

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo da obtenção de Gelatina a partir de Raspa Wet-Blue
da Indústria de Curtumes**

SILVANA CLÁUDIA PEREIRA ARAÚJO MOREIRA

Mestrado em Engenharia Química
Ramo Tecnologias de Protecção Ambiental
Dezembro 2008

Página intencionalmente deixada em branco.

Agradecimentos

Agradeço a todos os que contribuíram, directa ou indirectamente, para a realização deste trabalho não podendo, contudo, deixar de mencionar alguns nomes que, excedendo as minhas expectativas, me auxiliaram ao longo do desenrolar deste projecto.

- Em primeiro lugar, gostaria de expressar o meu profundo agradecimento ao Eng.º António Alfredo Crispim, pela visão, perseverança e orientação científica. Pelo empenho, amizade, incentivo e disponibilidade: muito obrigada!
- Ao Eng.º Gilberto Pinto, agradeço o apoio prestado, e a disponibilidade demonstrada,
- As minhas colegas Tânia e Paula, porque contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, agradeço pelo tempo, e pelo trabalho que me dispensaram.
- A todas aquelas pessoas que colaboraram comigo no aperfeiçoamento do trabalho: obrigada.
- Por ultimo, um agradecimento muito especial aos meus pais Rosário e Manuel, ao meu irmão João, e aos meus avós Emília e Fernando... Por terem sempre acreditado e apostado em mim, pela confiança, pela compreensão, e pelo apoio incondicional...

“O Conhecimento é o único recurso económico que faz Sentido.”

Peter Drucker

Página intencionalmente deixada em branco.

Resumo

A indústria dos curtumes é uma das mais antigas e tradicionais, mas também bastante problemática. De facto, as quantidades de resíduos gerados são tão grandes e os seus constituintes tão diversos que se tornou necessário encontrar técnicas de tratamento que permitam reduzir drasticamente o volume de resíduos

Este trabalho teve como objectivo o desenvolvimento de metodologias de recuperação da gelatina a partir de raspa Wet-Blue, com vista à sua valorização.

Assim sendo, realizou-se a extracção da gelatina dos resíduos de couro por via química, através de um processo de Hidrólise Alcalina. Estudou-se a influência de alguns dos principais parâmetros sobre a eficiência do processo de extracção da gelatina, tais como: a concentração do material utilizado na Hidrólise Alcalina, o tempo de extracção e ainda a temperatura à qual a Hidrólise é realizada.

Mostrou-se que as condições ideais para a hidrólise são uma temperatura de 80°C, um tempo de contacto de 2 horas e a utilização de uma quantidade de Óxido de Magnésio correspondente a 12% da massa da raspa tripa a tratar, e obteve-se como resultado uma fase orgânica com baixa concentração de crómio e uma lama rica no mesmo elemento.

Estudou-se o efeito da adição de duas enzimas sobre o processo de extracção. Os produtos desenvolvidos foram testados à escala semi-piloto com resultados positivos. Obtiveram-se rendimentos de primeira extracção de gelatina da ordem dos 63,5%, com utilização de 1% da enzima Oropon WB, e 25,18% na segunda extracção. A digestão final da raspa *wet-blue* é possível, com NaOH e Ca(OH)₂, obtendo-se dois produtos com potencial na indústria de curtumes: um bolo de crómio e um hidrolisado proteico.

A gelatina obtida, após redução da salinidade por permuta iónica, e concentração, tem potencial para ser utilizada como produto em várias indústrias.

Palavras-chave:

Raspa Wet-Blue, Hidrólise Alcalina, Gelatina, Hidrolisado Proteico, Bolo de Crómio

Abstract

The Leather Industry is one of the oldest and most traditional, but also strongly problematic in the environmental aspect, not only by its weight in the set of the processing industry, but mainly because of the high amount of waste (both liquid and solid) that produces (some of them really dangerous). Nonetheless, some of this waste can be treated and transformed.

The purpose of this work has been studying new methodologies for recovering gelatin from Wet-Blue shavings.

In that way, we investigated the technical conditions making possible the production of gelatin. We studied the influence of some parameters in affecting the efficiency of the alkaline hydrolysis, such as: the concentration of Magnesium oxide, the temperature and the extraction time.

We were able to confirm that the best extraction time is 2h, a quantity of Magnesium Oxide that represents 12% of the wet-blue shavings added to treatment, and a temperature of 80°C. These conditions lead to an organic phase (gelatin) with negligible amount of chromium, and a wet cake high on chromium.

This process has been studied in a semi-pilot way, with positive results. We used an enzymatic process (added 1% Oropon WB) and obtained gelatin with a yield of 63,5% for the first extraction, and 25,2% for the second extraction. The final digestion of the wet cake that results from second extraction is possible, and leads to a chromium cake, and a protein Hydrolysate, both with potential to be reinstated in the leather industry processes.

The gelatin we obtained, after a reduction of its salinity, by an ion Exchange process, and after being concentrated, can be used as a product in several different industries.

Keywords:

Wet-Blue Shavings, Alkaline Hydrolysis, Gelatin, protein Hydrolysate, Chromium cake

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. A Indústria Dos Curtumes	1
1.1.1. Couro: Breve Histórico	1
1.1.2. O Processo De Transformação Das Peles Em Couro	2
1.2. Aspectos E Impactos Ambientais Da Industria Dos Curtumes	11
1.2.1. Efluentes Líquidos.....	13
1.2.2. Resíduos Sólidos	15
1.2.3. Emissões Gasosas.....	17
1.2.4. Destino Dos Resíduos.....	18
1.3. Os Resíduos De Couro Curtidos Ao Crómio (Rccc)	20
1.3.1. Hidrólise Alcalina.....	20
1.3.2. Tratamentos Enzimáticos.....	20
1.4. A Gelatina	26
1.4.1. Aplicações Da Gelatina	29
1.4.2. Pré-Tratamento Da Matéria-Prima.....	31
1.4.3. Tipos De Gelatina.....	31
1.4.4. Parâmetros Em Análise.....	32
1.5. Objectivos Do Trabalho.....	34
2. Descrição Experimental	35
2.1. Instalação Experimental.....	35
2.1.1. Hidrólise Alcalina.....	35
2.2. Materiais E Reagentes	36
2.2.1. Materiais	36
2.2.2. Reagentes.....	37
2.3 Procedimento Experimental	37
2.3.1. Caracterização Das Aparas De Couro.....	37
2.3.2. Hidrólise Alcalina Com Uma Só Extracção	37
2.3.3. Flow-Sheet Para O Processo	38
2.3.4. Tratamento Enzimático.....	38
2.3.5. Flow-Sheet Para O Processo	40
3. Resultados E Discussão	41
3.1. Caracterização Da Amostra Inicial	41

3.2. <i>Optimização Das Condições Operatórias</i>	42
3.3. <i>Tratamento Com Enzimas</i>	55
3.4. <i>Estudo Do Rendimento De Uma Segunda Extracção</i>	58
3.5. <i>Estudo Do Processo Óptimo Numa Escala Maior</i>	61
3.6. <i>Caracterização Da Gelatina Obtida</i>	63
4. <i>Processo Proposto</i>	65
4.1. <i>Descrição Do Processo</i>	66
4.2. <i>Balanço Material</i>	67
4.2.1. <i>Primeira Extracção</i>	67
4.2.2. <i>Segunda Extracção</i>	68
4.2.3. <i>Digestão Final</i>	68
4.2.4. <i>Balanço Global</i>	69
5. <i>Conclusões E Recomendações</i>	71
6. <i>Nomenclatura</i>	72
7. <i>Bibliografia</i>	73
8. <i>Referências Bibliográficas</i>	75

Índice de Figuras

<i>Figura 1 – Recepção da matéria-prima – peles salgadas</i>	4
<i>Figura 2 – Grupo de fulões – operação de carga de peles para processamento</i>	4
<i>Figura 3 – Ajuste de sua espessura dos couros recém-curtidos ao crómio Wet-Blue</i>	6
<i>Figura 4 – Raspa Wet-Blue, para armazenamento e/ou destinação posterior</i>	7
<i>Figura 5 – Código LER para os Resíduos da Indústria do Couro</i>	13
<i>Figura 6 – Carga poluente da indústria de curtumes</i>	16
<i>Figura 7 – Enzima, complexo Enzima-Substrato e Produto</i>	21
<i>Figura 8 – 1) Reacção bioquímica normal; 2) Catalisação enzimática</i>	21
<i>Figura 9 – Efeito da Temperatura</i>	22
<i>Figura 10 – Efeitos do pH</i>	23
<i>Figura 11 – A velocidade de reacção aumenta com a concentração do substrato</i>	24
<i>Figura 12 – Acção enzimática afectada pela concentração do substrato</i>	24
<i>Figura 13 – Variação da concentração de enzima com o tempo</i>	24
<i>Figura 14 – Exemplo de um cofactor</i>	25
<i>Figura 15 – Colagénio</i>	26
<i>Figura 16 – Estrutura do Colagénio</i>	27

<i>Figura 17 – Pontes de hidrogénio inter-hélice</i>	27
<i>Figura 18 – Entrecruzamento das moléculas de colagénio</i>	28
<i>Figura 19 – Exemplos do campo de aplicação da gelatina</i>	29
<i>Figura 20 – Exemplo da aplicação de gelatina na industria fotográfica: películas</i>	30
<i>Figura 21 – Exemplo de utilização da gelatina na industria farmacêutica</i>	30
<i>Figura 22 – Equipamento que avalia o efeito blooming</i>	32
<i>Figura 23 – Aparas de Wet-Blue antes da trituração</i>	35
<i>Figura 24 – Aparas de Wet-Blue após</i>	35
<i>Figura 25 – Agitador orbital termostaticado tipo estufa</i>	35
<i>Figura 26 – Matrizes no interior do agitador para realização da hidrólise alcalina</i>	35
<i>Figura 27 – Filtração da mistura resultante da hidrólise alcalina</i>	35
<i>Figura 28 – Aspecto geral da fase orgânica: gelatina</i>	36
<i>Figura 29 – Pormenor da gelatina</i>	36

Índice de Fluxogramas

<i>Fluxograma 1 – Esquema de fabrico do couro</i>	2
<i>Fluxograma 2 – Fases de fabrico numa indústria de curtumes ao crómio</i>	9
<i>Fluxograma 3 – Processo Proposto</i>	64
<i>Fluxograma 4 – Primeira Extração</i>	66
<i>Fluxograma 5 – Segunda Extração</i>	67
<i>Fluxograma 6 – Tratamento final com NaOH e Ca(OH)₂</i>	67
<i>Fluxograma 7 – Esquema representativo do balanço global</i>	69

Índice de Gráficos

<i>Gráfico 1 – Resultado de um teste de força bloom</i>	33
<i>Gráfico 2 – Determinação da força de ruptura</i>	33
<i>Gráfico 3 – Caracterização da amostra inicial</i>	42
<i>Gráfico 4 – Rendimento da gelatina obtida com extração a 60°C durante 3h</i>	44
<i>Gráfico 5 – Rendimento da gelatina obtida com extração a 60°C durante 6h</i>	45
<i>Gráfico 6 – Rendimento da gelatina obtida com extração a 80°C durante 3h</i>	46
<i>Gráfico 7 – Rendimento da gelatina obtida com extração a 80°C durante 6h</i>	47

Gráfico 8 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 70°C durante 4,5h	48
Gráfico 9 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 5h	49
Gráfico 10 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 2h	50
Gráfico 11 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 3,5h	51
Gráfico 12 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 4h	52
Gráfico 13 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 2h	53
Gráfico 14 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 3h	54
Gráfico 15 – Avaliação da influência da adição de Pepsina no rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 2h	55
Gráfico 16 – Efeito da variação da massa de Pepsina no rendimento de extracção da gelatina	56
Gráfico 17 – Avaliação da influência da adição de Oropon WB no rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 2h	57
Gráfico 18 – Efeito da variação da massa de Oropon WB no rendimento de extracção da gelatina	58
Gráfico 19 – Rendimento da gelatina obtida no ensaio semi-piloto nas condições do óptimo: extracção a 80°C durante 2h	59
Gráfico 20 – Rendimento da gelatina obtida numa segunda extracção nas condições do óptimo: extracção a 80°C durante 2h	60
Gráfico 21 – Efeito da variação da massa de MgO no rendimento da segunda extracção, nas condições do óptimo: extracção a 80°C durante 2h	61
Gráfico 22 – Comparação entre os rendimentos da primeira e segunda extracção	62
Gráfico 23 – Viscosidade da gelatina obtida	63

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Principais impactos ambientais causados pelo processo produtivo de curtumes	11
Tabela 2 – Balanço massa ao processo produtivo de um curtume	12
Tabela 3 – Valores médios relativos a parâmetros medidos nos efluentes brutos de curtumes – dados em Kg/ton pele	13
Tabela 4 – Aproveitamento e valorização dos resíduos curtidos ao crómio	19

<i>Tabela 5 – Determinação do teor de Humidade e do teor em matéria Orgânica e Mineral</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 6 – Determinação do Azoto Kjeldhal (TKN)</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 7 – Determinação do teor em Óxido de Crómio</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 8 - Níveis dos factores usados no primeiro plano factorial</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 9 - Níveis dos factores usados no segundo plano factorial</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 10 - Níveis dos factores usados no segundo plano factorial</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 11 – Caracterização do Bolo de Crómio e do Hidrolisado Proteico</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 12 – Características da gelatina obtida</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 13 – Entradas no processo da primeira Extracção</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 14 – Saídas no processo da primeira Extracção</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 15 – Entradas no processo da segunda Extracção</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 16 - Saídas no processo da segunda Extracção</i>	<i>68</i>
<i>Tabela 17 – Entradas no processo de digestão final</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 18 – Saídas no processo de digestão final</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 19 – Entradas no processo</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 20 – Saídas do processo</i>	<i>69</i>

Página intencionalmente deixada em branco.

1. Introdução

A indústria de curtumes, uma das mais antigas e com mais tradição em Portugal, é bastante problemática em termos ambientais, não só pelo seu peso no conjunto da indústria transformadora mas, sobretudo pela taxa elevada de desperdícios produzidos, muitos dos quais de elevada perigosidade. Com efeito, admite-se que por cada tonelada de peles tratadas, apenas 40% resulta em produtos finais comercializáveis ^[1].

Nos últimos anos, as pressões ambientais e as constantes oscilações no mercado têm afectado a indústria do couro europeia de um modo significativo. Em Portugal, a indústria do couro teve mesmo um crescimento significativo nos últimos anos, no entanto, este crescimento não foi devidamente acompanhado em termos de redução do impacte ambiental da indústria, da pesquisa científica, do desenvolvimento tecnológico e mesmo de estudos adequados de mercado ^[2].

1.1. A Indústria dos Curtumes

O Sector de Curtumes, em Portugal está essencialmente vocacionado para a transformação de peles de bovinos adultos para a indústria de calçado.

O abastecimento de peles em bruto é realizado essencialmente nos mercados internacionais, uma vez que a pecuária nacional não revela capacidade para satisfazer com abundância, regularidade e qualidade, as necessidades da indústria. Os produtos químicos são, na generalidade, adquiridos a empresas multinacionais instaladas no nosso país ^[2].

Em Portugal, esta actividade económica compreende cerca de 91 unidades. A produção nacional sofreu ao longo da década de 90, uma estagnação em termos de produção e com uma ligeira tendência de decréscimo nos últimos anos ^[3].

Para além da modernização dos equipamentos e melhoria dos processos produtivos, também a necessidade de cumprimento das normas comunitárias de preservação do meio ambiente tem vindo a proporcionar o aparecimento de novos desafios^[4].

1.1.1. Couro: breve histórico

O couro não é mais que a designação adquirida pelas peles animais (principalmente de bovinos, suínos e caprinos), após o seu curtume.

Na Grécia e Roma Antigas já existiam curtumes mas foram os árabes que, a partir do século VIII, introduziram na Península Ibérica a indústria do couro. Na altura, o couro

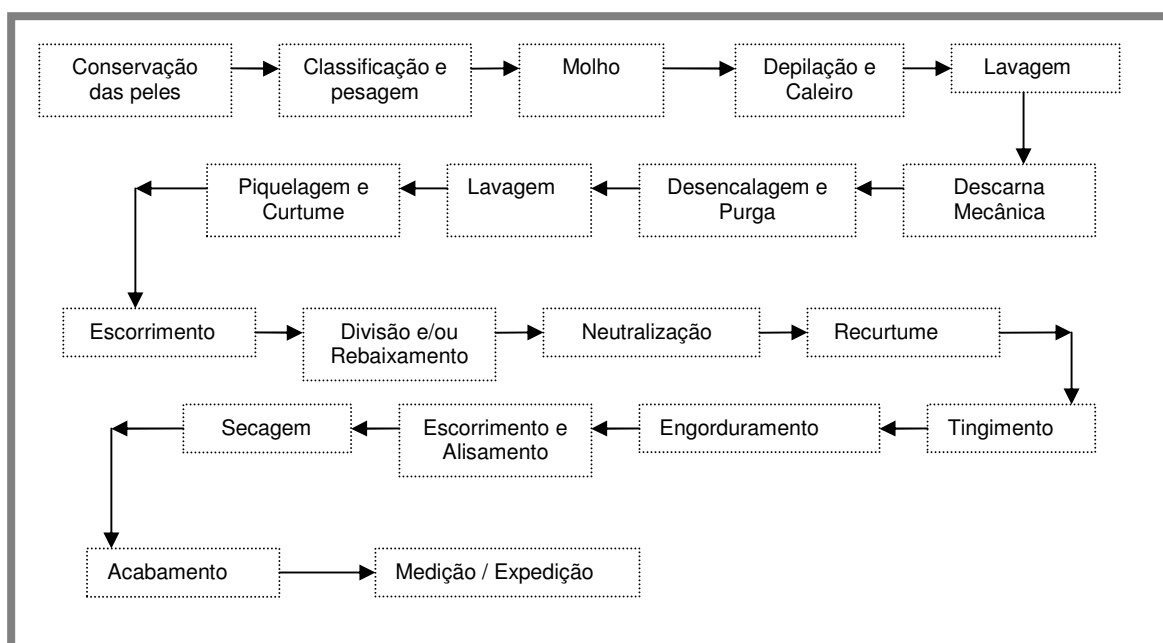
era usado, entre outras aplicações, para escrita nos pergaminhos (feitos com pele de cabra, ovelha e bezerro).

As características naturais do couro conferem aos produtos que dele resultam, uma vida razoavelmente longa e um constante embelezamento com o tempo^[5].

1.1.2. O processo de transformação das peles em couro

A transformação das peles em couro data de há milhares de anos e tem como objectivo principal torná-las resistentes, não biodegradáveis e melhorar a sua aparência.

O esquema seguinte apresenta o processo de fabrico do couro, desde as peles frescas ou salgadas, até aos couros totalmente acabados.



Fluxograma 1 – Esquema de fabrico do couro

Em função da realização parcial ou total das etapas de processamento apresentadas, são obtidos vários tipos de curtumes.

- Curtume integrado resulta da realização de todas as operações apresentadas no **Fluxograma 1**, desde o couro cru até o couro totalmente acabado
- Curtume Wet-Blue resulta do primeiro processamento do couro, que vai desde o couro cru até o primeiro curtume com crómio ou descanso/escorrimento após o curtume (o nome dado ao curtume resulta do aspecto húmido e cor azulada conferida pela etapa de curtume com crómio)
- Curtume semi-acabado resulta da utilização do couro *Wet-Blue* como matéria-prima, para ser transformado em couro *Crust*. As etapas envolvidas vão desde o escorrimento ou rebaixamento até à etapa de engorduramento ou estiramento

- Curtume de acabamento resulta da transformação do couro *Crust* em couro acabado.

A qualidade dos couros depende de vários factores, não só inerentes ao processo de fabrico mas também relacionados com a criação dos animais, nomeadamente, o controlo de parasitas, formas adequadas de identificação, condução, alojamento e transporte dos animais.

Para evitar que as peles fiquem sujeitas à degradação por acção de microrganismos, a pele deve ser submetida a um processo de conservação que pode ser efectuado de várias formas. É utilizado o método de Cura quando as peles necessitam de ser armazenadas e/ou transportadas por um longo período de tempo (superior a um tempo máximo de 12 horas, entre o abate e o processamento das peles para curtimento). Este processo de conservação consiste no empilhamento das peles, intercalando-se camadas de sal entre elas.

Embora as peles salgadas apresentem boa resistência aos microrganismos, a Cura é um processo de conservação que conduz à desidratação das peles, visto que o sal provoca a eliminação da água e parte das proteínas solúveis, levando a uma diminuição do peso em cerca de 25%.

Outro método de conservação das peles utilizado, quando se trata de pequenas quantidades, é o arrefecimento ou secagem.

Se as condições de tempo e temperatura não justificarem a realização de *pré - tratamento*, são denominadas “verdes”, com um peso de 35 a 40Kg por unidade.

Admite-se que a maioria das empresas segue, na técnica de curtume uma sequência de operações semelhante à aqui descrita:

1.1.2.1. Recepção

As peles, normalmente compradas no estado verde salgado (peles em bruto submetidas a um processo de conservação por sal após esfolia), são recebidas com um controlo adequado de qualidade, do peso total e do peso por peça. Após a recepção e quando necessário, as peles são aparadas sendo então constituídos lotes para a produção, com base na origem das peles e no seu peso por peça. Da aparação referida, resultam resíduos sólidos vulgarmente designados por *aparas em cabelo*, sem qualquer interesse comercial.



Figura 1 – Recepção da matéria-prima – peles salgadas [8]

1.1.2.2. Ribeira

Nesta fase, a pele é submetida a uma série de processos físico-químicos (decorridos nos vulgarmente designados fulões - Figura 2) e operações mecânicas com o objectivo de a preparar para o curtume.



Figura 2 – Grupo de fulões – operação de carga de peles para processamento [8]

Destacam-se os seguintes:

- **Molho**

Durante o Molho efectua-se o tratamento da pele num banho aquoso, no sentido de lhe devolver o seu estado de inchamento e hidratação natural, e eliminar sujidades, substâncias proteicas solúveis e agentes de conservação [2].

- **Caleiro**

Tratamento da pele em meio alcalino, que visa a remoção dos pêlos e da epiderme, bem como o relaxamento da estrutura fibrosa [4].

- **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 aparas em tripa.

Os resíduos gerados nas fases anteriormente descritas possuem elevada concentração em gorduras, proteínas, sais minerais, sulfuretos e água, e têm carácter biodegradável.

1.1.2.3. Curtume

As peles provenientes da Ribeira seguem para a fase do Curtume, considerada o processo central do processamento das peles. É nesta operação que a estrutura do colagénio é modificada, através da reticulação das suas fibras.

Esta fase consiste basicamente nos seguintes processos:

- **Desencalagem**

Eliminação da cal e produtos alcalinos do interior da pele através de lavagens e produtos químicos, anulando simultaneamente o inchamento alcalino verificado no Caleiro ^[2]. Durante este processo, a pele é neutralizada até um pH de cerca de 8,0 ^[4], de modo a serem proporcionadas as condições óptimas para a acção de enzimas proteolíticas que irão degradar as proteínas adjacentes à estrutura do colagénio.

- **Piquelagem**

Tratamento com sal e ácido em banho aquoso, de modo a reduzir o pH para valores ácidos (variam normalmente entre 2,5 e 4,5 conforme o agente de curtume utilizado), preparando a pele para o curtume ^[1].

- **Curtume**

Tratamento normalmente efectuado no mesmo banho de Piquelagem, com o agente de curtume adequado, de modo a conferir à pele determinadas propriedades, específicas de cada caso.

O curtume ao crómio é, sem dúvida, o mais importante (em Portugal estima-se que 90% do couro produzido seja curtido com sais de crómio). As principais vantagens, relativamente a outros tipos, são rapidez do processo, baixo custo, obtenção de cores brilhantes, excelente preservação das proteínas da pele e melhores propriedades físicas.

Todas as operações químicas sofridas pela pele até esta fase, visam essencialmente a sua protecção dos ataques bacterianos e a estabilização da sua estrutura.

1.1.2.4. Escorrimento mecânico

Operação mecânica em que a pele é espremida para eliminação de parte da água nela contida, de modo a facilitar o trabalho nas fases seguintes ^[4].

1.1.2.5. Rebaixamento

O rebaixamento é a fase de fabrico em que se acerta a espessura da pele consistindo em duas importantes operações mecânicas:

- **Divisão**

Nesta operação, a pele curtida é dividida pela espessura em duas partes, por acção 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. Desta operação resultam resíduos sólidos normalmente designados por retalhos curtidos ou retalhos Wet-Blue, no caso de curtume com sais de crómio.

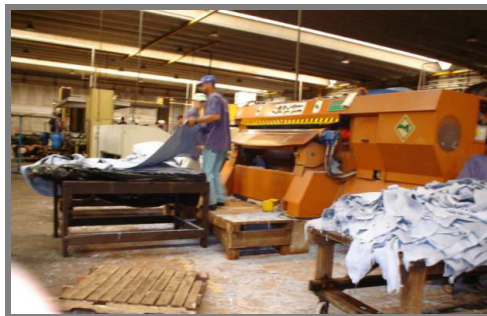


Figura 3 – Ajuste de sua espessura dos couros recém-curtidos ao crómio Wet-Blue ^[8]

- **Rebaixamento**

Não sendo a operação de dividir suficientemente precisa, a pele é então submetida ao rebaixamento, que consiste em raspar a pele do lado da carne (carnaz) através de um rolo de lâminas, 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 ^[6].



Figura 4 – Raspa Wet-Blue, para armazenamento e/ou destinação posterior [8]

1.1.2.6. Tinturaria

Nesta fase a pele é submetida a vários tratamentos em meio aquoso, com o objectivo de lhe conferir características muito próprias como textura, cor, aptidão para a lixagem, etc. Os tratamentos referidos são os seguintes:

- **Neutralização**

Eliminação do ácido livre contido na pele e ajustamento do pH para valores que permitam os tratamentos posteriores (4,5 a 6,0) [7].

- **Recurtume**

Utilização de produtos químicos de modo a conferir ao couro a textura pretendida e certas características como aptidão para a lixagem, enchimento etc. [2].

- **Tingimento**

Utilização de corantes apropriados de modo a obter a cor pretendida, quer superficialmente, quer através da espessura da pele [2].

