

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ALTERNATIVAS PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS  
DE COURO CURTIDO AO CROMO  
- HIDRÓLISE ENZIMÁTICA E AÇÃO BACTERIANA -**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Luciani Alano Amaral

**Porto Alegre  
2008**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ALTERNATIVAS PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS  
DE COURO CURTIDO AO CROMO  
- HIDRÓLISE ENZIMÁTICA E AÇÃO BACTERIANA -**

Luciani Alano Amaral

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

**Orientador: Prof. Dr. Mariliz Gutterres Soares**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio**

**Porto Alegre  
2008**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Alternativas para o Tratamento de Resíduos de Couro Curtido ao Cromo - Hidrólise Enzimática e Ação Bacteriana*, elaborada por Luciani Alano Amaral como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

---

Profa. Dra. Gelsa Edith Navarro Hidalgo

---

Prof. Dr. Marcelo Farenzena

---

Profa. Dra. Marla Azario Lansarin

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Newton e Nádia, que mesmo distantes sempre estiveram presentes, torcendo pelo meu sucesso e proporcionando as melhores condições para que eu chegasse aqui.

Aos meus irmãos Ernesto e Laura, pela amizade, presença e paciência.

Ao meu noivo Maurício, pelo amor, amizade e apoio incondicional, especialmente nos momentos em que nada parecia dar certo.

Aos amigos de toda vida, pois sem eles teria sido muito mais difícil: Aline e Marcelo, Carina e Marcus, Carolina, Joana, Taís e Marcos; Caroline B, Caroline e Nano, Juliana, Fernanda, Flávia, Mariana, Michele, Patrícia, Temis, Janaína, Fernando e Filipe.

Aos amigos do grupo Lacouro e feitos ao longo do curso: Ângelo, Bruno, Camila, Fernanda, Gabriel, Guilherme, Samanta, Thiago, Wagner.

À professora Mariliz Gutterres Soares pelo apoio, incentivo, partilha de conhecimentos e amizade no desenvolvimento deste trabalho.

Ao pessoal da GAS ENERGY pela compreensão nos momentos de ausência.

Às bolsistas Camila Veríssimo e Maristela Piedade pelo auxílio profissional e amizade.

À CNPQ pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório de Tecnologia Mineral pela intermediação e execução dos ensaios com *Pseudomonas aeruginosa*.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS, aos professores do PPGEQ e a todos os funcionários, especialmente Sirley Secchi e Fernando Schunck.

## RESUMO

A transformação da pele animal em couro é uma atividade bastante antiga e que gera uma grande quantidade de resíduos, líquidos e sólidos, com alto potencial poluidor devido à presença de cromo.

Parte considerável dos resíduos gerados pelos curtumes se constitui de serragem de rebaixamento; resíduo este gerado na etapa de ajuste de espessura da pele curtida, cromado e potencialmente agressivo ao meio ambiente.

Com o objetivo de se determinar alternativas para descromagem da serragem de rebaixamento, foram avaliadas duas rotas: uma através de hidrólise enzimática, visando determinar as melhores condições para redução da quantidade de resíduo e reaproveitamento da proteína e do cromo presentes na serragem; e outra através de remoção biológica do cromo presente na serragem de rebaixamento, utilizando-se a espécie bacteriana gram-negativa e aeróbia *Pseudomonas aeruginosa*, espécie esta já utilizada na remoção de cromo de solos e águas contaminadas.

No estudo de hidrólise enzimática, foram testadas as condições ótimas de temperatura, tempo de operação, pH e concentração. Foi constatado que, com a enzima utilizada e nas condições ótimas, obtém-se uma redução de 73,0% em média na massa de resíduo em uma torta rica em cromo e um líquido protéico. Segundo estudos anteriores, o cromo pode ser recuperado como sal (re)curtente e o líquido pode ser utilizado como fertilizante ou no recurtimento de couros.

Já na etapa de remoção do cromo da serragem de rebaixamento pela ação bacteriana foram testadas condições variadas de incubação da bactéria com a serragem, dentre as quais: pH, adição de sacarose e período de incubação visando à segregação do metal. Constatou-se que as melhores condições de processo são as de pH original da serragem (ácido) com adição de fonte de carbono

para o maior desenvolvimento bacteriano. Obteve-se uma fase líquida com baixa concentração de cromo e uma torta com redução de até 57% do cromo inicial presente na serragem. Estudos posteriores para otimização da ação de *P. aeruginosa* sobre a serragem de rebaxamento, visando a maior remoção do cromo contido neste resíduo, além de opções para a disposição dos subprodutos deste processo, em especial do lodo biológico, são necessários.

## ABSTRACT

The transformation of animal skin into leather is a long time known activity. This activity generates a large amount of residues, liquids and solids, with high polluting potential due to chromium presence.

Considerable part of the residues generated by tanneries is the chromed leather shaving; this residue is generated in the thickness adjustment of tanned hides. This chromed residue is potentially aggressive to the environment.

In order to establish routes for dechroming the shaving, two routes had been evaluated: one through enzymatic hydrolysis, aiming to determine the best conditions for mass (and volume) reduction and the reuse the protein residues and the chromium cake; and another one through biological removal of the chromium, using a gram-negative aerobic bacterial species *Pseudomonas aeruginosa*, species which is already used in the chromium removal of soil and contaminated waters.

In the study of enzymatic hydrolysis the best conditions of temperature, running time, pH and concentration had been tested. The obtained results evidenced that, using the selected enzyme in the previously determined excellent conditions, it's possible to obtain an average reduction of,73,0% in the residue's mass in a chromium concentrate cake and a chromium free protein liquid. According to previous studies, the chromium can be recovered as (re)tanning salt and the liquid can be used as fertilizer or in the retanning of leathers.

In the study of chromium removal from the chromed sawdust via *Pseudomonas aeruginosa*, varied incubation conditions of the bacterium and leather shaving had been tested, as pH, addition of saccharose (sucrose) and period of incubation for the metal segregation. It was evidenced that the

best conditions for this process are taken in the original shaving (acid) pH with addition of carbon source for larger bacterial development. A liquid phase with low chromium concentration and a cake with reduction of even 57% of initial chromium in the shaving were obtained. Subsequent studies for the optimization of the action of *P. aeruginosa* on the chromium removal from the sawdust, aiming this residue's chromium removal. In addition, options for the disposal of by-products of this process, especially for the biological mud has to be carried on.

# SUMÁRIO

<b>SIGLAS</b> .....	<b>i</b>
<b>FIGURAS</b> .....	<b>iii</b>
<b>TABELAS</b> .....	<b>v</b>
<b>EQUAÇÕES</b> .....	<b>vi</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
2.1 A indústria do couro e seus principais processos.....	5
2.2 Curtimento de peles ao cromo.....	9
2.3 Resíduos cromados e seus impactos ambientais .....	12
2.4 Hidrólises .....	18
2.5 Tratamento enzimático.....	21
2.6 Tratamento bacteriano e ação de microorganismos .....	28
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>32</b>
3.1 Serragem de rebaxamento.....	32
3.2 Hidrólise enzimática.....	33
3.3 Remoção do cromo pela ação de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	36
3.4 Métodos de Análise.....	39
3.4.1 <i>Matéria volátil</i> .....	39
3.4.2 <i>Teor de cinzas</i> .....	40
3.4.3 <i>Teor de cromo</i> .....	40
3.4.4 <i>Teor de nitrogênio total Kjeldahl (NTK)</i> .....	42

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>46</b>
4.1 Análise e caracterização da serragem de rebaixamento .....	46
4.2 Resultados dos experimentos de hidrólise enzimática .....	47
4.3 Resultados referentes à remoção do cromo pela ação de <i>P. aeruginosa</i> .....	59
<b>5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>62</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>65</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>66</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>76</b>
<b>ANEXO I .....</b>	<b>85</b>
<b>ANEXO II.....</b>	<b>86</b>

## **SIGLAS**

(H<sup>+</sup>) – Íons de hidrogênio

(OH) – Grupo Hidroxila

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AICSul - Associação das Indústrias de Curtume do Rio Grande do Sul

AIICA - Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas

ARIP – Aterro de Resíduos Industriais Perigosos

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente

CONPET – Programa Nacional da Racionalização do Uso dos Derivados do Petróleo e do Gás Natural do Ministério de Minas e Energia

Cr – Cromo

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul

GCC – Gaseificação e Combustão Combinadas

IBGE - Instituto Brasileiro Geografia e Estatística

IULTCS – International Union of Leather Technologists and Chemists Societies

MMA – Ministério do Meio Ambiente

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora

PCA – Plate Count Agar

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

SDS – Sódio Lauril Sulfato

UTRESA – Usina de Tratamento de Resíduos S.A.

## FIGURAS

Figura 2-1: Cadeia de produção da indústria coureira.....	6
Figura 2-2: Fluxograma de processamento em curtumes.....	8
Figura 2-3: Estrutura do complexo de cromo com a proteína.....	10
Figura 2-4: Sulfato básico de cromo com basicidade (a) 100%, (b) 66% e (c) 33% .....	11
Figura 2-5: Ciclo ambiental do cromo.....	16
Figura 2-6: Fluxograma do isolamento das proteínas e da torta contendo cromo.....	26
Figura 2-7: Fluxograma de processo para tratamento enzimático de resíduos cromados .....	27
Figura 2-8: Curva de crescimento bacteriano.....	29
Figura 2-9: Pseudomonas aeruginosa.....	31
Figura 3-1: Serragem de rebaixamento .....	33
Figura 3-2: Experimento para determinação da ação de enzima em serragem de rebaixamento com agitação e temperatura controlada .....	35
Figura 3-3: Amostras de serragem de rebaixamento em agitador para determinação da ação de P. aeruginosa.....	38
Figura 3-4: Titulador automático utilizado para análises de cromo .....	41
Figura 3-5: Bloco digestor para análises de nitrogênio .....	43
Figura 3-6: Destilador para análises de nitrogênio.....	44
Figura 4-1: Comparativo das condições de operação testadas em termos de eficiência mássica (base seca).....	50
Figura 4-2: Comparativo entre condições de operação em que apenas a concentração de enzima variou (T = 60°C, pH = 9,0, t <sub>b</sub> = 1h e t <sub>i</sub> = 3 h).....	51

Figura 4-3: Comparativo entre condições de operação em que apenas o pH variou (T = 60°C, Conc. Enzima = 10%, t <sub>b</sub> = 1h e t <sub>i</sub> = 3 h) .....	51
Figura 4-4: Comparativo entre condições de operação em que a temperatura do processo foi elevada (Conc. Enzima = 10%, pH = 9,0, t <sub>b</sub> = 1h e t <sub>i</sub> = 3 h).....	52
Figura 4-5: Comparativo entre condições de operação em que a temperatura do processo foi elevada (Conc. Enzima = 50%, pH = 9,0, t <sub>b</sub> = 1h e t <sub>i</sub> = 3 h).....	52
Figura 4-6: Comparativo entre condições de operação em que tempo de incubação variou (Conc. Enzima = 10%, pH = 9,0, T = 60°C, t <sub>b</sub> = 30 min) .....	53
Figura 4-7: Comparativo entre condições de operação em que tempo de basificação e de incubação foram variados (Conc. Enzima = 10%, pH = 9,0, T = 60°C) .....	54
Figura 4-8: Comparativo entre condições com e sem reuso do líquido protéico (Conc. Enzima = 10%, pH = 9,0, T = 60°C, t <sub>b</sub> = 1h e t <sub>i</sub> = 3h).....	55
Figura 4-9: Comparativo entre o teor de cromo inicial e o retido na torta após hidrólise enzimática .	56
Figura 4-10: Comparativo entre eficiência de redução mássica e nitrogênio contido no líquido protéico .....	58
Figura 4-11: Teor de cromo remanescente na fase sólida após o tratamento biológico.....	61

## TABELAS

Tabela 2-1: Basicidade e poder curtente de sulfato de cromo. ....	11
Tabela 2-2: Substâncias potencialmente prejudiciais em mg/l (teores máximos).....	13
Tabela 2-3: Resíduos sólidos gerados no processo produtivo do couro.....	14
Tabela 2-4: Resíduos sólidos gerados no processo produtivo do couro.....	15
Tabela 2-5: Caracterização do farelo de rebaixamento. ....	17
Tabela 4-1: Caracterização da serragem de rebaixamento. ....	46
Tabela 4-2: Comparativo entre diferentes enzimas. ....	48
Tabela 4-3: Condições de operação testadas. ....	49
Tabela 4-4: Caracterização da torta obtida após hidrólise enzimática da serragem de rebaixamento. ....	55
Tabela 4-5: Caracterização do líquido obtido após hidrólise enzimática da serragem de rebaixamento. ....	57
Tabela 4-4: Condições testadas, presença de sacarose, pH e tempo de incubação. ....	59
Tabela 4-5: Teor de cromo expresso como g/L de óxido de Cr(III) no líquido. ....	59
Tabela 4-6: Teor de matéria volátil, cinzas e cromo na torta após tratamento biológico.....	60

## **EQUAÇÕES**

Equação 3-1: eficiência da hidrólise enzimática sobre a serragem de rebaixamento.....	36
Equação 3-2: Teor de matéria volátil .....	39
Equação 3-3: Teor de cinzas.....	40
Equação 3-4: Teor de óxido de cromo na serragem de rebaixamento.....	41
Equação 3-5: Teor de óxido de cromo na serragem de rebaixamento.....	42
Equação 3-6: Teor de nitrogênio total Kjeldahl (NTK).....	44
Equação 3-7: valor percentual de nitrogênio nas amostras. ....	45
Equação 3-8: valor percentual de nitrogênio em base seca. ....	45

# 1. INTRODUÇÃO

Existe, atualmente, em toda a sociedade, um movimento crescente no que diz respeito aos cuidados com o meio ambiente e à manutenção dos recursos naturais, pois é consenso que os mesmos devem ser respeitados; bens estes que são constantemente desprezados e contaminados por efluentes das mais diversas atividades humanas, sobretudo pelas indústrias.

A indústria do couro tem importância histórica para a humanidade, sendo uma das atividades mais antigas de que se tem registro, pois desde a pré-história o homem já utilizava peles animais curtidas com taninos vegetais para se proteger do frio, das chuvas e de ataques de pequenos animais. Nos dias atuais, além da produção de peles curtidas utilizadas nos mais diversos setores – vestuários e calçados, automobilístico, moveleiro, equipamentos de proteção individual – a importância dos curtumes também está no fato de utilizar como matéria-prima os resíduos de outra atividade essencial para a manutenção da economia e da sociedade moderna: a pecuária de corte.

A atividade industrial dos curtumes é intensiva em mão-de-obra, mas pouco avançou em termos tecnológicos, desde a descoberta do processo de curtimento mais utilizado em todo o mundo, o curtimento com sais de cromo, no final do século XIX, sendo larga e facilmente disseminada, especialmente nos países menos desenvolvidos como o Brasil e a Índia.

No estado do Rio Grande do Sul, as indústrias ligadas ao curtimento de peles e a utilização de couro como matéria-prima têm especial importância para a economia, especialmente na Região do Vale dos Sinos, onde existem cerca de 220 empresas empregando mais de 15 mil pessoas no setor (AICSUL, 2007).

Entretanto, esta atividade, que emprega além dos sais de cromo no processo de curtimento mais utilizado, elevados volumes de água para o processamento de peles, pode causar sérios impactos ambientais às localidades onde está instalada.

Um dos problemas causados pela presença de curtumes e outras empresas que se utilizam do couro como matéria-prima são os grandes volumes de resíduos sólidos cromados gerados, que no Brasil têm como principal destino final os Aterros de Resíduos Industriais Perigosos (ARIPs), quando não ocorre o descarte aleatório no solo, tornando o problema ainda maior. Nas várias cidades brasileiras, onde existem aglomerados industriais produtores de couros e calçados, há um conflito latente devido ao rápido esgotamento da capacidade destes aterros e à necessidade de criação de novos. Os resíduos da indústria coureiro-calçadista comprometem o meio ambiente, principalmente, sob dois aspectos: o tempo considerável de degradação destes resíduos, que faz com que o solo fique sem uso por várias gerações (o processo de curtimento é realizado justamente para retardar a putrefação das peles), e o efeito de concentração do cromo no solo e lençóis freáticos devido às grandes quantidades de materiais depositadas nos aterros. Por exemplo, inúmeros estudos realizados na Região do Vale dos Sinos comprovam o tamanho da poluição local. Robaina *et al.* (2002) levantam que são vários os arroios impactados com metais pesados na região, principalmente com cromo. Os autores salientam, ainda, a importância de trabalhos de pesquisa, fiscalização, controle e recuperação na tentativa de reduzir este problema.

Existem alternativas de tratamento viáveis para a serragem de rebaixamento, tais como: descromagem ácida, alcalina, enzimática ou destruição termoquímica, incineração, transformação em blocos para utilização em construções, entre outros.

Os sais de cromo utilizados no curtimento de peles têm um potencial tóxico para os seres vivos que com eles entram em contato direta ou indiretamente. Apesar do cromo trivalente ser a espécie final estável no meio ambiente, existe a possibilidade de conversão do cromo trivalente, [Cr (III)] para sua forma hexavalente [Cr (VI)]. Esta conversão pode ocorrer em condições normais de pressão e umidade, especialmente na presença de manganês.

O grande problema dos resíduos cromados é a toxicidade da forma hexavalente, que pode afetar os aparelhos digestivo, renal, respiratório e a pele, causando fortes reações alérgicas e é passível de causar diversos tipos de câncer aos sistemas anteriormente citados, além de danos ao DNA de animais e plantas (MUNIZ *et al.*, 2006).

O tamanho deste problema pode ser avaliado se for considerada a produção significativa do setor coureiro-calçadista no mundo e a consequente produção de resíduos pelo setor. Estima-se que aparas cromadas representam 75% do resíduo sólido contendo cromo no processo de curtimento, e que a cada pele curtida são gerados entre três e seis quilogramas de serragem do rebaixamento (Rao *et al.*, 2002).

As técnicas de descromagem atuais envolvem processos de precipitação química, filtração com membranas e materiais absorventes e ainda envolvem custos bastante elevados, baixa eficiência e complexidade operacional. Além destes métodos também gerarem resíduos, por vezes em maior quantidade do que os que originalmente se destinam a tratar.

Por estes motivos, inúmeros estudos de melhorias no processo produtivo visando à redução da geração e o reciclo/reaproveitamento dos resíduos de couro estão em andamento, para tratar de maneira ambientalmente correta os resíduos que foram ou que ainda serão gerados, seja por imposição legal, por conscientização dos profissionais envolvidos no setor ou para alcançar ou manter mercados exigentes em termos de cuidados com o meio ambiente, como o europeu.

Neste contexto de busca por alternativas viáveis econômica e ambientalmente, encontram-se os processos biotecnológicos, que utilizam microorganismos e enzimas por eles secretadas. Nos últimos anos, a tecnologia em torno da obtenção e utilização de enzimas em processos industriais dos mais variados, tendo sua aplicação viável desde a indústria de alimentos à de tecidos, de curtumes a fábricas detergentes, melhorando a qualidade dos produtos finais e/ou aperfeiçoando as operações destas indústrias. Produtos enzimáticos, por exemplo, vêm sendo largamente utilizados nas mais diversas áreas - na produção de bebidas alcoólicas destiladas, ração animal, panificação, cerveja, gorduras e óleos, combustíveis, couro, papel, xarope, têxteis, vinho e suco, entre outros (NOVOZYMES, 2008).

A utilização de produtos enzimáticos vem sendo cada vez maior na manufatura de couros, podendo estes ser utilizados em todos os estágios do processo de fabricação de couros, à exceção, talvez, da etapa de curtimento propriamente dita. Atualmente, métodos biológicos são utilizados com sucesso nas etapas de remolho, depilação, purga e desengraxe, bem como no tratamento de efluentes líquidos e protéicos (THANIKAIVELAN *et al.*, 2004).

O uso de microorganismos em processos de lixiviação natural de metais é uma prática bastante antiga e utilizada. As bactérias são microorganismos presentes em todos os ecossistemas e, como são seres vivos, estão constantemente desenvolvendo atividades metabólicas como a síntese

de compostos orgânicos e a sua biodegradação. Esta capacidade de degradação pode ser aproveitada para a diminuição de impactos das atividades humanas ao meio ambiente, e diversos estudos neste sentido vêm sendo desenvolvidos, por exemplo, para a diminuição do acúmulo de metais pesados em solos e águas residuais, pois os microorganismos em geral possuem capacidade de transformar ou acumular metais.

Estes processos biotecnológicos podem ser ditos, em sua maioria, tecnologias limpas, isto é, reduzem a geração de resíduos e efluentes, o consumo de energia, a contaminação e o impacto ambiental. Por este apelo ecológico, vêm sendo cada vez mais estudados e se tornando viáveis econômica e tecnologicamente.

O presente trabalho está inserido nesta nova realidade mundial em que a preocupação com o meio ambiente é uma questão de sobrevivência para as indústrias, que inclui o setor coureiro-calçadista, buscando alternativas para o destino de resíduos cromados pelo do estudo da descromagem de serragem gerada na operação de rebaixamento (realizada para nivelar a espessura dos couros) através de ação enzimática, utilizando uma enzima experimental da Buckman Laboratories, e de bactérias redutoras *Pseudomonas aeruginosa*, bem como, verificando-se as possibilidades de utilização dos subprodutos obtidos após estes tratamentos.

Esta dissertação apresenta-se dividida em 7 capítulos, conforme descritos a seguir:

O Capítulo 1 trata da introdução ao tema a ser abordado neste trabalho e sua importância.

No Capítulo 2, é feita a revisão bibliográfica sobre a importância histórica da indústria dos curtumes no Brasil e a geração de resíduos por este setor, assim como discorre sobre alternativas para a destinação destes resíduos.

O Capítulo 3 trata dos materiais e métodos utilizados ao longo do desenvolvimento da pesquisa nas duas rotas estudadas – hidrólise enzimática e remoção do cromo pela ação de *Pseudomonas aeruginosa*.

