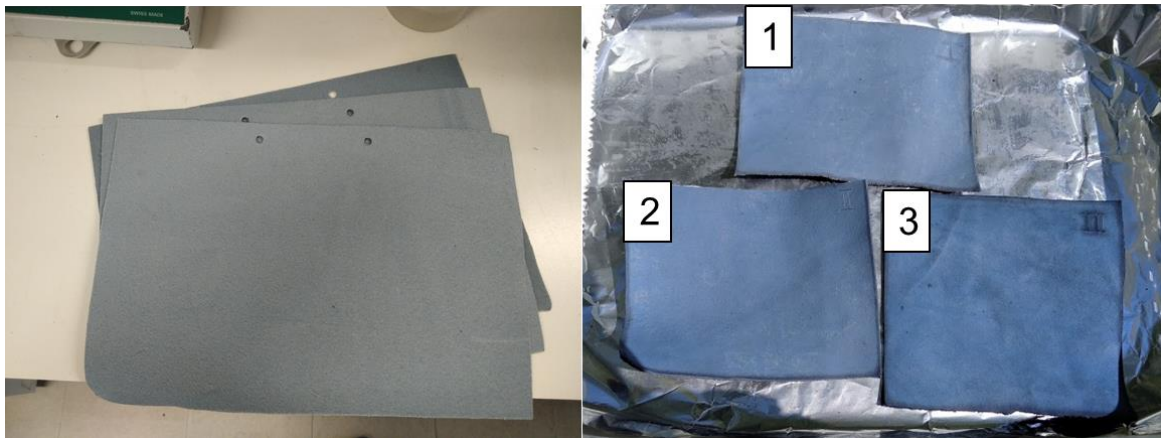


Figura 4.2 Couro antes e depois do processo de recurtimento

Posteriormente foram determinadas as propriedades mecânicas das peças de couro obtidas, com a colaboração do CTIC (Centro Tecnológico das Indústrias do Couro) de modo a estudar a influência do biopolímero. Todas as peças de couro foram testadas relativamente à resistência ao estalamento da flor (Norma ISO 3379:2015), assim como a resistência ao rasgo (Norma ISSO 3376-2:2016), tabela 4.4.

Tabela 4.4 Propriedades mecânicas das peles recurtidas (Anexo C)

Identificação do couro	Glicerol %	Glutaraldeído %	Resistência ao estalamento da flor		Resistência ao rasgo
			Alongamento da flor na rotura mm	Carga de rotura da flor N	Carga de rotura (média) N
Padrão	-	-	6,9	310	174
Controlo	-	-	8,3	425	197
BPT1	5	5	8,2	300	169
BPT2	5	10	6,7	340	144
BPT3	5	15	6,6	270	179
BPT4	5	20	6,8	320	176
BPT5	5	25	7,4	350	223
Requisitos mínimos para calçado [17]			7,0	200	50

Estes resultados demonstram que, em todos os casos, as peças de couro têm um bom desempenho na resistência ao rasgo, sendo este bastante acima do necessário para o calçado. A resistência ao estalamento da flor está praticamente no limite da aceitação em alguns dos casos e necessita de ser melhorada. Por outro lado, as amostras de couro

obtidas foram também comparadas com o padrão quanto ao toque e firmeza da flor, tendo-se concluído serem muito semelhantes. Assim, pode dizer-se que a utilização dos biopolímeros produzidos é passível de ser praticada permitindo assim a redução de agentes químicos no recurtume do couro e promovendo a economia circular com o consequente efeito positivo na sustentabilidade. Estes resultados carecem de ser confirmados a uma escala piloto numa primeira fase, e semi-industrial numa segunda fase.

4.6 Aplicação dos biopolímeros de colagénio na produção de aglomerados de couro

Foram produzidos 12 aglomerados de couro e testadas as suas propriedades mecânicas, nomeadamente a resistência à tensão e respetivo alongamento com a colaboração da Dias Ruivo, estando estas apresentadas na tabela 4.5. As análises foram realizadas de acordo com a Norma EN 12803:2005 [17].

Tabela 4.5 Propriedades mecânicas dos aglomerados de couro

Identificação do aglomerado	Resistência à tensão N/mm ²	Alongamento %
Padrão R	34,54	4
R1	13,25	4
R2	0,62	12
R3	20,28	4
Padrão C	12,89	3
C1	2,09	2
C2	Não foi possível determinar	
C3	1,21	16
Padrão L	19,25	4
L1	Não foi possível determinar	
L2	0,41	6
L3	Não foi possível determinar	
Requisitos mínimos para calçado [17]	5	7

Todos os aglomerados, à exceção dos que não foi possível determinar, apresentam um alongamento razoável, rondando o requisito mínimo para o calçado. Relativamente à

resistência à tensão, os aglomerados R2, C1, C3 e L2 não se encontram acima do valor mínimo para calçado, estando os outros bastante acima desse valor, o que pode indicar um erro de medida ou na produção do aglomerado, uma vez que estes também apresentam o maior alongamento.