- **Engorduramento**

Utilização de gorduras de base animal, vegetal e sintética, com o fim de lubrificar as fibras e conferir resistência e maciez ao couro.

1.1.2.7. Alisamento mecânico

As peles são espremidas e, simultaneamente alisadas em máquina apropriada, reduzindo-se assim a sua humidade e atenuando-se as rugas e outras irregularidades [2].

1.1.2.8. Secagem

Eliminação da humidade da pele num secador de vazio complementada por secagem ao ambiente ^[7]. Esta operação é extremamente importante e varia muito com o tipo de curtume. Nesta fase, a pele é normalmente designada por pele no estado **Crust**.

1.1.2.9. Acabamento

No acabamento, 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 aspecto e conferindo-lhe o aspecto pretendido.

Divide-se em duas fases principais:

- **Amaciamento e Aparação**

A pele seca é amaciada e depois são-lhe retiradas algumas partes sem aproveitamento para o cliente, de modo a melhorar o seu aspecto e facilitar algumas das operações mecânicas seguintes. Esta operação gera alguns resíduos sólidos, genericamente designados por **aparas crust**.

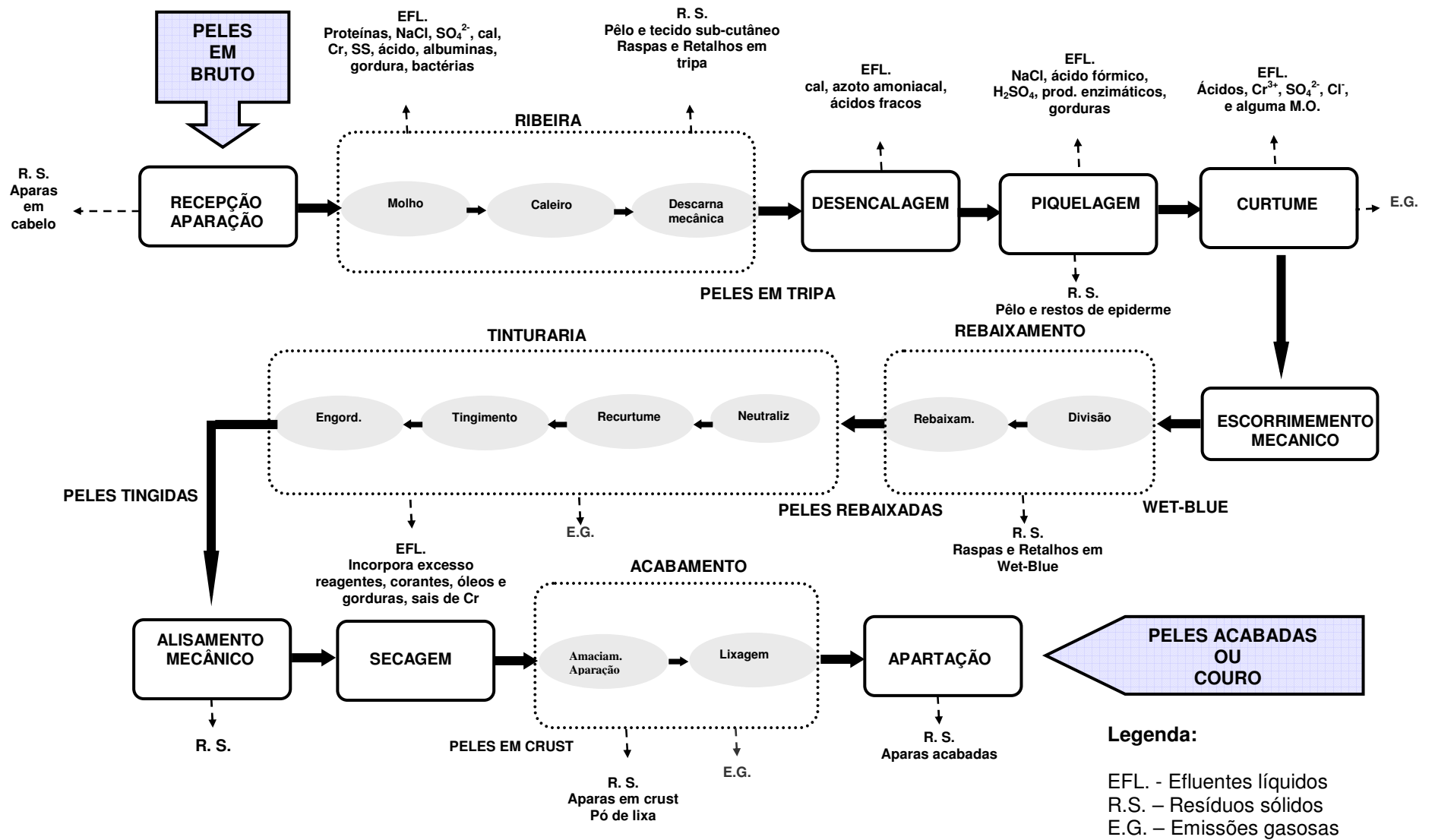
- **Lixagem**

Acção mecânica dum lixa apropriada, aplicada sobre o carnaz ou sobre a flor (lado do pêlo), para conferir um aspecto característico ao artigo em causa ou prepara a pele para aplicações de acabamento posteriores ^[1]. Nesta operação gera-se um resíduo sólido vulgarmente conhecido como **pó de lixa**.

1.1.2.10. Apartação

A pele é escolhida, sendo removidas algumas partes não conformes com as características pretendidas (*aparas acabadas*) ^[7].

No esquema que se segue, encontram-se representadas as fases de fabrico de uma indústria de curtumes ao crómio e os principais resíduos por ela produzidos:



Fluxograma 2 – Fases de fabrico duma indústria de curtumes ao crómio

Página intencionalmente deixada em branco.

1.2. Aspectos e impactos ambientais da Indústria dos Curtumes

O processo produtivo descrito, pelas características que apresenta, gera quantidades elevadas de águas residuais, resíduos não curtidos e curtidos (vegetal e crómio), lamas das estações de tratamento, ruído e emissões gasosas.

Estes resíduos constituem um grande problema ambiental, quer pela variedade de produtos químicos aí existentes – biocidas, tensoactivos e solventes orgânicos – quer pela elevada carga e concentração de poluentes, ao nível dos resíduos sólidos, efluentes líquidos e gasosos que produz. A Ribeira é a etapa que mais contribui para a geração de resíduos. Na **Tabela 1** apresenta-se uma lista dos principais impactos ambientais causados pelo processo produtivo dos curtumes.

Tabela 1 – Principais impactos ambientais causados pelo processo produtivo de curtumes ¹

Etapa Básica do Processo	Poluição	Aspecto Ambiental – Emissão	Impacto Ambiental Potencial
Conservação e Armazenamento das Peles	1. Ar 2. Hídrica 3. Solo/ R. Sólidos	1. NH ₃ e COV's 2. Eventuais líquidos eliminados pelas peles 3. Alguns pedaços de peles e sal com matéria orgânica	1. Odor incomodo ao bem-estar público 2. Prejuízo à qualidade dos corpos de água 3. Eventual contamin. do solo e de águas subterrâneas
Ribeira	1. Ar 2. Hídrica 3. Solo/R. Sólidos	1. H ₂ S, NH ₃ e COV's 2. Banhos residuais de tratamento das peles e águas de lavagens intermediárias – carga orgânica e produtos químicos (cromo, taninos sais diversos e outros) 3. Carnaça, pêlos, aparas e raspas de peles, com e sem produtos químicos	1. Odor incomodo ao bem-estar público 2. Prejuízo à qualidade dos corpos de água 3. Eventual contam. do solo e de águas subterrâneas
Curtimento	1. Hídrica	1. Banho residual de curtimento das peles – carga orgânica e produtos químicos (cromo, taninos sais diversos e outros)	1. Prejuízo à qualidade dos corpos de água
Acabamento	1. Ar 2. Hídrica 3. Solo/R. Sólidos	1. COV's dos solventes dos produtos aplicados 2. Banhos residuais de tratamento dos couros – carga orgânica e produtos químicos (cromo, taninos, corantes, óleos e outros) 3. Pó de lixa, recortes de couros curtidos, acabados e semi-acabados, resíduos de produtos de acabamento (tintas, resinas, outros)	1. Odor incomodo ao bem-estar público 2. Prejuízo à qualidade dos corpos de água 3. Eventual contamin. do solo e de águas subterrâneas

¹ Fonte: CETESB 2005

Contudo, apesar da indústria dos curtumes ter um processo produtivo muito poluente, esta elimina o problema do destino a dar aos resíduos gerados na indústria das carnes, já que utiliza o seu subproduto para transforma-lo num produto útil e de alto valor. Na **Figura 5** apresenta-se o Código LER para os Resíduos da Industria do Couro².

A

Tabela 2 apresenta um balanço de massa, em quantidades médias, com as principais entradas e saídas do processo produtivo convencional para couro bovino salgado, sendo o curtimento efectuado com crómio, até obtenção do produto final.

Tabela 2 – Balanço massa ao processo produtivo de um curtume³

Entrada	Couro salgado: 1ton Produtos Químicos ~ 500kg Água: 15-40m³ Energia: 2600-11700kwh Couro Acabado: 200-250kg		
Saída	Efluente Líquido: 15-40m³	CQO (1): 130-250kg CBO (2): 55-100kg SS (3): 30-150kg Crómio: 4-6kg Sulfureto: 3-10kg	
	Resíduos Sólidos ≈ 600kg	Não curtidos	Carnaça 70-350kg Aparas e raspas ≈120kg
		Curtidos: rebarbas/tiras e pó de rebaixamento ≈ 225kg	
		Tingido/ Acabado	Pó (lixa) ≈ 2kg
			Aparas ≈30kg
	Lodo tratamento efluentes ≈500kg (≈30-40%mat.seca)		
Poluentes Atmosféricos ≈40kg	Solventes Orgânicos		

Nota: considerou-se uma tonelada de peles salgadas brutas

(1) **CQO** – Carência química de oxigénio;

(2) **CBO** – Carência bioquímica de oxigénio: medem a quantidade de oxigénio necessário para a oxidação ou degradação química e bioquímica, respectivamente, de materiais oxidáveis presentes nos efluentes;

(3) **SS** – Sólidos suspensos.

A faixa de variação de consumo de água, produtos químicos, e principalmente, energia é muito ampla, visto não existir um conceito básico ou universal definitivo para o processamento da pele. Assim, as variações de consumo de matérias-primas e energia dependem de vários aspectos tais como tecnologia utilizada, capacidade e

² **Fonte:** <http://www.CCDRC.pt/ambiente>

³ **Fonte:** IPPC, Fevereiro de 2003

quantidade de produção, tipo e estado dos equipamentos, tipo de tratamento dos efluentes, existência de práticas para a eficiência energética, entre outros aspectos.

Normalmente, os consumos de energia mais significativos ocorrem na secagem dos couros, no aquecimento de água, banhos e nos equipamentos da estação de tratamento de efluentes, onde há processos aeróbios, com agitação vigorosa e nos *fulões*.

04 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DO COURO E PRODUTOS DE COURO E DA INDÚSTRIA TÊXTIL:
04 01 Resíduos das indústrias do couro e produtos de couro:
04 01 01 Resíduos das operações de descama e divisão de tripa.
04 01 02 Resíduos da operação de calagem.
04 01 03 (*) Resíduos de desengorduramento contendo solventes sem fase aquosa.
04 01 04 Licores de curtimenta contendo crómio.
04 01 05 Licores de curtimenta sem crómio.
04 01 06 Lamas, em especial do tratamento local de efluentes, contendo crómio.
04 01 07 Lamas, em especial do tratamento local de efluentes, sem crómio.
04 01 08 Resíduos de pele curtida (aparas azuis, surragem, poeiras) contendo crómio.
04 01 09 Resíduos da confecção e acabamentos.
04 01 99 Outros resíduos não anteriormente especificados.

Figura 5 – Código LER para os Resíduos da Indústria do Couro

1.2.1. Efluentes Líquidos

A **Tabela 3** apresenta valores médios ou intervalos de valores relativos a parâmetros medidos nos efluentes brutos de curtumes – cargas poluentes e concentrações típicas

Tabela 3 – Valores médios relativos a parâmetros medidos nos efluentes brutos de curtumes – dados em Kg/ton pele ⁴

⁴ Fonte: Grupo IUE 6, IULTCS, 2002

Parâmetros	Ribeira	Curtimento	Pós-curtimento/ Acabamento Molhado	Acabamento	Total
Uso de água (m³/ton)⁽¹⁾	7-25	1-3	4-8	0-1	12-37
CQO	120-160	10-20	15-40	0-10	145-230
CBO	40-60	3-7	5-15	0-4	48-86
Sólidos Suspensos	70-120	5-10	0.1-10	0-5	85-155
Crómio	-	2-5	0.1-0.2	-	3-7
Sulfuretos	2-9	-	-	-	2-9
N_{total}⁽²⁾	9-14	0-1	0.1-0.2	-	10-17
Cloretos	120-150	20-60	0.5-10	-	145-220
Sulfatos	5-20	30-50	0.1-10	-	45-110
Óleos e Gorduras	5-8	1-2	0,3-0,8	-	9-18
Sólidos dissolvidos Totais⁽³⁾	200-300	60-120	40-100	-	300-520

(1) Volume de efluentes gerados – uso de água

(2) N_{Total} – teor de Azoto total (orgânico e amoniacal)

(3) Resíduo não filtrável solúvel

De seguida são indicadas algumas tecnologias de recuperação que visam um tratamento mais eficiente dos efluentes líquidos e reciclagem de banhos^[10]:

- São utilizadas novas tecnologias, que visam o tratamento dos efluentes líquidos (tratamento do efluente global, parcial ou reciclagem de banhos), como a electro-coagulação, a tecnologia de membranas, e novas formas de tratamento biológico aeróbio e anaeróbio.
- A reciclagem directa do banho de caleiro, apresenta alguns problemas relacionados com o controlo dos banhos e com a qualidade do couro. A sua utilização pode ser incrementada com o avanço do processo de depilação sem destruição do pelo.
- Possibilidade de tratar os efluentes contendo sulfuretos por digestão anaeróbia e recuperar o sulfureto, em vez de utilizar o processo tradicional de oxidação catalítica pelo ar utilizando sulfato de manganês como catalizador.
- Recurso à ultrafiltração para purificar os banhos de caleiro
- Reciclagem do banho de curtume de forma directa ou indirectamente por precipitação e re-dissolução do crómio. Contudo, estes sistemas têm apresentado alguns problemas quando se pretende uma boa qualidade do couro.
- Utilização da permuta iónica para recuperação do crómio mais puro.

1.2.2. Resíduos Sólidos

Dentro do processo produtivo do couro, pode-se destacar os seguintes resíduos sólidos como sendo os de maior peso: aparas *Crust*, pó da lixa, material curtido (retalhos *Wet-Blue* e raspa *Wet-Blue*), resíduos não curtidos (*aparas em cabelo* e raspa tripa) e lamas dos sistemas de tratamentos dos efluentes líquidos.

Os resíduos curtidos, estão entre os mais problemáticos para os curtumes, uma vez que contêm crómio trivalente, e são resistentes à degradação natural no meio ambiente

Além destes resíduos, gerados no processo produtivo, formam-se cerca de 100 a 200kg de matéria seca por tonelada de pele salgada processada, de lodos gerados na estação de tratamento de efluentes. Estes lodos são responsáveis pela emissão de odores que geram incómodo significativo às comunidades situadas próximas aos curtumes.

Na realidade, apenas uma parte dos resíduos sólidos gerados é utilizada, por isso, torna-se importante efectuar uma selecção dos resíduos e investir em tecnologias que se adequam a essa selecção de resíduos, de modo a permitir obter uma recuperação de produtos cuja utilização industrial seja viável, assim como em termos económicos.

A **Figura 6** mostra a carga poluente (resíduos sólidos) correspondente ao processo produtivo.

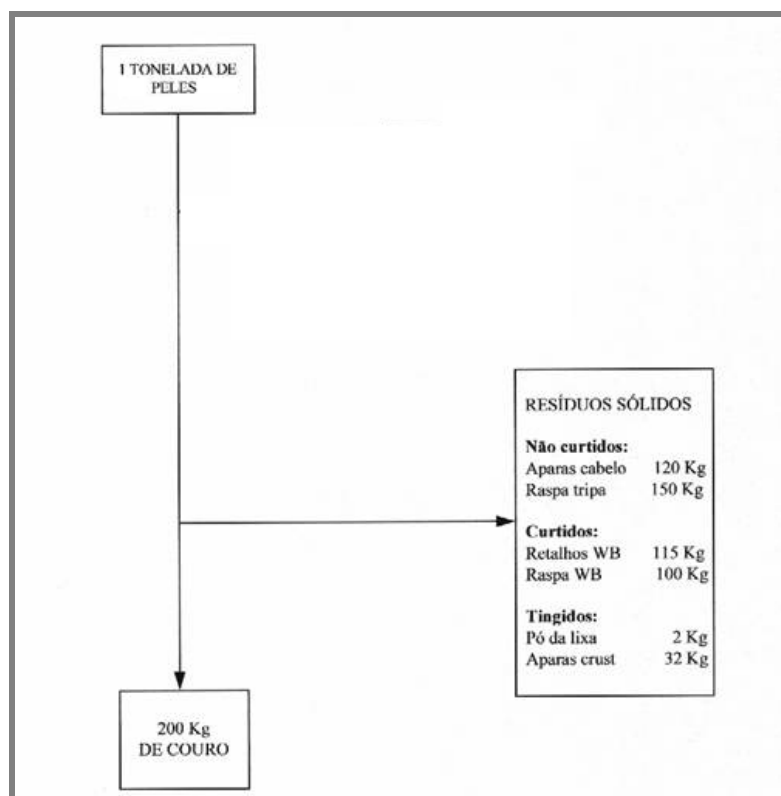


Figura 6 – Carga poluente da indústria de curtumes

Do estudo da inventariação de resíduos industriais de 2001, no caso particular dos curtumes, pôde concluir-se que a quantidade de raspa *Wet-Blue* gerada numa fábrica de curtumes ronda o valor de 0,538 kg/m² produzido, e a quantidade de retalhos *Wet-Blue* ronda o valor de 0,269 kg/m² produzido. Por outro lado, a quantidade de resíduos curtidos ronda o valor de 1,25 kg/ m² produzido. Esta quantidade representa a raspa *Wet-Blue*, os retalhos *Wet-Blue*, as aparas *Crust*, o pó da lixa e as aparas acabadas.

Assim, a percentagem de resíduos *Wet-Blue* relativamente ao total de resíduos curtidos pode estimar-se em cerca de 65%. Nesta base, sabendo que a deposição de resíduos curtidos no aterro de Alcanena em 2004 foi de 9.852 ton, pode estimar-se que a produção nacional de resíduos *Wet-Blue* foi cerca de 6.403 ton em 2004^[3].

Actualmente a reciclagem de resíduos sólidos limita-se à produção de materiais de reduzido valor acrescentado, tais como gorduras, detergentes e farinhas proteicas de baixa qualidade.

- Os resíduos provenientes das fábricas dos curtumes devem ser manuseados e armazenados adequadamente, de modo a evitar a contaminação do solo e/ou das águas superficiais e subterrâneas, e do ar, assim como emissão de odores desagradáveis;
- O pêlo que resulta da operação de depilação poderá ser utilizado para a produção de fertilizantes e energia recorrendo à digestão anaeróbia;
- Extracção da gordura da raspa tripa e sua utilização como fertilizante, ou produção de gelatinas e colas;
- Compostagem dos resíduos não curtidos
- A digestão dos resíduos cromados, raspa e retalhos Wet-Blue
- A recuperação de crómio e obtenção de energia por combustão dos resíduos curtidos como a raspa Wet-Blue, as aparas Wet-Blue, Crust e acabadas;
- Recurso à pirólise para obtenção de carvões activados a partir de resíduos cromados da indústria de curtumes.

1.2.3. Emissões Gasosas

As emissões dos curtumes são compostos voláteis gerados nas várias operações dos curtumes que causam odores, por vezes perceptíveis fora dos limites destas indústrias.

Esses resíduos são constituídos por amónia, gás sulfídrico e subprodutos aminados. A amónia é proveniente da decomposição da parte proteica das peles. Os restantes gases são produzidos durante a etapa de ribeira. O gás sulfídrico é considerado o mais perigoso, pois concentrações no ar, na ordem de 1000mg/L podem causar a morte ^[9].

No local de armazenamento da matéria-prima – peles, é emitida essencialmente amónia, proveniente da decomposição parcial da proteína das peles. Na parte molhada, odores desagradáveis podem ser gerados por substâncias como gás sulfídrico, amónia, subprodutos aminados e outros. No acabamento, podem ter-se emissões de compostos voláteis provenientes de solventes orgânicos, partículas de água em suspensão (aerossóis) e material particulado sólido.

1.2.4. Destino dos Resíduos

Os resíduos sólidos provenientes do processo de curtume ao crómio representam um grave problema devido, como já referido anteriormente, ao seu elevado volume, à marcada concentração geográfica deste tipo de indústrias e ao potencial perigo que podem apresentar para a saúde humana e para o meio ambiente, caso sejam inadequadamente tratados.

Em Portugal, não existe ainda uma política oficial para o tratamento dos resíduos de couro, no entanto, diversas alternativas têm sido estudadas e propostas, no sentido de proceder à sua reciclagem, valorização ou, em última análise, eliminação ^[10].

Dependendo das características dos resíduos de couro, em especial do facto de serem ou não curtidos, vão ser distintas as hipóteses a considerar para o seu aproveitamento.

Os resíduos não curtidos – “*Resíduos Verdes*”, com composição característica e biodegradável, pode ser rentabilizado e utilizado com os mais variados fins, proporcionando vantagens não só a nível ecológico como económico. Pode apostar-se, por exemplo, na Compostagem, o que permite uma redução de volume, e dá a possibilidade de um reaproveitamento para a produção de adubos e fertilizantes. Tem no entanto algumas desvantagens, nomeadamente o facto de requerer um controle contínuo do funcionamento da unidade (para evitar a libertação de odores desagradáveis, a emissão para a atmosfera dos gases produzidos durante o processo). Pode ainda ser aproveitado para incineração, com conseqüente aproveitamento de energia, apesar de ter custos elevados; ou ainda ser usado para produção de Biogás, através da digestão anaeróbia das lamas.

Os Resíduos curtidos – “*Resíduos Azuis*”, dada a grande estabilidade que o processo de curtimenta confere a estes resíduos, a maioria dos estudos efectuados com vista à sua valorização, centram-se no aproveitamento das propriedades físicas, mecânicas e térmicas que possuem, deixando para segundo plano a extracção de produtos químicos ^[11].

Apresentam-se de seguida (**Tabela 4**), algumas das alternativas para a valorização dos Resíduos de couro curtidos ao crómio (RCCC), assim como as vantagens e desvantagens de cada uma relativamente às restantes

Tabela 4 – Aproveitamento e valorização dos resíduos curtidos ao crómio

Tipo de Valorização	Vantagens	Desvantagens
Pirólise ^[12]	<ul style="list-style-type: none"> - Obtenção de um resíduo rico em sais de crómio, para reutilização; - Recuperação de alguma da energia consumida. 	<ul style="list-style-type: none"> - Necessidade de monitorização eficaz das emissões gasosas; - Necessidade de uma fonte externa de calor (elevado consumo energético); - Libertação de resíduos sólidos e líquidos contaminados; - Necessidade de uma atmosfera isenta de O₂.
Incineração ^[2]	<ul style="list-style-type: none"> - Produção de energia; - Redução drástica do volume e peso do resíduo; - Recuperação do crómio das cinzas, para reutilização. 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevados custos de investimento e exploração; - Necessidade de uma monitorização eficaz das emissões gasosas; - Necessidade de um controle rigoroso das condições de operação, de modo a minimizar a produção de Cr6+ e dioxinas; - Pouco aceitável do ponto de vista social.
Reciclagem ^[2]	<ul style="list-style-type: none"> - Produção de materiais mistos de plástico e couro, aglomerados e outros produtos para utilização no isolamento térmico e acústico, no fabrico de placas para revestimento do pavimento e de palmilhas para calçado. 	<ul style="list-style-type: none"> - Apesar de economicamente viável, não consegue absorver a enorme quantidade de resíduos produzidos; - Devido à elevada variabilidade das suas propriedades e à eventual possibilidade de mobilização do crómio contido nestes resíduos por lixiviação ou emissão gasosa em caso de incêndio, é difícil a obtenção de produtos certificados em termos de qualidade.
Utilização pelas indústrias agro-alimentar e de fertilizantes agrícolas	<ul style="list-style-type: none"> - Produção de rações para animais; - Produção de adubos e fertilizantes. 	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilidade de introdução do crómio nas cadeias tróficas; - Tem vindo a ser proibida a nível mundial (BSE e febre aftosa).
Biometanização ^[11]	<ul style="list-style-type: none"> - Produção de energia. 	<ul style="list-style-type: none"> - O couro é um produto dificilmente putrescível, pelo que, sob o ponto de vista económico, esta hipótese não é viável.

1.3. Os resíduos de couro curtidos ao crómio (RCCC)

Após a análise das várias possibilidades e condicionalismos inerentes aos diversos tipos de tratamentos de Resíduos de couro curtidos ao crómio (RCCC), foi iniciado o estudo de um novo processo de tratamento físico-químico dos resíduos de couro.

Este tem como finalidade a obtenção de um produto orgânico valorizável por utilização como matéria-prima por exemplo, na indústria fotográfica, e ainda de uma lama rica em crómio, que pode ser recuperado por precipitação sob a forma de sais, para posterior reutilização.

Este processo, denominado de *Hidrólise Alcalina*, surge assim como uma alternativa bastante promissora para o tratamento dos RCCC ^[13].

São os princípios básicos deste processo que se descrevem de seguida.

1.3.1. Hidrólise Alcalina

Esta técnica tem como objectivo a quebra da ligação crómio-colagénico, estabelecida durante a fase de curtume, através de um processo exclusivamente químico: o ataque alcalino a quente das aparas de couro. Deste procedimento resulta então uma solução rica em proteínas ou nos seus aminoácidos e uma lama rica em hidróxido de crómio ^[21].

Este método não requer instalações nem equipamentos complexos (o que o torna atractivo em termos económicos) e também tem demonstrado não causar perigo sobre o meio ambiente nem sobre a saúde da população em geral, uma vez que não promove a oxidação do crómio, nem a libertação de agentes químicos perigosos ^[14].