O Capítulo 4 apresenta a caracterização da serragem de rebaixamento nas condições iniciais e os resultados dos ensaios de hidrólise enzimática e de remoção do cromo pela ação bacteriana, seguidos das discussões dos mesmos.

No Capítulo 5, estão elencadas as conclusões e considerações finais.

Nos Capítulos 6 e 7 encontram-se, respectivamente, sugestões para trabalhos futuros e referências bibliográficas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será realizada uma revisão teórica sobre a indústria do couro, as operações envolvidas na fabricação deste artigo e os resíduos gerados nas diversas etapas do processo, além de discorrer sobre os potenciais problemas ambientais ligados ao curtimento de peles e as possibilidades de redução, reciclagem e reaproveitamento destes resíduos, visando minimizar os impactos ambientais da atividade em questão.

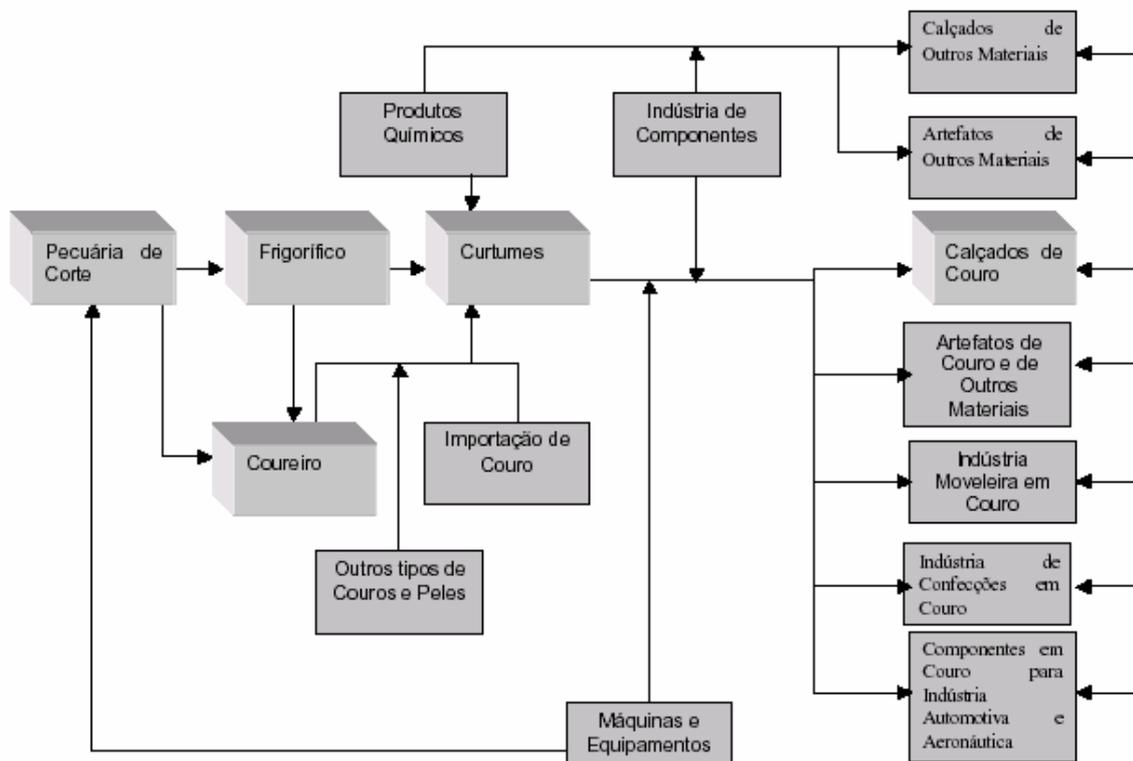
### 2.1. A indústria do couro e seus principais processos

A indústria do couro, por utilizar-se de uma quantidade bastante elevada de água e cromo no processo de curtimento mais empregado, para obter o couro *wet-blue*, é tida como vilã em potencial para o meio ambiente. O gerenciamento dos resíduos por ela gerados e a redução de sua geração e consumo e contaminação de águas constitui um dos maiores desafios do setor atualmente (GUTTERRES, 2004).

A atividade dos curtumes é essencial, pois materiais sintéticos não reproduzem as características térmicas, físicas e estéticas do couro, além desta indústria processar um subproduto dos frigoríficos e abatedouros (CABEZA *et al.*, 1998). O rebanho bovino brasileiro é um dos maiores do mundo, com cerca de 200 milhões de cabeças de gado e, segundo o Instituto Brasileiro Geografia e Estatística (IBGE) entre janeiro e junho de 2007 foram abatidas mais de 106 milhões cabeças de gado, suínos e outras reses. Portanto, a indústria coureira brasileira é essencial, tanto no aspecto econômico quanto ambiental, embora também produza resíduos e efluentes no processamento destas peles (IBGE, 2007). Ainda pode-se destacar a importância econômica de todos os demais setores ligados a esta indústria, tais como as indústrias de insumos químicos,

componentes e maquinários e as que processam couro acabado, como os setores produtores de calçados, móveis, veículos, artesanato e outras. Na Figura 2.1 está ilustrada, de maneira simplificada, a cadeia da indústria coureira (AZEVEDO, 2001).

Segundo a Associação das Indústrias de Curtume do Rio Grande do Sul (AICSul), o curtimento de peles no Rio Grande do Sul iniciou em 1824 com a chegada de mão-de-obra especializada de imigrantes alemães, com destaque para a região do Vale dos Sinos (AICSUL, 2007), sendo uma das principais regiões produtoras e exportadoras do Brasil, além de empregar cerca de 15 mil pessoas em 220 empresas. Também, segundo a AICSul, a região destina atualmente 70% da produção de couro acabado para o mercado externo e exportou US\$ 221 milhões no ano de 2006, sendo de vital importância para a população da região.



**Figura 2-1: Cadeia de produção da indústria coureira**

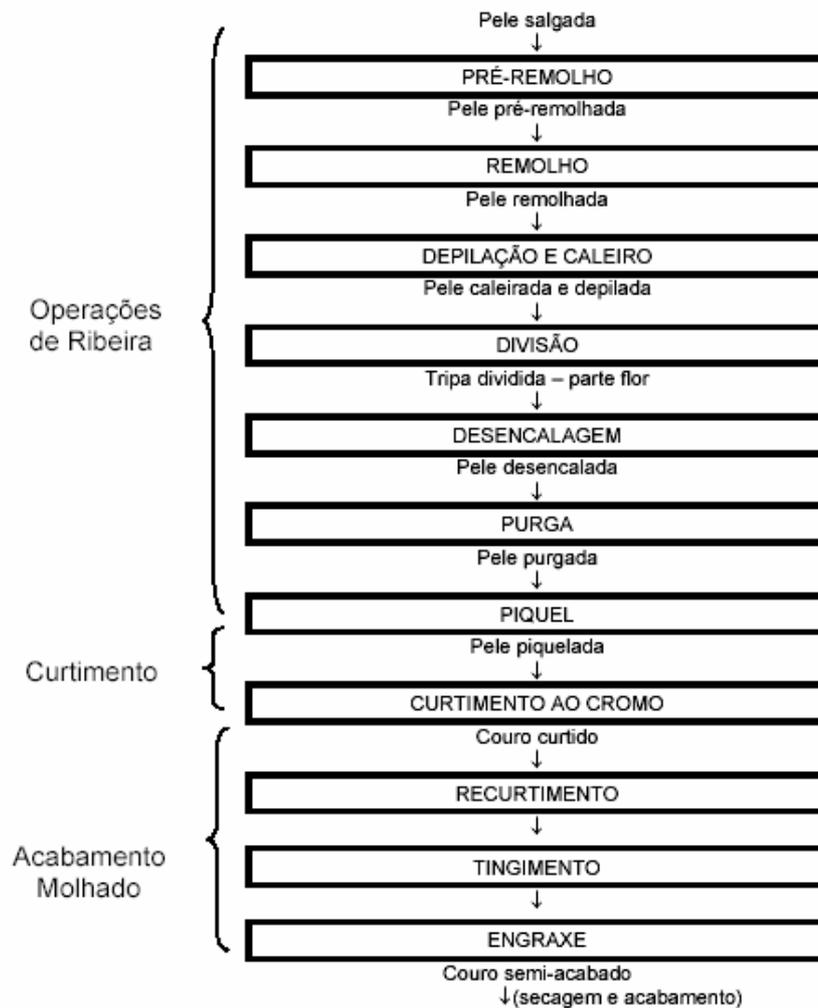
O curtimento de peles, processo de manufatura que protege a pele contra alguns efeitos do ambiente tais como degradação por microorganismos, calor, suor ou umidade (SEKARAN *et al.*, 1998), é um processo utilizado pelo homem desde a pré-história, e foi otimizado com as descobertas

de novos processos, métodos de obtenção de materiais curtentes e maquinários chegando, em 1893, ao processo de curtimento de peles ao cromo. O processo de produção de couro *wet-blue*, desenvolvido por A. Schultz e patenteado em 1893 por M. Dennis [patente nº 495028 E.U.A.] e até hoje o mais utilizado.

A produção de couros usualmente consiste das seguintes etapas, partindo de uma pele conservada: remolho, depilação, caleiro, enxágüe, descarne, divisão, desengalagem, purga, píquel, curtimento, enxugamento, rebaixamento, basificação, lavagem, tingimento, engraxe e recurtimento, enxágüe, secagem e acabamento. Nas diversas etapas de obtenção do couro, a difusão de substâncias na pele é um parâmetro crítico e estudado por inúmeros autores, pois dela depende a qualidade e durabilidade do produto final obtido. Dentre outros, destacam-se a remoção de sais na etapa de remolho, difusão de curtentes nas etapas de curtimento e recurtimento e de substâncias para tingimento, engraxe e demais processo de acabamento (GUTTERRES, 2006). Um fluxograma simplificado do processo produtivo de couro *wet-blue* está apresentado na Figura 2.2 (PRIEBE, 2005).

Estão envolvidas na otimização destas etapas questões de viabilidade econômica e competitividade dos curtumes, na busca de um processo mais barato e eficiente, visando reduzir a quantidade de substâncias descartadas nos banhos residuais e de resíduos sólidos sem quaisquer modificações na qualidade e diminuindo os impactos ambientais da atividade dos curtumes.

O processo de transformação das peles em couro gera uma grande quantidade de efluentes e resíduos com altas concentrações de produtos químicos e matéria orgânica. As operações da unidade curtidora que causam o maior impacto ambiental são a depilação e o curtimento ao cromo.



**Figura 2-2: Fluxograma de processamento em curtumes**

As emissões dos curtumes contêm compostos voláteis que causam odores, por vezes perceptíveis fora dos limites destas indústrias, os quais têm potencial para causar problemas de saúde ocupacional e doenças diversas na população que reside nos arredores dos curtumes, dependendo das instalações e dos procedimentos operacionais destas fábricas. Esses resíduos são constituídos por amônia, gás sulfídrico e subprodutos aminados (CETESB, 2008). A amônia é proveniente da decomposição da parte protéica das peles e é responsável pelos maus odores. Os demais gases são produzidos durante as etapas de ribeira. O gás sulfídrico é considerado o mais

perigoso, pois é passível de causar a morte por envenenamento de operadores que não estiverem devidamente alertas e protegidos (CLASS & MAIA, 1994).

Os resíduos líquidos são efluentes compostos pelas soluções utilizadas nas etapas do processamento das peles e, em menores quantidades, de águas de lavagem do piso e das máquinas. Em alguns curtumes, os efluentes contendo cromo são tratados e separados, sendo os demais efluentes homogeneizados e conduzidos até a estação de tratamento de efluentes (ETE) onde passam então, por tratamentos físico-químicos (tratamento primário), dando origem ao lodo primário da ETE e a um novo efluente que, depois de tratado biologicamente (tratamento secundário), origina o lodo secundário da ETE e a água residuária, que deve ter qualidade para lançamento ao meio ambiente (BIANCHIN, 2006). O volume total de efluentes líquidos gerados pelos curtumes normalmente é similar ao total de água captada, porém depende dos procedimentos operacionais e da estação de tratamento de efluentes (BIANCHIN, 2006).

Os resíduos sólidos gerados nas etapas do processamento das peles são: sal, carnaça, aparas, serragens e lodos. O sal, agente conservante, é gerado quando é feita sua remoção das peles e pode ser considerado um subproduto quando reutilizado para conservar novas peles. A carnaça é originada na etapa de pré-descarne, sendo utilizada como matéria-prima na fabricação de sebo, sabões e ração para a alimentação animal. As aparas são recortes de peles e outras partes rejeitadas no processamento, e podem ser recortes de peles curtidas ou não. As aparas não curtidas, caledas e não caledas, são utilizadas como matéria-prima na fabricação de gelatinas de uso farmacêutico ou alimentar e na fabricação de alimentos para animais (dog-toys). Já as aparas curtidas são usualmente destinadas a aterros industriais ou utilizadas por artesões e pelas indústrias de calçados e vestuário (CETESB, 2008).

## 2.2. Curtimento de peles ao cromo

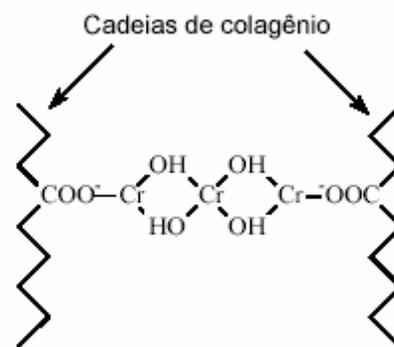
O curtimento visa proteger a pele da putrefação que esta sofreria em seu estado natural, tornando-a possível de ser utilizada nos mais diversos artigos, como calçados e vestuário.

Os principais agentes utilizados atualmente nos processos de curtimento são classificados em três grupos:

- Curtentes minerais: compostos de cromo, alumínio e outros;
- Curtentes vegetais: taninos hidrolisáveis e taninos condensados;
- Curtentes sintéticos: taninos alifáticos e taninos aromáticos.

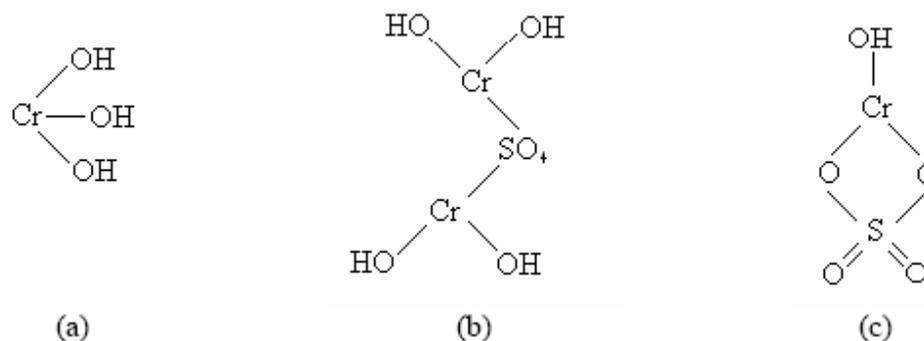
Estima-se que aproximadamente 90% dos processos de curtimento no mundo utilizem sais de cromo. Apenas a forma trivalente do cromo é utilizada para as operações de curtimento e não se tem conseguido substituir este produto químico por outro que confira ao produto final as mesmas características de maciez, enchimento, resistência, flexibilidade, entre outras (MÄHLER, 1999).

No curtimento ao cromo (Cr) há uma reticulação das cadeias de colagênio pela ação de sais de cromo. O processo envolve a formação de um complexo entre o Cr (III) e a cadeia lateral dos ácidos glutâmico e aspártico do colagênio, principal componente da pele (HIJAZIN, 2003). A Figura 2.3 ilustra simplificada a estrutura do complexo de cromo III com o colagênio (AQUIM, 2004).



**Figura 2-3: Estrutura do complexo de cromo com a proteína**

Os sais curtentes de cromo são caracterizados quanto à sua basicidade, que indica o número de valências do cromo coordenadas com o grupo hidroxila (OH<sup>-</sup>). Caso não ocorra combinação de valências com o grupo hidroxila, o resultado é um composto com basicidade zero. Se uma das valências é ligada ao grupo hidroxila, resulta sal de cromo com 33% de basicidade. No caso de duas valências serem ligadas a hidroxilas, resulta em um sal de cromo com 66% de basicidade. Finalmente se todas as valências de cromo se ligarem com grupos hidroxila obtém-se um sal de cromo 100% básico. A representação do sulfato básico de cromo está apresentada na Figura 2.4 (PRADO *et al.*, 2002). A Tabela 2.1 mostra a relação existente entre a basicidade dos sais de cromo e o seu poder curtente (HOINACKI *et al.*, 1994).



**Figura 2-4: Sulfato básico de cromo com basicidade (a) 100%, (b) 66% e (c) 33%**

**Tabela 2-1: Basicidade e poder curtente de sulfato de cromo**

Nomenclatura do sal	Fórmula	Basicidade	Ação curtente
Sulfato de cromo	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0%	Muito reduzida
Sulfato monobásico de cromo III	$\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$	33,3%	Boa
Sulfato tetrabásico de cromo III	$\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$	66,6%	Muito elevada
Hidróxido de cromo III	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	100%	Sem ação curtente

A Tabela 2.1 permite observar que o aumento da basicidade do sal leva a um maior poder curtente, porém os sais de basicidade maior que 66% não possuem ação curtente por terem solubilidade muito baixa.

O efeito curtidor dos diversos sais de cromo de basicidades diferentes é aproveitado na prática no sentido de se começar o curtimento em banhos com complexos de cromo de basicidade e adstringência reduzida, evitando-se assim um curtimento excessivo das camadas exteriores das peles e obtendo-se uma penetração uniforme do cromo através da pele. A adstringência do banho é aumentada durante o curtimento pela basificação, mediante adição de álcalis fracos nos banhos, conseguindo-se assim uma boa fixação e melhor utilização do sal de cromo (PEREIRA, 2006).

No curtimento ao cromo, as peles são imersas em uma solução salina de pH ácido. A presença de sal na solução é necessária para evitar que as peles inchem devido à acidez resultante do processo e também que ocorra um curtimento pouco eficiente, fazendo com que a difusão do cromo nas peles seja lenta. O processo ocorre em *containers* cilíndricos chamados fulões

(MORERA *et al.*, 2007). Porém, segundo Fabiani *et al.* (1996), quando os sais de cromo são usados como curtentes, apenas 60% do cromo total reage com a pele e aproximadamente 40% do cromo permanece nos resíduos sólidos e nas soluções descartadas, gerando passivos contaminados.

Nos sistemas convencionais com sais de cromo (III) emprega-se 6 a 7% de sulfato básico de cromo com 26% de cromo (expresso em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sobre a massa de pele. O curtimento é efetuado no banho de píquel, com pH da pele e do banho variando de 2,5 a 3,0. Nessa faixa de pH, a afinidade dos sais de cromo com a proteína é mínima, o que facilita a difusão do curtente para o centro da pele. Posteriormente, o pH é gradualmente elevado até cerca de 3,8-4,0 para fixação do curtente. Este tipo de curtimento, apesar da boa qualidade dos couros assim curtidos, apresenta uma quantidade entre 6 a 8 g/L de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nos banhos residuais, o que é considerado bastante elevado, pois significa dizer que 13 a 20% do banho de cromo III empregado para curtir a pele resta no banho residual (PEREIRA, 2006).

### 2.3. Resíduos cromados e seus impactos ambientais

O cromo é um composto que silenciosamente faz parte da vida humana, e tem uma relação importante com a saúde, economia e o meio ambiente. O cromo é um elemento traço essencial (mas também tóxico) para o ser humano. Este elemento químico encontra-se naturalmente no solo, na poeira e em gases de vulcões. No meio ambiente, são três os números de oxidação do metal: Cr (0), Cr (III) e Cr (VI). O Cr (III) tem ocorrência natural no meio ambiente, enquanto o Cr (VI) e Cr (0) são geralmente produzidos por processos industriais. O Cr (III) faz parte do centro de biomoléculas que se encontram em pequeníssimas quantidades no organismo humano. Suas principais funções estão relacionadas ao metabolismo da glicose, do colesterol e de ácidos graxos. Sem a síntese de glicose, a mente sofre sérios distúrbios e o fígado não pode produzir glicogênio, que é a energia dos músculos (MUNIZ *et al.*, 2006). Na Figura 2.5 (BINGHENG, 1998) está ilustrado o ciclo ambiental do cromo.

A Resolução N° 20 de 18 de junho de 1986 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)/MMA (Ministério do Meio Ambiente), em seu Artigo 21 (CONAMA/MMA, 2007), dispõe sobre as condições estabelecidas para que efluentes de qualquer fonte poluidora possam ser lançados direta ou indiretamente nos corpos de água, e estabelece, dentre outros, que os limites máximos são, para concentração de cromo trivalente, de 2,0 mg/L e para concentração de cromo hexavalente, de 0,5 mg/L. Porém, devido ao caráter tóxico deste metal, a Resolução CONAMA N°

357 de 2005 (CONAMA/MMA, 2007) estabelece que o limite para concentração de cromo total é de 0,5 mg/L e para cromo hexavalente é de 0,05 mg/L. Alguns destes valores estão na Tabela 2.2 (parcialmente reproduzida).

**Tabela 2-2: Substâncias potencialmente prejudiciais em mg/l (teores máximos)**

SUBSTÂNCIA	LIMITE
Alumínio	1,5 mg/l Al
Amônia não ionizável	0,4 mg/l NH <sub>3</sub>
Arsênio	0,05 mg/l As
Bário	1,0 mg/l Ba
Berílio	1,5 mg/l Be
Boro	5,0 mg/l B
Cádmio	0,005 mg/l Cd
Chumbo	0,01 mg/l Pb
Cianetos	0,005 mg/l CN
Cloro residual	0,01 mg/l Cl
Cobre	0,05 mg/l Cu
Cromo hexavalente	0,05 mg/l Cr
Estanho	2,0 mg/l Sn
Índices de fenóis	0,001 mg/l C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Ferro	0,3 mg/l Fe
Fluoretos	1,4 mg/l F
Manganês	0,1 mg/l Mn
Mercúrio	0,0001 mg/l Hg
Níquel	0,1 mg/l Ni
...	...