O efeito do biopolímero não pode ser quantificado, no entanto os maiores valores de resistência à tensão são relativos aos ensaios com Retanal VN, o que indica que este é o melhor ligante.

5. Conclusões e Propostas futuras

Esta dissertação teve como objetivo a valorização de resíduos do setor dos curtumes, a raspa tripa e verde, através da sua utilização na produção de biopolímeros e as suas utilizações.

Este trabalho foi apresentado na Oitava Conferência Internacional sobre Gestão Ambiental, Engenharia, Planeamento e Economia (CEMEPE 2021) e Conferência SECOTOX no âmbito da gestão de resíduos sólidos.

O retalho verde e tripa foi caracterizado em relação ao teor de humidade, teor de sólidos totais, matéria orgânica, matéria volátil e teor de proteínas, o que demonstrou condições desejáveis para a produção de biopolímeros, nomeadamente devido ao elevado teor em proteína.

A extração do colagénio foi realizada através de uma hidrólise térmica e alcalina, baseando os ensaios num plano experimental de modo determinar as melhores condições de extração. Dado que o plano experimental não teve sucesso, considerou-se as condições que proporcionaram o melhor rendimento, sendo estas: 80°C, 10% de NaOH e 2 horas. Definidas as condições, procedeu-se à hidrólise em larga de escala dos retalhos e posterior caracterização dos hidrolisados proteicos.

Com o hidrolisado obtido, foram elaborados diferentes biopolímeros através da adição de glicerol, glutaraldeído e Retanal VN, resina de base vinílica. Produziu-se biofilmes através da técnica de *casting*, com boas propriedades mecânicas na maioria dos filmes. No entanto, os filmes não apresentaram hidrofobicidade, sendo necessário mais estudos.

No processo de recurtimento do couro, a adição do biopolímero conferiu ao couro uma cor mais viva, relativamente a um processo padrão, tendo-se verificado que o toque e a firmeza da flor do couro resultaram semelhantes, além de se ter obtido valores de resistências físico-mecânicas da mesma ordem de grandeza do padrão e adequados à utilização do couro em calçado. No entanto, ter-se-ia que realizar ensaios à escala piloto e semi-industriais para determinar com rigor a influência do biopolímero nas propriedades organoléticas e físico-mecânicas do couro.

Por fim, na produção de aglomerados de couro, apesar de não se conseguir quantificar a influência do biopolímero nas propriedades mecânicas dos aglomerados, concluiu-se que o melhor ligante é o Retanal VN. Este processo tem a desvantagem de produzir grandes quantidades de água residual: No futuro, sugere-se estudos tendo por base um processo isento de água, semelhante à cortiça.

Bibliografia

- [1] O. Balcky, “A problemática do desempenho ambiental na indústria de curtumes: O estudo de caso das indústrias do concelho de Alcanena,” *Univ. Aberta*, 2010.
- [2] “<http://www.cieti.isep.ipp.pt/>.”
- [3] F. J. M. Campos, “Estudo da Produção e Aplicação de Cola Animal,” 2012.
- [4] I. L. O. e Silva, “Valorização da raspa tripa e raspa verde da indústria de curtumes para a obtenção de gordura,” 2018.
- [5] F. Crispim, J. Gaião, and N. Silva, “Boas práticas para o setor de curtumes,” pp. 1–184, 2015.
- [6] L. S. Senaratne, P. J. Park, and S. K. Kim, “Isolation and characterization of collagen from brown backed toadfish (*Lagocephalus gloveri*) skin,” *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 2, pp. 191–197, 2006.
- [7] R. C. de A. Neri, “Extração e caracterização de colagénio obtido a partir das escamas obtidas no processamento do peixe Cioba (*Lutjanus analis*),” p. 66, 2013.
- [8] F. D. Soares Larotonda, “Desenvolvimento de biofilmes a partir da fécula de mandioca,” no. January 2002, p. 77, 2002.
- [9] P. L. NAYAK, “Biodegradable Polymers: Opportunities and Challenges,” *Org. Polym.*, no. February 2013, pp. 37–41, 2020.
- [10] H. Chen *et al.*, “Application of protein-based films and coatings for food packaging: A review,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 12, pp. 1–32, 2019.
- [11] D. Brault, G. D’Aprano, and M. Lacroix, “Formation of Free-Standing Sterilized Edible Films from Casemates,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 45, no. 8, pp. 2964–2969, 1997.
- [12] S. Z. Popović, V. L. Lazić, N. M. Hromiš, D. Z. Šuput, and S. N. Bulut, *Biopolymer Packaging Materials for Food Shelf-Life Prolongation*. 2018.
- [13] R. N. Tharanathan, “Biodegradable films and composite coatings: Past, present and future,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 14, no. 3, pp. 71–78, 2003.
- [14] F. da R. Oliveira, “Estudo da produção de aglomerados a partir de resíduos da indústria de curtumes Estudo da produção de aglomerados a partir de resíduos da indústria de curtumes,” 2019.
- [15] W. W. Chamberlain, P. Plc, W. Street, H. Ferrers, and N. Nn, “The Manufacturer of Leatherboard,” vol. 68, no. May, pp. 178–179, 1983.
- [16] “https://www.mt.com/br/pt/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ReactionAnalysis/design-of-experiments-doe.html.”
- [17] E. 12803:2005, “Footwear - Test methods for outsoles - Tensile strength and elongation,” 2005.