1.3.2. Tratamentos enzimáticos

As Enzimas são um grupo de substâncias orgânicas de natureza geralmente proteica, que têm função catalisadora. Catalisam reacções químicas que, sem a sua presença, aconteceriam a uma velocidade demasiado baixa.

As enzimas convertem uma substância, chamada de substrato, noutra denominada produto (**Figura 7**), e são extremamente específicas para a reacção que catalisam. Isso significa que, em geral, uma enzima catalisa um e só um tipo de reacção química. Consequentemente, o tipo de enzima encontrado numa célula determina o tipo de metabolismo que a célula efectua ^[22].

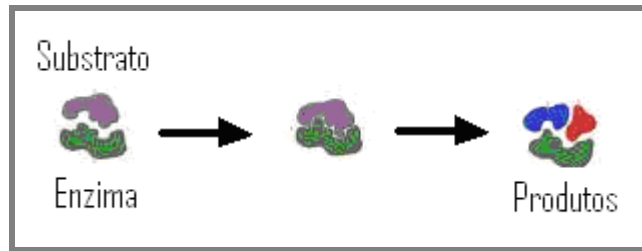


Figura 7 – Enzima, complexo Enzima-Substrato e Produto^[23]

A velocidade da reacção catalisada por uma enzima é maior devido à diminuição da energia de activação necessária para converter o substrato no produto (Figura 8).

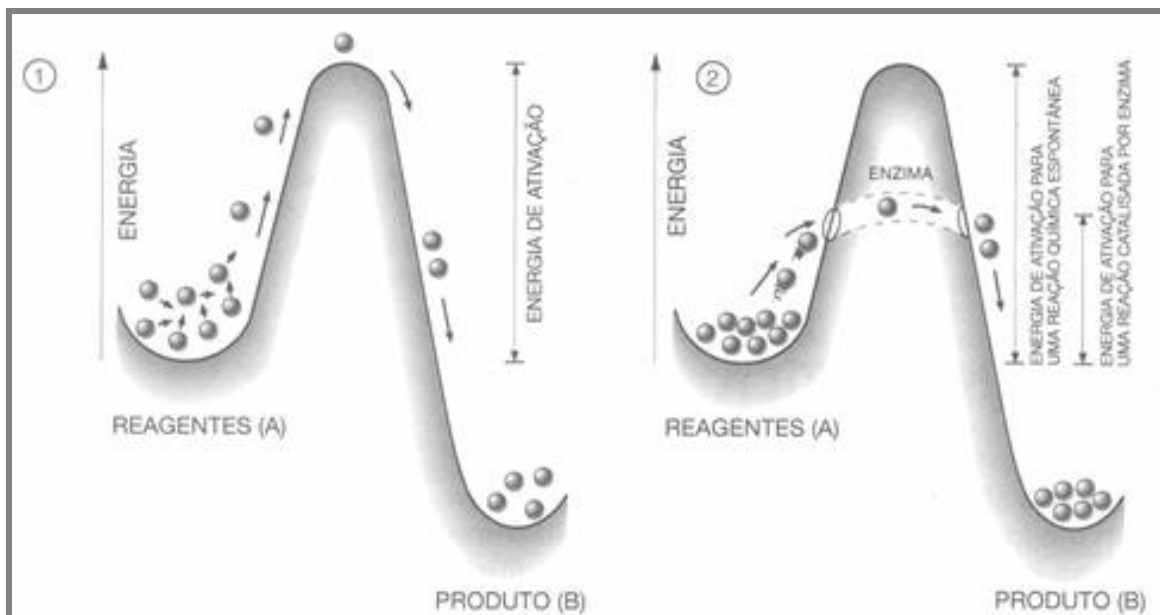


Figura 8 – 1) Reacção bioquímica normal; 2) Catalisação enzimática^[23]

A enzima distorce o substrato, e gasta energia neste passo, baixando a energia do estado de transição da reacção catalisada, resultando numa diminuição global da energia requerida para completar a reacção. As enzimas não são consumidas na reacção, e não alteram seu equilíbrio químico, são apenas catalisadoras.

A capacidade catalítica das enzimas torna-as adequadas para aplicações industriais.

A actividade enzimática pode depender da presença de determinadas moléculas, genericamente chamadas cofactores. A natureza química dos cofactores é muito variável.

Uma enzima é, então, uma proteína que catalisa, ou acelera, uma reacção. São catalisadores biológicos extremamente eficientes e aceleram em média 10^9 a 10^{12} vezes a velocidade da reacção^[22]. Actuam em concentrações muito baixas e em condições suaves de temperatura e pH. Possuem todas as características das proteínas. Podem, portanto, ser definidas como biocatalisadores cuja natureza proteica determina a presença de certas propriedades, tais como: especificidade de substrato, dependência da temperatura e dependência do pH.

1.3.2.1. Factores que afectam a actividade Enzimática

A actividade enzimática é influenciada por factores do meio, como a temperatura, o pH, a concentração da enzima e a concentração do substrato, efectores e cofactores.

- **Temperatura** — A temperatura influencia a actividade enzimática. Em qualquer reacção enzimática, a velocidade da reacção aumenta com a temperatura até um determinado valor, a partir do qual diminui até se anular. A temperatura para a qual a actividade enzimática é máxima designa-se por temperatura óptima. Temperaturas baixas ou muito elevadas dificultam a acção enzimática, podendo as altas temperaturas destruir a enzima por desnaturação da proteína enzimática. Embora cada enzima tenha a sua temperatura óptima de actuação, verifica-se que a maioria das enzimas tem a temperatura óptima próxima da temperatura de muitos seres vivos — 35 °C a 40 °C (**Figura 9**).

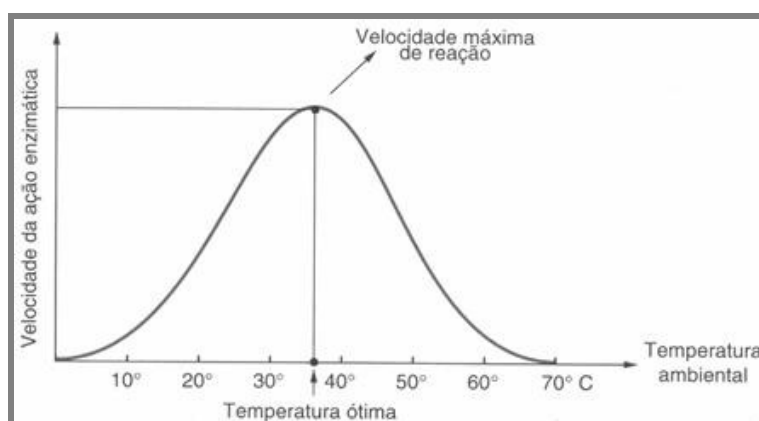


Figura 9 – Efeito da Temperatura^[23]

- **pH** — A alteração do pH do meio em que uma enzima actua interfere na actividade enzimática, pois provoca alterações nas cargas eléctricas do centro activo e do substrato. Verifica-se pois que cada enzima tem um pH óptimo de

actuação, havendo, portanto, enzimas que têm a sua actividade máxima em meio ácido, outras em meio neutro, e outras em meio alcalino. A enzima *Pepsina* tem um pH óptimo à volta de 3 (**Figura 10**), enquanto que a enzima *Oropon WB*, tem um pH óptimo entre 3 e 4,5^[22].

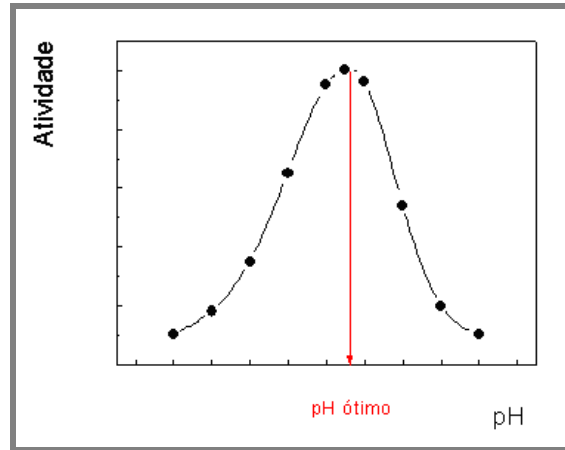


Figura 10 – Efeitos do pH^[23]

- **Concentração do substrato** – É um dos factores que mais fortemente influencia a actividade enzimática. Para baixas concentrações de substrato há uma relação directa entre o aumento da concentração do substrato e a velocidade da reacção. Para maiores concentrações de substrato, o aumento da velocidade passa a ser cada vez menor e, a partir de determinada concentração, a velocidade estabiliza, mesmo que a concentração do substrato continue a aumentar. Isto acontece porque todos os centros activos das enzimas que catalisam a reacção estão ligados a moléculas do substrato, havendo assim saturação dos centros activos das enzimas. A partir deste momento, a quantidade de produto formado por unidade de tempo (velocidade da reacção) é constante. A única possibilidade de, neste caso, aumentar a velocidade da reacção é fazer aumentar a concentração da enzima.

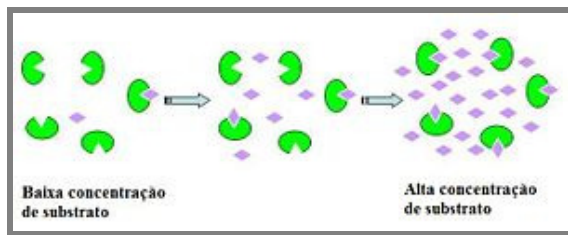


Figura 11 – A velocidade de reacção aumenta com a concentração do substrato^[23]

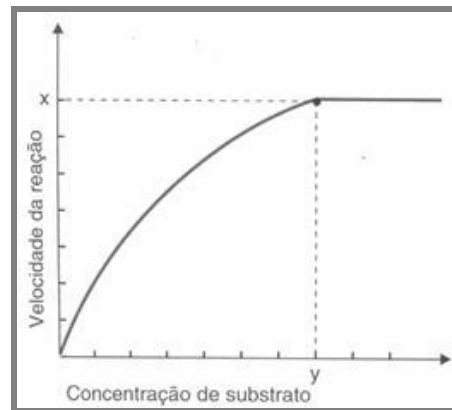


Figura 12 – Acção enzimática afectada pela concentração do substrato^[23]

- **Concentração da enzima** — A velocidade de qualquer reacção enzimática é directamente proporcional à concentração da enzima, desde que haja excesso de substrato durante a reacção. Ao aumentarmos a concentração de enzima, observamos um aumento na velocidade de reacção, $E_4 > E_3 > E_2 > E_1$ (**Figura 13**).

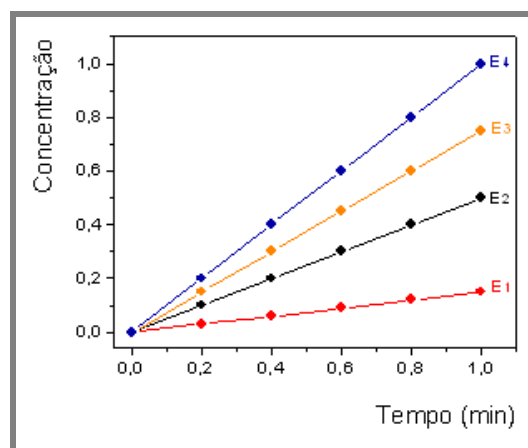


Figura 13 – Variação da concentração de enzima com o tempo^[23]

- **Efectores ou moduladores** — São compostos químicos que interferem na catálise enzimática e que podem actuar, quer activando, quer inibindo a reacção. Enquanto os activadores orientam os grupos catalíticos presentes no centro activo da enzima, facilitando a formação do complexo enzima-substrato e acelerando assim a reacção, os inibidores actuam impedindo a ligação do substrato à enzima, o que obriga a diminuir a velocidade da reacção. É possível ultrapassar a acção dos inibidores competitivos aumentando a concentração do substrato. Se a inibição se deve a inibidores não competitivos, mesmo aumentando a concentração do substrato, a inibição mantém-se por

incapacidade das enzimas. Esta inibição só pode ser ultrapassada fazendo aumentar a concentração das enzimas, ou seja, substituindo as enzimas inibidas por outras.

- **Cofactores** — Como os cofactores são moléculas ou iões cuja presença é indispensável à actuação da enzima, a sua concentração interfere na capacidade catalítica das mesmas.

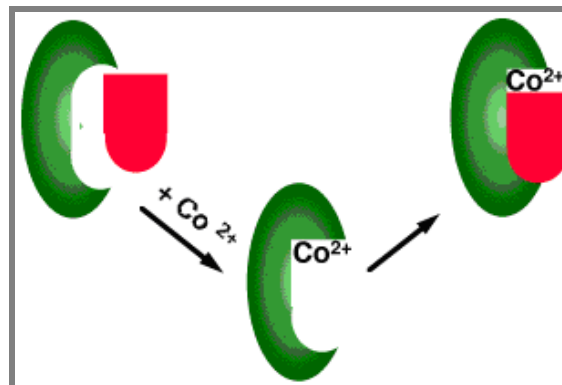


Figura 14 – Exemplo de um cofator^[23]

1.4. A Gelatina

A gelatina é uma substância orgânica nitrogenada cujo valor principal está nas suas propriedades coagulativas, protectoras e adesivas.

Tem as seguintes propriedades:

- Insípida
- Inodora
- Sólida com aspecto vítreo
- Tem uma densidade relativa entre 1,3 – 1,4 kg/L
- Em água fria, hidrata
- Em água quente, funde-se
- É solúvel em *poliálcoois* e *propilenoglicol*
- É insolúvel em solventes orgânicos
- É anfóterica - é a substância que se pode comportar como um ácido ou como uma base, dependendo do outro reagente presente.

A gelatina é produzida, sobretudo, a partir do tecido conjuntivo (colagénio) presente na pele de mamíferos. A pele passa primeiro por uma série de lavagens na indústria de processamento de pele. Em seguida, a camada do tecido conectivo localizada abaixo da camada de pele é eliminada com a ajuda de uma máquina e a pele é cortada horizontalmente. A camada intermediária é composta principalmente por colagénio (**Figura 15**) e, por isso, ideal para a produção de gelatina. A pele é conservada com sal ou hidróxido de cálcio, evitando, assim, a perda de qualidade até o seu processamento para a fabricação de gelatina.

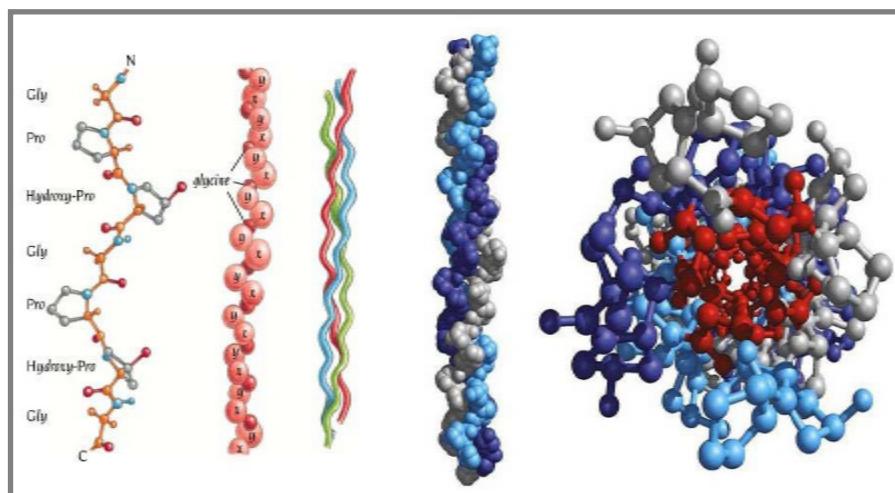


Figura 15 – Colagénio^[24]

O colagénio corresponde a 60% das proteínas totais do corpo, e é o principal constituinte do tecido conjuntivo. Tem um elevado teor de *glicina* e *hidroxiprolina* – quanto maior for a quantidade destes aminoácidos, mais rígido e resistente é o colagénio^[19].

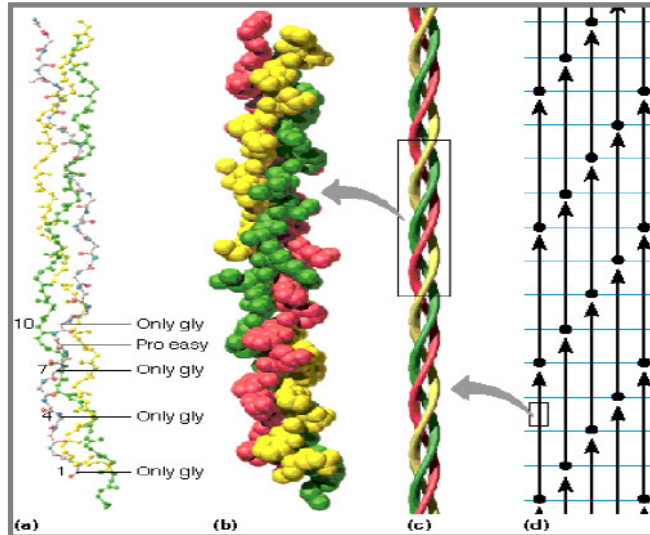


Figura 16 – Estrutura do Colagénio^[24]

Formam-se numerosas pontes de hidrogénio interhélice (**Figura 17**), utilizando só grupos de proteínas ou com a participação adicional de moléculas de água. A fibra de colagénio é uma associação entre 3 cadeias de *tropocolágeno*, hélices triplas fortemente ligadas.

A sobreposição de vários helicóides triplos produz as fibras de colagénio, que são estabilizadas por meio de ligações cruzadas, e formam uma estrutura de rede tridimensional. Esta estrutura é a responsável pela insolubilidade do colagénio, que através de uma hidrólise parcial bastante forte é transformado em colagénio solúvel, resultando em gelatina (colagénio hidrolisado).

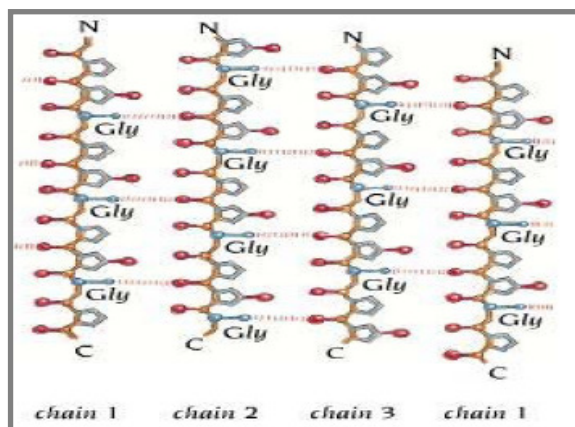


Figura 17 – Pontes de hidrogénio inter-hélice^[24]

As moléculas de colagénio associam-se por interacções hidrofóbicas para formar fibras entrecruzadas. A insolubilidade deve-se precisamente ao entrecruzamento inter e intra molécula (**Figura 18**).

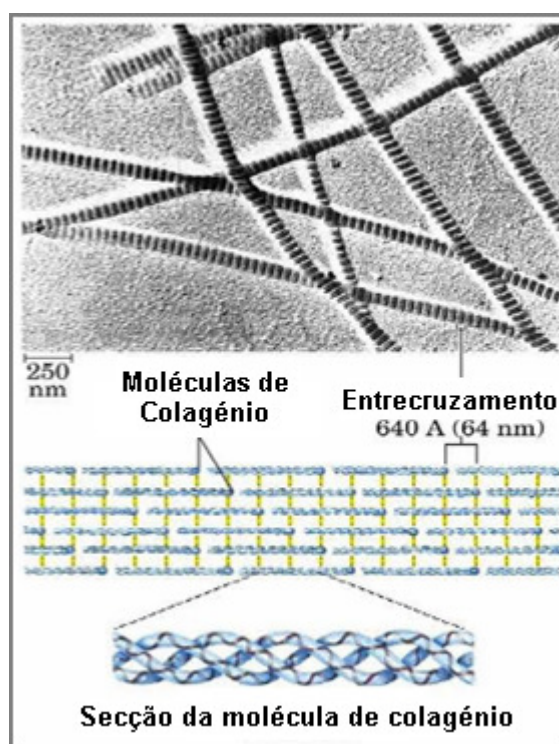


Figura 18 – Entrecruzamento das moléculas de colagénio^[25]

O aquecimento em água traz como consequência a dissolução das fibras e o deslocamento da tripla hélice. O processo de produção de gelatina é descrito como a instilação da água no interior dos grandes espaços das estruturas. Ocorre a hidratação progressiva dos grupos aminoácidos nas cadeias de polipéptidos, as quais se rompem devido à insuficiência das forças que mantêm a coesão das estruturas, perdem as suas formas agrupadas, e transformam-se numa massa desorganizada de cadeias de polipéptidos altamente hidratadas.

Apenas uma baixa percentagem do total de animais abatidos tem a pele destinada para o curtimento, e subseqüentemente à produção de gelatina. No entanto, há algumas exigências para a utilização da pele na transformação de gelatina como: somente são permitidas peles cujas carcaças passaram por inspecções antes e após o abate; que tenham rastreabilidade dos animais e das suas etapas de processamento e que mantenham rotinas de boas práticas de produção. Além disso, existe um outro factor determinante para o uso da pele na indústria de gelatina alimentar, que é o teor de gordura presente no couro do animal, cujo limite é de 10%.

1.4.1. Aplicações da Gelatina

Existem quatro tipos de gelatinas: a comestível, a técnica, a fotográfica e a farmacêutica. Para a fabricação dos quatro tipos de gelatina são usados os carnisais (tecidos que ligam a pele animal à carcaça), couros e ossos.

É usada para redução de hemorragias, feridas e queimaduras, no processo de fabrico de insecticidas, em extintores de incêndio, em adesivos de selos e etiquetas, e ainda como impermeabilizante de tecidos e madeiras. Contém 9 dos 10 aminoácidos essenciais ao corpo humano, e é extremamente benéfica para retardar os efeitos do envelhecimento humano, manter a elasticidade da pele, fortalecer as unhas e prevenir a queda de cabelo.



Figura 19 – Exemplos do campo de aplicação da gelatina^[26]

Na clarificação de vinhos e sumos são usadas gelatina de baixo *bloom*, e eliminam substâncias que causam turbidez ou adstringência no vinho e podem influenciar de maneira negativa tanto o sabor quanto a aparência (as partículas que causam turbidez, devido às suas cargas eléctricas opostas, agregam-se então uma às outras e podem ser facilmente removidas), e na pré-clarificação de sumos pode aumentar a eficiência das centrífugas instaladas na produção de fábricas modernas; na panificação a sua função é de aglutinação, gelificação, estabilização de recheios e cremes, e ainda melhora a sensação do produto na boca. Relativamente aos produtos lácteos, por exemplo em *iogurtes*, a gelatina actua como um protector coloidal, prevenindo a sinerese (expulsão da água, decorrente da aproximação das moléculas devido à formação de gel e redução de volume) e ajustando ao mesmo tempo a consistência – desde cremosa até quase sólida; nos *queijos fundidos* podem ser

ajustados tanto para serem espalhados como fatiados; e os cremes *batidos* podem ser estabilizados para melhor manter a sua forma.



Figura 20 – Exemplo da aplicação de gelatina na indústria fotográfica: películas^[26]

No caso dos produtos fotográficos, as suas principais aplicações são: artes gráficas, fotografia profissional e amadora, filmes de diagnósticos médicos e outras aplicações especializadas, incluindo produtos para testes industriais não destrutivos (NDT), imagens tridimensionais e produtos de imagem digital. A gelatina fotográfica é utilizada como um agente fixador em produtos sensíveis à luz. As suas propriedades fixadoras de gel e formação de películas são ideais para a produção de revestimentos brilhantes, uniformes e duradouros.

Nos produtos cosméticos o colagénio hidrolisado possui propriedades essenciais para o cuidado e a protecção da pele e do cabelo, e é utilizado em cremes, champôs, loções, etc. A inclusão destas proteínas em *sprays* e tintas para cabelos permite uma melhor absorção e mais uniforme, e devido à sua capacidade de adesão e de redução da tensão superficial. A gelatina hidrolisada técnica é amplamente utilizada como fertilizante em folha, e como elementos aglutinantes bio-degradáveis na produção de fertilizantes em forma de grãos.



Figura 21 – Exemplo de utilização da gelatina na indústria farmacêutica^[26]

Na indústria farmacêutica, é usada em meios de cultura, e as *peptonas* também são usadas em vários estudos, por exemplo, na produção de culturas "*starter*", vitaminas e antibióticos. São fontes complexas de nitrogénio e ideais como meios de cultura, devido à sua composição constante. Em produtos para alimentação animal, são usados como elemento aglutinante na produção de barras e outros artigos para animais, e a alta percentagem de proteína dos produtos demonstra efeitos positivos contra a doença degenerativa do sistema esquelético de animal e uma melhoria no crescimento do pêlo.

Em produtos de embalagem os resultados obtidos mostram que a gelatina se adapta perfeitamente à produção de embalagens flexíveis para alimentos, produtos farmacêuticos e outros produtos sensíveis:

1.4.2. Pré-tratamento da matéria-prima

Da pele bruta para a gelatina, a matéria-prima passa por várias etapas. É uma série de operações unitárias que vão desde a hidrólise do Colagénio, a purificação da matéria-prima, concentração e secagem. Para a produção de gelatina, a pele do animal sofre um pré-tratamento ácido por três dias antes de ir para a etapa de extracção, onde recebe água quente e passa por um processo de extracção de múltiplos estágios.

As peles usadas na fabricação de gelatina são submetidas a um pré-tratamento: são aquecidos com Óxido de Cálcio (cal) ou Óxido de Magnésio, e água a 80°C, durante um curto intervalo de tempo. Quando se usam temperaturas mais elevadas, e tempos de aquecimentos mais longos, a gelatina hidrolisa-se e perde algumas propriedades gelificantes^[20].

1.4.3. Tipos de gelatina

Há dois tipos de gelatina: gelatina Tipo-A, obtida da pele através de um processo ácido; e a gelatina Tipo-B, produzida a partir de couro, via processo alcalino^[20].