Segundo estudos de Rao *et al.* (2002), aparas cromadas representam 75% do resíduo sólido contendo cromo no processo de curtimento e aproximadamente 800.000 toneladas de aparas contendo cromo são produzidas anualmente no mundo. Os resíduos sólidos gerados pela indústria do couro podem ser classificados em resíduos de colagênio cromados e descromados e resíduos não-proteicos, como lodos de estação de tratamento de efluentes (SWARNALATHA *et al.*, 2007).

Nas Tabelas 2.3 e 2.4 estão ilustrados resumos dos principais resíduos sólidos gerados no processo de curtimento e suas quantidades (Curtumes, P+L CETESB, 2008).

**Tabela 2-3: Resíduos sólidos gerados no processo produtivo do couro**

<b>Etapa Básica do Processo</b>	<b>Tipo de Poluição</b>	<b>Aspecto Ambiental - Emissão</b>	<b>Impacto Ambiental Potencial</b>
Conservação e Armazenamento das Peles ("barraca")	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ar</li> <li>2. Hídrica</li> <li>3. Solo / Resíduos Sólidos</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. NH<sub>3</sub> e COVs</li> <li>2. Eventuais líquidos eliminados pelas peles</li> <li>3. Apêndices (pedaços) de pele e sal com matéria orgânica</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>2. Odor – incômodo ao bem estar público</li> <li>3. Prejuízo à qualidade dos corpos d' água</li> <li>4. Eventual contaminação do solo e águas subterrâneas</li> </ol>
Ribeira	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ar</li> <li>2. Hídrica</li> <li>3. Solo / Resíduos Sólidos</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S e COVs</li> <li>2. Banhos residuais do tratamento de peles e águas de lavagens intermediárias com carga orgânica e produtos químicos</li> <li>3. Carnaça, pêlos, aparas/recortes e raspas de pele, com e sem produtos químicos</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Odor – incômodo ao bem estar público</li> <li>2. Prejuízo à qualidade dos corpos d' água</li> <li>3. Eventual contaminação do solo e águas subterrâneas</li> </ol>
Curtimento	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Hídrica</li> </ol>	Banho residual do curtimento de peles contendo carga orgânica e produtos químicos	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Prejuízo à qualidade dos corpos d' água.</li> </ol>
Acabamento	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ar</li> <li>2. Hídrica</li> <li>3. Solo / Resíduos Sólidos</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. COVs – resíduos dos produtos aplicados</li> <li>2. Banhos residuais de tratamentos dos couros – carga orgânica e produtos químicos (cromo, taninos, corantes, óleos e outros)</li> <li>3. Pó/farelo/serragem de rebaixamento, recortes de couro curtidos, semi-acabados e acabados, pó de lixa, resíduos de produtos de acabamento (tintas, resinas e outros)</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Odor – incômodo ao bem estar público</li> <li>2. Prejuízo à qualidade dos corpos d' água</li> <li>3. Eventual contaminação do solo e águas subterrâneas</li> </ol>

OBS: NH<sub>3</sub> = gás amônia / COVs = compostos orgânicos voláteis / H<sub>2</sub>S = gás sulfídrico

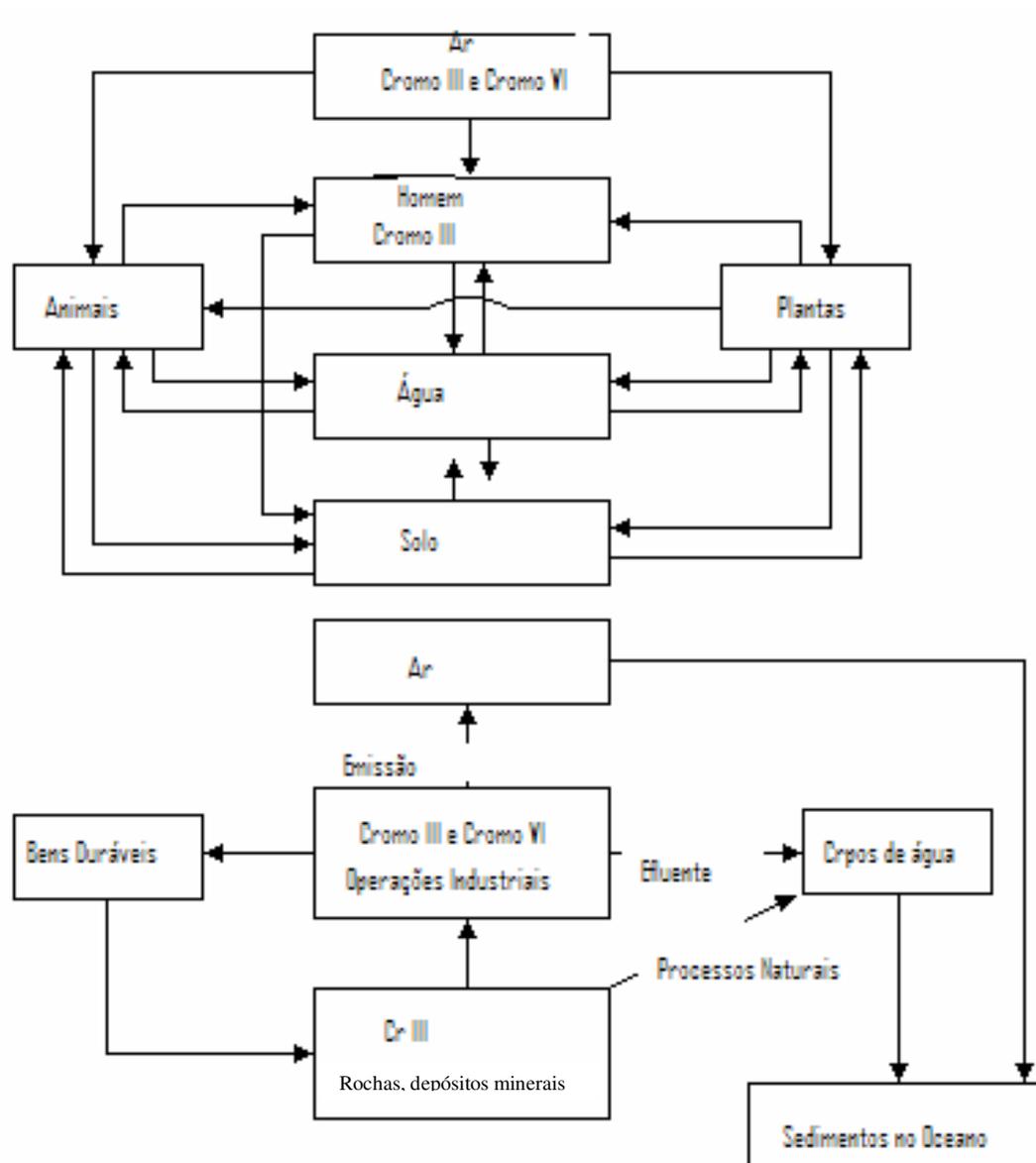
**Tabela 2-4: Resíduos sólidos gerados no processo produtivo do couro**

Macro Etapa do Processo	Etapa do Processo	Resíduos Gerados	
		Resíduo	kg/t
Ribeira	Pré-Descarne e/ou Descarne	Carnaça	70 – 350
	Recortes e Divisão	Aparas não caleadas e caleadas	120
Acabamento	Rebaixamento	Farelo ou pó ou serragem de rebaixamento e aparas curtidas	225

Além destes resíduos, gerados no processo produtivo, há os lodos gerados no STAR ou na ETE, em quantidade expressiva: 100 a 200 kg de matéria seca por tonelada de pele salgada processada. Considerando-se concentração típica de 2% de matéria seca para lodos das saídas dos decantadores primário e secundário da ETE (homogeneizados), isto significa, em média, cerca de 7.500 kg lodo / t pele salgada ou 500 kg lodo / t pele salgada, se desaguado até 30% de matéria seca (Curtumes, P+L CETESB, 2008).

Levantamento de dados aplicados à Região do Vale dos Sinos revela que 90% dos resíduos cromados são originados através de operação mecânica para uniformizar a espessura do couro, chamada rebaixamento, onde cerca de três a seis quilogramas de serragem são gerados por couro trabalhado, contendo cerca de 4% de cromo (MÄHLER, 1999).

De acordo com Gutterres (1997), a problemática dos resíduos de cromo deve-se ao fato de que, apesar do cromo trivalente ser a espécie final estável no meio ambiente, no estabelecimento dos padrões nos efluentes industriais tem sido necessário avaliar a possibilidade de conversão do Cr (III) para Cr (VI). A forma hexavalente é tóxica, e pode ser muito prejudicial aos seres vivos que com esta substância entrarem em contato, pois produz efeitos corrosivos no aparelho digestivo, lesões ao fígado, nefrite, fortes reações alérgicas (mesmo em pequenas concentrações), bronquite asmática e é passível de causar diversos tipos de câncer aos sistemas anteriormente citados e danos ao DNA (MUNIZ et al, 2006). Estudos com amostras de solo coletadas e mantidas com umidade natural indicam que o Cr (III) pode ser oxidado a Cr (VI) especialmente na presença de manganês na forma oxidada (Mn<sup>4+</sup>), o qual atua como receptor de elétrons, havendo a transformação do Cr (III) em Cr (VI), com permanência de vários meses (CASTILHOS, 2001).



**Figura 2-5: Ciclo ambiental do cromo**

De acordo com a norma ambiental brasileira NBR 10.004 da ABNT de 2004 e com a Norma Técnica para Indústria Coureiro Calçadista, os resíduos cromados são classificados como Classe I –

Perigosos<sup>1</sup> necessitando de tratamento e destinação adequados, tais como incineração, co-processamento, hidrólise ou, o método mais empregado no Brasil, deposição em aterros de resíduos industriais perigosos (ARIP).

No caso da serragem de rebaixamento, a classificação como resíduo de classe I, ou seja, resíduo considerado perigoso por apresentar risco à saúde ou ao meio-ambiente conforme a norma ABNT-NBR 10.004, se deve à presença de cromo, que está listado como uma das substâncias que conferem periculosidade aos resíduos, em concentração superior a máxima estabelecida como 100 mg Cr/kg de resíduo verificar se a norma atual ainda fala nesta concentração. Também pode ser classificado como tóxico se em testes de lixiviação fornecer concentrações superiores aos limites admitidos pela norma.

A Tabela 2.5 apresenta resultados da caracterização do farelo de rebaixamento segundo algumas bibliografias (apud SILVA, 2008).

**Tabela 2-5: Caracterização do farelo de rebaixamento**

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

<sup>1</sup> Os resíduos sólidos industriais no Brasil são classificados, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT-NBR 10004, 2004) como: Resíduos Classe I - perigosos; Resíduos Classe II - não perigosos, Resíduos Classe IIA - não inertes e Resíduos Classe IIB - inertes.

Resíduos Classe I - perigosos: resíduos sólidos ou mistura de resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

Dados que constam em inventário divulgado em 2003 pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) no Relatório sobre a Geração de Resíduos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul de 2003 ilustram que apenas 3% dos resíduos sólidos industriais considerados perigosos gerados por indústrias do setor do couro são reaproveitados e/ou reciclados no estado. Um levantamento realizado no ano de 2005 mostra a quantidade de resíduos de couro curtidos ao cromo gerados por estado no Brasil (GODINHO, 2006). Os dados estão na Tabela 2.6.

#### 2.4. Hidrólises

Hidrólise é a quebra de cadeias polipeptídicas em pequenos fragmentos peptídicos ou em aminoácidos e pode ser alcançada pelo aquecimento da proteína em soluções ácidas ou alcalinas.

Outra definição encontrada para hidrólise: quebra de cadeias em fragmentos menores na presença de água. Através de reações de hidrólise, os monômeros que constituem um polímero podem separar-se uns dos outros através de reação de alteração envolvendo fluido aquoso com íons de hidrogênio ( $H^+$ ) ou de hidroxila ( $OH^-$ ) substituindo íons que são liberados para a solução. Determinada substância quebra-se em dois ou mais pedaços e essas moléculas novas complementam suas ligações químicas com os grupamentos  $H^+$  e  $OH^-$ , resultantes da quebra da ligação química que ocorre em várias moléculas de água. São raros os casos em que a água, por si mesmo, sem outra ajuda, pode realizar uma hidrólise completa. Neste caso, é necessário operar a temperaturas e pressões elevadas. Para que a reação seja rápida e completa, é sempre indispensável um agente acelerador. Os mais importantes são os álcalis, ácidos e enzimas hidrolizantes.

Em estudo realizado por Fisch (1995), o autor conclui que a hidrólise de resíduos cromados é uma boa alternativa comercial para a diminuição de sua toxicidade. Neste processo é gerada uma mistura líquida proteína-cromo que pode ser separada em duas fases. Esta mistura tem como destinos o tratamento em Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) após diluição; a separação e o reaproveitamento do cromo e o tratamento somente da fase protéica em ETEs; ou ainda, o reaproveitamento da fase rica em cromo e também da fase rica em proteínas, esta última em adubação de solos ou foliar ou para alimentação animal.

Chen *et al.* (2001) mostraram em pesquisas que a proteína hidrolisada originada no tratamento de resíduos de couro pode ser modificada quimicamente para obter um colágeno modificado de maior peso molecular e sugerem que esse material pode ser utilizado como recorrente, proporcionando boa propriedade de enchimento do couro.

O processo de hidrólise de resíduos cromados provenientes das indústrias do setor coureiro pode ser conduzido em meio ácido ou básico, e alguns exemplos de utilização de ambas serão descritos a seguir. Segundo Taylor *et al.* (1993), as hidrólises ácidas e básicas têm um ponto em comum: suas fases ricas em proteínas só podem ser utilizadas como ração animal ou fertilizante, devido, especialmente, ao baixo peso molecular da proteína obtida nestes processos, que tem baixo valor econômico.

De acordo com a *International Union of Leather Technologists and Chemists Societies* (IULTCS, 2007), existe um processo de hidrólise alcalina utilizado industrialmente para a obtenção de gelatina que mistura os resíduos cromados com óxido de magnésio e na sequência extrai 50% do conteúdo de gelatina com água fervente. Um lodo contendo cromo é gerado como resíduo. A extração de proteínas pode ser otimizada com o uso de enzimas juntamente com o óxido de magnésio. As proteínas líquidas obtidas podem ser utilizadas para aplicações industriais. A torta de cromo pode ser recuperada para produção de licor de cromo. Outros agentes alcalinos, tais como hidróxido de sódio e cal também são utilizados industrialmente.

O Centro Tecnológico Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas (AIICA), da Espanha, desenvolveu em 2006 um projeto de planta intitulado “Proyecto Planta Tratamiento Rebajaduras *Wet-blue*”. Esta planta tem por objetivo a obtenção de uma solução de peptídeos por tratamento das serragens de couro *wet-blue* mediante hidrólise alcalina para aplicações diversas, tais como fertilizantes, cosméticos, alimentação animal, tenso-ativo, matéria prima para indústria química, entre outras (AIICA, 2006). A planta funciona da seguinte maneira: aquece-se água até que esta entre em ebulição, então adicionam-se os produtos alcalinos e inicia-se a agitação para em seguida introduzir a serragem de rebaixamento. A mistura é mantida a 90°C por 4 horas e fica em repouso durante a noite, quando ocorre a separação de uma fase líquida contendo a proteína hidrolisada e uma torta que se deposita no fundo do recipiente. Esta torta é constituída basicamente por  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e proteínas. A solução protéica é então neutralizada e deixada em repouso por 24 horas para que eventuais sólidos ainda formados se depositem.

Outro estudo de hidrólise alcalina de serragens de rebaixamento de couro *wet-blue* foi realizado por Heidemann (1992). Este autor acredita que a hidrólise alcalina é o melhor método para tratamento destes resíduos, obtendo através do mesmo um lodo de hidróxido de cromo contendo cal e uma solução de hidrolisado protéico que pode ser dessalinizada e comercializada. Segundo o autor, com hidróxido de sódio 0,5N, pressão e temperatura elevadas é possível se

hidrolisar a proteína, restando apenas 5% de proteína não-extraível no lodo seco. Os licores contendo cromo obtidos foram testados para o curtimento de couros, porém os resultados não foram satisfatórios.

Mahler (1999) realizou experimentos de descromagem oxidativa de serragem de rebaixamento pela adição peróxido de hidrogênio ou perborato de sódio ao resíduo basificado, variando concentração de basificante, granulometria do resíduo e temperatura, pressão e tempo de processo. Neste estudo, ficou provado que o perborato de sódio apresentou melhor desempenho no processo de descromagem, obtendo-se uma proteína branca e de boa consistência com teor residual médio de cromo de 237 ppm.

Cot *et al.* (1999) estudaram o isolamento de gelatina de resíduos de couro *wet-blue* através da ação de peroxocromatos pela oxidação do Cr(III) para Cr(VI) em condições alcalinas. Segundo o autor, a formação de peroxocromatos instáveis e de grande potencial oxidante é fundamental para o isolamento da proteína, produzindo com alto rendimento uma gelatina considerada de boa qualidade, de onde o cromo residual pode ser extraído através de ultrafiltração e o Cr(VI) recuperado através de resinas trocadoras de íons é reutilizado, após redução para Cr(III), novamente para curtimento (COT *et al.*, 1999).

Para a hidrólise ácida dos resíduos de couro *wet-blue*, segundo IULTCS (2007), recomenda-se utilizar ácido sulfúrico concentrado com injeção de vapor para o aumento da temperatura. O hidrolisado é neutralizado com fosfatos e completado com aditivos orgânicos para produção de fertilizantes. O hidrolisado pode também ser utilizado para diferentes aplicações industriais, tais como nas operações de recurtimento em curtumes, como agente coagulante na indústria de borracha, como produto complementar para surfactantes e plastificador na produção de concreto (IULTCS, 2007).

Brown *et al.* (1986, apud RIBEIRO, 2003) realizaram estudos de descromagem de resíduos de couro utilizando ácidos hidroxâmicos, conhecidos pela característica de formar complexos solúveis ou insolúveis coloridos com metais de transição. Para tanto, foi utilizada solução aquosa a 2% do ácido e feito o ajuste de pH. Após um período de 36 horas a solução foi filtrada. O cromo passou para a fase líquida e a proteína obtida foi dissolvida em mistura de ácidos. Este estudo levou em consideração o tipo de ácido utilizado, ligado à recuperação do complexante e o teor de extração de cromo, bem como a possibilidade de reutilização do cromo extraído na forma trivalente. Os melhores resultados foram obtidos com o uso de ácido benzohidroxâmico, porém devido aos custos

deste ácido, da energia necessária para o processo e da razão de cromo recuperado, este método não se mostrou economicamente viável (Brown *et al.*, 1986, apud RIBEIRO, 2003).

Existe ainda o chamado “Processo Greentan” que, trata da transformação integral de resíduos de couros curtidos ao cromo através de “hidrólise bio-termo-química” (o processo está classificado como segredo industrial), transformando estes resíduos num produto solúvel em água chamado *colagenato de cromo*, que pode ser reutilizado pelos curtumes como um agente de recurtimento em qualquer tipo de couro ao cromo. Não há extração ou separação de componentes, mas simplesmente a transformação dos resíduos em uma espécie de couro líquido de cor esverdeada (SANet Sustainable Alternatives Network, 2008). Entretanto, os curtumes ainda mostram resistência na utilização deste produto nas etapas de recurtimento, principalmente porque sua utilização acarreta em mudanças significativas no processo para obtenção de produtos finais com as mesmas características dos obtidos no método que utiliza substâncias recorrentes tradicionais.

Segundo Brown *et al.* (1994), o valor de mercado dos resíduos protéicos depende do tamanho molecular dos fragmentos obtidos, da conformação e da estabilidade térmica, determinantes do uso potencial deste material. Em recente estudo realizado por SILVA (2008), foram investigadas algumas modificações na proteína hidrolisada obtida a partir da hidrólise de resíduos cromados, gerando um produto de maior peso molecular e poder curtente, bem como sua utilização em processos de recurtimento convencionais, através da análise das propriedades conferidas aos couros e parâmetros dos banhos residuais gerados. Neste estudo, o autor verificou que há aumento no peso molecular médio nas amostras modificadas com os glutaraldeídos Relugan® GTW e Relugan® GT-50%, da marca Basf.

Segundo o autor, a modificação com glutaraldeído seria viável, tanto pelas características conferidas aos couros quanto pelos índices de exaustão dos banhos residuais obtidos, além de salientar que a combinação desse material com curtente vegetal leva a couros com características de firmeza de flor e enchimento ainda melhores. Este estudo mostrou que a utilização de hidrolisado protéico modificado com glutaraldeído no recurtimento de couros pode se tornar mais uma alternativa na destinação dos resíduos de couro curtidos ao cromo (SILVA, 2008).

## 2.5. Tratamento enzimático

Enzimas são proteínas catalisadoras de reações químicas nos sistemas biológicos. Uma enzima é uma proteína sintetizada em células vivas que catalisa ou acelera uma reação

termodinamicamente possível, de modo que a velocidade da reação seja compatível com o processo bioquímico essencial para manter a célula viva. Um conceito bastante semelhante é dado por Silva (2005): enzimas são proteínas solúveis em água, álcool e glicerina que atuam como catalisadores no estado de transição das reações químicas e bioquímicas, acelerando e facilitando a condução cinética das mesmas.

A enzima, como qualquer outro catalisador, não modifica a constante de equilíbrio da reação. O que caracteriza as enzimas é seu poder catalítico e sua especificidade e estas características são afetadas principalmente pela temperatura e pelo pH do sistema em que se encontram (WENZEL, 1997). A maioria das enzimas possui um pH característico (pH ótimo) em que sua atividade é máxima; acima ou abaixo deste pH a atividade se reduz.