Anexos

Anexo A Procedimentos utilizados para o recurtimento do couro

No presente anexo encontram-se descritos os procedimentos utilizados para o recurtimento do couro, referentes ao ensaio padrão, tabela C.1, e ao ensaio em branco, tabela C.2. A percentagem de cada produto é calculada sobre a massa de couro.

Tabela A.1 Processo de recurtimento padrão do couro

Operação	%	Produto	(°C)	(min)
Lavar	300	Água	35	15
	0,2	Indiwet L30		
Despejar banho				
Neutralizar	150	Água	30	45
	1,5	Formiato de sódio		
	0,75	Bicarbonato de sódio		
Despejar banho				
Recurtir/Tingir	50	Água	30	15
	3	Fortan A40		
	3	Fortan SML		
	4	Fosfol AUT		75
	3	Inditan RS		
	3	Inditan VOC		
	6	Extrato Mimosa		
	3	Corante		
	100	Água		
Fixar	1,5	Acido fórmico puro	45	
Despejar banho				
Engordurar	150	Água	55	45
	1	Indinol BE		
	3	Indinol BCW		
	8	Fosfol AUT		
	2	Indinol HS		
Fixar	0,5	Acido fórmico puro		30
Despejar banho				
Lavar	300	Água	ambiente	10
Despejar banho				
Estirar, secar à temperatura ambiente e amaciar				

Tabela A.2 Processo de recurtimento do couro relativamente ao ensaio em branco

Operação	%	Produto	(°C)	(min)
Lavar	300	Água	35	15
	0,2	Indiwet L30		
Despejar banho				
Neutralizar	150	Água	30	45
	1,5	Formiato de sódio		
	0,75	Bicarbonato de sódio		
Despejar banho				
Recurtir/Tingir	50	Água	30	15
	2	Fortan A40		
	2	Fortan SML		
	4	Fosfol AUT		75
	2	Inditan RS		
	2	Inditan VOC		
	4	Extrato Mimosa		
	3	Corante		
	100	Água		
Fixar	1,5	Acido fórmico puro	55	15
				45
Despejar banho				
Engordurar	150	Água	55	45
	1	Indinol BE		
	3	Indinol BCW		
	8	Fosfol AUT		
	2	Indinol HS		
Fixar	0,5	Acido fórmico puro		30
Despejar banho				
Lavar	300	Água	ambiente	10
Despejar banho				
Estirar, secar à temperatura ambiente e amaciar				

Anexo B Exemplo de cálculo

No presente anexo apresentam os exemplos de cálculo referentes à caracterização do sólido e hidrolisado assim como ao rendimento da hidrólise. Os exemplos seguintes referem-se à caracterização do retalho verde.

A1. Teor de humidade

$$H(\%) = \frac{m_{\text{amostra húmida}} - m_{\text{amostra seca}}}{m_{\text{amostra húmida}} - m_{\text{cadinho vazio}}} \cdot 100 = \frac{34,5393 - 32,2372}{34,5393 - 30,9685} \cdot 100 = 35,53 \%$$

A2. Teor de sólidos

$$S(\%) = \frac{m_{\text{amostra seca}} - m_{\text{cadinho vazio}}}{m_{\text{amostra húmida}} - m_{\text{cadinho vazio}}} \cdot 100 = \frac{32,2372 - 30,9685}{34,5393 - 30,9685} \cdot 100 = 64,47 \%$$

A3. Matéria mineral

$$M(\%) = \frac{m_{\text{cinzas}} - m_{\text{cadinho vazio}}}{m_{\text{amostra seca}} - m_{\text{cadinho vazio}}} \cdot 100 = \frac{30,9858 - 30,9685}{32,2372 - 30,9685} \cdot 100 = 1,36 \%$$