O principal factor que influi na gelatina é a força *bloom* – refere-se a uma das funções básicas: um elevado valor de *bloom* significa uma maior força do gel – que fundamentalmente determina seu preço. Outras importantes considerações incluem viscosidade, tamanho de partículas (*mesh*), características de gelificação, valor de pH, capacidade espumante, transparência e ponto iso-eléctrico. Geralmente, gelatinas do mesmo tipo com elevado valor de *bloom* possuem elevada viscosidade. Gelatinas do

Tipo-B tendem a ter viscosidade mais elevada do que as do tipo A, quando tem o mesmo valor *bloom*.

Texturas diferentes podem ser desenvolvidas usando elevadas concentrações de gelatinas de baixo *bloom*, para conferir textura gomosa e elástica. Alternativamente, uma concentração mais baixa de gelatina de elevado *bloom* pode ser utilizada para proporcionar uma textura mais dura e lisa. O ponto de gelificação é a temperatura a que a solução de gelatina forma um gel.

1.4.4. Parâmetros em análise

A gelatina apresenta propriedades termo-reversíveis; quando arrefece forma um gel, mas liquefaz a temperaturas acima de 25-35°C. Variando as classes de gelatinas produzem-se diferentes forças de géis. Na mesma concentração, podem ser conseguidas variações da textura modificando-se tanto a concentração ou a força *bloom* da gelatina.



Figura 22 – Equipamento que avalia o efeito *blooming*²⁷¹

Para se determinar a força bloom, dispõe-se de diversos métodos para testar. Uma inovação na instrumentação, que promove resultados mais rápidos e precisos, como os utilizados no padrão internacional (*ISO 9665*) é o sensor bloom da *Stable Micro Systems* (**Figura 22**). Ligado a um texturómetro, o sensor permite aos fabricantes obter uma leitura da força a 4mm de penetração, que é traduzida como força *bloom* do gel.

Deixa-se uma solução de gelatina a 12,5% embebida em água fria durante 3 horas, a temperaturas que não excedam 22°C. Aquece-se a solução em recipiente até 60°C por aproximadamente 15 minutos, para assegurar que a gelatina seja

completamente dissolvida. Despeja-se imediatamente num jarro *bloom*, tampando-o. Deixa-se em um banho-maria por 17 horas, a 10°C. Em seguida, os jarros *bloom* são colocados num sensor *Bloom* padrão, para iniciar o teste. A uma força de 4g, acciona-se a sonda para o sensor penetrar no gel a uma profundidade de 4mm. A leitura da força a esta profundidade é obtida e interpretada usando o software *Exponent*, ligado ao texturómetro para fornecer a força *bloom* final do gel. O *Gráfico 1* mostra o resultado de um teste levado a efeito com gel de gelatina.

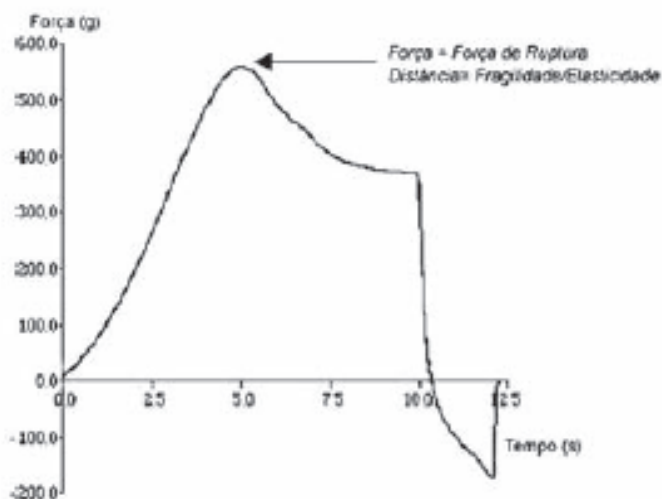


Gráfico 1 – Resultado de um teste de força bloom^[27]

Se for exigida a determinação da força de ruptura ou elasticidade do gel, o teste pode ser adaptado de modo que a penetração continue além de 4mm de profundidade no jarro bloom. Resultados típicos podem ser vistos no *Gráfico 2*.

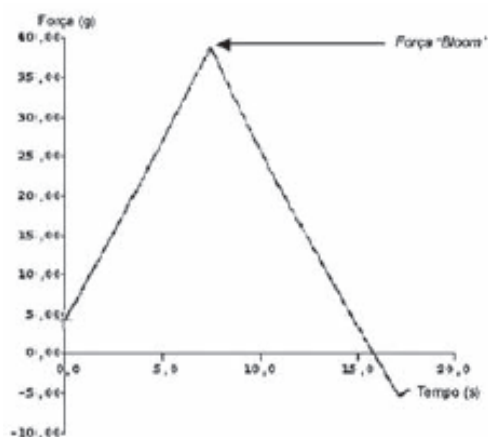


Gráfico 2 – Determinação da força de ruptura^[27]

Ao contrário do que acontece em métodos mais antiquados, os testes com o texturómetro proporcionam resultados consistentes e reproduzíveis. Este instrumento é

agora reconhecido como padrão industrial pelo ***Gelatine Manufacturers Institute of America*** e tem sido adoptado pela maioria dos líderes produtores de gelatina do mundo. Além da força bloom, outros atributos podem ser testados, tais como viscosidade e elasticidade de ingredientes de gelatina, e pectina. A bomba anular (*Annular Pumping Rig*), também ligada ao texturómetro permite aos utilizadores estudar o comportamento de dissolução, gelificação e cura dessas substâncias viscoelásticas. Funciona medindo-se as alterações de força enquanto o sensor cilíndrico com circunferência externa raiada segue o percurso sinuosamente oscilatório através da amostra mantida em um vaso.

1.5. Objectivos do trabalho

Este trabalho tem como objectivo o desenvolvimento de metodologias de recuperação da gelatina a partir de resíduos de couro, com vista à sua valorização.

Assim sendo, vai proceder-se à extracção da gelatina dos resíduos de couro por via química, através de um processo de Hidrólise Alcalina. Pretende-se estudar a influência de alguns dos principais parâmetros (tais como: a concentração do material utilizado na Hidrólise Alcalina, o tempo de extracção e ainda a temperatura à qual a Hidrólise é realizada), sobre a eficiência do processo de extracção da gelatina,

Após a optimização destas condições para valores de temperatura, tempo e concentração de base (MgO), pretende-se ainda propor uma Unidade de Tratamento e Valorização dos Resíduos de Couro Curtidos ao Crómio, em que seja possível eliminar a produção de resíduos, através da valorização de todos os produtos do processo. Ou seja, avaliar a possibilidade de integração dos resultados deste projecto com os resultados doutros (ou de futuros) projectos de forma a tornar viável uma unidade integrada para o aproveitamento dos resíduos da indústria de curtumes que resolva definitivamente o grande problema desta indústria.

2. Descrição Experimental

2.1. Instalação Experimental

2.1.1. Hidrólise Alcalina



Figura 23 – Aparas de Wet-Blue antes da trituração



Figura 24 – Aparas de Wet-Blue após trituração



Figura 25 – Agitador orbital termostatzado tipo estufa



Figura 26 – Matrazes no interior do agitador para realização da hidrólise alcalina

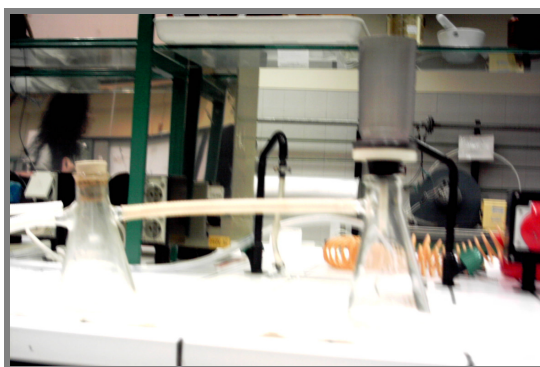


Figura 27 – Filtração da mistura resultante da hidrólise alcalina



**Figura 28 – Aspecto geral da fase orgânica:
gelatina**

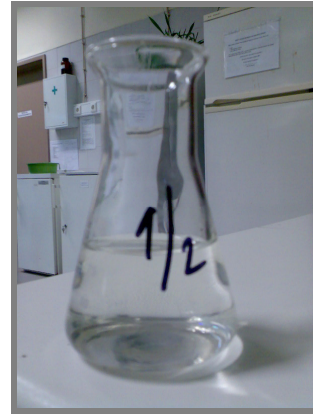


Figura 29 – Pormenor da gelatina

2.2. Equipamento e Reagentes

De seguida apresenta-se uma lista do equipamento usado no decorrer das experiências, assim com todos os reagentes.

2.2.1. Equipamento

- Agitador orbital termostaticado tipo estufa
- Balança analítica
- Bomba de vácuo
- Digestor para determinação dos teores de azoto
- Estufa
- Espectrofotómetro de absorção atómica
- Exsicador
- Material corrente de laboratório
- Moinho de lâminas (máquina trituradora 123)
- Mufla
- Placas de aquecimento com agitação
- Viscosímetro

2.2.2. Reagentes

- Água desmineralizada
- Ácido Clorídrico (HCl)
- Ácido Sulfúrico 96% (H₂SO₄)
- Amido
- Bicarbonato de Sódio (Na₂CO₃)
- Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)₂)
- Hidróxido de Sódio (NaOH)
- Iodeto de Potássio (KI)
- Oropon WB
- Óxido de Magnésio (MgO)
- Pepsina
- Reagentes para determinação do Azoto Kjeldhal (mistura fusão)

2.3 Procedimento Experimental

2.3.1. Caracterização das aparas de couro

Os ensaios de caracterização da raspa, da determinação do teor de matéria volátil, do teor de crómio e cinzas, foram realizados de acordo com a norma BS-1309:1974.

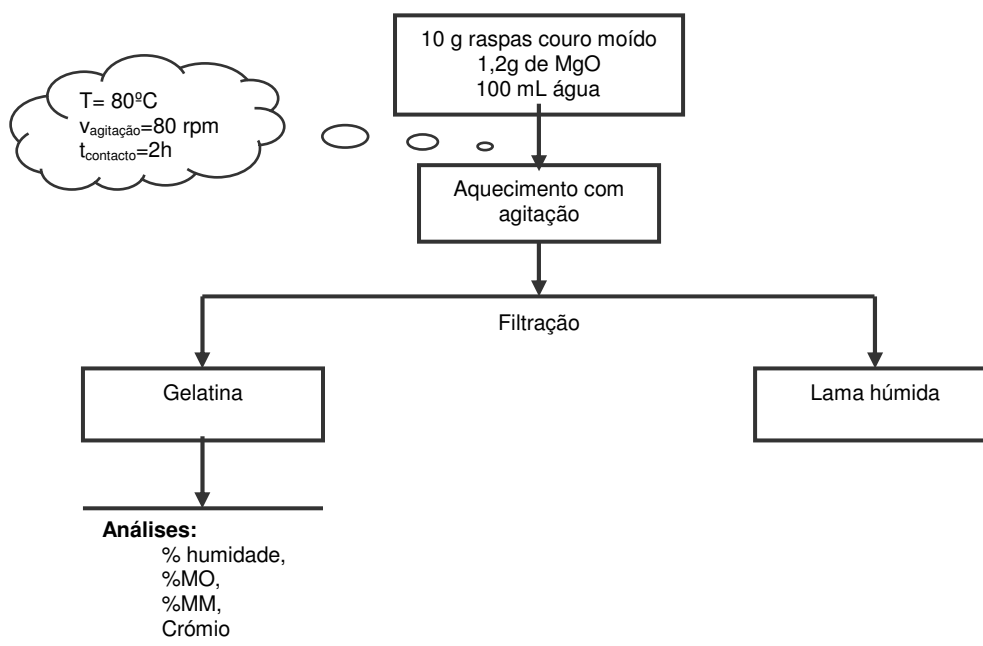
O procedimento que se descreve no **ponto 2.3.2.** foi estabelecido com base em estudos anteriores e constituíram o ponto de partida para a determinação das condições óptimas de operação da Hidrólise Alcalina e para o estabelecimento dos flow-sheets correspondentes.

2.3.2. Hidrólise Alcalina com uma só extracção

1. Triturar uma quantidade de raspa *Wet-Blue*, (picadora 1-2-3), até que este apresente um aspecto moído;
2. Pesar uma amostra de raspa moída;

3. Pesar uma quantidade de Óxido de Magnésio, equivalente a uma fracção de 12% de massa da amostra de couro pesada no ponto anterior;
4. Misturar a amostra de raspa e o Óxido de Magnésio pesada com 100 mL de água;
5. Preparar o processo de digestão alcalina num matraz devidamente tapado, a fim de evitar a evaporação da mistura durante o aquecimento;
6. Colocar os matrizes no termostatizador tipo estufa regulado para a temperatura e o tempo em estudo; utilizar uma velocidade de agitação igual a 80 rpm durante o contacto;
7. Arrefecer à temperatura ambiente e separar as fases, usando uma bomba de vácuo
8. Pesar a gelatina (fase orgânica), e determinar o teor em humidade e o teor em matéria orgânica e mineral, e o teor em Crómio.

2.3.3. Flow-Sheet para o processo (Condições óptimas)

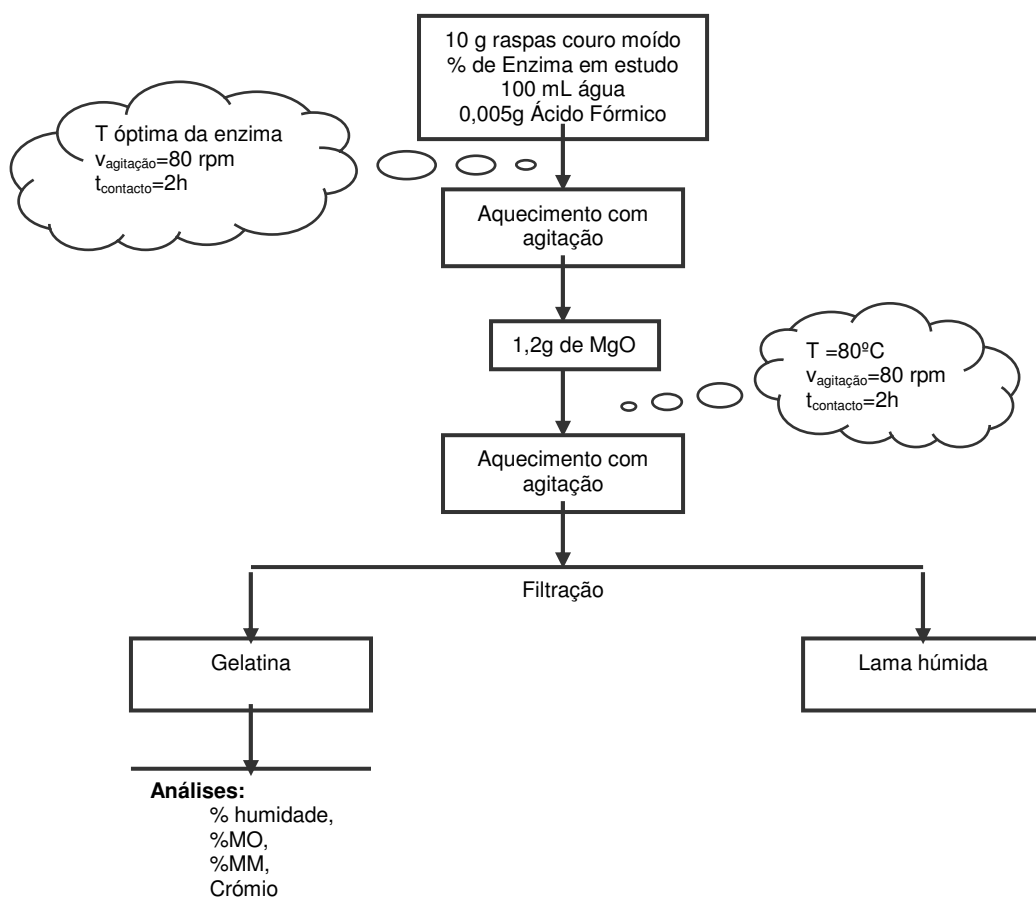


2.3.4. Tratamento Enzimático

1. Pesar uma amostra de raspa moída;
2. Pesar uma quantidade da Enzima em estudo

3. Misturar a amostra de raspa e Enzima pesada, com 100 mL de água;
4. Adicionar uma quantidade de Ácido fórmico, necessária para ajustar o pH ótimo da Enzima
5. Colocar os matrizes no termostatizador tipo estufa regulado para a temperatura ótima da Enzima, durante 2h; utilizar uma velocidade de agitação igual a 80 rpm durante o contacto;
6. Retirar do termostatizador, e medir o pH
7. Adicionar o Óxido de Magnésio, na quantidade estudada do ótimo determinado anteriormente;
8. Preparar o processo de digestão alcalina num matraz devidamente tapado, a fim de evitar a evaporação da mistura durante o aquecimento;
9. Colocar os matrizes no termostatizador tipo estufa regulado para a temperatura e o tempo de contacto do ótimo; utilizar uma velocidade de agitação igual a 80 rpm durante o contacto;
10. Arrefecer à temperatura ambiente e separar as fases, usando uma bomba de vácuo
11. Pesar a gelatina (fase orgânica), e determinar o teor em humidade e o teor em matéria orgânica e mineral, e o teor em Crómio.

2.3.5. Flow-Sheet para o processo (Condições óptimas)



3. Resultados e Discussão

Com o objectivo de maximizar o rendimento da gelatina resultante da hidrólise, e minimizar os custos envolvidos, realizaram-se vários ensaios fazendo variar alternadamente um dos parâmetros de operação (fixando todos os restantes), de modo a avaliar a influência de cada um na eficiência do processo.

Foi estudado o efeito dos seguintes parâmetros:

- Temperatura
- Quantidade de Óxido de Magnésio
- Tempo de contacto

3.1. Caracterização da amostra inicial

A Caracterização da raspa consiste na determinação do teor (em %) de:

- Humidade
- Matéria Seca
- Matéria Mineral
- Matéria Orgânica
- Azoto Kjeldhal (TKN)
- Óxido de Crómio

Tabela 5 – Determinação do teor de Humidade e do teor em matéria Orgânica e Mineral

Ensaio	% Humidade	% Seca	% Mineral	% Orgânica
1	52,2	47,8	10,4	89,6
2	52,4	47,6	8,3	91,7
3	52,1	47,9	8,9	91,1
Média	52,3	47,7	9,2	90,8

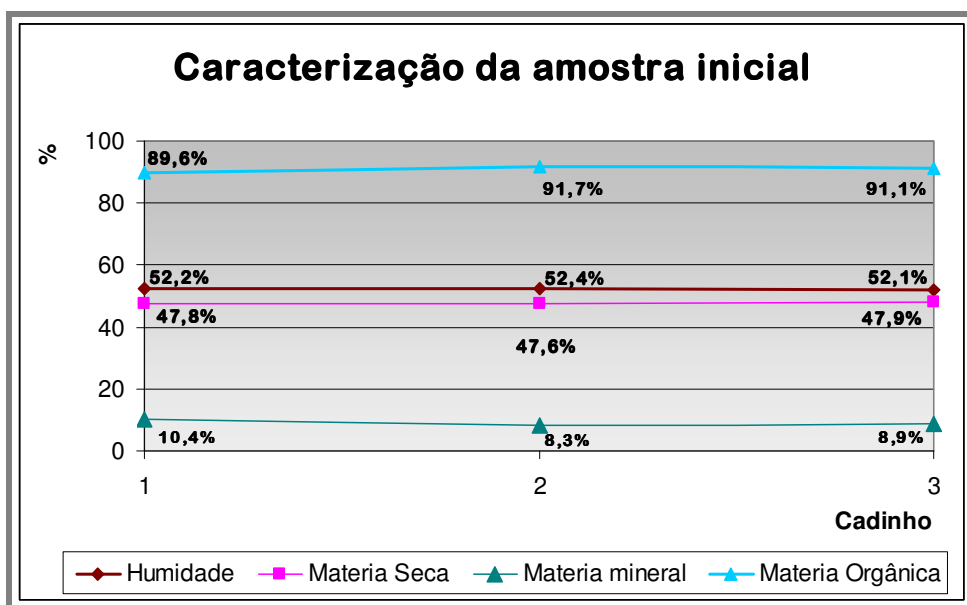


Gráfico 3 – Caracterização da amostra inicial

Tabela 6 – Determinação do Azoto Kjeldhal (TKN)

Ensaio	V _{Amostra} (mL)	V _{Titulante} (mL)	TKN (mg/L)
1	25	13,3	1490,7
2	25	13,4	1501,9
Média		13,4	1496,3

Tabela 7 – Determinação do teor em Óxido de Crómio

Ensaio	m _{Raspa}	V _{Tiossulfato de Sódio}	% Cr ₂ O ₃
1	5,044	6,4	3,38
2		6,2	3,27
Média		6,3	3,33

NOTA: A determinação do teor de Óxido de Crómio na raspa é obtida por titulação de acordo com o procedimento BS1309:1974 (método da Fusão Alcalina).

3.2. Optimização das condições operatórias

Para otimizar as condições operatórias do processo de Hidrólise Alcalina, efectuaram-se vários ensaios nos quais se fez variar a temperatura (T), o tempo de contacto (t) e a quantidade de Óxido de Magnésio (M) utilizado, de forma a avaliar o seu efeito essencialmente sobre o rendimento da extracção da gelatina.

Para avaliar os resultados efectuou-se uma análise por Experimentação Factorial. Esta parte do trabalho experimental pretende determinar a influência de um certo número de variáveis, como o tempo de contacto (t), a Temperatura (T), e a quantidade de Óxido de Magnésio (M), isoladamente (efeitos) e em conjunto (interacções), sobre a grandeza R (o rendimento de extracção da gelatina). Então, pretende-se reunir informação sobre a

função $R = f(t, T, M)$ dentro de uma certa gama de valores para as variáveis t , T , e M . A função $R = f(t, T, M)$ não é conhecida teoricamente e o objectivo da experimentação é determinar quais as variáveis, e quais as interacções entre variáveis, que afectam significativamente a grandeza R , quais os valores de t , T , e M aos quais corresponde o valor óptimo de R .

Um dos objectivos da experimentação factorial é determinar, com um mínimo de esforço, os efeitos e interacções de cada factor dentro da gama de valores ensaiados. Simultaneamente os ensaios devem ser conduzidos de forma a reunir informação suficiente para decidir quantos e quais factores e interacções são significativos e se é ou não necessário considerar um modelo mais complexo (envolvendo um maior número de factores e interacções e/ou funções mais complexas) a fim de descrever convenientemente o fenómeno em estudo. Para tal será necessário recorrer a técnicas estatísticas (teste de hipóteses, análise da variância).

A fim de evidenciar a variância de R (ou seja, reunir informação suficiente sobre a função R) é necessário conduzir experiências em condições experimentais tão diferentes quanto possível e para cobrir toda a gama de condições experimentais em estudo.

Vamos estudar o efeito de três variáveis, t , T , M . Considerando um majorante e um minorante para cada variável, definimos um cubo no interior do qual se situam todos os tratamentos com interesse. Convém-nos que os tratamentos a ensaiar estejam disseminados neste volume (por exemplo, mas não necessariamente, correspondendo aos vértices do cubo) de forma a reunir o máximo de informação sobre a função com um mínimo de trabalho experimental.

Um plano factorial completo obriga a um total de N experiências, com $N = n^m$ (sendo n o numero de variáveis, e m o numero de níveis). Considerando que cada uma das 3 variáveis apenas pode assumir dois níveis, teríamos um total de $2^3 = 8$ ensaios.

Tabela 8 – Níveis dos factores usados no primeiro plano factorial

Factores	Nível inferior (-1)	Nível Superior (+1)	Ponto Central (0)
Temperatura (°C)	60	80	70
Tempo (h)	3	6	4,5
Quantidade de MgO (g)	0,8	1,0	0,9

Todos os ensaios foram efectuados em duplicado, com excepção do ensaio ao centro, que foi efectuado em triplicado, dando origem a um total de 19 ensaios.

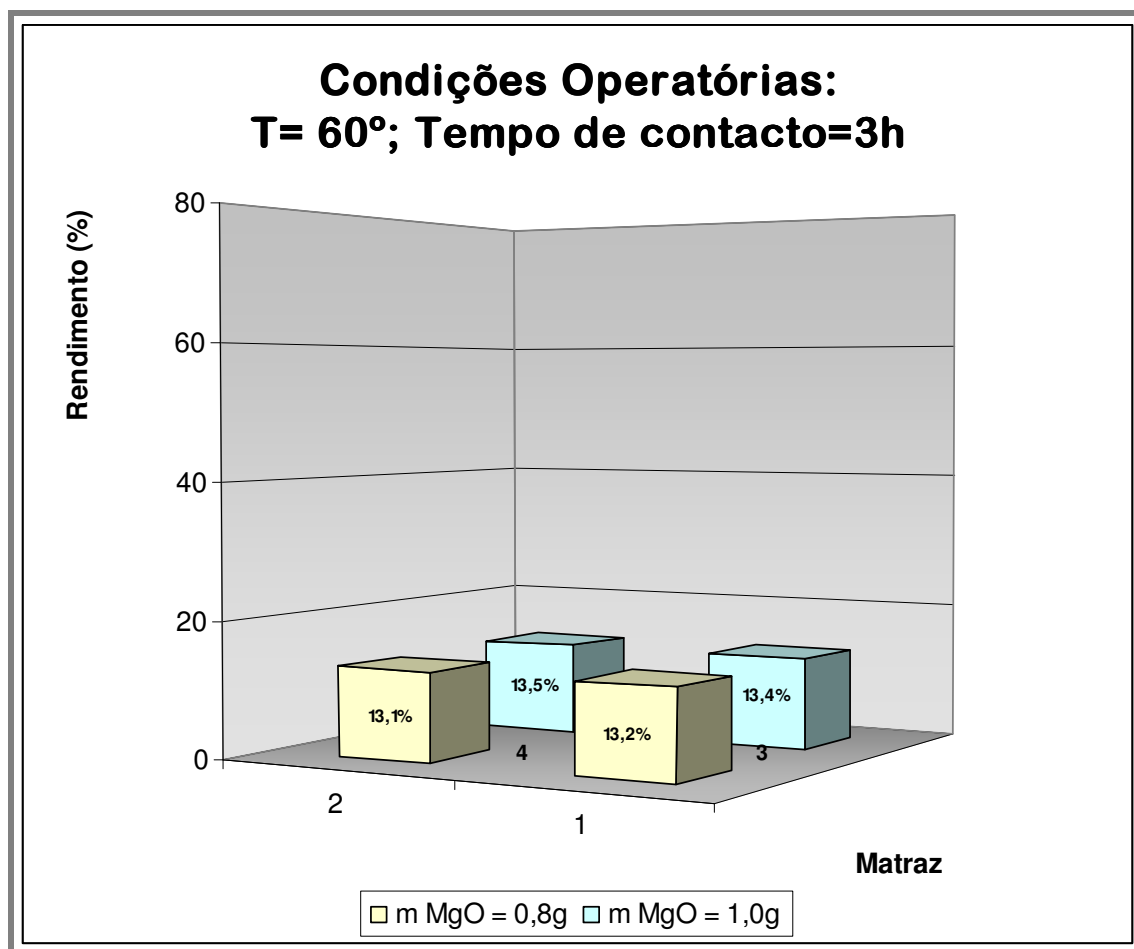


Gráfico 4 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 60°C durante 3h

Foram efectuados quatro ensaios a 60°C, com extracção durante 3h. Nos primeiros dois ensaios usamos uma quantidade de 0,8g de Óxido de Magnésio, e os rendimentos de extracção que obtivemos foram de 13,1 e 13,2%. Depois, usando a mesma temperatura, e o mesmo tempo de extracção, efectuamos dois ensaios com uma quantidade superior de Óxido de Magnésio (1,0g), e obtivemos um rendimento ligeiramente superior (13,5 e 13,4%).