Durante os últimos anos, a tecnologia enzimática vem mostrando-se como uma das mais promissoras para a modernização de diversos processos, possibilitando a diversificação e adaptação dos mesmos a novas normas ambientais (cada vez mais rígidas) ou necessidades de processo (SILVA, 2005).

A aplicação de formulações baseadas em enzimas na indústria coureira vem aumentando, assumindo papel importante exatamente por reunir as vantagens de uma tecnologia limpa com resultados práticos mensuráveis tanto no aspecto ambiental quanto econômico (SILVA, 2005). Neste setor, são várias as etapas onde as enzimas podem ser aplicadas, como remolho, depilação, purga e tratamento de efluentes.

As enzimas agem melhorando a preparação das peles para os processos de curtimento, propiciando melhor umectação e limpeza, além de facilitar a abertura da estrutura, reduzindo, ainda, a quantidade de produtos químicos utilizados tradicionalmente nestas etapas. Segundo Thanikaivelan *et al.* (2004), a biotecnologia vem sendo utilizada na indústria do couro há alguns anos, através da utilização de enzimas. Usualmente, a maior parte das soluções enzimáticas utilizadas neste setor não é específica e podem fazer parte de praticamente todo o processo de manufatura de couros, à exceção, talvez, do curtimento em si.

Um das etapas em que a utilização de enzimas na indústria coureiro-calçadista vem sendo mais pesquisada é a de tratamento de efluentes, especialmente porque, como anteriormente citado este é um aspecto crítico e uma preocupação crescente no setor.

Bajza *et al.* (2000) realizaram estudo comparativo entre o tratamento enzimático e térmico de resíduos não-curtidos provenientes de curtumes, visando estabelecer qual o melhor método para

a obtenção de proteína hidrolisada ao menor custo, no qual o método enzimático se mostrou o mais eficiente. Para tal estudo, foi utilizada protease alcalina comercial a temperaturas moderadas e curtos períodos de tempo, com concentração enzimática de 500 unidades por grama de resíduo, visando tornar o processo economicamente viável. A composição de aminoácidos no hidrolisado obtido foi determinada, bem como as propriedades químicas e físicas, e comprovaram que o produto obtido estava de acordo com padrões de segurança mais rigorosos, os da indústria alimentícia, mostrando que este método relativamente simples de tratamento pode prover uma solução prática e econômica para o reaproveitamento destes resíduos.

Em outro estudo sobre a utilização de enzimas no tratamento de resíduos sólidos de curtumes, desta vez visando a hidrólise de pêlos animais, Vedaraman *et al.* (2007) utilizaram diferentes enzimas, na tentativa de obter a queratina contida neste resíduo. Os resultados obtidos indicaram que até 85% dos pêlos que resultam do processo de depilação podem ser hidrolisados quando enzimas são utilizadas juntamente com um agente redutor. Análises do hidrolisado mostraram que a hidrólise atingiu níveis dos aminoácidos, e que os mesmos permaneceram, em sua maioria, intactos, possibilitando a posterior utilização.

Gnanamani *et al.* (2007) estudaram processos anaeróbios utilizando espécies de microorganismos seletivos capazes de destruir parcialmente materiais curtidos. Entretanto, para a degradação completa, outros processos conseguintes seriam necessários, tais como a utilização de enzimas provenientes de microorganismos, no caso *Proteobacterium sp*, cultivados com pouco oxigênio disponível, capazes de hidrolisar materiais curtidos, obtendo como produtos hidroxiprolina, Cr(III) e Cr(VI).

A separação e a recuperação do cromo e das proteínas constituintes dos resíduos de curtumes e demais indústrias que se utilizam de couro acabado, através de hidrólise enzimática, é uma possibilidade de se agregar valor a este resíduo, além de evitar o depósito de material potencialmente prejudicial no solo e possibilitar a redução do consumo de matérias-primas; o que já justifica o estudo deste processo, ainda que o preço final dos produtos reciclados não cubra seus custos de produção.

Taylor *et al.* (1990) estudaram o processo de hidrólise enzimática do farelo de rebaixe utilizando uma protease comercial ativa em pH alcalino, condição na qual o cromo é insolúvel, podendo apenas a proteína ser solubilizada. No experimento, foi utilizada cal para corrigir o pH e foi obtida uma decomposição de aproximadamente 75% do farelo com um teor de cromo inferior a

4,5%, sugerindo que o hidrolisado pode ser utilizado em fertilizantes e na indústria de cosméticos. Em outro estudo, de 1991, os autores avaliaram o uso de outros agentes alcalinizantes combinados com a mesma enzima, concluindo que o óxido de magnésio, isolado ou em combinação, aumenta a eficiência da solubilização das proteínas e reduz a quantidade de enzima necessária, tornando o tratamento mais barato.

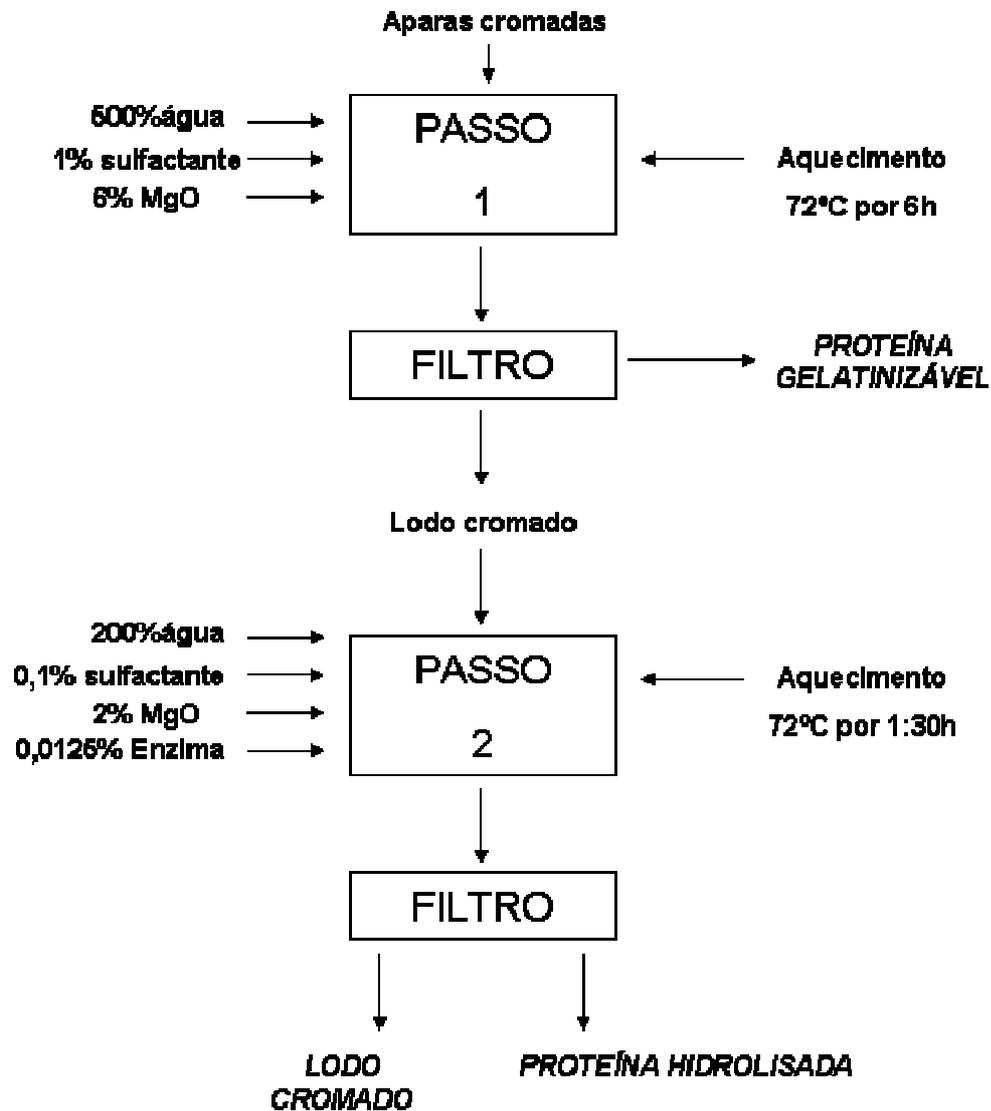
Os mesmos autores realizaram outros inúmeros estudos para otimizar a hidrólise de resíduos cromados provenientes de curtumes e melhorar qualidade dos produtos obtidos. Taylor *et al.* (1992) caracterizaram os produtos de hidrólise enzimática obtidos a partir do farelo de três diferentes curtumes através da análise do teor de matéria volátil, cinzas, cálcio, magnésio, cromo, nitrogênio total e gordura das amostras originais e nitrogênio, sólidos totais e cinzas do hidrolisado. Segundo os autores, os resultados obtidos sugerem não haver modificação dos aminoácidos durante o processo. Em 1993, Taylor *et al.* estudaram o efeito das variáveis de processo no conteúdo de cinzas da proteína gelatinizável extraída e no produto hidrolisado em um processo de tratamento em duas etapas, concluindo que o aumento na concentração de agente basificante leva a um aumento no teor de cinzas e sólidos totais da proteína gelatinizável e do hidrolisado (Taylor *et al.*, 1993). Já, em 1995, estudaram o efeito da deionização nas propriedades da proteína recuperada, submetida a um tratamento em uma coluna trocadora de íons para reduzir o teor de cinzas, onde foi verificado que a deionização da proteína reduz o teor de cinzas e que as propriedades físicas medidas apresentam resultados superiores na proteína deionizada, devido ao seu maior grau de purificação (Taylor *et al.*, 1995).

Cabeza *et al.* (1997) estudaram a influência de diferentes enzimas nas propriedades químicas e físicas da gelatina isolada de aparas cromadas. Durante a pesquisa, o processo inicialmente utilizava enzimas proteolíticas alcalinas a temperaturas moderadas e por um curto período. Uma solução protéica com potencial comercial para utilização como alimento ou fertilizante era obtida. Em seguida, foi testado um processo em duas etapas, onde era obtida uma proteína gelatinizável, com potencial para utilização em cosméticos, adesivos, materiais fotográficos. Segundo os autores, enzimas como pepsina, tripsina, pronase, papaína e proteases podem agir no colágeno, porém ainda existem poucos registros do uso de enzimas para a extração de gelatina de resíduos de couro. Em seu estudo, utilizaram pepsina, papaína, tripsina e quimotripsina em diferentes concentrações e condições de pré-tratamento dos resíduos com este objetivo. Foi mostrado que a enzima utilizada tem maior influência nas propriedades químicas e físicas da gelatina isolada, pois com a utilização

da tripsina obtém-se uma torta cromada de melhor qualidade e quando da análise das propriedades físico-químicas da gelatina obtida, a melhor opção seria a pepsina. Também de acordo com os autores, para o desenvolvimento de um processo industrial são necessários mais estudos visando o aumento da quantidade de proteína obtida, onde a etapa crítica é a separação após a extração, bem como sugerem maiores utilizando tripsina e pepsina.

Foi desenvolvido por Taylor *et al.* (1998) um estudo com o objetivo de isolar produtos protéicos de serragens cromadas, tratar e purificar a torta de cromo obtida e curtir peles com este cromo. Neste estudo, as serragens utilizadas vinham de curtumes comerciais e eram mantidas a temperatura ambiente. A enzima utilizada foi a ALCALASE® (proteína alcalina) da marca Novozymes, em sua forma líquida e sólida. O isolamento das proteínas e da torta contendo cromo foi realizado de acordo com o fluxograma ilustrado na Figura 2.8.

Neste trabalho, os autores demonstraram que a reprodutibilidade do processo desenvolvido, o isolamento da gelatina e o hidrolisado protéico obtidos a partir de aparas de couro curtido ao cromo em planta piloto têm maior rendimento e os produtos são mais puros do que os obtidos em escala de bancada. Análises químicas e físicas dos produtos protéicos isolados demonstraram pequena variação entre quatro bateladas realizadas. A deionização da gelatina gerou um produto com propriedades físicas excelentes, demonstrando que o processo permite o isolamento de produtos de alta qualidade. Análises dos sólidos confirmaram a baixa quantidade de proteínas e gorduras e alta concentração de cromo na torta cromada, produto final do processo estudado, indicando que a mesma pode ser tratada quimicamente para gerar um produto que pode ser reutilizado na etapa de curtimento (TAYLOR *et al.*, 1998).

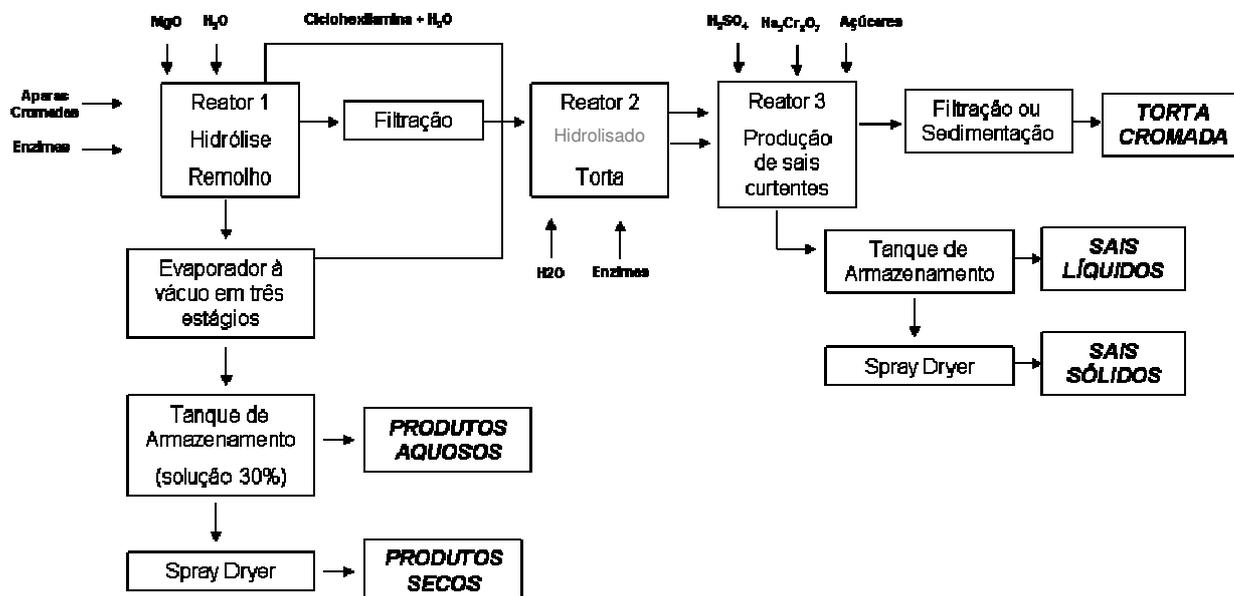


% baseadas no peso inicial da aparas cromadas.

**Figura 2-6: Fluxograma do isolamento das proteínas e da torta contendo cromo**

Kolomaznik *et al.* (1999) desenvolveram um processo para tratamento enzimático de resíduos de couro cromados com capacidade para tratamento de 3 toneladas ao dia, adaptado a uma fábrica que produz auxiliares de curtimento na República Tcheca. O processo utiliza aminas orgânicas para basificar o meio e a enzima proteolítica ALCALASE® 2 5LDX produzida pela Novozymes. Segundo os autores, o processo tem excelente rendimento em relação à obtenção de

proteínas solúveis, com quantidades relativamente baixas de cinzas, e uma torta contendo altas quantidades de óxido de cromo. O fluxograma do processo está ilustrado na Figura 2.9.



**Figura 2-7: Fluxograma de processo para tratamento enzimático de resíduos cromados**

No mesmo estudo, Kolomaznik *et al.* (1999) investigaram as possibilidades de utilização dos produtos obtidos. Concluíram que o maior volume da proteína hidrolisada obtida pode ser canalizado para a agricultura, para uso como fertilizante nitrogenado, bem como para a construção civil e na fabricação de adesivos com baixas concentrações de formaldeídos. Entretanto, um sério problema que pode por em xeque este processo, como uma solução completamente satisfatória para o destino final de resíduos cromados, é o desenvolvimento de tecnologias para o reciclo do cromo contido na torta obtida.

Em outro estudo realizado por Taylor *et al.* (2000) foi demonstrado que os custos do processo são os maiores impedimentos para a utilização de tripsina como a enzima para hidrólise de resíduos cromados (em estudo anterior, de 1998, os mesmos autores determinaram que a tripsina era uma das enzimas mais eficientes para este fim). Por este motivo, o uso de proteases alcalinas continua sendo a melhor opção.

Ding *et al.* (2007) realizaram estudo utilizando resíduos cromados de couro de carneiro previamente lavados, óxido de magnésio comercial e enzima alcalina 2709 da Beijing Fangshan Enzyme Products Factory para testar a eficiência no isolamento do colagênio através do reciclo e

aumento de sua concentração, utilizando solução protéica pouco concentrada no lugar de água, em processo de duas etapas, da seguinte maneira: a solução protéica contendo colagênio em baixa concentração obtida em uma primeira hidrólise e a água de lavagem da torta cromada também obtida nesta primeira hidrólise eram reutilizadas em uma segunda hidrólise no lugar da água. Segundo os autores, este processo de extração com reciclo pode aumentar a concentração de colagênio obtido e reduzir os custos de secagem para a obtenção de proteína em pó. Através do aumento da concentração do colagênio em solução, o teor de cromo e cinzas decresce, aumentando a qualidade da proteína obtida, aumenta o campo de aplicação deste produto.

Em geral, a digestão enzimática de aparas de couro resulta em um hidrolisado de alta qualidade e valor agregado ou em uma proteína gelatinizável e um lodo contaminado com cromo. O hidrolisado pode ser utilizado em agentes recorrente, como estabilizador de espuma, na indústria de materiais semelhantes à madeira e na indústria de gesso. O lodo contendo cromo pode ser reutilizado em uma planta de redução de dicromato para produção de sulfato de cromo. Fábricas de processamento enzimático de resíduos cromados estão em operação nos Estados Unidos e na República Checa (IULTCS, 2007), mostrando que o processo é viável.

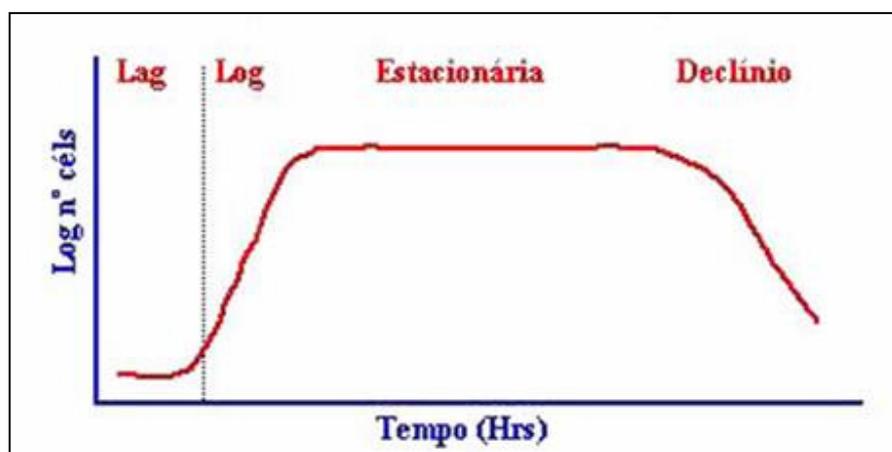
## 2.6. Tratamento bacteriano e ação de microorganismos

As bactérias são microorganismos presentes em todos os ecossistemas e, como são seres vivos, estão constantemente desenvolvendo atividades metabólicas essenciais para sua sobrevivência, como a síntese de compostos orgânicos e a biodegradação destes compostos. Esta capacidade de degradação pode ser aproveitada para a diminuição de impactos das atividades humanas ao meio ambiente, e diversos estudos neste sentido vêm sendo desenvolvidos, por exemplo, para a diminuição do acúmulo de metais pesados em solos e águas residuais, pois os microorganismos em geral possuem capacidade de transformar ou acumular metais, muitos desses componentes essenciais de enzimas e moléculas biológicas.

Os elementos químicos que fazem parte da constituição das moléculas orgânicas possuem quantidade limitada no ambiente e possuem um ciclo biogeoquímico por onde circulam sofrendo diversas reações metabólicas e químicas pelo meio terrestre, aquático, aéreo e biológico. Cabe aos microorganismos, muitas vezes, fazer a fixação destes elementos no solo, incorporá-los na cadeia alimentar e depois devolvê-los ao meio. Esta fixação e decomposição é característica de processos biológicos de nutrição e respiração destes microorganismos (LUTCKMEIER, 2008).

São vários os fatores necessários para o crescimento microbiano, tanto físicos como químicos. Os microorganismos possuem temperatura e pH ótimos de crescimento, não resistindo a variações bruscas destes fatores. A pressão osmótica é outro fator físico importante, pois os microorganismos retiram da água a maioria dos seus nutrientes. Por isto, a concentração de sais no meio deve ser avaliada. A influência de fatores químicos sobre o crescimento bacteriano está na determinação de elementos necessários para o desenvolvimento microbiano. O carbono, a água, o nitrogênio, o fósforo, o potássio, entre outros estão entre os elementos químicos importantes necessários para o bom desenvolvimento bacteriano (LUTCKMEIER, 2008).

Os microorganismos possuem quatro fases de crescimento. A primeira fase é chamada de Lag (adaptação); neste período de tempo inicial as bactérias se reproduzem de forma mais lenta para se acostumarem com o meio. Ocorre pouca divisão celular e o período pode levar uma hora ou se estender por dias. A segunda fase, fase Log, é a fase de crescimento exponencial. Durante este período a reprodução ocorre em altas taxas e é o período de maior taxa metabólica. Passado este período, a taxa de crescimento diminui e o número de células mortas se equivale ao número de células novas. A cultura adquire uma população estável. Esta é a terceira fase chamada de estacionária onde o número de células permanece estável. Em determinado momento, a população microbiana entra em um último estágio que é o de morte celular ou declínio, quando o número de mortes supera o número de divisões. Nesta fase, o número de células mortas aumenta cada vez mais e a taxa metabólica diminui até que a população desaparece. Na Figura 2.10, observam-se as fases na curva de crescimento bacteriano (TORTORA, 2003).