A4. Matéria volátil

$$V(\%) = \frac{m_{\text{amostra seca}} - m_{\text{cinzas}}}{m_{\text{amostra seca}} - m_{\text{cadinho vazio}}} \cdot 100 = \frac{32,2372 - 30,9858}{32,2372 - 30,9685} \cdot 100 = 98,64 \%$$

A5. Teor de Azoto

Para o teor de azoto foi usado o método de *Kjeldahl*, colocando 4 tubos de amostra e 2 de branco. O teor de azoto foi calculado com a equação 1, através dos dados da tabela A.1.

$$\text{Azoto} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}_{\text{amostra}}} \right) = \frac{(V_{tg} - V_b) \times N \times 14,007}{m_a} \quad (1)$$

Onde:

V_{tg} – Volume de titulante gasto na amostra (mL)

V_b – Volume de titulante gasto no ensaio em branco (mL)

m_a – Massa da amostra (g)

N – Normalidade do titulante (HCl)

Tabela B.1 Resultados obtidos para o teor de azoto Kjeldahl na amostra

	V gasto (mL)	m Retalho inicial (g)	Azoto (mg N/ g amostra)
Branco 1	0,18	0	0
Branco 2	0,17	0	0
Ensaio 1	1,28	0,0422	7,00
Ensaio 2	2,04	0,0746	6,68
Ensaio 3	26,21	0,9474	7,35
Ensaio 4	27,34	1,057	6,87
Média			6,97

Exemplo de cálculo para o ensaio 1, usou-se o volume médio dos brancos de 0,175, de acordo com a equação 1.

$$\text{Azoto} \left(\frac{\text{mg N}}{\text{g amostra}} \right) = \frac{(1,28 - 0,175) \times 0,19084 \times 14,007}{0,0422 \times 1000} = 7,00 \frac{\text{mg N}}{\text{g amostra}}$$

Calculou-se a média dos 4 ensaios e o resultado foi de 6,97 mg N/g amostra.

A6. Rendimento de hidrólise

O seguinte exemplo de cálculo refere-se ao ensaio 1 com as condições: 4% de NaOH, 2h de reação e 80°C. O rendimento é calculado através da equação 2.

$$\eta = \frac{m_{\text{amostra}} \times \text{Teor}_{\text{sólidos}} \times \frac{1}{100} - (m_{\text{sólido não digeridos}} - m_{\text{placa de petri+filtro}})}{m_{\text{amostra}} \times S \times \frac{1}{100}} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{51,46 \times 64,47 \times \frac{1}{100} - (57,5755 - 50,2167)}{51,46 \times 64,47 \times \frac{1}{100}} \times 100 = 59,8\%$$

Anexo C Relatórios de análise do couro

No presente anexo encontram-se os relatórios de análise das peças de couro recurtidas, realizados pelo CTIC (Centro Tecnológico das Indústrias do Couro), tabela B.1.

Tabela C.1 Relatório de análise do couro recurtido

Data entrada	Referência CTIC	Cor	Referência	Designação	Lastómetro		Resistência ao Rasgo		
					Alongamento da flor na rotura	Carga de rotura da flor	Carga de rotura (média)	Carga de rotura (sentido X)	Carga de rotura (sentido Y)
					mm	N	N	N	N
14/06/2021	2104204	Azul	R I	Padrão 1	6,8 ± 0,7	250 ± 55	118 ± 10	116 ± 6	120 ± 8
14/06/2021	2104205	Azul	R II	Branco 1	7,1 ± 0,4	320 ± 51	174 ± 10	181 ± 12	166 ± 7
14/06/2021	2104206	Azul	R III	BPT1	8,2 ± 0,8	300 ± 52	169 ± 22	166 ± 40	172 ± 15
14/06/2021	2104207	Azul	R IV	Padrão 2	7,0 ± 0,5	370 ± 73	229 ± 15	212 ± 10	246 ± 8
14/06/2021	2104208	Azul	R V	Branco 2	9,4 ± 0,4	530 ± 46	219 ± 22	239 ± 26	199 ± 11
14/06/2021	2104209	Azul	R VI	BPT2	6,7 ± 0,6	340 ± 47	144 ± 8	142 ± 13	146 ± 9
14/06/2021	2104210	Azul	R VII	BPT3	6,6 ± 0,5	270 ± 39	179 ± 17	163 ± 15	194 ± 18
14/06/2021	2104211	Azul	R VIII	BPT4	6,8 ± 0,3	320 ± 48	176 ± 4	179 ± 1	172 ± 4
14/06/2021	2104212	Azul	R IX	BPT5	7,4 ± 0,6	350 ± 67	223 ± 30	190 ± 13	256 ± 22