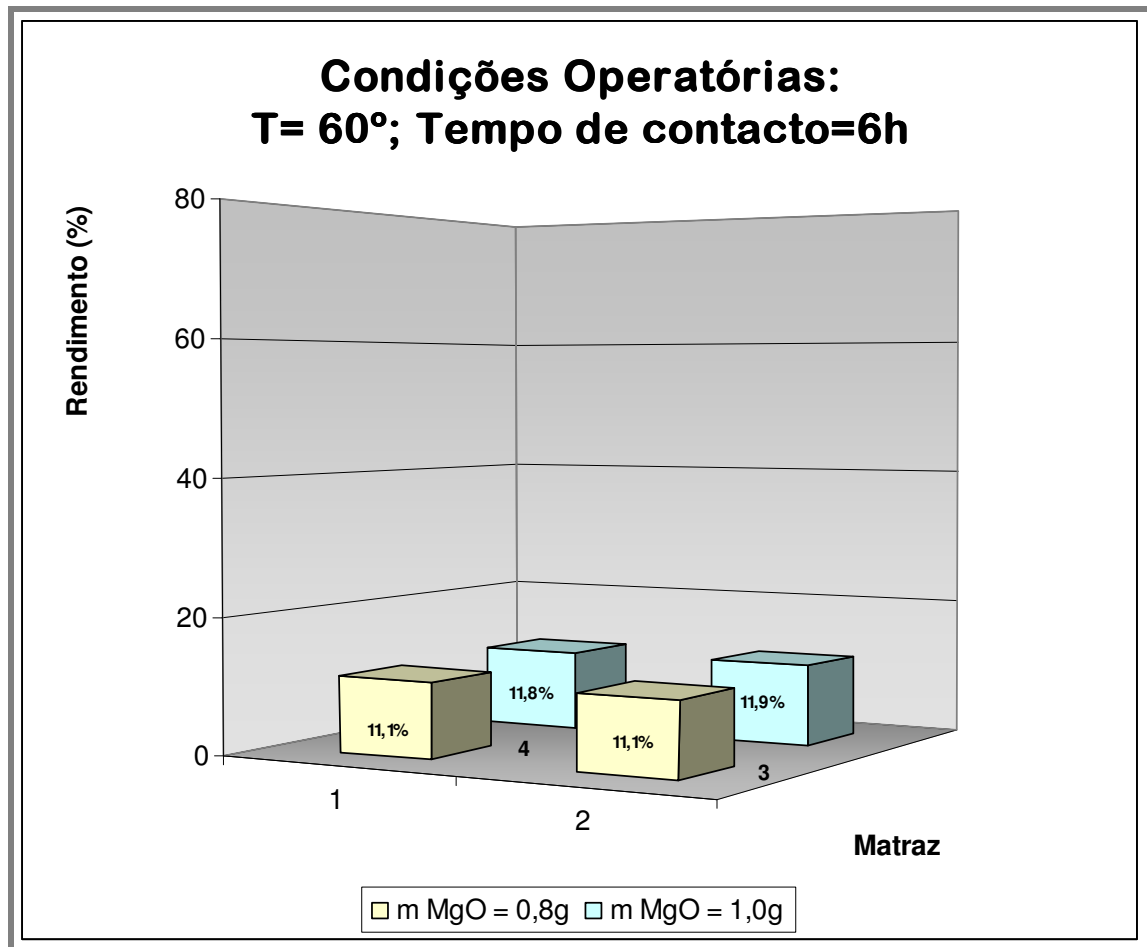


Gráfico 5 – Rendimento da gelatina obtida com extração a 60°C durante 6h

Usando ainda uma temperatura de 60°C, foi estudado o efeito de um tempo de extração de 6h. Foram efectuados dois ensaios usando uma quantidade de Óxido de Magnésio de 0,8g, sendo que o rendimento de extração obtido foi de 11,1 %.

Usando 1,0g de Óxido de Magnésio, o rendimento aumenta para 11,8 e 11,9%.

Analisando os resultados, consegue ver-se que o tempo de extração de 6h conduz a um rendimento de extração inferior ao rendimento obtido com 3h de extração.

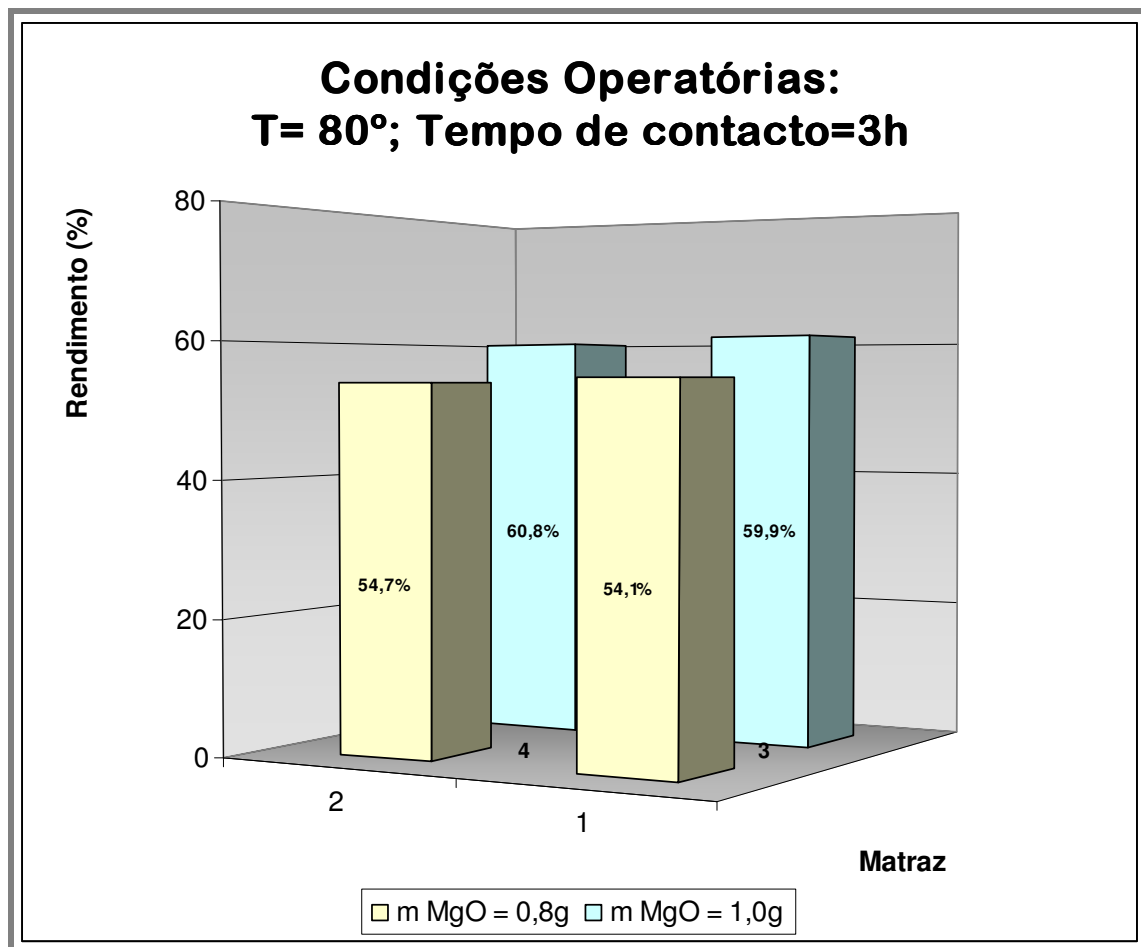


Gráfico 6 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 3h

De seguida, foram efectuados quatro ensaios a 80°C, com extracção durante 3h. Nos primeiros dois ensaios, usando uma quantidade de 0,8g de Óxido de Magnésio, os rendimentos de extracção que obtivemos foram de 54,7 e 54,1%.

Depois, usando a mesma temperatura, e o mesmo tempo de extracção, efectuamos dois ensaios com uma quantidade superior de Óxido de Magnésio (1,0g), e obtivemos um rendimento superior (60,8 e 59,9%).

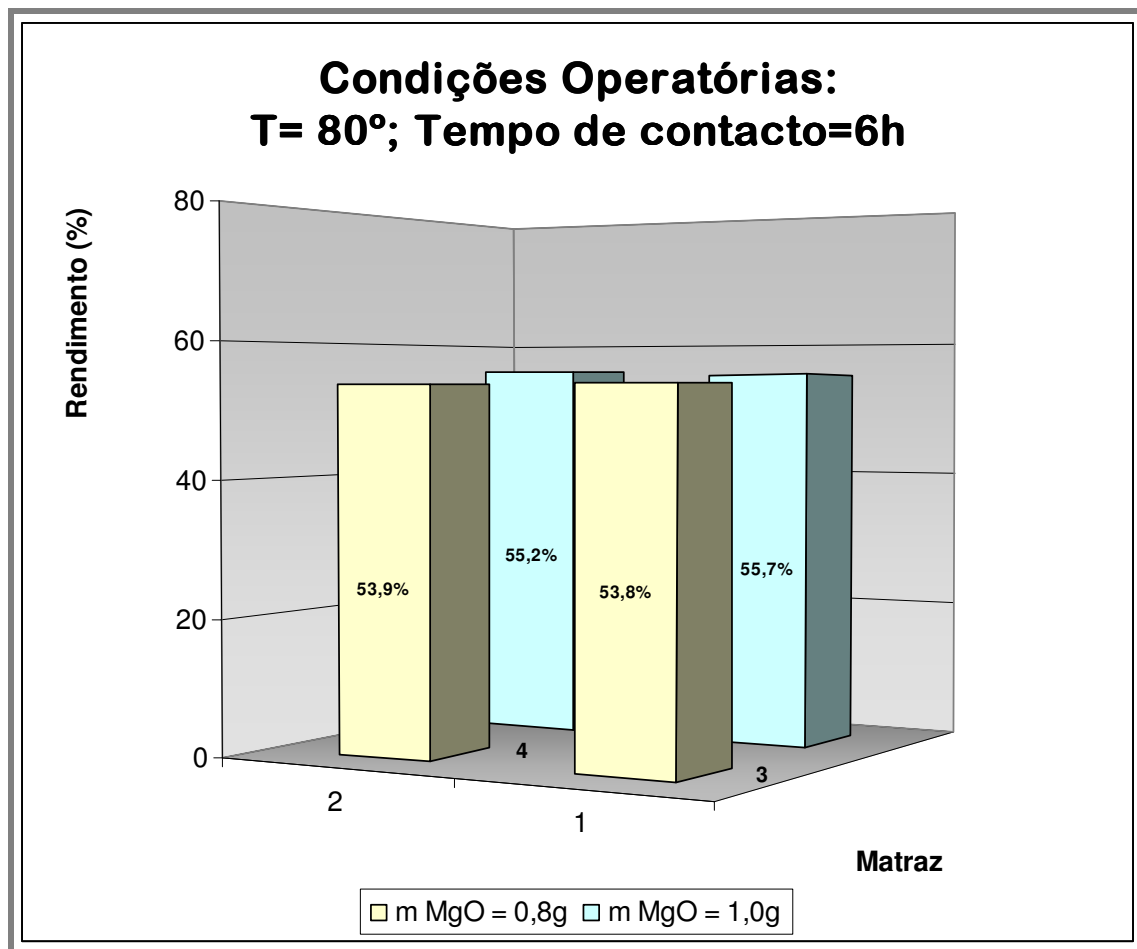


Gráfico 7 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 6h

Usando ainda uma temperatura de 80°C, foi estudado o efeito de um tempo de extracção de 6h. Foram efectuados dois ensaios usando uma quantidade de Óxido de Magnésio de 0,8g, sendo que o rendimento de extracção obtido foi de 53,9 e 53,8%.

Usando 1,0g de Óxido de Magnésio, o rendimento aumenta para 55,2 e 55,7%.

Os resultados obtidos para o rendimento de extracção da gelatina a 80°C são muito mais expressivos do que aqueles obtidos a 60°C.

De seguida, apresenta-se os resultados obtidos no ensaio no centro.

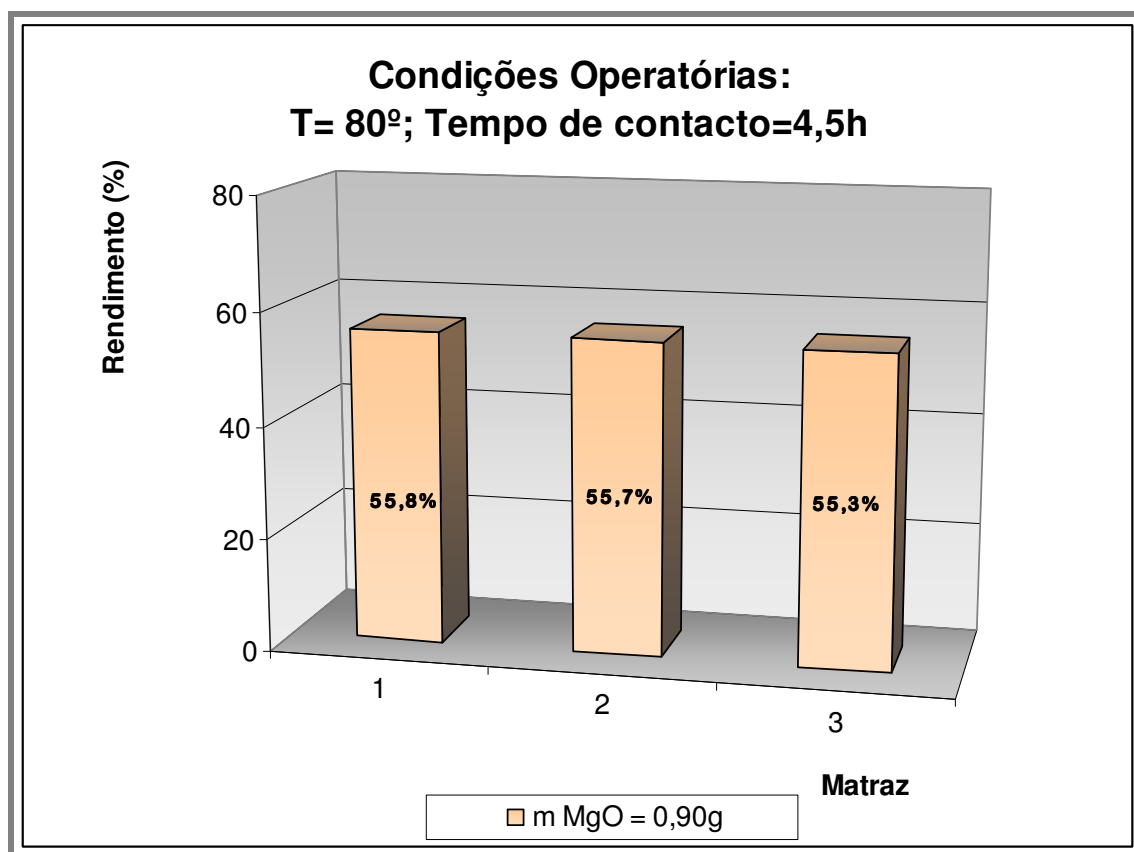


Gráfico 8 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 70°C durante 4,5h

De seguida, foram efectuados três ensaios a 70°C, com extracção durante 4,5h. Usamos uma quantidade de 0,9g de Óxido de Magnésio, os rendimentos de extracção que obtivemos foram, no primeiro ensaio de 55,8%, no segundo ensaio de 55,7% e, no terceiro ensaio de 55,3%.

O modelo obtido, por análise de variância conduzido no intervalo de confiança de 95% é o representado na equação (1):

$$R = 37,59 + 21,82T - 1,14t + 0,92M + 0,98TM - 0,51tM - 0,59TtM \quad (1)$$

Comparadas as médias dos valores das respostas obtidas nos vértices do plano com a média das respostas obtidas no centro (*t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances*) verificou-se que não foi possível enquadrar o óptimo, pelo que usamos estes dados apenas para nos apontar a direcção a seguir.

Analisando o modelo obtido para R, e sendo a direcção de pesquisa do seu máximo a indicada pelo sentido crescente do seu gradiente, um novo plano experimental deveria explorar valores inferiores de quantidade de tempo, t, e valores mais elevados de temperatura, T, e de massa de Óxido de Magnésio, M.

Quando se usam temperaturas superiores a 80°C, a gelatina hidrolisa-se e perde algumas propriedades gelificantes. Assim sendo, foi tomada a decisão de manter a temperatura fixa a 80°C, e variar os restantes parâmetros, no sentido de descobrir as condições óptimas de operação.

Assim, sendo, foi efectuada uma nova bateria de ensaios nos quais se fez variar apenas o tempo de contacto e a quantidade de Óxido de Magnésio utilizado.

Neste caso portanto temos um plano factorial $2^2=4$ ensaios. Cada ensaio deve ter uma réplica, e ao procedermos a ensaios complementares para os valores dos factores correspondentes ao centro do cubo, em triplicado, e o número total de ensaios será 11.

Tabela 9 – Níveis dos factores usados no segundo plano factorial

Factores	Nível inferior (-1)	Nível Superior (+1)	Ponto Central (0)
Tempo (h)	2	5	3,5
Quantidade de MgO (g)	0,9	1,0	0,95

Os valores do máximo correspondem a um tempo de contacto de 5h, e uma massa de Oxide de Magnésio de 1,0g e o mínimo corresponde a um tempo de contacto de 2h, e uma massa de Oxide de Magnésio de 0,9g. Os ensaios ao centro foram efectuados com um tempo de contacto de 3,5h, e uma massa de Óxido de Magnésio de 0,95g.

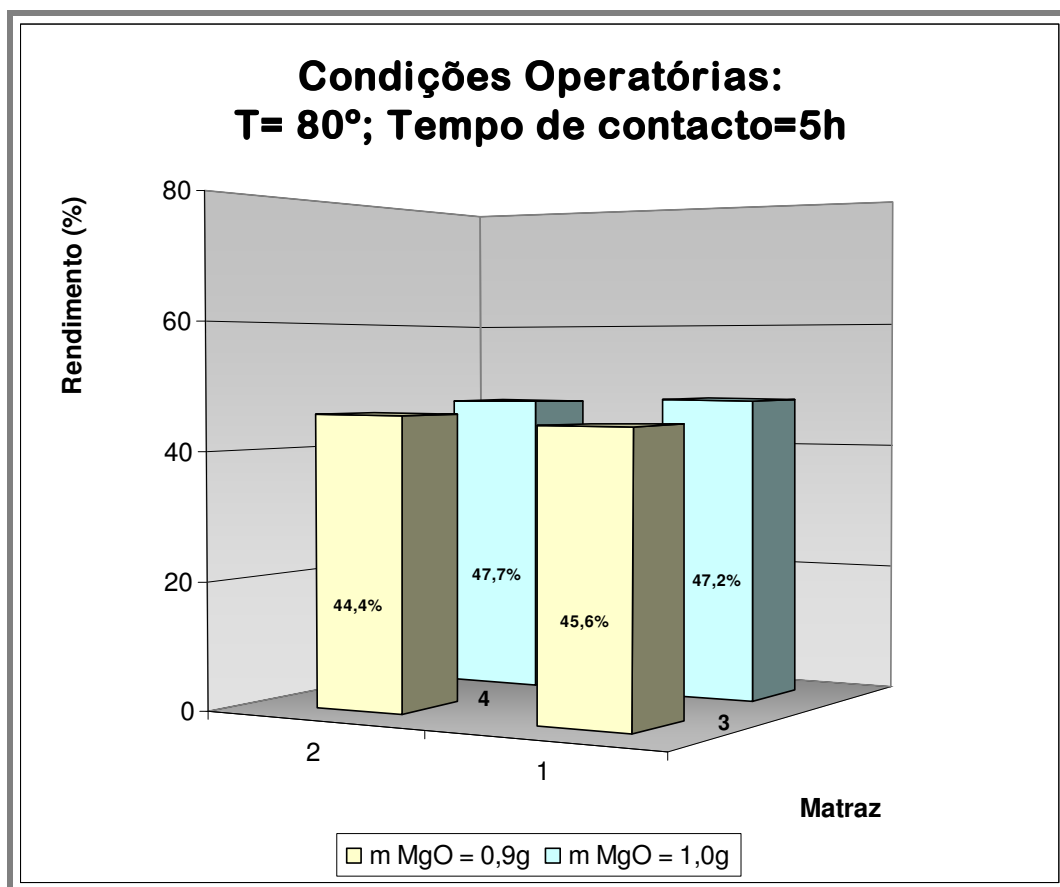


Gráfico 9 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 5h

Foram efectuados quatro ensaios a 80°C, com extracção durante 5h. Nos primeiros dois ensaios usamos uma quantidade de 0,9g de Óxido de Magnésio, e os rendimentos de extracção que obtivemos foram de 44,4 e 45,6%. Depois, usando a mesma temperatura, e o mesmo tempo de extracção, efectuamos dois ensaios com uma quantidade superior de Óxido de Magnésio (1,0g), e obtivemos um rendimento ligeiramente superior (47,7 e 47,2%).

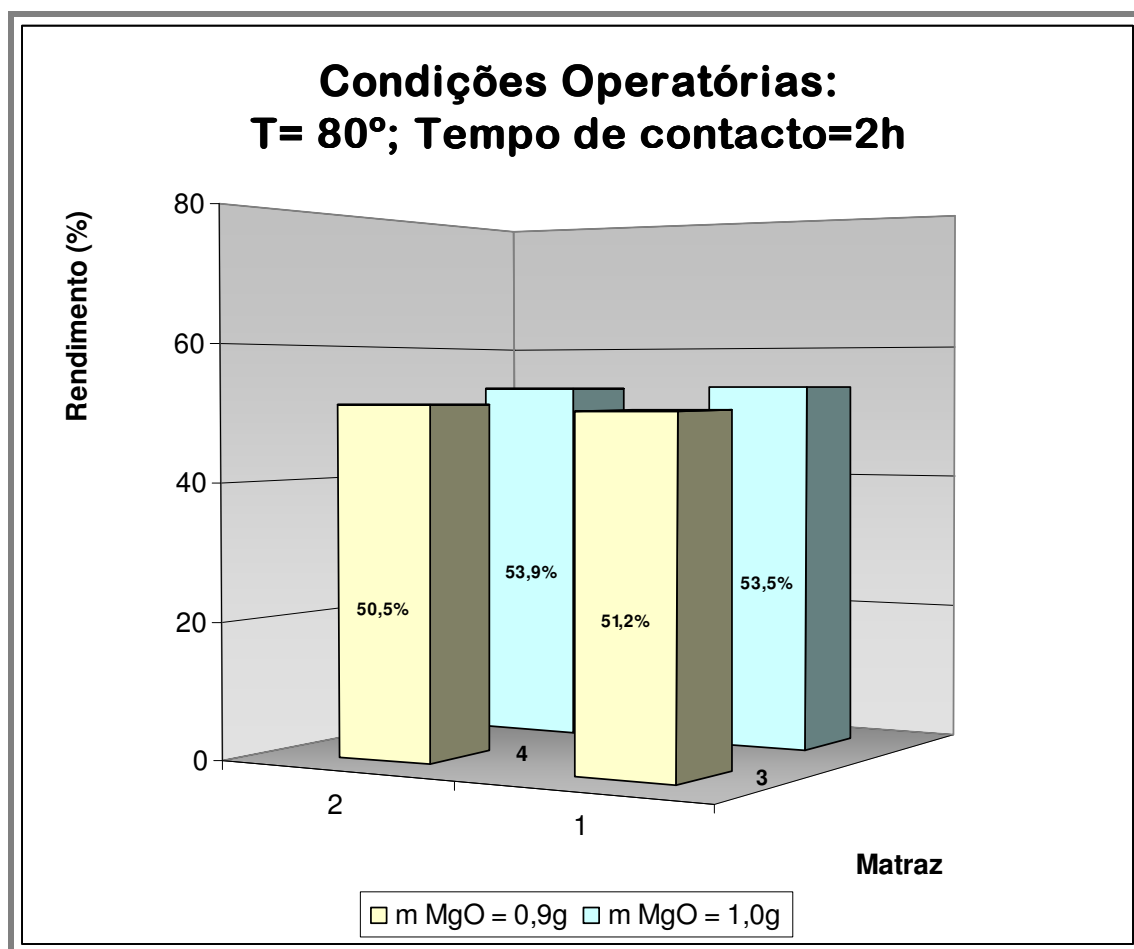


Gráfico 10 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 2h

Usando ainda uma temperatura de 80°C, foi estudado o efeito de um tempo de extracção de 2h. Foram efectuados dois ensaios usando uma quantidade de Óxido de Magnésio de 0,9g, sendo que o rendimento de extracção obtido foi de 50,5 e 51,2%.

Usando 1,0g de Óxido de Magnésio, o rendimento aumenta para 53,9 e 53,7%. Analisando os resultados, consegue ver-se que o tempo de extracção de 5h conduz a um rendimento de extracção inferior ao rendimento obtido com 2h de extracção.