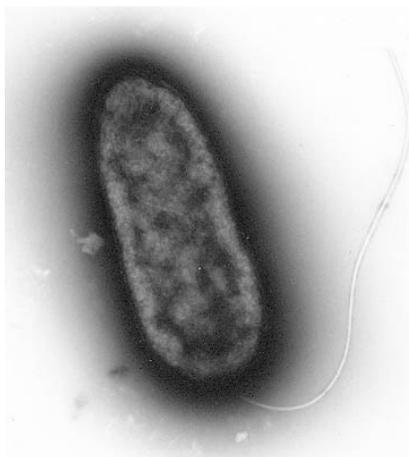
**Figura 2-8: Curva de crescimento bacteriano**

Esses fatores de crescimento, influenciados pela temperatura, concentração de nutrientes no meio, pH, entre outros, devem ser levados em consideração para trabalhar com bactérias em processos de biorremediação, tratamento de efluentes e resíduos e de recuperação de áreas contaminadas. A presença de metais pesados, por exemplo, afeta a curva de crescimento bacteriano.

O uso de microorganismos em processos de lixiviação natural de metais é uma prática bastante antiga e utilizada. Na década de 40, Colmer *et al.* através de experimentos conseguiram isolar, purificar e caracterizar bactérias responsáveis pela acidez e elevada concentração de metais em efluentes de minas de carvão nos EUA, o *Thiobacillus ferroxidans* (GARCIA *et al.*, 1998). Neste trabalho, ficou evidenciada a ação da bactéria sobre os sulfetos de cobre, com a consequente solubilização do metal, e sua importante participação na lixiviação do cobre.

Inúmeros estudos posteriores descobriram ação de bactérias sobre os mais diversos metais, dentre eles a *Pseudomonas aeruginosa*, que é utilizada para remoção de cromo de águas residuais e solos contaminados. A *Pseudomonas aeruginosa* é uma espécie do gênero das *Pseudomonas* amplamente distribuído na natureza. Pode colonizar seres humanos sem causar doenças, porém em organismos com baixa imunidade torna-se um patógeno que causa pneumonia e infecções do trato urinário e as chamadas infecções hospitalares. Suas necessidades nutricionais são mínimas e crescem em uma ampla variedade de substratos orgânicos (LUTCKMEIER, 2008).

*Pseudomonas* é um gênero de bactérias aeróbias, gram-negativas, na forma de bastonetes e com ou sem presença de flagelo polar, muito comuns em solo e em ambientes naturais e geralmente não oferecem riscos para indivíduos saudáveis. São capazes de sintetizar um grande número de enzimas diferentes e contribuem para a decomposição de diversas substâncias químicas. Também possuem a habilidade de crescer em fontes incomuns mínimas de carbono, são não fermentadoras de carboidratos e produtoras de citocromo-oxidase (TORTORA, 2003). Hassen *et al.* (1998) mostraram que a fase Lag da curva de crescimento da *Pseudomonas aeruginosa* apresenta-se maior quando temos metais pesados no meio. Como exemplo, mostra que a presença de cromo inibe em 30% o crescimento bacteriano desta espécie. A Figura 2.11 mostra a célula em forma de bastão da *P. aeruginosa*.



**Figura 2-9: *Pseudomonas aeruginosa***

Segundo estudos de Strandberg *et al.* (1981) a *Pseudomonas aeruginosa* possui a capacidade de acumular urânio em cerca de 10 a 15% de seu peso seco. Kang *et al.* (2007) reportam sobre a habilidade da *Pseudomonas aeruginosa* em adsorver Cr(VI) e Cr (III) na superfície da célula. De acordo com este estudo, esta capacidade se deve principalmente a dois grupos funcionais como os carboxílicos e aminos presentes na membrana.

Em estudos mais recentes Tuzen *et al.* (2007) reportam o uso de *P. aeruginosa* como biosorvente, sendo imobilizada em nanotubos de carbono para remoção de Cr(III) de águas contaminadas, segundo um procedimento considerado simples, econômico e eficiente pelos autores. Ziagova *et al.* (2007) reportam sobre a habilidade desta espécie na adsorção de cromo hexavalente em sistemas binários com presença de cádmio II. Neste mesmo estudo, salientam que o mecanismo é afetado por diversos fatores como cargas presentes na membrana celular, grupos funcionais presentes e propriedades do líquido, como pH.

Diante dos resultados apresentados anteriormente, que evidenciam a eficácia da *P. aeruginosa* na remoção de Cr (III) e Cr (VI) de águas e solos contaminados com este metal, a utilização destes microorganismos na remoção do cromo presente em resíduos cromados de couro, tais como aparas e serragem de rebalçamento, parece viável e será objeto do estudo aqui apresentado.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa tem como objetivo estudar algumas alternativas para o tratamento dos resíduos de couro curtidos ao cromo, especialmente a serragem gerada na etapa de rebaixamento das peças. O trabalho foi dividido em duas frentes:

- Determinar as melhores condições para a hidrólise enzimática de resíduos cromados com a utilização de enzima experimental (protease).
- Estudar a viabilidade da utilização da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* para remoção do cromo presente neste resíduo.

Neste capítulo, serão descritos os equipamentos, os materiais, os métodos analíticos e experimentais utilizados neste estudo em cada uma das etapas.

#### 3.1. Serragem de rebaixamento

O presente estudo, como anteriormente citado, tem como objetivo analisar rotas biológicas para o tratamento de resíduos cromados de curtumes, através de ação enzimática e bacteriana. O material analisado foi a serragem gerada na operação de rebaixamento de peles curtidas. A serragem de rebaixamento de couros *wet-blue* utilizada no estudo foi fornecida pelo curtume Bender, de Estância Velha/RS. Após a coleta, realizada pelos funcionários do curtume, a mesma era homogeneizada e acondicionada em sacos plásticos. Devido à natureza do resíduo – cada pele curtida traz características diferentes, próprias de cada animal de onde a pele foi removida - e tendo como base estudos anteriores, não foi realizado o quarteamento das amostras.

Na Figura 3.1, pode-se observar a serragem de rebaixamento utilizada para os testes do presente trabalho.



**Figura 3-1: Serragem de rebaixamento**

A quantidade de amostra de serragem utilizada em cada um dos experimentos de hidrólise enzimática foi de cinco gramas e para os ensaios de remoção de cromo pela ação de *Pseudomonas aeruginosa* foi de dois gramas, pesados em balança analítica digital.

A serragem foi caracterizada quanto ao seu teor de matéria volátil, cinzas, cromo, nitrogênio e pH.

### 3.2. Hidrólise enzimática

Uma das alternativas para o tratamento da serragem de rebaixamento e demais resíduos cromados gerados em curtumes é a hidrólise enzimática. No presente trabalho, após teste de quatro enzimas, foram testadas condições experimentais de hidrólise com a enzima experimental em solução P-555 produzida pela *Buckman Laboratories*. As variáveis testadas nesta etapa do estudo, em diferentes faixas, foram pH, temperatura, tempo de ação e quantidade de enzima, necessárias para a ação nos resíduos cromados e os experimentos de tratamento enzimático foram realizados em triplicata.

Conforme descrito no Capítulo 2, o pH é um dos fatores determinantes na ação das enzimas. O valor do pH indica basicidade ou acidez do meio; em outras palavras, mede a quantidade de íons hidroxônio presentes no meio. Este índice, para o caso da serragem *in natura*, é ácido, resultado do próprio processo de curtimento ao cromo; porém, a ação da enzima utilizada se dá em meios básicos,

conforme informações fornecidas pelo fabricante. Por este motivo, a basificação das amostras antes da adição da enzima se fazia necessária para que o pH característico ou ótimo, valor em que sua atividade é máxima, fosse atingido. Foram testados valores de pH entre 7,0 e 9,0 em diferentes tempos (chamados de *tempo de basificação*). A faixa de pH era ajustada com a adição de óxido de cálcio à solução até que o pH desejado fosse obtido.

Outro fator testado foi a temperatura em que ocorria o processo de hidrólise, pois esta também interfere na atividade enzimática. No estudo, a faixa de variação testada para determinação do ponto ótimo de ação da enzima utilizada foi de 30 a 70°C. Para tanto, *beckers* contendo as amostras de serragem de rebaixamento eram mantidos sob chapas de aquecimento.

Com a finalidade de verificar se a enzima testada teria ação sobre a proteína constituinte da pele animal, foi realizado um experimento no qual 5,0 gramas de pele caleirada (etapa anterior ao processo de curtimento) e 100 mL de água destilada foram colocados em três *beckers*. A cada um dos *beckers* foram adicionados 0,5 mL de enzima. Não foram feitos ajustes de pH, pois a pele já tinha pH de aproximadamente 11,0, e o teste foi feito à temperatura ambiente. Os *beckers* contendo a pele caleirada e a enzima foram deixados em repouso de um dia para o outro (cerca de 12 horas). Após este período, a pele caleirada estava totalmente digerida, o que comprovou que a enzima testada agia sobre o colágeno da pele animal.

Para os testes de hidrólise enzimática da serragem cromada, 5,0 gramas de serragem e 100 mL de água destilada foram colocados em um *becker* e, a seguir, aquecidas, agitadas e basificadas por um determinado período (tempo de basificação).

Após a basificação e a conferência do pH do meio, a enzima era adicionada às amostras, ainda sob temperatura constante e agitação. As quantidades de enzima adicionada às amostras variaram entre 10 e 50% em peso de serragem de rebaixamento, ou seja, entre 0,5 mL e 2,5 mL, medidos com pipetas. As amostras ficaram sob estas condições por períodos que variaram de duas a cinco horas, com a intenção de otimizar a hidrólise. O experimento está retratado na Figura 3.2.



**Figura 3-2: Experimento para determinação da ação de enzima em serragem de rebaixamento com agitação e temperatura controlada**

Após um tempo de ação variando entre três e cinco horas, as amostras eram filtradas a vácuo e separadas em torta e fase líquida. A torta obtida era testada quanto ao seu teor de cinzas e cromo; para tanto, na filtração foi utilizado papel-filtro quantitativo. A fase líquida foi testada quanto ao conteúdo de cromo e nitrogênio.

A eficiência da hidrólise enzimática quanto à redução na quantidade de serragem foi calculada pela Equação 3.1:

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{A_d - 0,13}{A_i - 0,13} \right) \quad (3.1)$$

Onde:

$\varepsilon$  = eficiência do processo;

$A_i$  = quantidade de amostra inicialmente incubada, em base seca (g);

$A_d$  = quantidade de amostra na torta depois de seca (g);

0,13 = quantidade média de cinzas presentes na amostra inicial, determinada experimentalmente.

### 3.3. Remoção do cromo pela ação de *Pseudomonas aeruginosa*

Para análise da eficiência da remoção do cromo presente na serragem de rebaixamento de resíduos de curtume, foi utilizada uma cepa de *Pseudomonas aeruginosa* isolada, fornecida pelo departamento de Microbiologia do Instituto de Ciências Básicas da Saúde da UFRGS (ICBS-UFRGS). A identificação da espécie de bactéria isolada foi realizada pelo laboratório fornecedor através do sequenciamento de DNA. O isolado sequenciado pode ser visto no ANEXO I. Para replicação<sup>2</sup> das bactérias utilizou-se meio de cultura sólido PCA (*Plate Count Agar*) em placas de petri esterilizadas. O crescimento bacteriano foi acompanhado em estufa por 48h a 30°C (*P. aeruginosa* são bactérias mesófilas, ou seja, a faixa de temperaturas ideal para crescimento é entre 20 e 45°C).

Logo depois de obtido o isolado de *Pseudomonas aeruginosa*, este foi mantido em laboratório em meio de cultura (PCA) a 28°C. O período de repique máximo do isolado em laboratório foi de 30 dias. A cada repique o isolado era transferido para um meio de cultura novo esterilizado em calor úmido. Todo o processo foi feito tomando todas as precauções necessárias para não haver contaminação.

Os ensaios para determinação da eficiência da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* na remoção de cromo da serragem de rebaixamento foram realizados utilizando-se 2,0 g de serragem e 100 mL de água destilada em *erlenmeyers* previamente esterilizados em autoclave a 121°C e 1 atm de pressão por meia hora.

---

<sup>2</sup> Processo de duplicação do DNA nas bactérias, que faz com que ocorra crescimento das colônias.

Para os testes de descromagem, utilizaram-se 14 *erlenmeyers*, preparados da mesma maneira com alteração de algumas condições, tais como: o tempo de permanência de incubação, presença de sacarose e pH. Treze recipientes foram usados para os ensaios e um para o branco onde não foi acrescentada a bactéria. A identificação foi feita através de numeração de 1 a 14, sendo o número um o branco. O isolado contendo *Pseudomonas aeruginosa* crescidas nas placas de petri foi diluído com água destilada e foi adicionado 1,0 mL do caldo obtido aos *erlenmeyers* utilizados para os ensaios. Para a incubação das amostras com a bactéria, utilizou-se um agitador com controle de temperatura onde se obteve as condições necessárias para o desenvolvimento bacteriano.

A presença de *P. aeruginosa* foi comprovada por fitas-teste de oxidase, que apresentaram resultado positivo para todas as amostras testadas; além do forte odor característico de colônias desta bactéria, descrito por Tuzen *et al.* (2007) como o odor de uva, apresentado por todos os *erlenmeyer* teste.

O pH da serragem, como anteriormente citado, é ácido e inicialmente se fazia necessário o ajuste do mesmo para melhorar o crescimento e a sobrevivência das *P. aeruginosa*. Foi ajustado o pH em treze dos quatorze *erlenmeyers* teste. O *erlenmeyer* 14 foi mantido com pH inalterado. O ajuste de pH foi realizado pela adição de pequenas quantidades de solução de hidróxido de sódio 0,1M até que se atingisse pH aproximado de 7,0 e este permanecesse estável. A primeira medida de pH, antes de qualquer correção, foi feita 24 horas após a amostra entrar em contato com a água sob agitação de 100 rpm. Estando todos os valores de pH em torno de 3,8, fez-se a primeira adição de hidróxido de sódio até pH 7,0 e deixou-se sob agitação para nova leitura do pH. Assim se procedeu até a obtenção de um pH em torno de 7,0 estável. A quantidade aproximada de hidróxido de sódio que foi acrescentada para estabilização do pH foi de 5 mL levando um período de 1 a 2 semanas.

Além do tempo de permanência, tempo em que a bactéria agiu sobre o resíduo de couro, testou-se a necessidade de acréscimo de sacarose ao meio e de ajuste de pH. Em três *erlenmeyers* teste foi acrescentado sacarose a uma concentração de 0,1M – 1,0 mL no número 11 e 10 mL nos números 12 e 14. A adição de sacarose nos *erlenmeyers* teste 11 e 12 ocorreu após um período de incubação de 15 dias e houve ajuste de pH. No número 14 não houve ajuste de pH e a adição de sacarose foi no mesmo dia da incubação.

Após o preparo da amostra, procedeu-se a incubação dos *erlenmeyers* teste. A incubação foi feita em capela de fluxo laminar, onde foi preparado um caldo com 10 mL de água destilada para cada placa de *Pseudomonas aeruginosa* isolada e acrescentado 1,0 mL deste caldo em cada um dos

13 *erlenmeyers* teste preparados anteriormente. No branco (número 1) não foi acrescentado o caldo bacteriano.

Os quatorze *erlenmeyers* teste incubados foram colocados no agitador e mantidos sob agitação de 100 rpm e temperatura de 28 °C, conforme ilustrado na Figura 3.3.



**Figura 3-3: Amostras de serragem de rebaixamento em agitador para determinação da ação de *P. aeruginosa***

Durante todo o período de incubação, o pH foi controlado e ajustado quando necessário, conforme procedimento anteriormente descrito. Foram testados diversos tempos de permanência da serragem em contato com a bactéria, após o qual as amostras foram filtradas, o líquido remanescente foi submetido a aquecimento em autoclave a 120°C por 15 minutos e separado para a análise de cromo total.

Após, utilizou-se uma solução de Lauril Sulfato de Sódio (SDS), de ação detergente, para lavagem das bactérias do resíduo final do processo de digestão. A torta retida no papel filtro foi lavada com soluções de SDS em três concentrações diferentes: 0,1%, 1,0% e 3,0%. Para cada uma

destas concentrações foi preparado 100 mL de solução de SDS onde a torta permaneceu sob agitação a 100 rpm de um dia para o outro (em torno de oito horas). Depois deste período, a amostra foi filtrada e a segunda torta obtida analisada quanto ao teor de cromo.

Além do tempo de permanência e tempo em que a bactéria agiu sobre o couro, testou-se a necessidade de acréscimo de sacarose ao meio e de ajuste de pH. Em três *erlenmeyers* teste foi acrescentado sacarose a uma concentração de 0.1M - 1mL no número 11 e 10 mL nos números 12 e 14. A adição de sacarose nos *erlenmeyers* teste 11 e 12 ocorreu após um período de incubação de 15 dias e houve ajuste de pH. No número 14 não houve ajuste de pH e a adição de sacarose foi no mesmo dia da incubação.

### 3.4. Métodos de Análise

#### 3.4.1. Matéria volátil

A determinação da matéria volátil ou teor de umidade das amostras de serragem foi realizada com base na Norma NBR 11029 – Peles e Couros - Determinação de Teor de Matéria Volátil de 2001 da Associação Brasileira de Normas Técnicas. A referida norma considera que matéria volátil é aquela que evapora a  $102 \pm 2$  °C até massa constante.

O procedimento adotado consistiu na tara prévia de pesa-filtros devidamente secos em estufa por um período não inferior a 5 horas e conseqüente pesagem de aproximadamente 3 gramas de amostra. O período médio que as amostras permaneceram em estufa a  $102 \pm 2$  °C foi de 16 horas ou até que a massa permanecesse constante, ou seja, até que a variação máxima fosse de 0,1%. Se após 16 horas ainda houvesse variação no peso das amostras, os pesa-filtros com as mesmas deveriam retornar à estufa por um período de 1 hora.

O teor de matéria volátil nas amostras foi calculado pela Equação 3.2:

$$MV = \left( \frac{(M_2 - M_3)}{(M_2 - M_1)} \right) * 100 \quad (3.2)$$

Onde:

MV = teor de matéria volátil

M<sub>1</sub> = massa do pesa-filtro vazio (g)

M<sub>2</sub> = massa do pesa-filtro com amostra antes da secagem (g)

M<sub>3</sub> = massa do pesa-filtro com amostra após ensaio (g)

### 3.4.2. Teor de cinzas

A análise do teor de cinzas tem a finalidade de caracterizar as amostras quanto ao seu teor de sais, determinando a quantidade de material inorgânico não volátil. O teor de cinzas das amostras de serragem de rebaixamento foi medido com base na norma ASTM D 2617-96 da *American Society of Testing and Materials*.

Para a realização da análise do teor de cinzas, era necessário previamente determinar o teor de umidade das amostras. Após esta primeira análise, as amostras eram colocadas em cadinhos de porcelana, em forno tipo mufla a temperatura de  $600 \pm 25^\circ\text{C}$  até peso constante.

O teor de cinzas nas amostras foi calculado pela Equação 3.3:

$$C = \frac{(M_f - M_i)}{M_a} \times 100 \quad (3.3)$$

Onde:

C = teor de cinzas na amostra em base seca (%)

M<sub>f</sub> = massa final do cadinho com amostra após última calcinação (g)

M<sub>i</sub> = massa inicial do cadinho (tara) (g)

M<sub>a</sub> = massa da amostra seca colocada no cadinho (g)

### 3.4.3. Teor de cromo

A determinação do teor de cromo presente nas amostras de serragem de rebaixamento e nos resíduos (líquidos e sólidos), tanto da hidrólise enzimática quanto da ação das bactérias *Pseudomonas aeruginosa*, é importante para a determinação da periculosidade do resíduo, bem como para a análise da eficiência dos processos de tratamento deste resíduo estudados. O método consiste em uma digestão ácida onde as cinzas obtidas pelo método anterior são tratadas com ácidos

perclórico, sulfúrico e nítrico. A digestão ácida remove matérias orgânicas remanescentes e oxida todo o cromo presente a cromo hexavalente.

Nas amostras, a análise do teor de cromo (expresso como óxido de cromo) seguiu a norma NBR 11054 – Couro – Determinação de óxido crômico (1999) da ABNT através da oxidação do Cr (III) a Cr (VI) com ácido perclórico. O teor de cromo foi quantificado por iodometria. Para a realização das análises foram utilizadas as cinzas obtidas segundo ensaios previamente descritos.

A análise é realizada da seguinte maneira: as cinzas são acidificadas com ácidos sulfúrico (5mL) e perclórico (10 mL) concentrados para oxidação do Cr (III) a Cr (VI) e aquecidas com pedras de ebulição em chapas ajustadas para 100°C até que as pedras começassem a se agitar. Permaneciam nestas condições por cinco minutos. Após resfriamento, 15 mL de ácido fosfórico eram adicionados com a finalidade de evitar a interferência de ferro eventualmente presente. A seguir, 20 mL de iodeto de potássio 10% era adicionado às amostras e era realizada titulação com tiosulfato de sódio 0,1N. Esta titulação era realizada em titulador automático mostrado na Figura 3.4.



**Figura 3-4: Titulador automático utilizado para análises de cromo**

O teor de óxido de cromo presente na serragem de rebaixamento foi calculado pela Equação 3.4:

$$\%Cr_2O_3 = \frac{100 \times N \times V \times M_e}{g} \quad (3.4)$$

Onde:

$\%Cr_2O_3$  = percentual de óxido crômico

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio (N)

V = volume da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação (mL)

$M_e$  = miliequivalente grama do óxido crômico (aproximadamente 0,02533)

g = massa da amostra de couro (g)

Já as análises do cromo presente na fase líquida após os experimentos de hidrólise enzimática e ação bacteriana, foram realizadas com base na norma ABNT NBR 13341 – Banho residual de curtimento e recurtimento – Determinação de óxido de cromo (1995).