De seguida, apresenta-se os resultados obtidos no ensaio no centro.

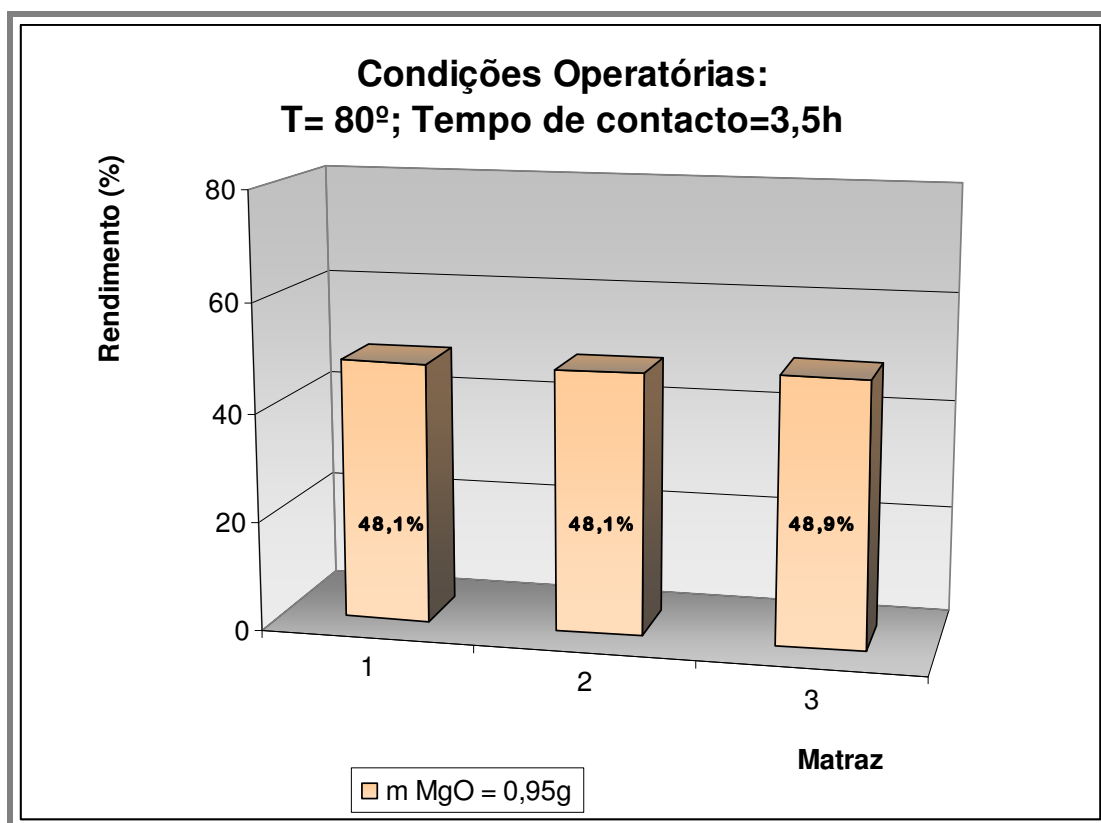


Gráfico 11 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 3,5h

Seguidamente, foram efectuados três ensaios a 80°C, com extracção durante 3,5h. Usamos uma quantidade de 0,95g de Óxido de Magnésio, os rendimentos de extracção que obtivemos foram, no primeiro e no segundo ensaio de 48,1% e, no terceiro ensaio, de 48,9%.

O modelo obtido, por análise de variância, no intervalo de confiança de 95% é o representado na equação (2) onde se verifica a inexistência de significado estatístico para as interacções entre os efeitos.

$$R = 49,01 - 3,03t + 1,32M \quad (2)$$

Comparadas as médias dos valores das respostas obtidas nos vértices do plano com a média das respostas obtidas no centro (*t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances*) verificou-se que não se enquadrou o óptimo. No entanto, indica um novo caminho, em que se deve continuar a aumentar a quantidade de Óxido de Magnésio, e diminuir o tempo.

Como na bibliografia consultada refere que tempos inferiores a 2h não são praticáveis, tomou-se a decisão de manter o tempo mínimo de 2h, e diminuir o tempo máximo. Assim sendo, segue-se para nova bateria de ensaios.

Neste caso portanto temos ainda um plano factorial $2^2=4$ ensaios.

Tabela 10 – Níveis dos factores usados no segundo plano factorial

Factores	Nível inferior (-1)	Nível Superior (+1)	Ponto Central (0)
Tempo (h)	2	4	3
Quantidade de MgO (g)	1,0	1,2	1,1

Os valores do máximo correspondem a um tempo de contacto de 4h, e uma massa de Oxide de Magnésio de 1,2g e o mínimo corresponde a um tempo de contacto de 2h, e uma massa de Oxide de Magnésio de 1,0g. Os ensaios ao centro foram efectuados com um tempo de contacto de 3h, e uma massa de Óxido de Magnésio de 1,1g.

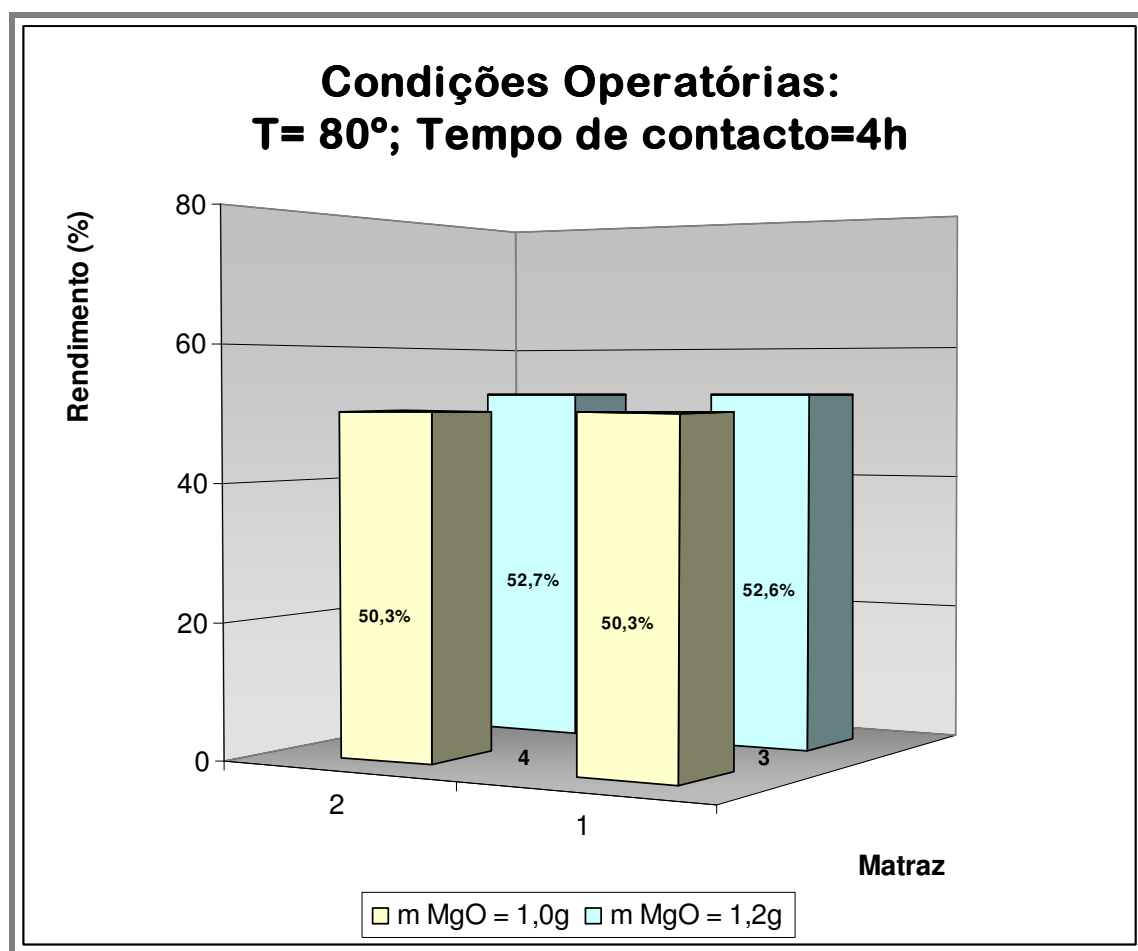


Gráfico 12 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 4h

Foram efectuados quatro ensaios a 80°C, com extracção durante 4h. Nos primeiros dois ensaios usamos uma quantidade de 1,0g de Óxido de Magnésio, e os rendimentos de extracção que obtivemos foram de 50,3% em ambos os ensaios. Depois,

usando a mesma temperatura, e o mesmo tempo de extracção, efectuamos dois ensaios com uma quantidade superior de Óxido de Magnésio (1,2g), e obtivemos um rendimento ligeiramente superior (52,7 e 52,6%).

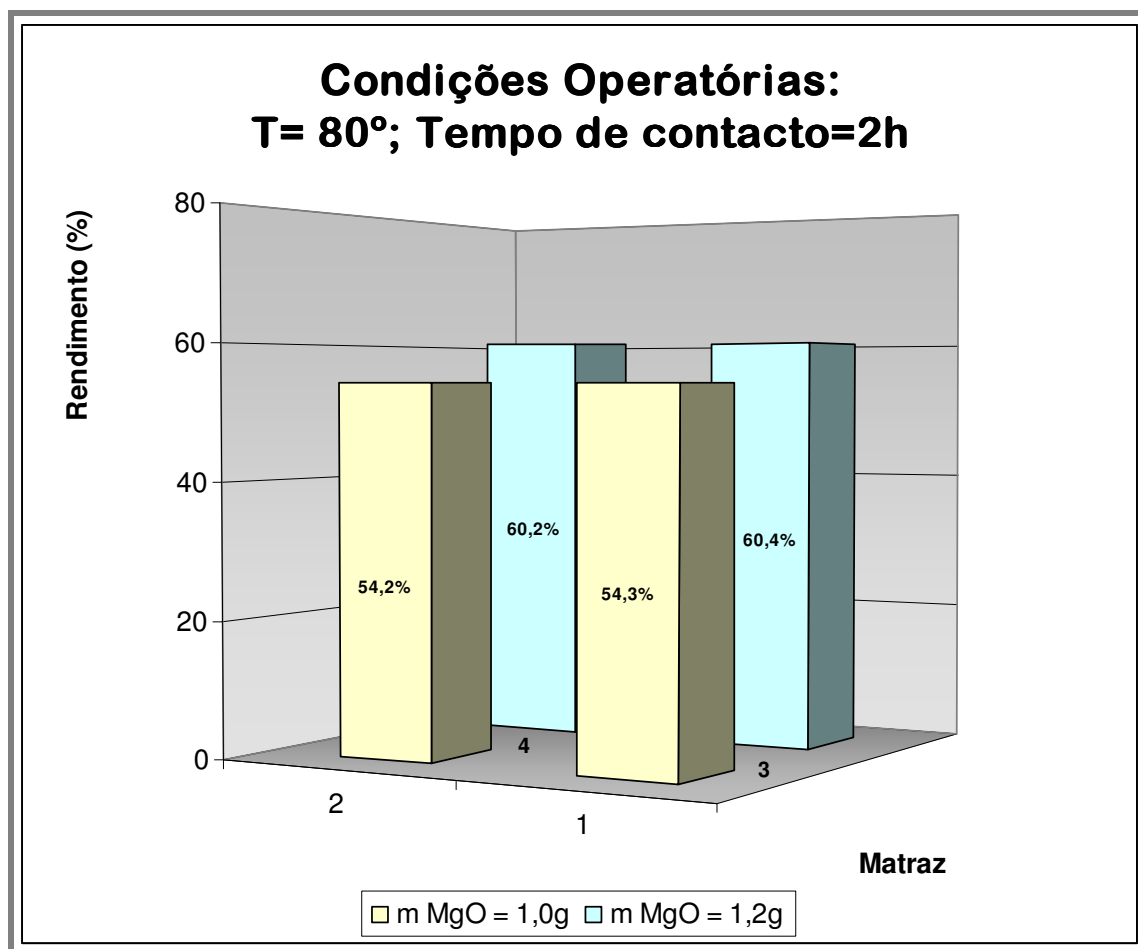


Gráfico 13 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 2h

Usando ainda uma temperatura de 80°C, foi estudado o efeito de um tempo de extracção de 2h. Foram efectuados dois ensaios usando uma quantidade de Óxido de Magnésio de 1,0g, sendo que o rendimento de extracção obtido foi de 54,2 e 54,3%.

Usando 1,2g de Óxido de Magnésio, o rendimento aumenta para 60,2 e 60,4%. Analisando os resultados, consegue ver-se que o tempo de extracção de 4h conduz a um rendimento de extracção inferior ao rendimento obtido com 2h de extracção.

De seguida, apresenta-se os resultados obtidos no ensaio no centro.

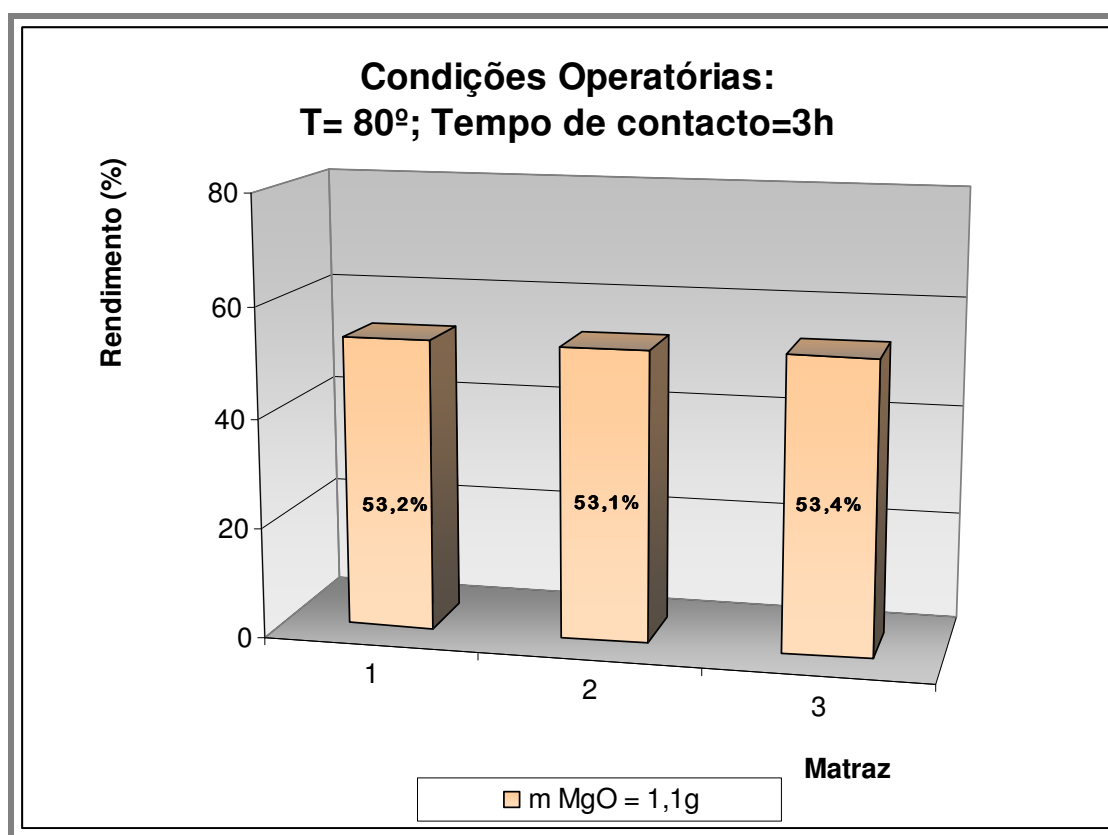


Gráfico 14 – Rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 3h

Foram efectuados três ensaios a 80°C, com extracção durante 3h. Usamos uma quantidade de 1,1g de Óxido de Magnésio, os rendimentos de extracção que obtivemos foram, no primeiro ensaio 53,2%, no segundo ensaio de 53,1% e, no terceiro ensaio, de 53,4%.

O modelo obtido, por análise de variância, no intervalo de confiança de 95% é o representado na equação (3) onde se verifica a existência de significado estatístico para as interacções entre os efeitos.

$$R=54,07-2,89t+2,11MgO-7,43t.MgO \quad (3)$$

Comparadas as médias dos valores das respostas obtidas nos vértices do plano com a média das respostas obtidas no centro (*t-Test: Two-Sample Assuming Equal Variances*) verificou-se o enquadramento do óptimo pelos limites do plano efectuado.

Assim sendo, por experimentação factorial, foram determinadas as condições que conduzem a um rendimento de extracção de gelatina óptimo. Essas condições são um tempo de contacto de 2h, uma temperatura de 80°C e uma quantidade de Óxido de Magnésio de 1,2g.

3.3. Tratamento com Enzimas

Esta fase do trabalho experimental teve como objectivo a avaliação do potencial das enzimas para a reciclagem da raspa Wet-Blue.

A reacção catalisada por uma enzima utiliza a mesma quantidade de substrato e gera a mesma quantidade de produto que uma reacção não catalisada. As enzimas saturam-se - isto significa que com uma maior quantidade de substrato, mais centros catalíticos estarão ocupados, o que incrementará a eficiência da reacção, até ao momento em que todos os sítios possíveis estejam ocupados. Nesse momento ter-se-á alcançado o ponto de saturação da enzima e, embora se adicione mais substrato, não aumentará mais a eficiência.

As duas propriedades cinéticas mais importantes de uma enzima são: o tempo que demora a saturar-se com um substrato em particular e o seu ponto máximo de saturação. Como catalisadores celulares extremamente poderosos, as enzimas aceleram a velocidade de uma reacção, sem no entanto participar dela como reagente ou produto. As enzimas actuam ainda como reguladoras deste conjunto complexo de reacções.

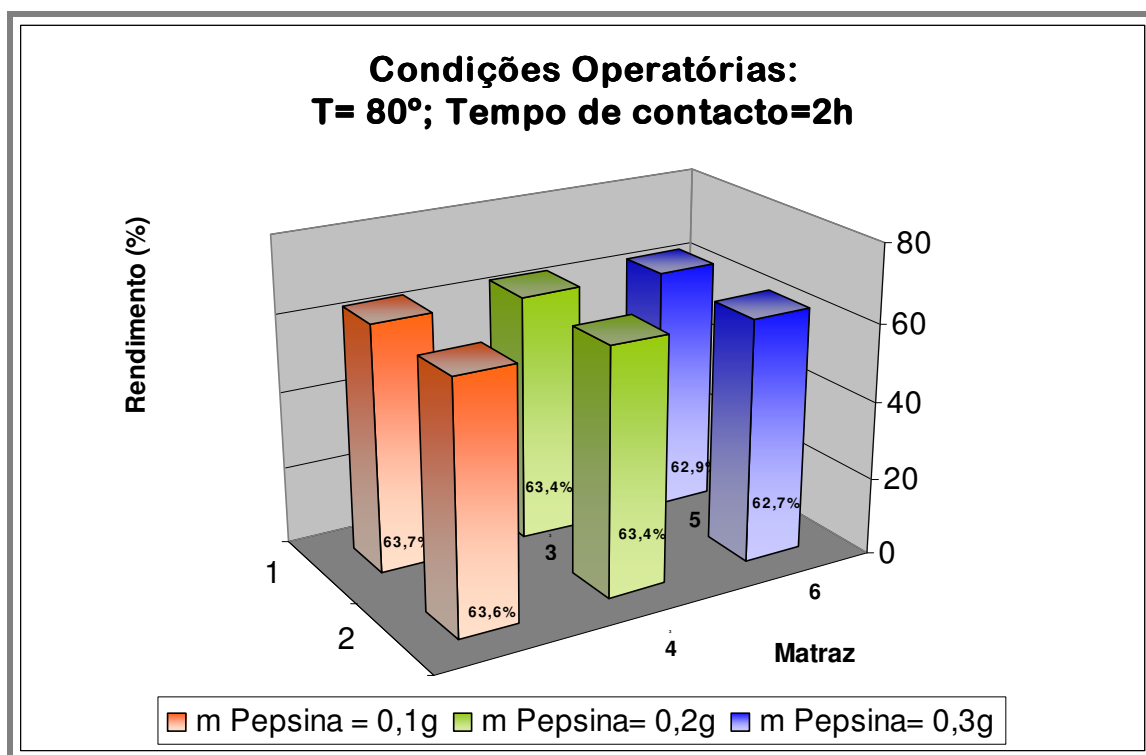


Gráfico 15 – Avaliação da influência da adição de Pepsina no rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 2h

Foram efectuados três ensaios, numa primeira fase, usando um processo de digestão enzimática com a enzima *Pepsina*, em diferentes concentrações.

Foi efectuado um pré-tratamento durante 2h, na sua temperatura de operação (para a *Pepsina* a $T_{opt}=35^{\circ}C$). Como o pH óptimo da *Pepsina* é aproximadamente 3, adicionamos 0,05g de Ácido Fórmico para controlar o pH. A gelatina foi extraída a $80^{\circ}C$, com 1,2g de Óxido de Magnésio (condições previamente determinadas como óptimo).

Nestas condições de operação, foram efectuados dois ensaios com uma quantidade de 0,1g de *Pepsina*, e obteve-se um rendimento de 63,7 e 63,6%, respectivamente. De seguida foram efectuados mais dois ensaios, em que a quantidade de *Pepsina* aumentou para 0,2g, obtendo-se um rendimento de 63,4% nos dois ensaios. Depois, efectuamos dois ensaios com uma quantidade de 0,3g de *Pepsina*, e os rendimentos obtidos foram 62,5% no primeiro ensaio, e 62,7% no segundo ensaio.

Anteriormente, tínhamos verificado que, sem adição da enzima, o rendimento médio de extracção era de 60,3%.

Assim, apresenta-se de seguida um gráfico representativo do efeito da variação de concentração de enzima no rendimento de extracção.

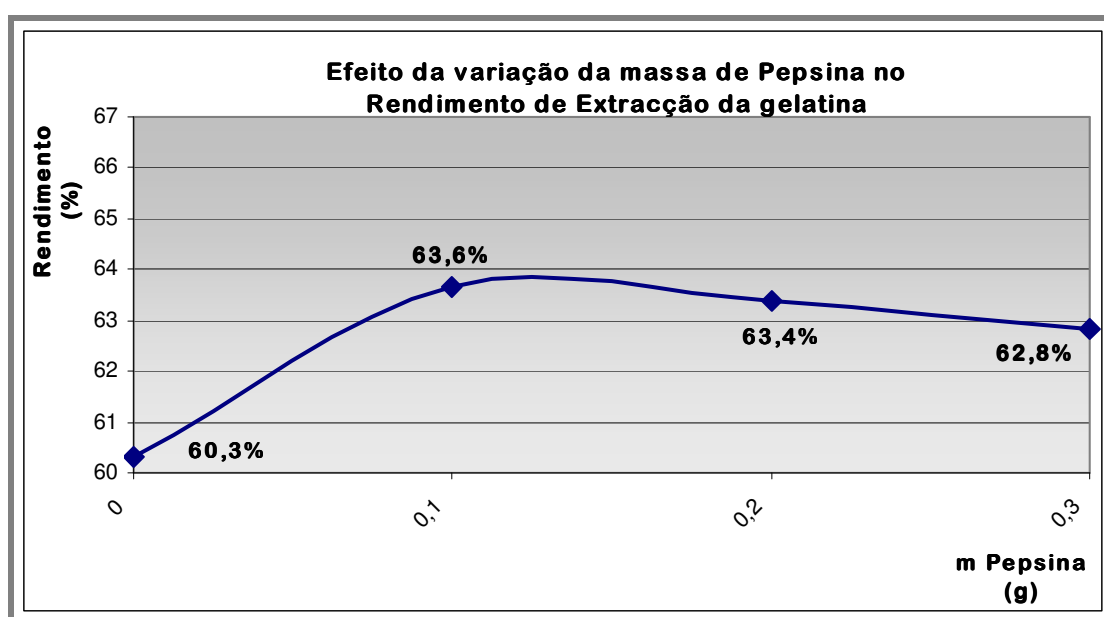


Gráfico 16 – Efeito da variação da massa de Pepsina no rendimento de extracção da gelatina

Verificamos que o rendimento de extracção é superior com uma quantidade de 1% de *Pepsina* (0,1g), pelo que ter-se-á alcançado o ponto de saturação da enzima e, embora se adicione mais substrato, não aumenta mais a eficiência.

De seguida, testou-se a influência da enzima **Oropon WB** no rendimento de extracção de gelatina. Usamos o mesmo procedimento anteriormente descrito, excepto a adição de ácido, uma vez que o pH óptimo da enzima *Oropon WB* é aproximadamente 3 a 4,5.

Foram efectuados três ensaios, usando um processo de digestão enzimática com *Oropon WB*, em diferentes concentrações.

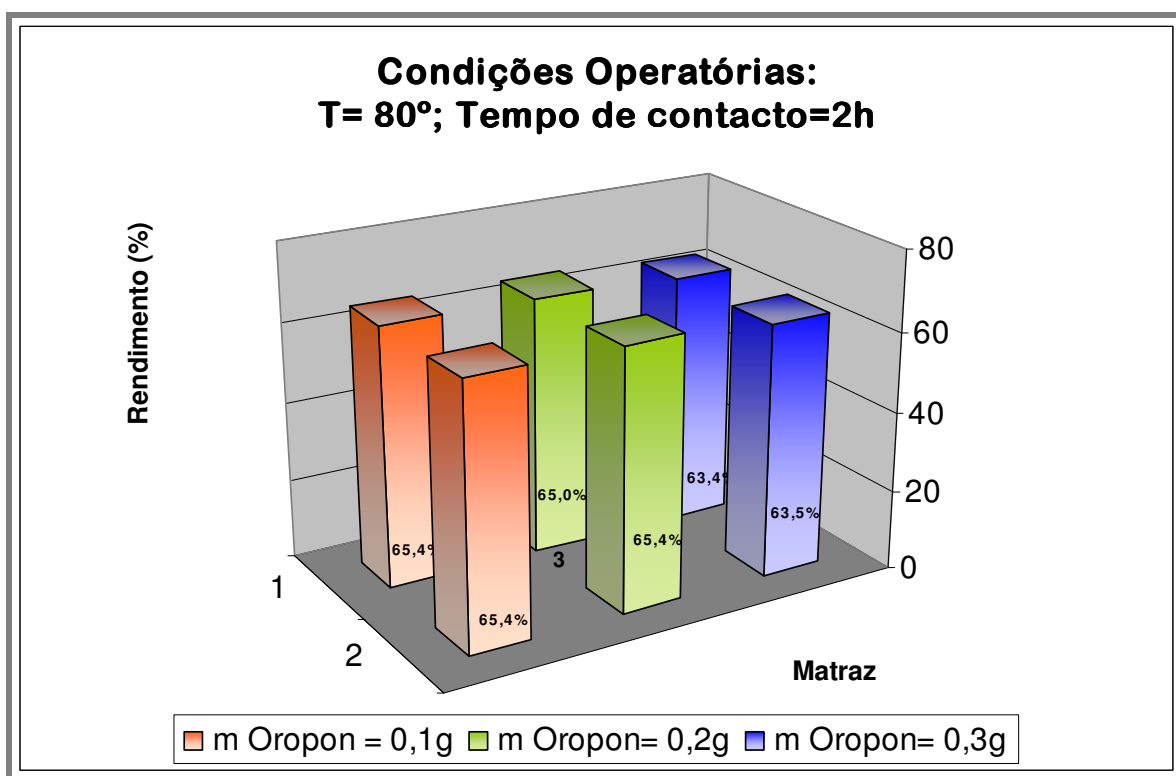


Gráfico 17 – Avaliação da influência da adição de Oropon WB no rendimento da gelatina obtida com extracção a 80°C durante 2h

Nestas condições de operação, foram efectuados dois ensaios com uma quantidade de 0,1g de *Oropon WB*, e obteve-se um rendimento de 65,4%, em ambos os ensaios. De seguida foram efectuados mais dois ensaios, em que a quantidade de *Oropon WB* aumentou para 0,2g, obtendo-se um rendimento de 65,0% e 65,4%, respectivamente. Depois, efectuamos dois ensaios com uma quantidade de 0,3g de *Oropon WB*, e os rendimentos obtidos foram 63,4% no primeiro ensaio, e 63,5% no segundo ensaio.

Assim, apresenta-se de seguida um gráfico representativo do efeito da variação de concentração de enzima no rendimento de extracção.

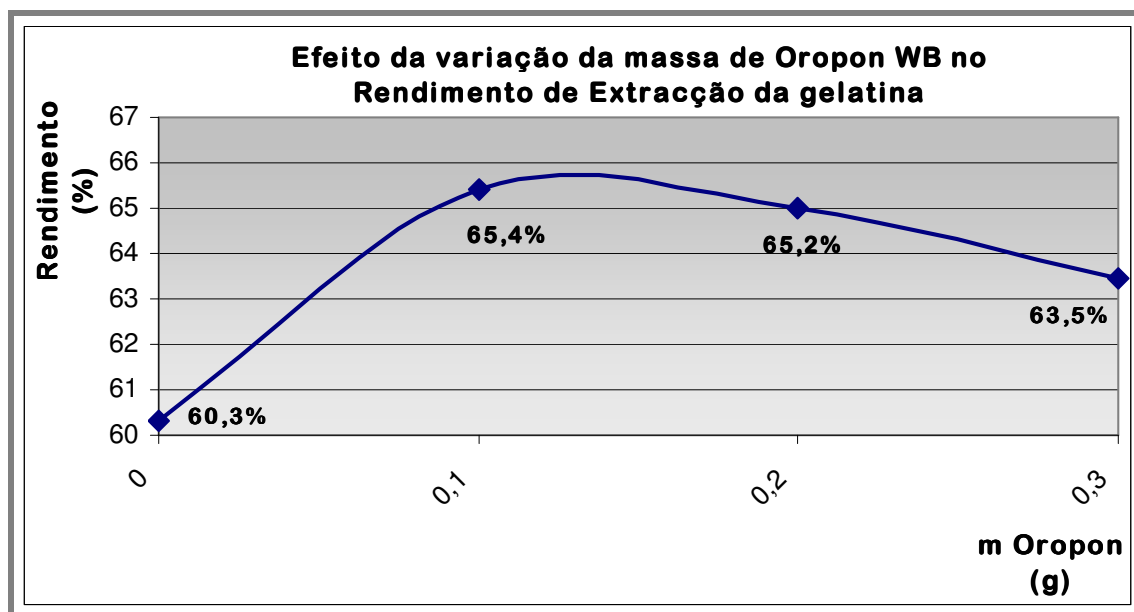


Gráfico 18 – Efeito da variação da massa de Oropon WB no rendimento de extracção da gelatina

Verificamos que o rendimento de extracção é superior com uma quantidade de 1% de *Pepsina* (0.1g), pelo que, tal como sucedido nos ensaios anteriores, ter-se-á alcançado o ponto de saturação da enzima e, embora se adicione mais substrato, não aumenta mais a eficiência.

É ainda possível constatar que se consegue atingir um rendimento de extracção superior com a enzima *Oropon WB* do que aquele atingido com a enzima *Pepsina*. Enquanto que com a *Pepsina* o máximo rendimento que se consegue atingir é de 63,6%, com a enzima *Oropon WB* atinge-se um rendimento de 65,4%.

3.4. Estudo do rendimento de uma Segunda Extracção

De seguida, apresenta-se um gráfico que apresenta os valores do rendimento obtido num ensaio semi-piloto, em que se aumentou as quantidades de raspa *Wet-Blue a processar para* 100g, a quantidade de Óxido de Magnésio passou a 12g, e a quantidade de água passou a ser de 1000mL.

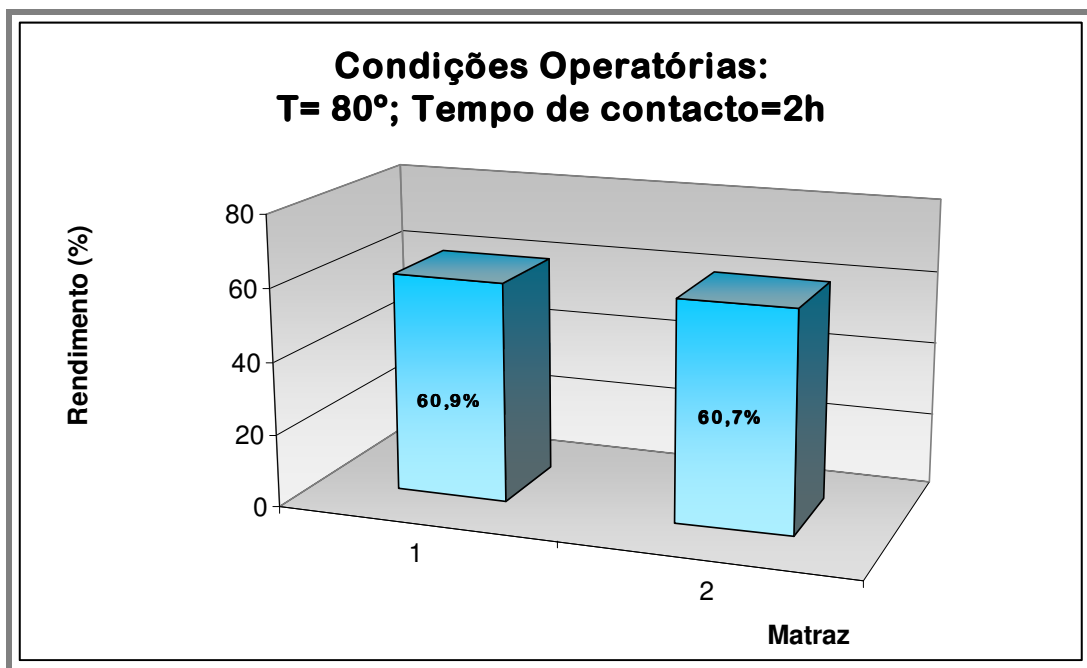


Gráfico 19 – Rendimento da gelatina obtida no ensaio semi-piloto nas condições do óptimo: extracção a 80°C durante 2h

Como a raspa húmida já continha uma quantidade de água, as necessidades serão menores, pelo que, em vez de adicionar 100mL de água como se ensaiou anteriormente, foi tomada a decisão de adicionar apenas 80mL

Pela mesma razão, assume-se que a quantidade de Óxido de Magnésio necessária para a hidrólise alcalina será inferior à determinada previamente como conducente a um rendimento de extracção óptimo (1,2g).

Os ensaios realizados à escala semi-piloto permitiram confirmar os resultados obtidos à escala de bancada no que respeita à digestão da raspa *wet-blue*.

Foi então efectuado um estudo, para verificar o rendimento de uma segunda extracção da gelatina. O bolo (raspa húmida) resultante da primeira extracção foi sujeito a um segundo tratamento, em que se fez variar a quantidade de Óxido de Magnésio adicionada, no sentido de estudar a sua influência no rendimento de extracção.

De seguida apresentam-se os resultados obtidos.

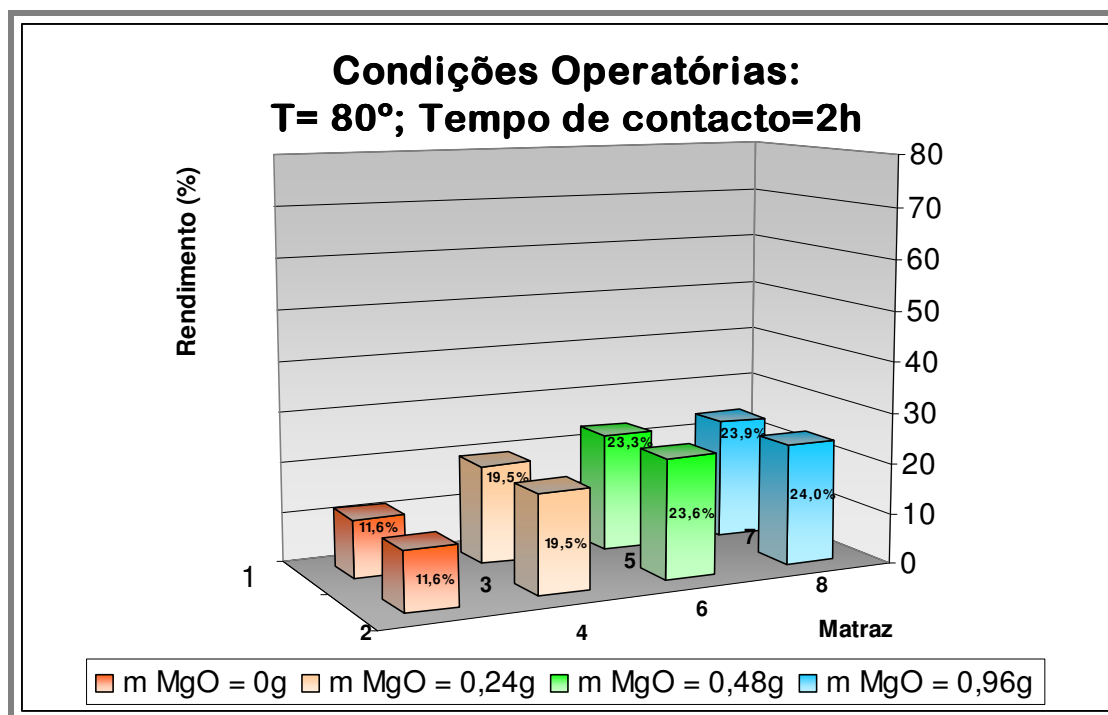


Gráfico 20 – Rendimento da gelatina obtida numa segunda extracção nas condições do óptimo: extracção a 80°C durante 2h

Nestas condições de operação, foram efectuados dois ensaios em que não se adicionava mais Óxido de Magnésio, e obteve-se como rendimento da segunda extracção 11,6% em ambos os ensaios. De seguida foram efectuados mais dois ensaios, em que a quantidade de Óxido de Magnésio foi de 0,24g, obtendo-se um rendimento de 19,5% em ambos os ensaios. Depois, efectuamos dois ensaios com uma quantidade de 0,48g de Óxido de Magnésio, e os rendimentos obtidos foram 23,6% no primeiro ensaio, e 23,6% no segundo ensaio. Finalmente, efectuamos dois ensaios com uma quantidade de 0,96g de Óxido de Magnésio, e os rendimentos obtidos foram 23,9% no primeiro ensaio, e 24,0% no segundo ensaio

Apresenta-se de seguida um gráfico representativo do efeito da variação de concentração de Óxido de Magnésio no rendimento de extracção.

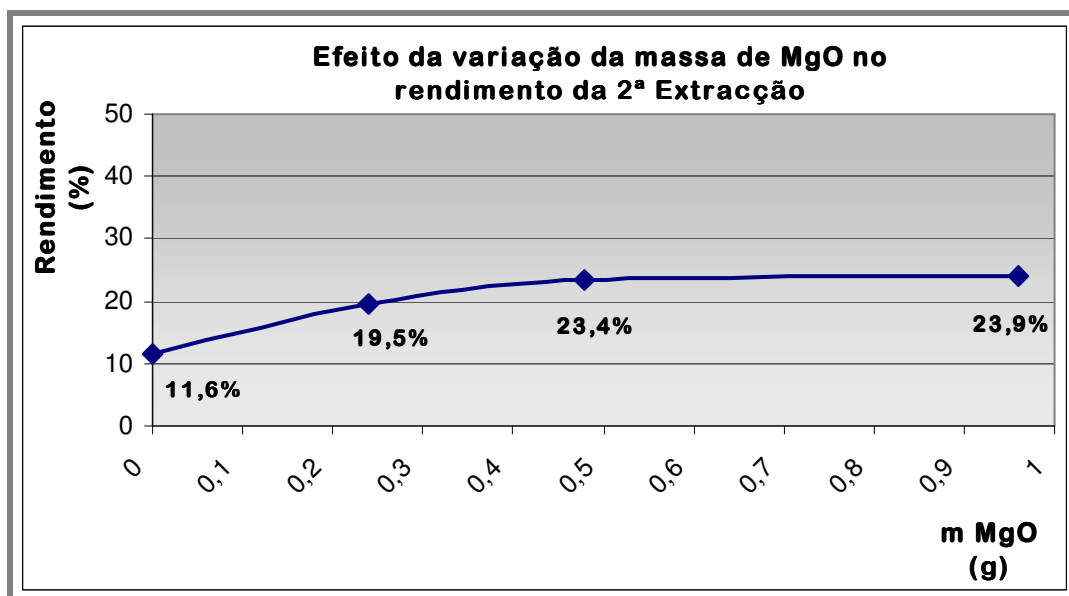


Gráfico 21 – Efeito da variação da massa de MgO no rendimento da segunda extração, nas condições do óptimo: extração a 80°C durante 2h

Analisando o gráfico verifica-se que o rendimento é superior quando se usa 0,96g de Óxido de Magnésio. No entanto, consegue perceber-se que há uma tendência para estabilizar o rendimento, pelo que se considera que quantidades superiores de Óxido de Magnésio não se traduziriam num aumento significativo do rendimento da segunda extração.

3.5. Estudo do processo óptimo numa escala maior

De seguida, foi efectuado um ensaio em que se estuda a viabilidade da inclusão da Enzima *Oropon WB* (uma vez que esta conduziu a um rendimento de extração superior nos ensaios anteriores), num teste semi-piloto, em que se aumentou as quantidades de raspa *Wet-Blue a processar para 50g*, a quantidade de Óxido de Magnésio passou a 6g, e a quantidade de água passou a ser de 500mL.

Previamente, efectuou-se um tratamento da raspa com 1% de enzima, a raspa e a água, a 35°C, durante duas horas. Depois, adicionou-se o Óxido de Magnésio e efectuou-se a extração da gelatina.

Na segunda extração usou-se a raspa húmida resultante da primeira extração (120g) e, como a raspa húmida já continha uma quantidade de água, as necessidades serão menores, pelo que se adicionou 480mL de água. Pela mesma razão, assume-se que a quantidade de Óxido de Magnésio necessária para a hidrólise alcalina será inferior, e adicionou-se 4,8g (correspondente a 4%).

De seguida apresenta-se um gráfico com os resultados obtidos para o rendimento da primeira e da segunda extracção.

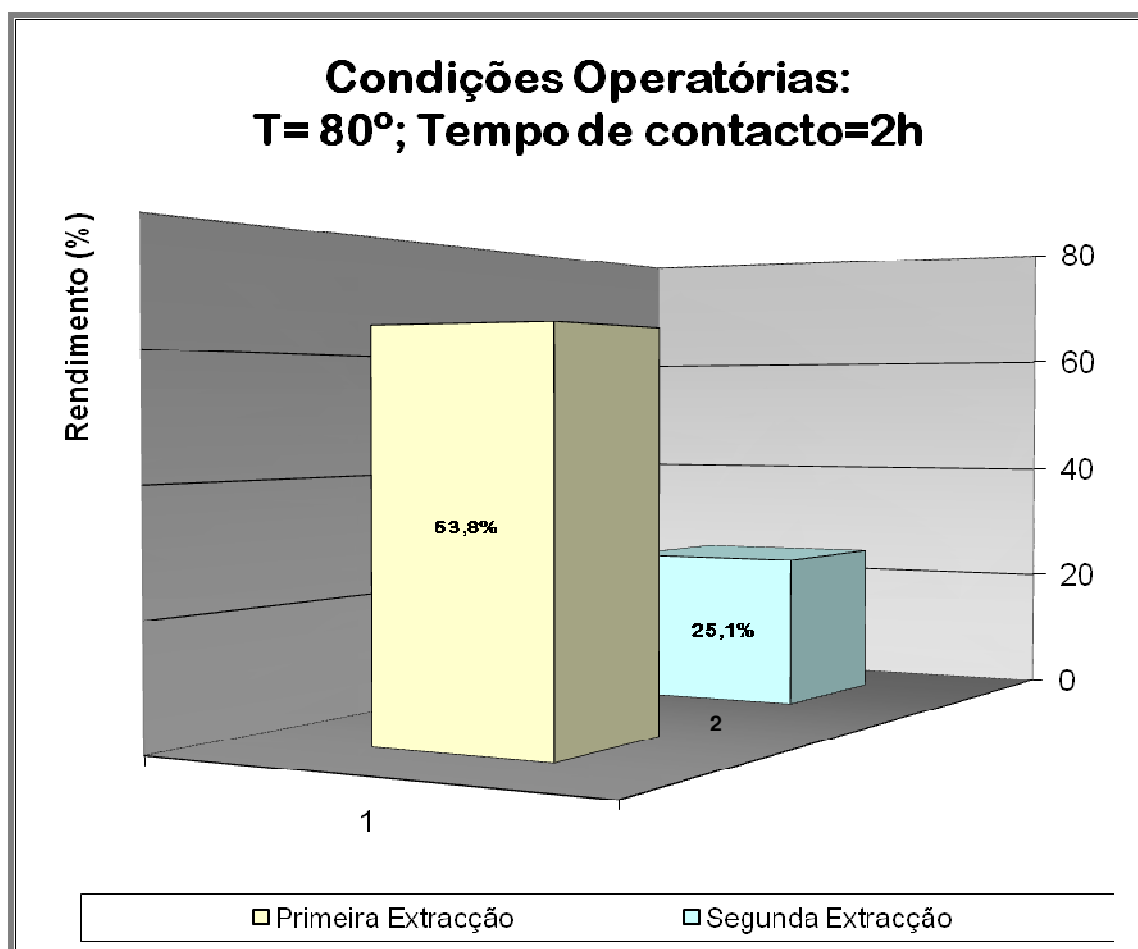


Gráfico 22 – Comparação entre os rendimentos da primeira e segunda extracção

Dos ensaios efectuados à escala semi-piloto, com 50 g de raspa wet-blue, conseguiu-se um rendimento da primeira extracção da ordem de 63,8%, o que se coaduna com os resultados obtidos à escala de bancada (com a enzima *Oropon WB* atinge-se um rendimento de 65,4%). Relativamente à segunda extracção, foi possível comprovar que a utilização da enzima *Oropon WB* na primeira extracção traz ainda um aumento no rendimento da segunda extracção, uma vez que, sem a utilização da enzima se obtém um rendimento de extracção de 23,9%, com a utilização da enzima verifica-se um incremento no rendimento de extracção de gelatina para 25,10%.

Após a segunda extracção, continuamos a ter uma quantidade de raspa húmida. Essa raspa húmida pode ainda ser tratada, de modo a originar um hidrolisado proteico, e um bolo de crómio. Assim sendo, efectuou-se uma hidrólise com Hidróxido de Sódio e Cal hidratada, nas quantidades determinadas como óptimas no *projecto 70/00139 SVRC – Sistema de Valorização da Raspa e Retalhos Wet-Blue da Indústria de Curtumes*. Esta

raspa sofre um tratamento de digestão, que consiste na adição de 8% de hidróxido de sódio, NaOH, e 1% de hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂ e água, mistura esta que é agitada durante 3 horas a 80°C.

De seguida apresenta-se uma tabela com a caracterização do hidrolisado proteico, e do bolo de crómio:

Tabela 11 – Caracterização do Bolo de Crómio e do Hidrolisado Proteico

	Hidrolisado	Bolo de crómio
% Humidade	93,89	92,40
% Mineral	28,73	38,34
% Orgânica	71,27	61,66

Este hidrolisado proteico é valorizável, pode ser usado com fertilizante líquido, ou ainda como um *filler* para o recurtume de peles; e do bolo de crómio pode-se recuperar o crómio para valorização. Estes processos foram estudados no *Projecto SVRC*, mencionado anteriormente^[3].

3.6. Caracterização da gelatina obtida

Foi determinada a viscosidade da gelatina obtida da primeira e da segunda extracção.

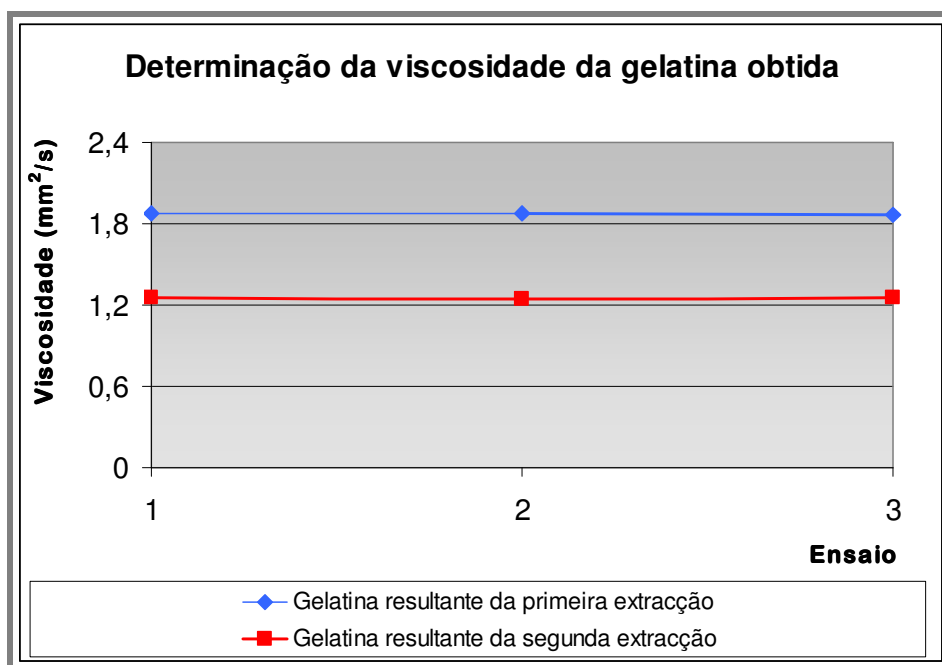


Gráfico 23 – Viscosidade da gelatina obtida

Analisando o gráfico, é possível verificar que a gelatina resultante da primeira extracção tem uma viscosidade superior do que a obtida na segunda extracção.

Enquanto que a gelatina proveniente da primeira extracção tem uma viscosidade média de 1,87mm²/s, a gelatina resultante da segunda extracção tem uma viscosidade média de 1,25mm²/s. A gelatina da segunda extracção está mais hidrolisada.