Para a realização das análises eram coletadas alíquotas de 50 mL de amostra, que eram aquecidas juntamente com 25 mL de hidróxido de sódio 4% e 15 mL de peróxido de hidrogênio 20 vol. A seguir, eram adicionados 5 mL de sulfato de níquel 5% e, após resfriamento, 15 mL de ácido clorídrico 50% e 20 mL de iodeto de potássio 10%. Seguia-se a titulação com tiosulfato de sódio 0,1N em titulador automático, como nas análises para as amostragens de serragem.

O teor de óxido de cromo presente na fase líquida foi calculado pela Equação 3.5:

$$Cr_2O_3 = \frac{V \times F_c \times 2,533}{V_{aliquota}} \quad (3.5)$$

Onde:

$Cr_2O_3$  = concentração de óxido crômico (g/L)

$V_{aliquota}$  = volume de solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação

$F_c$  = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio

#### 3.4.4. Teor de nitrogênio total Kjeldahl (NTK)

A análise do teor de nitrogênio foi realizada nas amostras de serragem com a finalidade de se determinar a porcentagem de substância dérmica nela presente, pois é o componente da pele formador do couro, sendo possível determinar, a seguir, a quantidade de proteína presente na amostra.

No presente estudo a análise de NTK nas amostras sólidas foi realizada com base na norma ASTM D 2868-96 da *American Society of Testing and Materials* e *Standart Test Method for Nitrogen Content* (Kjedahl).

Para a análise 0,75 g de serragem de rebaxamento eram pesadas e colocadas em um vidro utilizado no bloco digestor juntamente com 5,0 g de mistura catalítica. Após, na capela, eram adicionados 13 mL de ácido sulfúrico concentrado e os frascos colocados no bloco digestor ilustrado na Figura 3.5, onde eram aquecidos até que as amostras apresentassem coloração verde clara.



**Figura 3-5: Bloco digestor para análises de nitrogênio**

Após o resfriamento dos frascos, seguia-se à destilação do nitrogênio, em equipamento mostrado na Figura 3.6. Nesta etapa da análise 15 mL de uma solução de tiosulfato de sódio 80g/L eram adicionados à amostra digerida, agitada até o aparecimento da cor marrom. Uma alíquota volumétrica de 50 mL de solução de ácido bórico indicadora era colocada em um *erlenmeyer*, que seria o receptor da destilação. Após este *erlenmeyer* ser colocado na saída da serpentina do destilador, o frasco contendo a amostra era conectado ao destilador e o resfriamento deste acionado. Cerca de 50 mL de hidróxido de sódio 60% eram lentamente adicionados à amostra e a destilação era realizada até que pelo menos 75 mL de destilado fossem recolhidos no *erlenmeyer*. Este líquido recolhido, de coloração verde, era imediatamente titulado com ácido sulfúrico 0,3 N até o ponto final violeta (pH de aproximadamente 4,9).



**Figura 3-6: Destilador para análises de nitrogênio**

Para realização do branco, necessário em todas as análises, uma amostra de 1,0 g de sacarose era colocada no vidro utilizado no bloco digestor no lugar da amostra de serragem e seguiam-se as demais etapas da forma descrita anteriormente, porém no momento da titulação poderiam ocorrer duas situações distintas: solução de ácido bórico e destilado apresentando coloração final verde ou violeta. No primeiro caso, titulava-se com solução de ácido sulfúrico 0,3 N até o ponto final violeta, e no segundo caso titulava-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 N padrão até o aparecimento da coloração verde.

Caso a titulação do branco fosse efetuada com hidróxido de sódio, o valor obtido era convertido para volume equivalente de ácido sulfúrico através da Equação 3.6:

$$B = \frac{V_b \times N_b}{N_a} \quad (3.6)$$

Onde:

B = volume do branco convertido para mL de ácido sulfúrico

V<sub>b</sub> = volume de hidróxido de sódio requerido na titulação (mL)

N<sub>b</sub> = normalidade da solução de hidróxido de sódio padrão (N)

N<sub>a</sub> = normalidade da solução de ácido sulfúrico padrão (N)

O valor de nitrogênio percentual para a amostra foi calculado pela Equação 3.7:

$$\%N = \frac{(A \pm B) \times N \times 0,014}{W} \times 100 \quad (3.7)$$

Onde:

A = volume de ácido sulfúrico requerido na titulação do destilado (mL)

B = volume de ácido sulfúrico requerido na titulação do branco. Sinal positivo caso o branco tenha sido titulado com hidróxido de sódio; caso o branco tenha sido titulado com ácido sulfúrico, o sinal negativo deve ser utilizado destilado (mL)

N = normalidade da solução de ácido sulfúrico padrão (N)

W = massa da amostra (g)

O número obtido através da Equação 3.7 deve ser convertido em base seca, utilizando-se para tanto o teor de matéria volátil presente na amostra, de acordo com a Equação 3.8:

$$\%NTK_{base\ sec\ a} = \frac{\%N}{100 - M} \times 100 \quad (3.8)$$

Onde:

%N = percentual de nitrogênio da amostra em base úmida

M = percentual de matéria volátil da amostra

O teor de nitrogênio também foi determinado para a fase líquida obtida após a hidrólise enzimática das amostras de serragem de rebaixamento. O procedimento de análise segue conforme anteriormente descrito para amostras sólidas, sendo que se coloca em digestão 50 mL de amostra líquida obtida na hidrólise ou 50 mL de água destilada no caso da determinação do branco.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados das análises de caracterização da serragem de rebaixamento nas condições iniciais (condições no curtume) e os resultados dos ensaios de hidrólise enzimática e remoção do cromo pela ação de *Pseudomonas aeruginosa*, seguidos das discussões dos resultados obtidos.

### 4.1. Análise e caracterização da serragem de rebaixamento

A serragem de rebaixamento foi analisada assim que chegou ao laboratório com o intuito de se determinar o conteúdo de matéria volátil, teor de cinzas sulfatadas, cromo total como percentual de óxido crômico, teor de nitrogênio e pH. Os resultados estão ilustrados na Tabela 4.1.

**Tabela 4-1: Caracterização da serragem de rebaixamento**

<b>Análise</b>	<b>Resultado</b>
Matéria não volátil	45,96%
Teor de Cinzas (b.s.)	4,99%
Cromo (b.s.)	4,12%
pH	3,85
Nitrogênio NTK (b.s.)	14,09%

\*b.s. = base seca

Esta caracterização vem ao encontro dos resultados encontrados por outros autores, ilustrado na Tabela 2.5.

## 4.2. Resultados dos experimentos de hidrólise enzimática

Nesta etapa do experimento buscou-se determinar as melhores condições para a ação de uma enzima proteolítica ou protease sobre serragem de rebaixamento em solução. Como as proteases são enzimas que quebram ligações entre os aminoácidos das proteínas, era esperado que a enzima agisse sobre a proteína constituinte da serragem, gerando um líquido protéico e uma fase sólida rica em cromo.

A eficiência do processo de hidrólise seria medida como a diferença entre a massa inicial e a final de sólidos, em base seca, e os melhores resultados seriam a obtenção de uma solução protéica livre de cromo e uma fase sólida de menor massa possível, concentrada em cromo.

Para os testes de hidrólise enzimática de serragem cromada foram comparadas diferentes enzimas quanto à sua ação sobre a amostra. As enzimas testadas inicialmente foram TANZYME® C1, TANZYME® DG e TANZYME® WB (*Tanquímica*) e a enzima experimental em solução P-555 (*Buckman Laboratories*).

As enzimas de fabricação *Tanquímica* foram escolhidas por serem comercialmente utilizadas no processo de fabricação de couros *wet-blue*, nas etapas de caleiro, remolho e/ou purga, com base em informações fornecidas pelo fabricante e em estudo anterior realizado por Ribeiro (2003), em que foi utilizada a enzima *NovoCor SG*, da *Novozymes*. Maiores informações sobre cada uma das enzimas *Tanzyme* estão no ANEXO II.

A enzima P-555 é uma protease fornecida pela *Buckman Laboratories* para este estudo por ser uma enzima experimental e haver interesse da empresa na determinação de alternativas para a utilização da mesma. O fabricante informou ter determinadas as condições de desnaturação desta enzima: pH em torno de 4,0 ou elevação da temperatura para 80°C ou mais.

Com base nestas informações, cada uma das enzimas foi incubada com aproximadamente 5,0 gramas de serragem em 100 mL de água destilada, com pH em torno de 9,0 e temperatura de 60°C por três horas, seguindo condições obtidas em estudo realizado por Ribeiro (2003). Os resultados obtidos neste experimento comparativo, em relação à eficiência mássica de digestão, de diferentes enzimas sobre as amostras de serragem de rebaixamento estão na Tabela 4.2.

**Tabela 4-2: Comparativo entre testes com diferentes enzimas**

Enzima	Amostra Inicial (g)	Amostra Inicial (base seca) (g)	Amostra retida após Hidrólise (base seca) (g)	Eficiência mássica
TANZYME® DG	5,0526	2,7303	1,9938	28,4%
TANZYME® DG	5,0000	2,7019	1,9310	30,0%
TANZYME® WB	5,0610	2,7349	1,2757	56,1%
TANZYME® WB	5,1816	2,8000	1,3170	55,6%
TANZYME® C1	5,0000	2,7019	1,2591	56,2%
TANZYME® C1	5,0360	2,7214	1,2187	58,1%
P-555 (Buckman)	5,0920	2,7516	1,0257	66,0%
P-555 (Buckman)	5,0375	2,7222	1,3593	52,7%
P-555 (Buckman)	5,1331	2,7738	1,2474	57,8%
P-555 (Buckman)	5,0331	2,7198	0,7982	74,3%

Com base nos resultados listados na Tabela 4.2, onde a enzima P-555 resultou em menor quantidade de material após tratamento de digestão, ou seja, maior eficiência de hidrólise na solução, a enzima escolhida para os testes de otimização da hidrólise enzimática de resíduos cromados foi a P-555 (*Buckman Laboratories*)<sup>3</sup>. A diferença de eficiência mássica observada nos testes com a mesma enzima - por exemplo, nos experimentos realizados com a enzima P-555 - se justifica pela natureza do resíduo que, por carregar características de cada animal, não pode ser assumido como uniforme.

Após a determinação da enzima a ser utilizada nos experimentos de ação enzimática sobre serragem de rebaixamento cromada e com base na revisão bibliográfica, foram determinadas quais as variáveis que poderiam interferir no processo. Segundo Wenzel (1997) o poder de ação das enzimas é afetado principalmente pela temperatura e pelo pH do sistema em que se encontram. Além disso, a concentração de enzima em relação à quantidade de amostra a ser digerida e o tempo também são variáveis que podem afetar o processo de hidrólise.

Foram realizados testes em condições variadas, listadas na Tabela 4.3 e com as eficiências ilustradas na Figura 4.1, em que foram testadas diferentes temperaturas, tempos de basificação e incubação, pH, concentração de enzima e reaproveitamento ou não do líquido obtido após as hidrólises.

<sup>3</sup> A ação da enzima escolhida sobre a proteína presente na serragem cromada foi comprovada em teste da ação da mesma sobre amostras de pele caleirada, que foi totalmente digerida após aproximadamente 12 horas, conforme descrito no Capítulo 3.

O reaproveitamento do líquido protéico teve como intuito obter uma solução mais concentrada em proteína hidrolisada e reduzir o volume de água utilizada no processo.

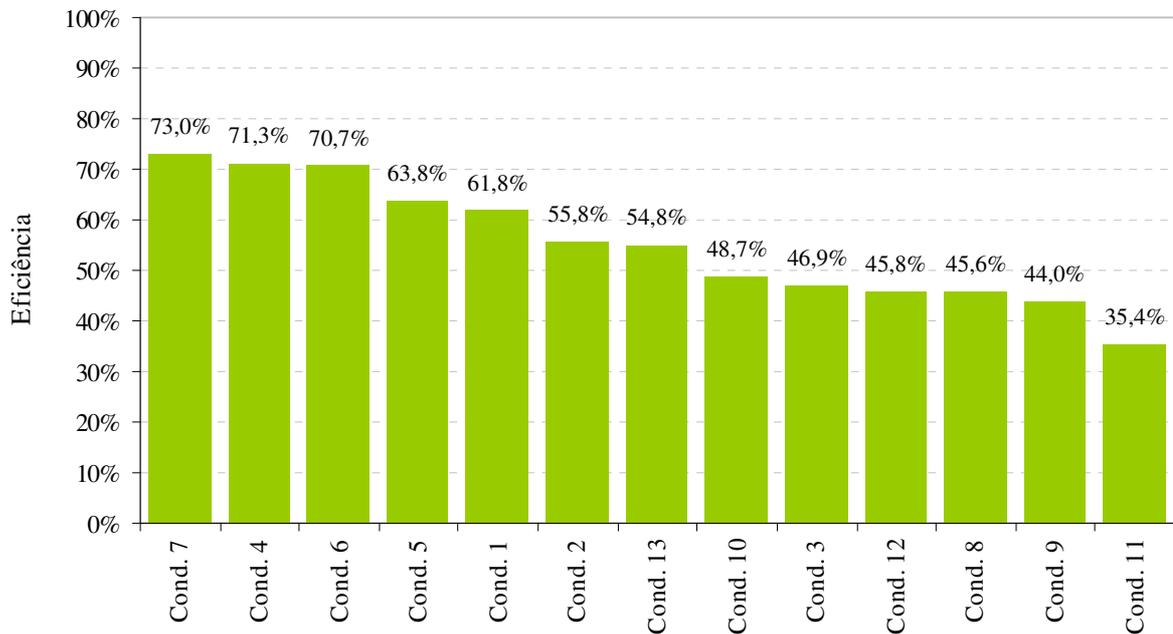
Óxido de cálcio foi utilizado como basificante para o ajuste de pH, por fazer parte do processo *wet-blue* (no caleiro).

Os resultados da eficiência de redução mássica em base seca obtida nos diferentes testes de hidrólise enzimática na Tabela 4.3 e na Figura 4.1.

**Tabela 4-3: Condições de operação testadas**

Condição	Temperatura	Tempo de Basificação	Tempo de Incubação	pH	Quant. de Enzima (em relação a massa de amostra)	Reuso do Líquido	Eficiência de Redução Mássica
Cond. 1	65°C	1h	5h	8,00	10%	Não	61,8%
Cond. 2	65°C	1h	5h	8,00	20%	Não	55,8%
Cond. 3	30°C	1h	3h	7,00	50%	Não	46,9%
Cond. 4	60°C	30 min	5h	9,00	10%	Não	71,3%
Cond. 5	70°C	1h	3h	9,00	10%	Não	63,8%
Cond. 6	60°C	1h	3h	9,00	50%	Não	70,7%
Cond. 7	60°C	1h	3h	9,00	10%	Não	73,0%
Cond. 8	60°C	1h	3h	8,00	10%	Não	45,6%
Cond. 9	30°C	1h	3h	9,00	50%	Não	44,0%
Cond. 10	60°C	30 min	3h	9,00	10%	Não	48,7%
Cond. 11	60°C	1h	3h	9,00	10%	Sim*	35,4%
Cond. 12	30°C	1h	3h	9,00	50%	Sim*	45,8%
Cond. 13	60°C	1h	3h	9,00	50%	Sim*	54,8%
Eficiência de redução mássica média							53,7%

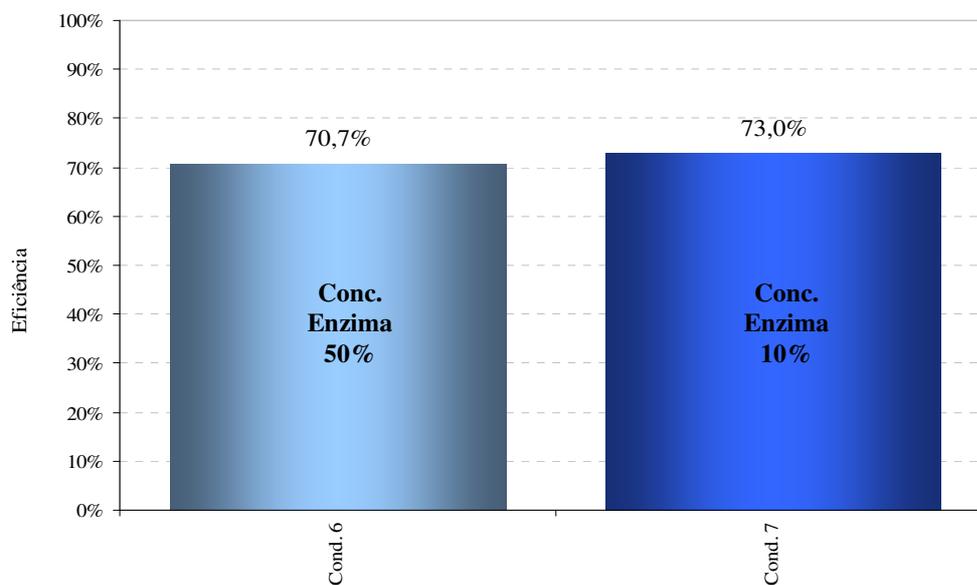
\* o líquido foi reusado duas vezes.



**Figura 4-1: Comparativo das condições de operação testadas em termos de eficiência mássica (base seca)**

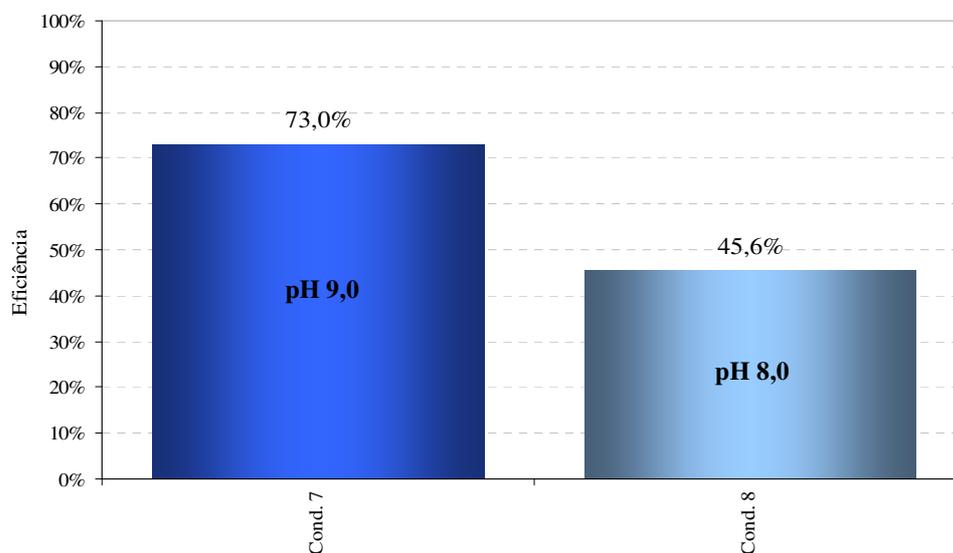
A condição que apresentou uma maior eficiência de redução mássica, isto é, em que a redução na massa de torta obtida em relação à massa de amostra inicialmente incubada foi menor quando comparados em base seca, é a condição 7, em que se trabalhou com temperatura de 60°C, pH de 9,0, tempos de basificação e incubação de uma e três horas, respectivamente, e concentração de enzima em relação à massa inicial de amostra igual a 10%. Nesta condição obteve-se uma redução de 73,0% na massa de sólidos.

Quando comparada à condição 6, em que as condições de temperatura, tempo e pH eram as mesmas que na condição 7 e a concentração de enzima em relação à amostra de serragem de rebaixamento era de 50%, ao contrário do esperado, a maior quantidade de enzima não implicou em aumento da eficiência mássica, como pode ser observado na Figura 4.2.



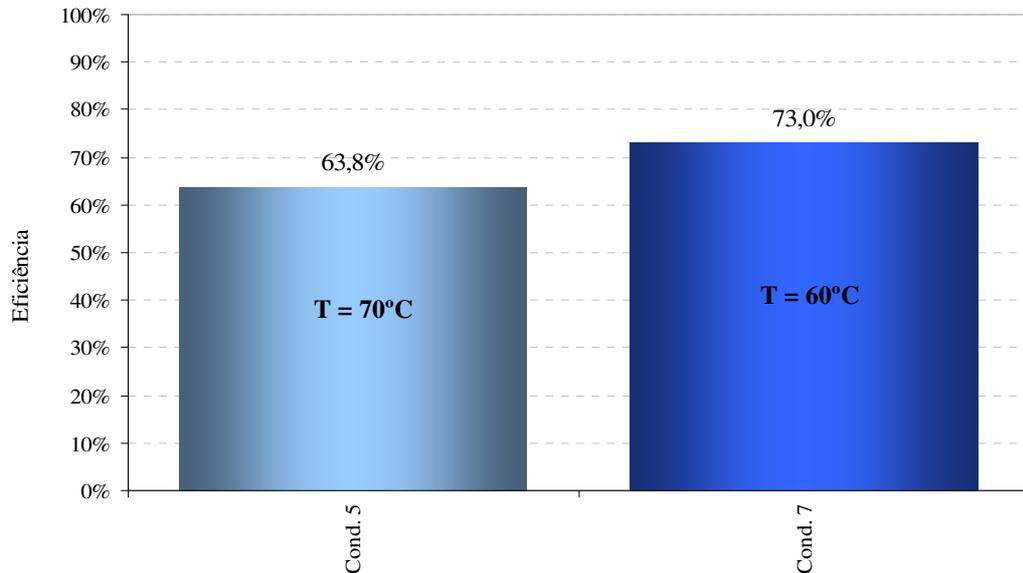
**Figura 4-2: Comparativo entre condições de operação em que apenas a concentração de enzima variou ( $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 9,0$ ,  $t_b = 1\text{h}$  e  $t_i = 3\text{h}$ )**

O comparativo entre a condição 7 e a condição 8 - em que o pH é de 8,0 e as demais condições idênticas às adotadas na condição 7 - mostra, como esperado, que a queda no pH do meio reduz a eficiência mássica da hidrólise, uma vez que a enzima tem ação em pH alcalino. Este comparativo está ilustrado na Figura 4.3.