Deveríamos ter efectuado a medição da força *bloom*, para termos ideia da aplicação mais adequada para a valorização da gelatina produzida. Não foi possível fazer essa determinação, por inexistência no laboratório de um sensor bloom da *Stable Micro Systems* (como os utilizados no padrão internacional *ISO 9665*)

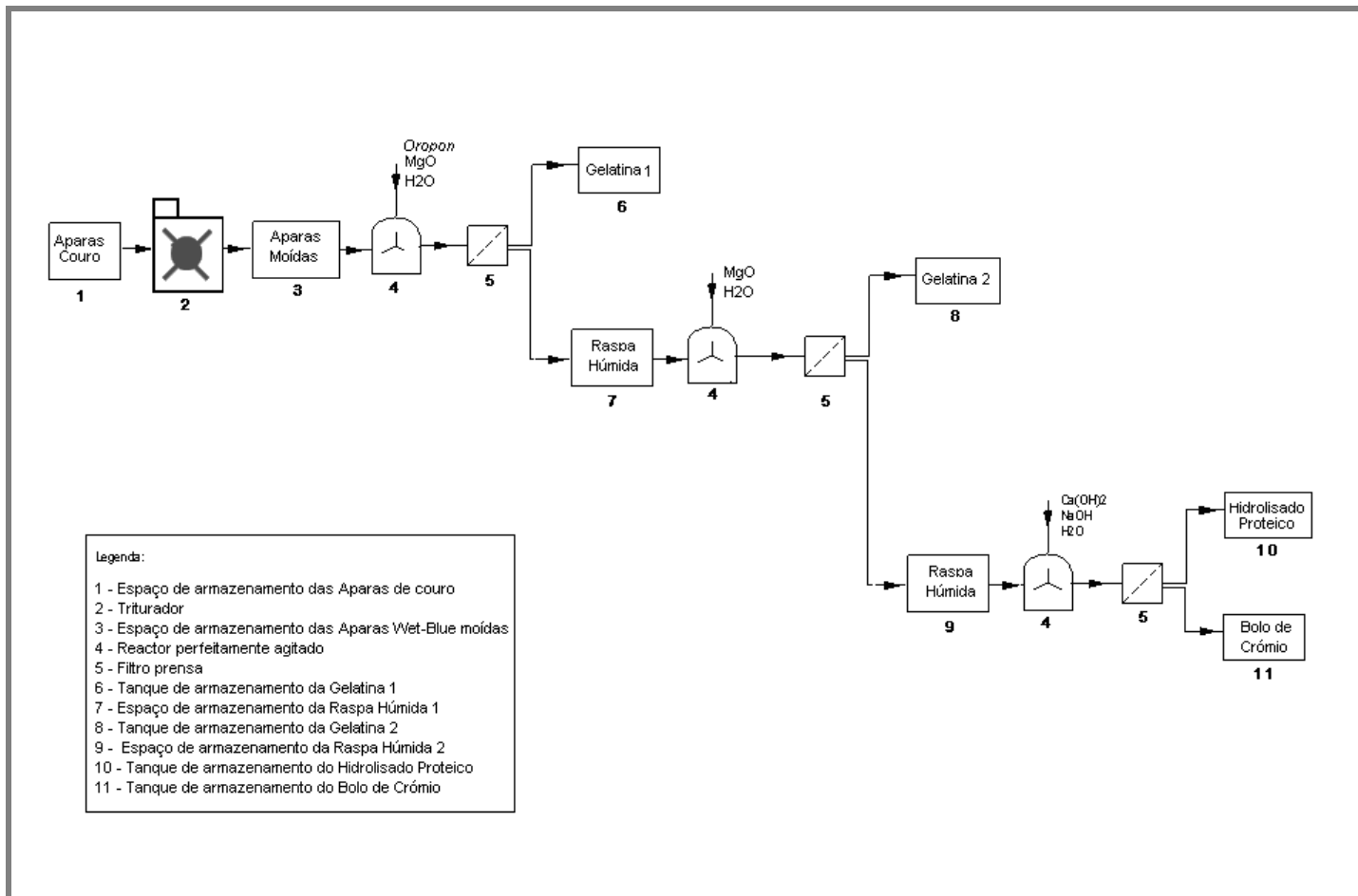
Assim sendo, podemos apenas afirmar que a gelatina tinha as seguintes características:

Tabela 12 – Características da gelatina obtida

<i>Aspecto físico:</i>	Líquido levemente amarelado viscoso
<i>Odor:</i>	Inodoro
<i>Solubilidade em água:</i>	Completamente solúvel em água
<i>Viscosidade (mm²/s)</i>	1,25 – 1,87

4. Processo Proposto

Face aos resultados obtidos, propõe-se o seguinte processo:



Fluxograma 3 – Processo Proposto

4.1. Descrição do Processo

À entrada da unidade, os RCCC são pesados e acondicionados num espaço de elevada capacidade (1) de modo a assegurar o abastecimento contínuo e fiável a todo o processo. Daqui, os resíduos são alimentados a um triturador (2), sendo após trituração armazenados num segundo espaço de armazenamento (3), donde são transportados para a linha de tratamento propriamente dita.

Na sequência do processo de tratamento, os RCCC moídos são transportados em correias desde o espaço de armazenamento (3), até a um reactor perfeitamente agitado (4) para realização da Hidrólise Alcalina.

A entrada nos reactores é feita pelo topo dos mesmos e com auxílio de um sistema de correias transportadoras. Ao resíduo de couro junta-se uma mistura composta pela Enzima *Oropon* e água, por intermédio de condutas ligadas lateralmente aos reactores. Durante 2h faz-se um tratamento enzimático a 35°C. Depois adiciona-se o Óxido de Magnésio. Durante as 2 horas em que o couro curtido e a solução alcalina são mantidos em contacto agitado e a uma temperatura de 80°C (promovida por um sistema de aquecimento por camisa de vapor que reveste todos os reactores), ocorre a quebra da ligação crómio-colagénico (estabelecida durante a fase da curtimenta das peles) e conseqüentemente, a formação de duas fases com características distintas, que são posteriormente separadas num filtro prensa (5): uma com elevada concentração em crómio (raspa húmida) e outra com elevado teor em proteínas (gelatina).

A gelatina 1, resultante da primeira extracção, é armazenada num tanque (6).

A raspa húmida é armazenada no tanque (7), de onde seguirá para um reactor perfeitamente agitado (4) para realização da segunda extracção. À raspa junta-se uma mistura composta por Óxido de Magnésio e água, por intermédio de condutas ligadas lateralmente aos reactores. Durante as 2 horas em que o couro curtido e a solução alcalina são mantidos em contacto agitado e a uma temperatura de 80°C. Dá-se a formação de duas fases separadas num filtro prensa (5): a gelatina 2 será armazenada no tanque (8), uma vez que tem características diferentes da gelatina 1, e a raspa húmida é armazenada no tanque (9).

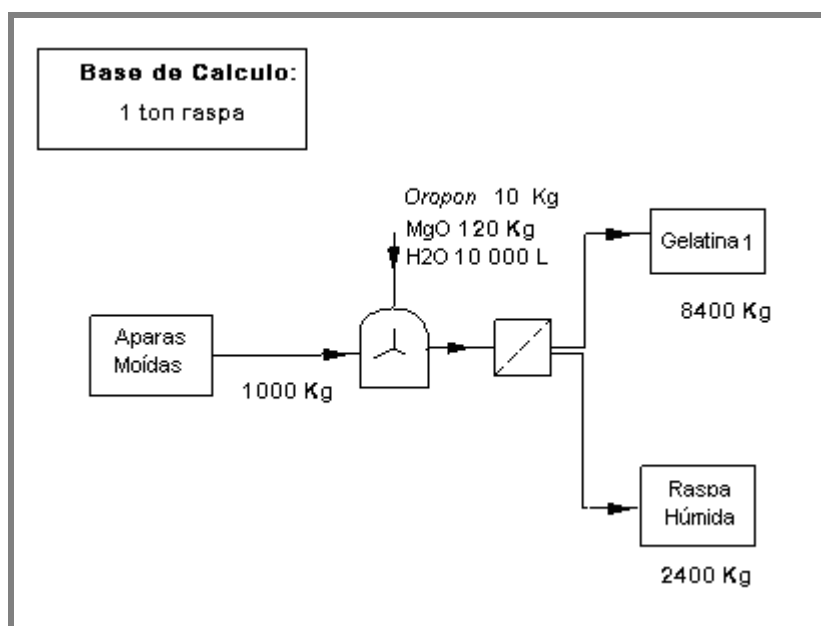
Esta raspa sofre um tratamento de digestão no reactor (4). Este tratamento consiste na adição de hidróxido de sódio, NaOH, hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂ e água, mistura esta que é agitada durante 3 horas a 80°C.

No final da digestão, efectua-se a separação num filtro prensa (5), resultando um hidrolisado proteico e bolo de crómio. O hidrolisado é posteriormente armazenado no tanque (10). Quanto ao bolo de crómio, armazena-se em (11).

4.2. Balanço Material

Com base no resultado dos ensaios piloto efectuados, e partindo duma base de calculo correspondente a 1000 kg de raspa Wet-Blue apresentam-se de seguida os balanços materiais para cada linha.

4.2.1. Primeira Extracção



Fluxograma 4 – Primeira Extracção

Para uma base de cálculo de 1ton, e com base nos resultados obtidos no decorrer do trabalho, sabemos que:

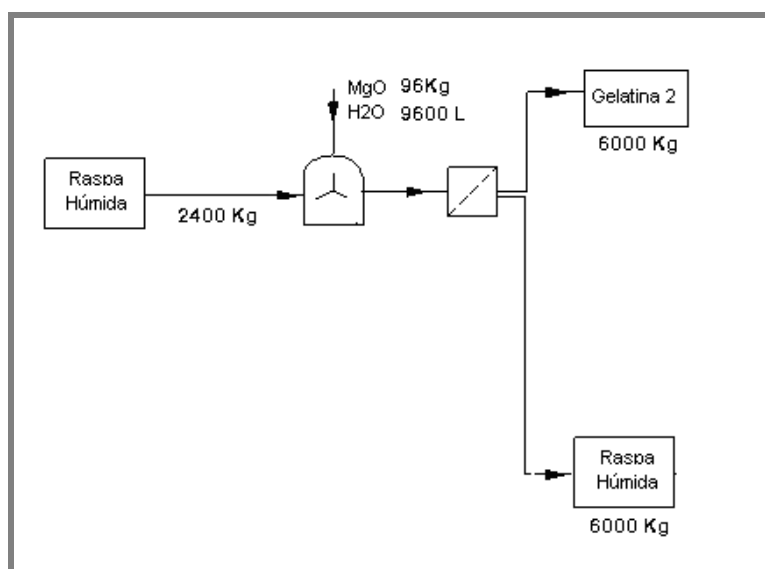
Tabela 13 – Entradas no processo da primeira Extracção

Entradas	
Oropon	10 Kg
Raspa wet-blue	1 000 kg
Água	10 000 L
Óxido de Magnésio	120 kg

Tabela 14 – Saídas no processo da primeira Extracção

Saídas	
Gelatina	8 400 kg
Raspa Húmida	2 400 kg

4.2.2. Segunda Extração



Fluxograma 5 – Segunda Extração

Com base nos resultados obtidos no decorrer do trabalho, sabemos que:

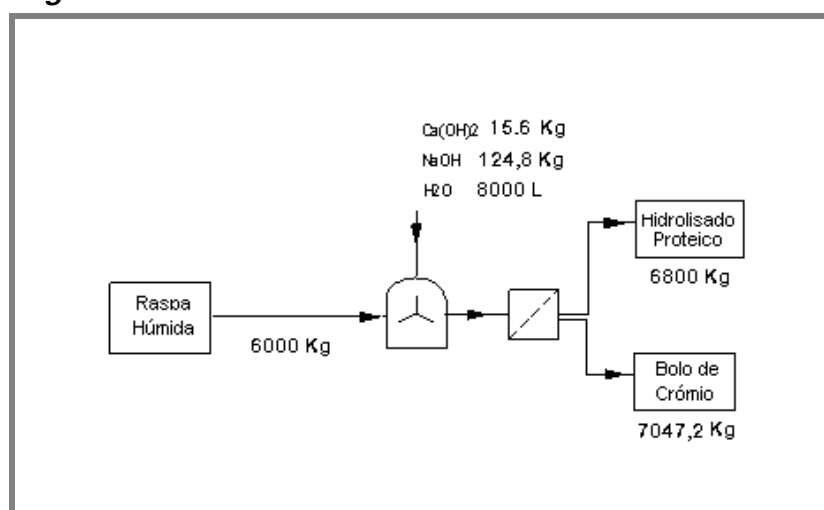
Tabela 15 – Entradas no processo da segunda Extração

Entradas	
Raspa húmida	2 400 kg
Água	9 600 L
Óxido de Magnésio	96 kg

Tabela 16 - Saídas no processo da segunda Extração

Saídas	
Gelatina	6000 kg
Raspa Húmida	6000 kg

4.2.3. Digestão final



Fluxograma 6 – Tratamento final com NaOH e Ca(OH)₂

Tabela 17 – Entradas no processo de digestão final

Entradas	
Raspa húmida	6 000 kg
Água	8 000 L
Ca(OH) ₂	15,6 kg
NaOH	124,8 Kg

Tabela 18 – Saídas no processo de digestão final

Saídas	
Hidrolisado	6 800 kg
Bolo de Crómio	7 047,2 kg

4.2.4. Balanço global

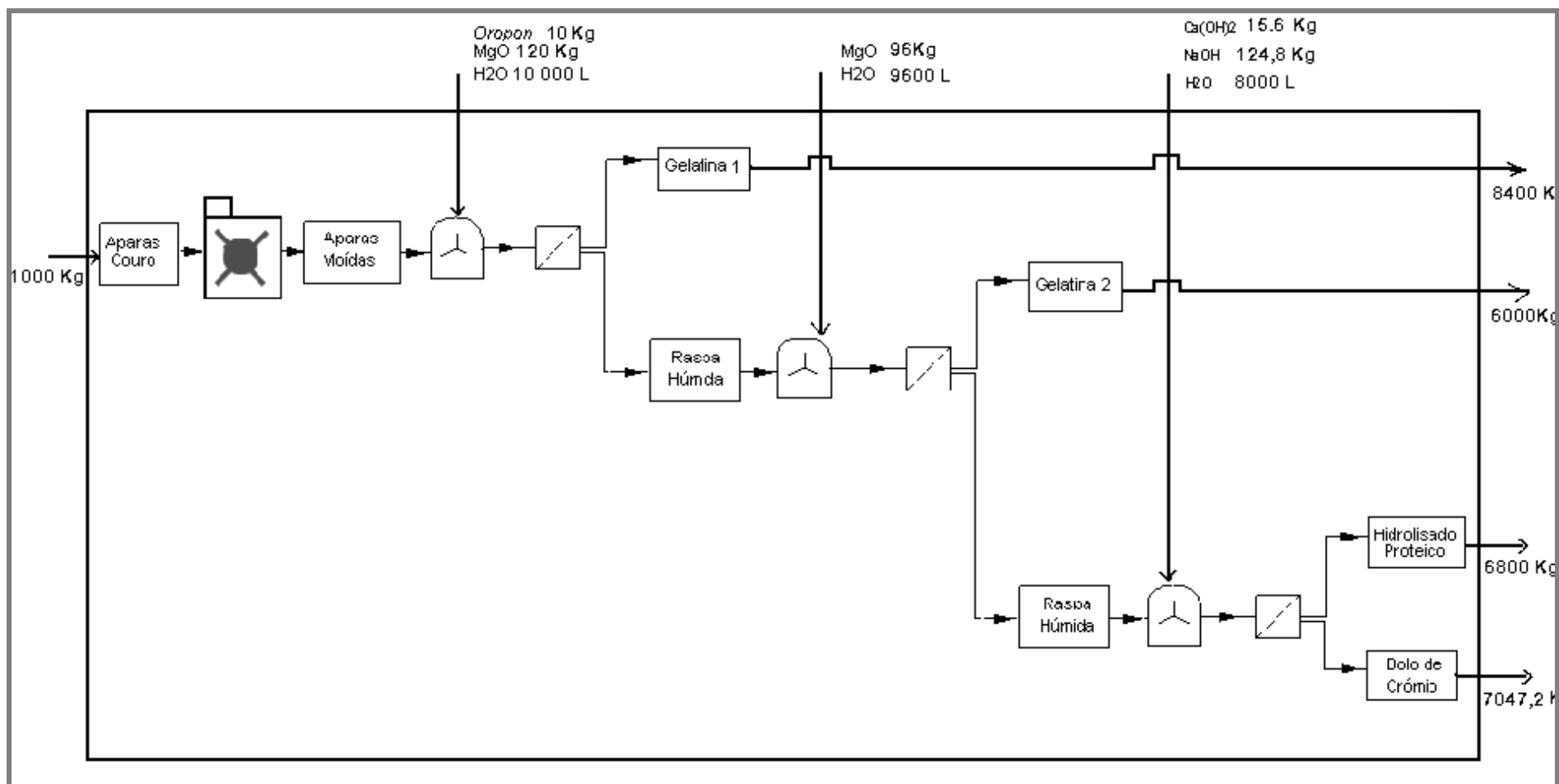
Apresentam-se seguidamente os balanços materiais para o processo global.

Tabela 19 – Entradas no processo

Entradas	
Raspa wet-blue	1 000 Kg
Enzima Oropon WB	10 Kg
MgO	120 + 96 = 216 Kg
Água	10 000 + 9 600 + 8000 = 18 600L
Ca(OH) ₂	15,6 Kg
NaOH	124,8 Kg

Tabela 20 – Saídas do processo

Saídas	
Gelatina 1	8 400 Kg
Gelatina 2	6 000Kg
Hidrolisado Proteico	6 800 Kg
Bolo de crómio	7 047,2 Kg



Fluxograma 7 – Esquema representativo do balanço global

5. Conclusões e Recomendações

Este trabalho mostrou resultados positivos, que permitem tirar as seguintes conclusões:

- É possível a obtenção de gelatina a partir da raspa Wet-Blue proveniente da indústria dos curtumes. Os produtos desenvolvidos foram testados à escala semi-piloto com resultados positivos;
- A gelatina obtida tem potencial para ser utilizada como produto em várias indústrias (depois de ser concentrada e reduzida a salinidade, por permuta iónica);
- É possível efectuar a digestão da raspa húmida resultante do processo da hidrólise alcalina (proveniente da segunda extracção), obtendo-se dois produtos com potencial na indústria de curtumes: um bolo de crómio e um hidrolisado proteico. O bolo de crómio permite o desenvolvimento dum licor de crómio que pode ser reciclado para o processo de curtume; podendo ser refinado para utilização no processo de recurtume, quer sem qualquer modificação físico-química, quer através de modificações pela utilização de produtos de condensação ou pelo efeito sinérgico da mistura com outros produtos; e o hidrolisado proteico obtido potencial para aplicação no recurtume de peles, como *filler* proteico, ou pode ser utilizado como fertilizante.

Através de estudos posteriores este trabalho poderá ainda ser optimizado, avaliando-se a possibilidade de se maximizar os proveitos da instalação. Com esse intuito, são apresentadas de seguida algumas sugestões:

- Afinar o processo de preparação de gelatina desenvolvido;
- Efectuar um estudo aprofundado das características da gelatina obtida, no sentido de saber qual a industria mais indicada para efectuar a valorização (industria fotográfica, industria farmacêutica, industria cosmética, etc...)
- Estudo da optimização do consumo de água neste processo;
- Avaliar a possibilidade de integração dos resultados deste trabalho (e de futuros trabalhos) de forma a tornar viável o aproveitamento dos resíduos da indústria de curtumes, e assim se resolva definitivamente o grande problema desta indústria.

6. Nomenclatura

m – Massa	[mg, g, kg]
T – Temperatura	[°C]
t – Tempo	[min, h, dias]
v – Velocidade	[rpm]

7. Bibliografia

- Adzet, J. M^a.; "**Tecnología del cuero**"; Vol. 4; Barcelona; 1995
- Aloy, M., Donikian S. ; "**Ultrafiltration de bains de tannerie**" ; IDC – Industrie du Cuir – 9204; 68–74; 1994
- Alloy, M.; Folachier, A.; Vulliermet, B. ; "**Tannerie et Pollution**"; Centre Technique du Cuir; Lyon; France, 1876
- "**AIP Ambiente**"; edição da Associação Industrial Portuense; nº 23; Setembro 1998
- Bajza, Z., Markovic, I.; "**Influence of enzyme concentration on leather waste hydrolysis kinetics**"; Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists; vol. 83; 172-176; 1998
- Beleza, V. M.; "**Eliminação do Couro da Indústria de Curtumes com Resíduos Sólidos Industriais**"; Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologias do Ambiente; Universidade do Minho; Braga; Portugal; 1995
- Bugg, T.; "**An Introduction to Enzyme and Coenzyme Chemistry**"; Blackwell Publishing; 2004
- Cabeza, L. F., Taylor, M. M., Brown, E. M., Marmer, W. N.; "**Isolation of protein products from chromium-containing leather waste using two consecutive enzymes and purification of final chromium product: pilot plant studies**"; Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists; vol. 83; 14-19; 1998
- Cantera, C.S., Greco, C. A., Giusti, M., Bereciartua, P.; "**Dechroming of shavings: Part 1. Enzymic alkaline treatment. Study of variables**" ; Das Leder / Heft 11; 265–270; 1994
- Cantera, C., Goya, L., Mingo, R.; "**Collagen hydrolysate: “soluble skin” applied in post-tanning processes**"; Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists; vol. 84; 29-37; 1999
- Cantera, C.; "**Adding value to chrome shavings: hydrolyses as retanning materials**"; World Leather; February/March 2003; 27-29; 2003
- Cornish-Bowden, A.; "**Fundamentals of Enzyme Kinetics**"; Portland Press 2004; 3^a edição
- Costa, C.; "**Determination de la Concentration en Chrome dans les Résidus de Cuir et Récupération du Chrome par Hydrolyse Alcaline**"; Relatório de Estágio ao abrigo do Programa ERASMUS; DEQ-ISEP; Portugal; 2000
- Coulson, J. M.; Richardson, J. F.; "**Tecnologia Química**"; volume VI; Fundação Calouste Goulbenkian

- Erickson, P.; "**Alkaline hydrolysis of leather shavings**"; The Leather Manufacturer; 19–21; 1995
- Fersht, A.; "**Structure and Mechanism in Protein Science: A Guide to Enzyme Catalysis and Protein Folding**"; W. H. Freeman; 1998
- Gaughhofer, J.; "**Environmental Compatibility of Chromium-Containing Tannery and Leather Product Wastes and Land Disposal Sites**"; Journal of the American Leather Chemists Association; 3; 1991
- Irwin H.; Segel; "**Enzyme Kinetics: Behavior and Analysis of Rapid Equilibrium and Steady-State Enzyme Systems**"; Wiley-Interscience; 1993
- Lollar, R.M.; "**Chromium Management for Tanneries**"; Journal of the American Leather Chemists Association; 9; 1998
- Peters, ; Timmerhaus; "**Plant Design and economics for Chemical Engineers**"; McGraw-Hill; 3th edition
- Poré, J.; "**La Nourriture du cuir Methods et Principes**"; Société des Publications "Le Cuir"; Paris; 1974
- Price, N.; Stevens, L.; "**Fundamentals of Enzymology**"; Oxford University Press; 1999
- Reis, M.; Beleza, V.;" **Utilization of Leather waste – Animal feedstuff from chrome shavings: Part2, A model for the hydrolysis Kinetics**"; Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists; Vol. 75; p. 45
- Rocha, C.M.B.; Fonseca, J.M.G.O.; "**Estudo da Utilização de Retalhos de Tripa Provenientes da Indústria de Curtumes**"; ISEP; 2000
- Russo, M.;" **Tecnologias do Ambiente** "; 32; 1999.
- Schnell, S.; Maini, P. K.; "**A century of enzyme kinetics: Reliability of the K_M and v_{max} estimates, Comments on Theoretical Biology**"; 2004
- Walsh, C.; "**Enzymatic Reaction Mechanisms**". W. H. Freeman and Company;. 1979

8. Referências Bibliográficas

- [1] - Caetano, N.S.; "**Recuperação de Crómio de Resíduos de Couro - a Hidrólise Alcalina como alternativa à Incineração**"; in Actas do 9º Encontro Nacional de Saneamento Básico; Loures; Portugal; 21-24 de Novembro; 2000
- [2] - Sousa, M.J.P.F.; "**Uma Contribuição para a gestão dos Resíduos de Couro Curtido ao Crómio**"; dissertação para a obtenção do grau de mestre em Ciências do Ambiente; Universidade do Minho; Braga; Portugal; 1996
- [3] - "**Sistema de Valorização da Raspa e Retalhos Wet-Blue da Indústria de Curtumes**"; Projecto 70/00139 SVRC Programa IDEIA; 2007
- [4] - "**AIP Ambiente**"; edição da Associação Industrial Portuense; nº 23; Setembro 1998
- [5] - <http://www.netdata.com.br/daragon/belmate.htm>
- [6] - Rocha, C.M.B., Fonseca, J.M.G.O.; "**Estudo da Utilização de Retalhos de Tripa Provenientes da Indústria de Curtumes**"; ISEP; 2000
- [7] - Caetano, N.S., Pereira, M.T.M., Teixeira, A.J.R., Teixeira, R.M.C.; "**Resíduos de Couro : Ensaios de Incineração e Recuperação do Crómio**"; in Actas do 8º Encontro Nacional de Saneamento Básico; Barcelos; Portugal; 27-30 de Outubro; 1998
- [8] - British Leather Confederation – Leather Technology Centre; "**Turn organic waste into useable energy e Effective systems for recycling and treating tannery waste**"; Disponível em: <http://www.blcleathertech.com>
- [9] - Class, I.C. Maia, R.A.M.; "**Manual básico de resíduos industriais de curtime**"; Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial do Rio Grande do Sul; Porto Alegre; Brasil; 1994
- [10] - Caetano, Oliveira A.C.M, Alves, A.M.M., Pouzada, M.L.T.V., Paíga, P.C.B.: "**Valorização dos Resíduos de Couro Curtido ao Crómio**", in Actas do 2º CLME, Maputo – Moçambique; 4 a 6 de Setembro; 2001
- [11] - Pereira, M.T.M., Teixeira, R.M.C., Teixeira, A.J.; "**Resíduos da Indústria de Curtumes**"; TRS; ISEP; 1998
- [12] - Formosinho, S.J., Pio, C.A., Barros, J.H.; Cavalheiro, J.R.; "**Parecer Relativo ao Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos**"; Comissão Científica Independente de Controlo e Fiscalização Ambiental de Co - Incineração; Aveiro; Portugal; 2000
- [13] - Lide, D.R.: "**Handbook of Chemistry and Physics**", Chemical Rubber Publishing, Co. ; 72th edition; Boston
- [14] - Caetano, N.S.; "**Recuperação de Crómio de Resíduos de Couro - a Hidrólise Alcalina como alternativa à Incineração**"; Actas do 9º Encontro Nacional de Saneamento Básico, Loures, Portugal; 21-24 de Novembro; 2000

- [15] - **AUSTRA**; Associação de Utilizadores do Sistema de Tratamento de Águas Residuais de Alcanena
- [16] - Coulson, J. M.; Richardson, J. F. ; "**Tecnologia Química**"; volume VI; Fundação Calouste Goulbenkian
- [17] - Correia, A., Baptista, C.; "**Recuperação de Crómio em aparas de Couro**"; relatório de LTAII; ISEP; 1999.
- [18] - Corbitt, Robert A.; "**Standard Handbook of Environmental Engineering**"; Mc Graw-Hill; Inc; 1989
- [19] – Yasuhiko T. and Yoshito I.; "**Protein release from gelatine matrices**"; Research Center for Biomedical Engineering; Kyoto University
- [20] - "**The Science and Technology of Gelatine**"; Food Science and Technology series; 1977
- [21] – Reis, M., Beleza, V.; "**Utilization of Leather waste – Animal feedstuff from chrome shavings: Part1, Pilot Plant study**"; Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists; Vol. 75; p. 15
- [22] – Ricardo, C., Teixeira, A.; "**Enzimas**"; Didáctica Editora; 4ª Edição; 1993
- [23] – <http://www.bioqmed.ufrj.br>
- [24] - <http://www.freedom.inf.br/>
- [25] – <http://cbme.usp.br>
- [26] – Gelita, The Gelatin group em <http://www.gelita.com>
- [27] – "**Brasil Alimentos**"; Nº 27; Setembro/Outubro; 2004

Página intencionalmente deixada em branco.