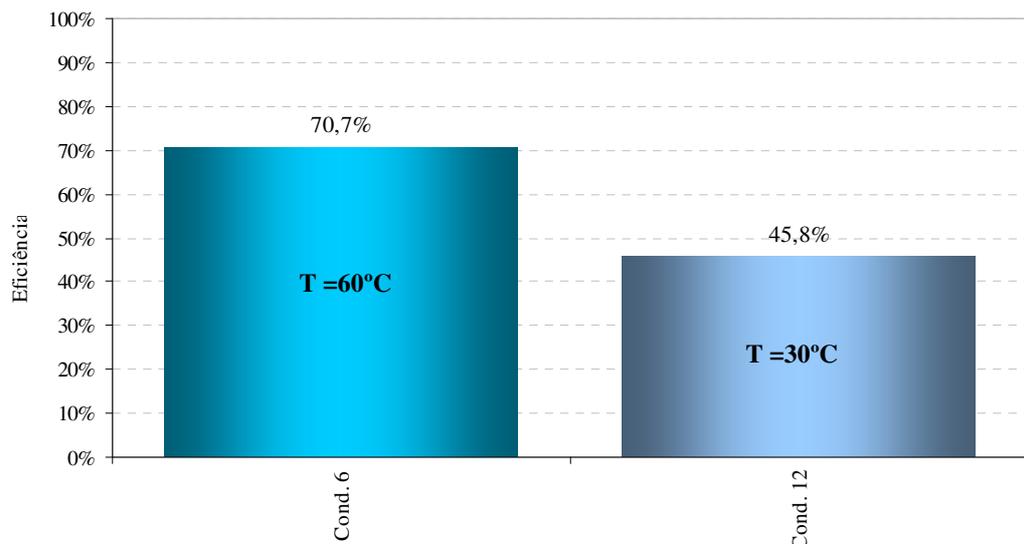
**Figura 4-3: Comparativo entre condições de operação em que apenas o pH variou ( $T = 60^{\circ}\text{C}$ , Conc. Enzima = 10%,  $t_b = 1\text{h}$  e  $t_i = 3\text{h}$ )**

Quando a temperatura do processo é elevada em 10°C a eficiência mássica da hidrólise se reduz de 73,0% para 63,8%. Esta redução de eficiência com o aumento da temperatura é explicada pelo fato da enzima utilizada sofrer desnaturação a partir de 80°C. Os resultados deste comparativo estão na Figura 4.4



**Figura 4-4: Comparativo entre condições de operação em que a temperatura do processo foi elevada (Conc. Enzima = 10%, pH = 9,0,  $t_b$  = 1h e  $t_i$  = 3 h)**

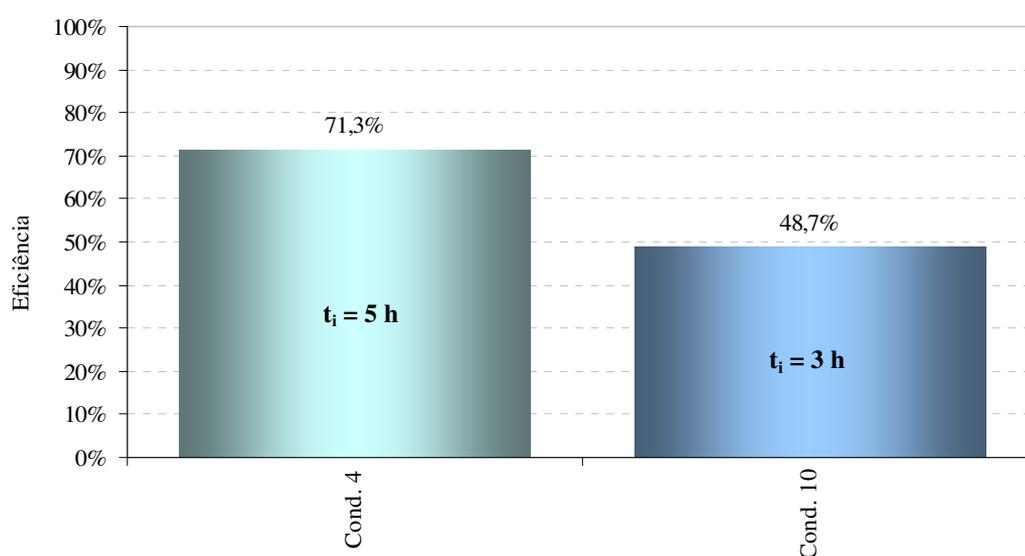
O efeito da redução da temperatura do processo de 60°C para 30°C é mostrado na Figura 4.5.



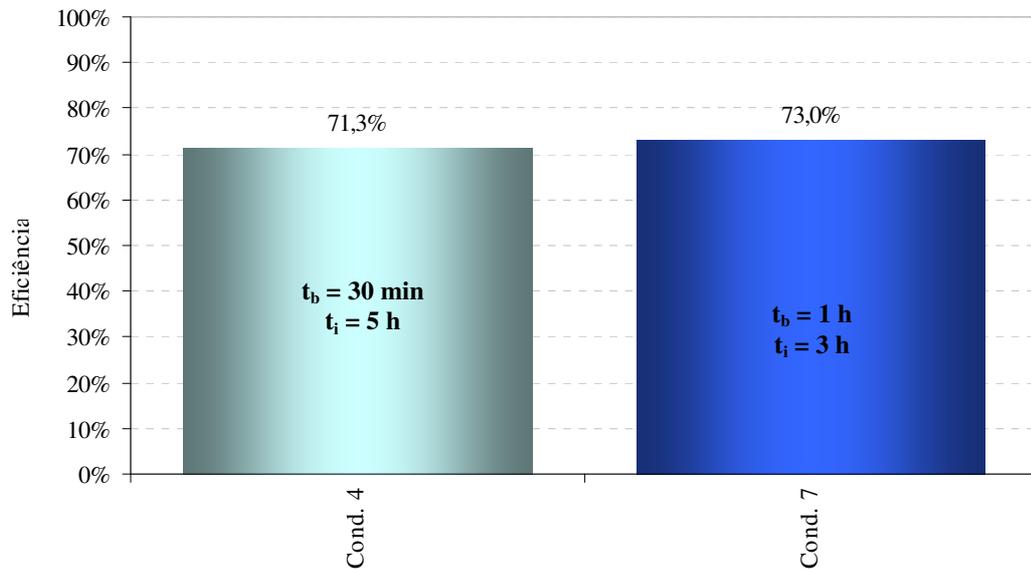
**Figura 4-5: Comparativo entre condições de operação em que a temperatura do processo foi elevada (Conc. Enzima = 50%, pH = 9,0,  $t_b$  = 1h e  $t_i$  = 3 h)**

Nas condições 6 e 12 o pH era de 9,0, o tempo de basificação de uma hora, tempo de incubação de três horas e concentração de enzima igual a 50% da massa de serragem. A diminuição da eficiência mássica com a redução da temperatura mostra que a enzima atua melhor sobre a serragem de rebaixamento em temperatura de 60°C, efeito este já observado na condição de maior eficiência mássica (condição 7).

Nas Figuras 4.6 e 4.7 a seguir é possível observar o efeito do tempo de basificação ( $t_b$ ) e incubação ( $t_i$ ) na eficiência mássica da hidrólise.



**Figura 4-6: Comparativo entre condições de operação em que tempo de incubação variou (Conc. Enzima = 10%, pH = 9,0, T = 60°C,  $t_b$  = 30 min)**

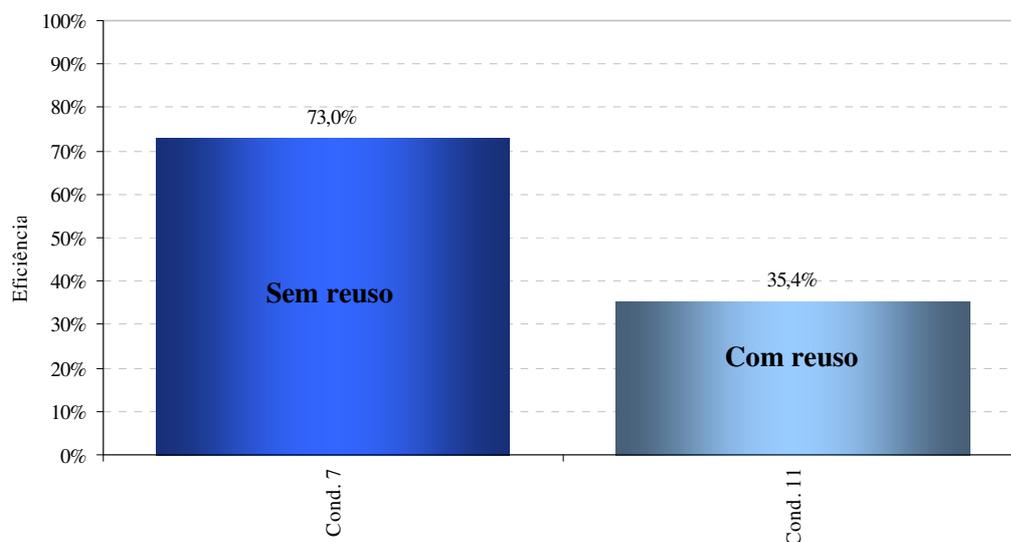


**Figura 4-7: Comparativo entre condições de operação em que tempo de basificação e de incubação foram variados (Conc. Enzima = 10%, pH = 9,0, T = 60°C)**

A análise da Figura 4.6, que mostra os resultados obtidos quando o tempo de incubação é elevado de três (condição 10) para cinco horas (condição 4), sugere que, como esperado, o aumento do tempo de incubação aumenta a eficiência mássica da hidrólise. Entretanto, quando são alterados simultaneamente tempo de basificação e de incubação mantendo-se os demais parâmetros analisados constantes – pH de 9,0, temperatura de 60°C e concentração de enzima igual a 10% - este resultado não se repete, como pode ser observado na Figura 4.7.

Por questões econômicas, estabeleceu-se que um menor tempo total de processo é o mais indicado, podendo-se afirmar que a condição 7 seria a mais viável.

A comparação entre a condição 7 a condição 11, em que as condições de trabalho foram as mesmas, porém nesta última houve reaproveitamento do líquido protéico, mostra que o reuso do líquido não favorece a redução da massa obtida na torta após a filtração. Estes resultados estão na Figura 4.8.



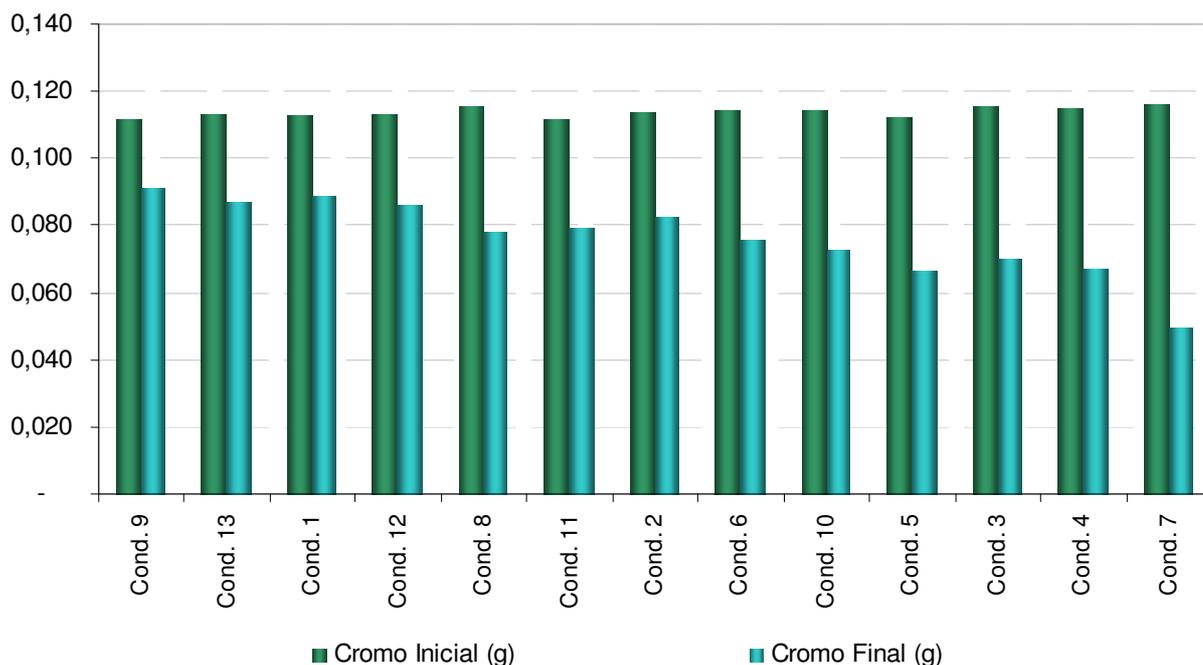
**Figura 4-8: Comparativo entre condições com e sem reuso do líquido protéico (Conc. Enzima = 10%, pH = 9,0, T = 60°C,  $t_b$  = 1h e  $t_i$  = 3h)**

Nas Tabelas 4.4 e Figura 4.9 estão os resultados obtidos nas análises da torta obtida após a hidrólise enzimática.

**Tabela 4-4: Caracterização da torta obtida após hidrólise enzimática da serragem de rebaixamento**

Condição	Cinzas (%)	Cromo (% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (g)	% de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ na torta em relação à % inicial na serragem
Cond. 1	10,40%	44,5%	0,090	79,9%
Cond. 2	10,94%	41,3%	0,083	72,5%
Cond. 3	9,51%	34,9%	0,072	62,1%
Cond. 4	8,57%	33,6%	0,069	60,3%
Cond. 5	10,15%	33,4%	0,071	63,5%
Cond. 6	8,88%	37,9%	0,077	67,1%
Cond. 7	7,72%	24,9%	0,052	45,1%
Cond. 8	10,38%	38,9%	0,087	75,6%
Cond. 9	8,58%	45,5%	0,095	85,0%
Cond. 10	7,84%	36,4%	0,073	63,9%
Cond. 11	9,61%	39,6%	0,081	72,8%
Cond. 12	11,31%	43,0%	0,088	77,9%
Cond. 13	9,89%	43,4%	0,092	80,9%

A quantidade de cromo presente inicialmente foi calculada para cada amostra de acordo com o percentual de cromo presente na serragem de couro listada na Tabela 4.1. Para o cálculo da quantidade de cromo presente na torta obtida após a hidrólise enzimática foram consideradas amostras em torno de 0,2 g



**Figura 4-9: Comparativo entre o teor de cromo inicial e o retido na torta após hidrólise enzimática**

Pela análise dos resultados obtidos quanto à eficiência mássica da hidrólise enzimática pode-se afirmar que as melhores condições são de temperatura de 60°C, pH de 9,0, tempo de basificação de uma hora, tempo de incubação de três horas e concentração de enzima em relação à massa inicial de amostra igual a 10% (condição 7). Entretanto, como observado na Figura 4.9, esta é a condição em que ocorre a menor retenção de cromo na torta e o melhor resultado em relação à quantidade de cromo presente na torta foi encontrado para a condição 9, em que a eficiência mássica é uma das menores dentre as condições estudadas.

Isto pode ser explicado porque a hidrólise da proteína constituinte da serragem, pelo rompimento das ligações entre os aminoácidos das proteínas através da ação da enzima, ao mesmo

tempo em que aumenta a eficiência mássica do processo possibilita que uma maior quantidade de sais de cromo esteja livre para ficar em solução.

Os resultados das análises do líquido protéico obtido estão na Tabela 4.5.

O volume do líquido protéico obtido após a filtração foi ajustado para 150,0 mL em todos os experimentos e foram analisadas alíquotas de 25,0 mL para todas as amostras.

**Tabela 4-5: Caracterização do líquido obtido após hidrólise enzimática da serragem de rebaixamento**

Condição	Cromo (%)	NTK
Cond. 1	n.d	3,30%
Cond. 2	n.d	4,40%
Cond. 3	n.d	4,73%
Cond. 4	n.d	4,26%
Cond. 5	n.d	3,54%
Cond. 6	n.d	4,33%
Cond. 7	n.d	5,45%
Cond. 8	n.d	4,50%
Cond. 9	n.d	5,23%
Cond. 10	n.d	5,86%
Cond. 11	n.d	5,00%
Cond. 12	n.d	5,50%
Cond. 13	n.d	6,14%

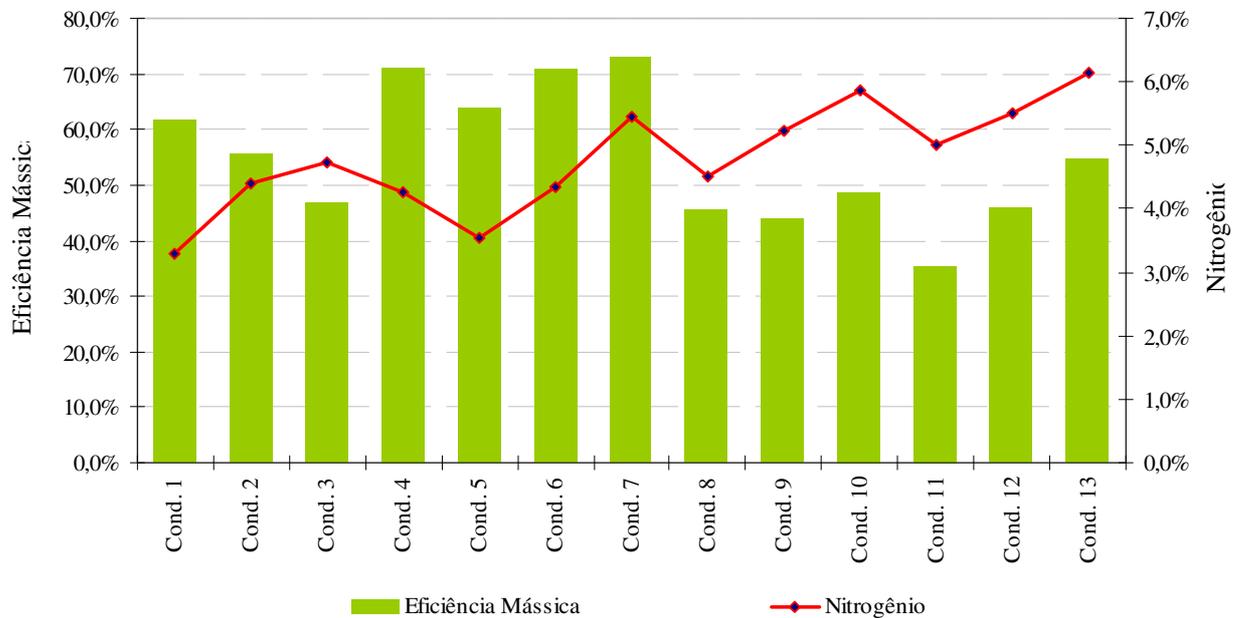
n.d. = não detectado

Como esperado, não foi detectado cromo no líquido protéico. Isto ocorre pela natureza da enzima utilizada, que age nas proteínas, e devido à basicidade do meio em que a hidrólise ocorre, pois o cromo é insolúvel em meio alcalino e fica precipitado na torta de filtração.

A maior concentração de NTK, como esperado, foi obtida para os experimentos em que o líquido protéico foi reaproveitado entre as hidrólises. Se o intuito da hidrólise for a otimização da quantidade de líquido protéico obtido o reuso do líquido é a melhor alternativa.

Segundo a RESOLUÇÃO CONSEMA N ° 128/2006 a máxima concentração de nitrogênio NTK permitida para que um efluente líquido seja lançado em um corpo d'água é de 20 mg/L. O líquido protéico menos concentrado obtido nas condições estudadas possui uma concentração de 33 g/L (se considerada uma densidade igual a 1,0 kg/L). O líquido protéico não poderia ser lançado em corpos d'água sem diluição, e estudos posteriores para a determinação de possibilidades de aproveitamento são necessários.

Na Figura 4.10 está ilustrado o comparativo entre a eficiência mássica e o nitrogênio contido no líquido protéico em cada uma das condições testadas.



**Figura 4-10: Comparativo entre eficiência de redução mássica e nitrogênio contido no líquido protéico**

Analisando-se os resultados de NTK obtidos comparando-os com a eficiência de redução mássica não é possível estabelecer uma relação clara entre estes parâmetros. Era esperado que quanto mais elevada a eficiência de redução mássica maior seria o conteúdo de nitrogênio na solução protéica obtida.

A maior vantagem do processo estudado é a possibilidade de redução do volume de resíduos a serem dispostos, uma vez que a torta obtida com a hidrólise enzimática da serragem é menos densa que a serragem em sua forma original, implicando em um menor espaço necessário para a deposição destes resíduos, caso o reaproveitamento do cromo nele contido não seja economicamente viável e a torta precise ser depositada em ARIPs. Neste âmbito e pela análise dos resultados obtidos nos experimentos pode-se estabelecer que as melhores condições de processo são: temperatura igual a 60°C, pH de 9,0, tempo de basificação de uma hora, tempo de incubação de três horas e concentração de enzima em relação à massa inicial de amostra igual a 10% (condição 7).

### 4.3. Resultados referentes à remoção do cromo pela ação de *P. aeruginosa*

Para os testes de remoção do cromo da serragem de rebaixamento pela ação da bactéria *P. aeruginosa* foram analisadas 14 amostras, conforme a Tabela 4.6.

**Tabela 4-6: Condições testadas na remoção bacteriana**

Teste	Período de incubação (dias)	Adição de sacarose	Ajuste de pH
1 (branco)	1	Não	Sim
2	3	Não	Sim
3	3	Não	Sim
4	15	Não	Sim
5	15	Não	Sim
6	15	Não	Sim
7	20	Não	Sim
8	20	Não	Sim
9	20	Não	Sim
10	30	Não	Sim
11	7*	1,0 mL	Sim
12	7*	10,0 mL	Sim
13	7	Não	Sim
14	12	10,0 mL	Não

\* Período de incubação contado a partir da adição de sacarose ao meio.

Os resultados das análises do teor de cromo no primeiro filtrado após incubação estão na Tabela 4.7.

**Tabela 4-7: Teor de cromo no líquido após primeira filtração do tratamento bacteriano**

Teste	Cromo no líquido (g/L Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
1 (Branco)	< 0,01
2	< 0,01
3	< 0,01
4	< 0,01
5	< 0,01
6	< 0,01
7	< 0,01
8	< 0,01
9	< 0,01
10	< 0,01
11	< 0,01
12	0,04
13	< 0,01
14	0,13

Era esperado que o líquido apresentasse baixa ou quase nenhuma concentração de cromo, uma vez que o mesmo fica retido nas bactérias. O teor encontrado excede o máximo estabelecido pela Resolução CONAMA N° 357 de 2005, em que o limite para concentração de cromo total é de 0,5 mg/L. Este limite está ilustrado na Tabela 2.2. Desta forma, o limite de detecção do método utilizado para determinação de cromo no líquido não permite concluir que o líquido possa ser largado em corpos de água sem um prévio tratamento.

Para análises do cromo remanescente na torta, seria necessário aquecê-la até uma temperatura de 800°C. Esta temperatura destruiria também as *P. aeruginosa* contendo cromo, o que impossibilitaria a determinação da remoção do metal pela bactéria. Para contornar este problema, antes das análises de cromo na torta a mesma foi lavada com uma solução de Sódio Lauril Sulfato, que removeu a parede celular, e após ser novamente filtrada, foi possível a análise da quantidade de cromo remanescente na torta (cromo não removido biologicamente).

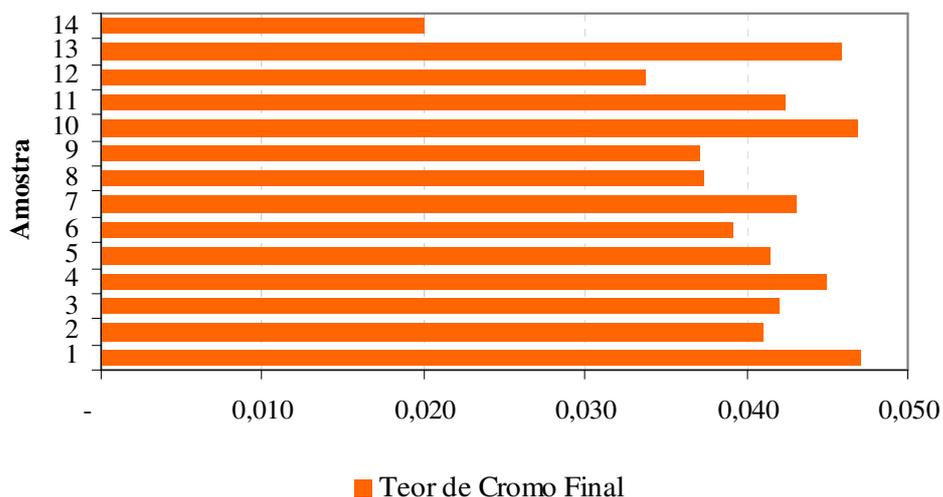
Na Tabela 4.8 estão expressos os resultados obtidos para as análises de matéria volátil, cinzas sulfatadas e teor de cromo na torta após a segunda filtração. O cromo removido contido nas bactérias fica na solução de filtração.

**Tabela 4-8: Teor de matéria volátil, cinzas e cromo na torta de filtração após tratamento bacteriano**

Teste	Concentração da solução de SDS* utilizada	Matéria não volátil (%)	Cinzas Sulfatadas (%)	Teor de cromo (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %)	% cromo removido em relação ao branco
1 (Br)	-	86,42%	5,14%	4,70%	-
2	1,0%	85,73%	5,60%	4,10%	12,80%
3	1,0%	86,09%	7,20%	4,20%	10,60%
4	0,1%	87,84%	5,07%	4,50%	4,30%
5	1,0%	87,28%	6,69%	4,15%	11,70%
6	3,0%	84,78%	8,93%	3,92%	16,60%
7	0,1%	87,70%	4,98%	4,31%	8,30%
8	1,0%	80,81%	5,63%	3,74%	20,40%
9	3,0%	84,91%	8,88%	3,71%	21,10%
10	1,0%	86,53%	7,18%	4,69%	0,20%
11	1,0%	87,16%	7,35%	4,24%	9,80%
12	1,0%	85,67%	6,34%	3,37%	28,30%
13	1,0%	85,67%	6,34%	4,59%	2,34%
14	1,0%	85,24%	5,21%	2,00%	57,40%

\*SDS: Sódio Lauril Sulfato

A Figura 4.11 ilustra o percentual de cromo remanescente em cada experimento da ação de bactérias *P. aeruginosa* sobre a serragem de rebaixamento.



**Figura 4-11: Teor de cromo remanescente na fase sólida após o tratamento biológico**

Através da análise dos resultados obtidos nos testes de remoção de cromo de serragem de rebaixamento pela ação de *P. aeruginosa* foi possível chegar às seguintes conclusões:

- A bactéria selecionada atua sobre o cromo presente do resíduo;
- O ajuste de pH do meio não se faz necessário;
- O aumento no tempo de incubação leva a um aumento no cromo removido;
- A adição de fonte extra de carbono (sacarose) aumenta a eficiência de remoção, uma vez que facilita o crescimento bacteriano;
- A bactéria é eficientemente removida da torta com Sódio Lauril Sulfato.

Os resultados obtidos permitem afirmar que, com estudos subsequentes desta rota, a remoção do cromo contido na serragem de rebaixamento pela ação bacteriana é uma alternativa à deposição destes resíduos *in natura* em ARIPs ou a outros modos de disposição sem tratamento prévio,

## 5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo realizado visando a determinação de condições ótimas de processo para o tratamento de serragem de couro *wet-blue* através de hidrólise enzimática e ação da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* apresentou resultados promissores.

A partir dos procedimentos experimentais de hidrólise enzimática, foi possível obter uma fase sólida rica em cromo cuja massa foi, em média (média de todos os experimentos), 53,7% menor (em base seca) que a massa inicial de serragem de rebaixamento, chegando-se a obter uma redução de massa em torno de 73,0%.

O conteúdo de proteínas, expresso em termos de conteúdo de nitrogênio presente nas amostras, fica quase que inteiramente na fase líquida após a hidrólise enzimática. Neste líquido protéico não foi verificada a presença de cromo pelo método de análise utilizado.

A torta obtida após as filtrações é rica em cromo, pois se pode afirmar que o cromo inicialmente presente na serragem de rebaixamento fica retido na torta. Este resultado era esperado, uma vez que a enzima testada age nas proteínas que constituem o couro. Porém, hidrólise da proteína constituinte da serragem possibilita que uma maior quantidade de sais de cromo esteja livre para ficar em solução, devendo os dois fatores ser observados para a determinação das melhores condições de processo.

Esta torta, por ter sido digerida pela enzima proteolítica utilizada no estudo, não tem a mesma granulometria da serragem de rebaixamento, sendo composta por partículas menores que a serragem *in natura*; em outras palavras, a densidade da torta obtida é menor que a densidade da serragem, o que, em termos de volume, significa uma redução ainda maior do que a obtida em termos de massa. Ainda que os resíduos seguissem sendo depositados em ARIPs após a hidrólise

enzimática, o espaço necessário para tanto seria menor, além da possibilidade de redução de custos, mesmo nas condições em que a eficiência mássica não é a mais elevada.

O aumento no tempo de incubação e o reaproveitamento do líquido obtido após as filtrações, ao contrário do esperado, não alteraram significativamente o resultado final; entretanto, o reaproveitamento do líquido é uma opção bastante interessante, uma vez que reduz o volume final de filtrado obtido.

A análise dos resultados obtidos leva a seguinte condição ótima de processo: temperatura de 60°C, pH de 9,0, tempo de basificação de uma hora e tempo de incubação de três horas e concentração de enzima em relação à massa inicial de amostra igual a 10% e com reuso do líquido protéico.

O líquido protéico pode ser utilizado como fertilizante, para fabricação de adesivos ou no recurtimento de couros, por exemplo; e o cromo presente na torta pode ser recuperado como sal (re)curtente, voltando para o processo de fabricação de couros *wet-blue*, contribuindo para que o processo de hidrólise enzimática economicamente viável em larga escala.

Pela análise dos resultados obtidos através dos testes da ação de *Pseudomonas aeruginosa* sobre o resíduo cromado é possível afirmar que, como esperado, com o aumento do tempo de incubação existe uma tendência de aumento no percentual de cromo removido da serragem de rebaixamento, utilizando-se uma mesma concentração da solução de lavagem Sódio Lauril Sulfato (SDS).

Pela natureza da bactéria utilizada nos experimentos e sua eficácia na remoção de cromo de águas residuais e solos contaminados, acredita-se que o cromo tenha sido incorporado pelas bactérias em sua membrana celular e que estas tenham sido removidas da torta de filtração através da solução de SDS e da segunda filtração.

A remoção das bactérias pelo SDS pôde ser comprovada pela comparação dos resultados obtidos quando se alterou apenas a concentração da solução SDS utilizada. Quanto maior a concentração da solução de SDS, maior a remoção de cromo, como consequência da remoção das bactérias (contendo o cromo). Levando-se em consideração os custos referentes à utilização deste detergente e a comparação entre os resultados obtidos, pode-se afirmar que a concentração ideal para uso é de 1,0%.

Quanto ao pH, os testes realizados mostraram que não seria necessário fazer o seu ajuste, pois a eficiência do processo no teste em que não se ajustou o pH do meio foi maior.

Já a adição de uma fonte extra de carbono ao meio (sacarose) influenciou de forma positiva a ação da bactéria sobre a serragem cromada, sendo obtidos melhores resultados quanto maior a quantidade de sacarose adicionada.

Estudos adicionais para a otimização da utilização de *Pseudomonas aeruginosa* visando à remoção de cromo de resíduos de *wet-blue* se fazem necessários, assim como a determinação de opções para a disposição dos subprodutos deste processo, em especial do lodo biológico.

O objetivo inicial do estudo, de avaliar rotas alternativas para o tratamento de resíduos cromados foi alcançado, mostrando que tanto o tratamento bacteriano quanto a hidrólise enzimática são opções tecnicamente viáveis para o tratamento não apenas deste passivo ambiental gerado pela indústria do couro, como opções outros resíduos cromados. A partir destes resultados é possível o desenvolvimento de um processo de reaproveitamento de constituintes do resíduo, criando alternativa para que as indústrias do setor coureiro não mais depositem seus resíduos *in natura* em ARIPs e efetivamente os tratem.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros nesta linha de pesquisa são:

- Utilizar técnicas analíticas mais sensíveis, como a absorção atômica, para a determinação da concentração de cromo nos produtos obtidos através da hidrólise enzimática e ação bacteriana;
- Realizar levantamentos dos custos de cada uma das rotas para possível utilização em escala industrial;
- Estudar alternativas para utilização do líquido protéico, como fertilizante ou no processo de fabricação de couros, como recurtente ou para enchimento, por exemplo;
- Investigar rotas para obtenção de sais curtentes a partir da torta concentrada em cromo obtida através da hidrólise enzimática;
- Estudar alternativas para a disposição da massa bacteriana formada;
- Realizar testes em triplicata para comprovação dos resultados previamente obtidos pela ação de *P. aeruginosa* na serragem de rebaixamento;
- Realizar testes da ação da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* na torta obtida após o processo de hidrólise;
- Realizar testes de hidrólise enzimática com maior quantidade de amostra para avaliação da convergência entre eficiência de redução mássica e teor de NTK no líquido protéico.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, L. A.; *Gerenciamento de resíduos industriais - Co-processamento*, Trabalho de conclusão em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química (DEQUI). Porto Alegre, 2005.

AQUIM, P. M.; *Balanço de Massa dos Processos de Ribeira e Curtimento*, Porto Alegre, 2004. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Associação das Indústrias de Curtume do Rio Grande do Sul; disponível em <http://www.aicsul.com.br>; acessado em 15/08/2007.

Asociación de Investigación de lãs Industrias del Curtido y Anexas (AIICA), *Proyecto Planta Tratamiento Rebajaduras Wet-blue*, 2006.

AZEVEDO, P. F.; *Competitividade da Cadeia de Couro e Calçados, Relatório para o Fórum de Competitividade da Cadeia Produtiva de Couro e Calçados*, Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior, Secretaria do Desenvolvimento da Produção, 2001.

BIANCHIN, D.; *Determinação da curva de crescimento de bactérias gram-negativas resistentes ao cromo (VI) previamente isoladas de efluentes de curtumeira*; Monografia apresentada à UNOESC como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Ciências Biológicas. Videira, 2006.

- BINGHERNG, C.; *Environmental health critheria for chromium*. International Programme on Chemical Safety, Geneva, 1988. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>, acessado em 30/08/2007.
- BROWN, D.A. *et al.* *Investigation of hidroxamic acids for the extraction of chromium(III) from leather waste and the possible re-use of the extracted chromium in the tanning industry*. Environmental Technology Letters, 1986, v.7,p.283-288.
- CABEZA, L.F., Taylor, M.M., Brown, E.M., Marmer, W.N.; *Influence of proteolytic enzymes on chemical and fysical properties of isolated gelatin from chrome shavings*, AQEIC, nº 3, Julho/Agosto/Setembro 1997.
- CABEZA, L.F., Taylor, M.M., DiMaio, G.L., Brown, E.M., Marmer, W.N., Carrio, R., Celma, P.J., Cot, J.; *Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings Isolation of potentially valuable protein products and chromium*. Waste Management 18 (1998) 211-218.
- CASTILHOS, D.D., COSTA, C. N., Passianoto, C. C., LIMA, A. C. R de, LIMA, C. L. R. de, MULLER, C.; *Adição de cromo hexavalente no crescimento, nodulação e absorção de nutrientes em soja*, Revista Ciência Rural, volume 31, número 6, Santa Maria, Novembro./Dezembro, 2001.
- CHEN, W. *et al.* *Modified collagen hydrolysate, potential foruse as a filler*. Journal of the American Leather Chemists Association, 2001, v.96, nº7, p.262-267.
- CLAAS, I. C., MAIA, R. A. M.; *Manual básico de Resíduos Industriais de Curtume*. p. 57, 1994.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). *Curtumes, P+L*. Disponível em [http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao\\_limpa/documentos/curtumes.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/curtumes.pdf); acessado em 21/11/2008.

- CONPET – *Programa Nacional da Racionalização do Uso dos Derivados do Petróleo e do Gás Natural* – Ministério de Minas e Energia. Disponível em <http://www.conpet.gov.br>; acessado em 27/08/2007.
- Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA)/Secretaria do Meio Ambiente, RESOLUÇÃO CONSEMA N° 128/2006, disponível em [www.fepam.rs.gov.br](http://www.fepam.rs.gov.br), acessado em 08/12/2008.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)/Ministério do Meio Ambiente (MMA), Resolução N° 20 de 18 de junho de 1986; disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>, acessado em 28/08/2007.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)/Ministério do Meio Ambiente (MMA), Resolução N° 357 de 2005, disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessado em 28/08/2007.
- COT, J. *et al*; *Processing of collagenic residues – isolation of gelatin by the action of peroxochromates*. Journal of the American Leather Chemists Association, v. 94 (1999), p.115-127.
- Couro News, disponível em <http://www.couro.com.br/view.htm?id=229552>, acessado em 14/01/2008.
- DALLA ZEN, L. Couro pode ser fonte de energia alternativa. Revista do Couro, Estância Velha, 2001, nº150, p.38.
- DING Z., JIA J., PANG X.; *A new process to improve the efficiency of isolating collagen protein from chrome shavings by recycling and increasing its concentration*; China Leather & Footwear Industry Research Institute, XXIX IULTCS Congress/103rd ALCA Annual Convention, Washington, DC, USA, 2007.

Essencis Soluções Ambientais; disponível em <http://www.essencis.com.br/>; acessado em 24/11/2007.

FABIANI, C., RUSCIO, F., SPADONI, M., PIZZICHINI, M.; Cr(III) slats recovery process *from tannery wastewaters*; Desalination 108 (1996) 183–191.

FEPAM, *Relatório Sobre a Geração de Resíduos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul*, p. 26, 2003.

FISCH, J, *Redução do desperdício sob ponto de vista ambiental*. Revista do Couro, Novo Hamburgo, nº 110, p.32-323, 1995.

GARCIA Jr, O.; MELO, I.S. de; AZEVEDO, J. L. *Microbiologia Ambiental*. Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1998 p. 11-41.

GNANAMANI A., MADHAVA E. C., SADULLA S. C., *A novel bacterial enzyme for destruction/degradation of tanned collagen materials*, Central Leather Research Institute, Adyar, Chennai 20, India. XXIX IULTCS Congress/103rd ALCA Annual Convention, Washington, DC, USA, 2007.

GODINHO, M.; *Gaseificação e combustão combinadas de resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista*, Porto Alegre, 2004. Exame de qualificação para tese de doutorado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

GODINHO, M.; *Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista*, Porto Alegre, 2006. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

- GUTTERRES, M.; *Alternativas para destinação do resíduo de rebaixamento do couro wet-blue*. Revista do Couro, Novo Hamburgo, nº 113, p.49, 1996.
- GUTTERRES, M.; *Considerações sobre o Curtimento ao Cromo e Meio Ambiente*. Revista do Couro, Novo Hamburgo, p.28 e 29, 1997.
- GUTTERRES, M.; *Desenvolvimento Sustentável em Curtumes*. Revista Tecnicouro, Novo Hamburgo, Dezembro, p. 108-120, 2004.
- GUTTERRES, M.; material utilizado na disciplina *Tópicos Avançados em Couro e Meio Ambiente*, ministrada no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- HASSEN, A.; SAIDI, N.; CHERIF, M.; BOUDABOUS, A.; *Effects of heavy metals on Pseudomonas aeruginosa and Bacillus Thuringiensis*. Bioresource technology. v. 65, p.73-82, 1998.
- HEIDEMANN, E. *Depósito e reciclagem de materiais curtidos ao cromo*. Revista do Couro, Novo Hamburgo, junho/julho, 1992.
- HIJAZIN, C. A. H.; *Descromagem Ácida de Resíduos de Couro*; Porto Alegre, 2003. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).
- HOINACKI, E., MOREIRA, M.V., KIEFER, C.G.; *Manual Básico de Processamento do Couro*, Porto Alegre: SENAI/RS, 402p, 1994.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Pesquisa, disponível em [http://www1.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/industria/pimpfagro\\_nova/agroind2008.shtm](http://www1.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/industria/pimpfagro_nova/agroind2008.shtm) acessado em 21/11/2008.

- International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS), *Recommendations for tannaery solid by-product management*, disponível em [http://www.iultcs.org/environment\\_iue2.asp](http://www.iultcs.org/environment_iue2.asp), acessado em 26/12/2007.
- KANG, S. Y., LEE, J. U., KIM, K. W.; *Biosorption of Cr(III) and cromo (VI) onto the cell surface of Pseudomonas aeruginosa*. Biochemical Engineering Journal, v. 36, p.54-58, 2007.
- KELLER, W.; CHERNICHARO, C. A.; LAUFFER, J.; MOREIRA, R. V.; *O Cromo nos Resíduos Sólidos ne Curtumes - Imobilização em Materiais Cerâmicos*. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997.
- KIRK, Donald W., CHAN, Chris C.Y., MARSH, H.; *Chromium behavior during thermal treatment of MSW fly ash*; Journal of Hazardous Materials B90 (2002) 39–49.
- KOLOMAZNIK, K., MLADEK, M., LANGMAIER, F., JANACOVA, D., TAYLOR, M.; *Experience in industrial practice of enzymatic dechromation of chrome shavings*, Journal of American Leather Chemists Association, v.94 - 1999, p.55-63.
- LUTCKMEIER, C. V.; *Remoção de cromo presente em serragem de rebaixadeira por Pseudomonas aeruginosa*; Trabalho de conclusão do Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul. Novo Hamburgo, 2008.
- MÄHLER, A. P. D.; *Descromagem hidrometalúrgica de resíduos sólidos (serragem) de couro*. Porto Alegre, 1999. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).
- MARTINES, M. A., *Impacto do lodo de curtumes nos atributos biológicos e químicos do solo*. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, São Paulo, 2005.

- MOREIRA, M.V., TEIXEIRA, R.C.; *Estado da Arte Tecnológico em Processamento do Couro: Revisão bibliográfica no âmbito internacional*, Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 242p, 2003.
- MORERA, Josep M.; BACARDIT, Anna; Olle', LLUI'S; Bartoli', Esther; BORRA`S, Maria D.; *Minimization of the environmental impact of chrome tanning: A new process with high chrome exhaustion*; Chemosphere, Available online 12 July 2007.
- MUNIZ, D. H. F.; OLIVEIRA-FILHO, E. C.; *Universitas: Ciências da Saúde*, v. 4, n. 1 / 2, p. 83-100, 2006.
- Novozymes Latin América Ltda, disponível em [http://www.novozymes.com.br/enzimas\\_oque.htm](http://www.novozymes.com.br/enzimas_oque.htm), acessado em 27/02/2008.
- OLIVEIRA, N.M. *Caracterização da serragem de couro ao cromo antes e após a queima com ênfase nas concentrações de cromo (III, VI e total)*. Porto Alegre, 1997. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).
- ORGILES, A.C. *et al. Recuperação de cromo e energia a partir de resíduos de couro*. I Congresso Latino-Americano de Tecnologia do Calçado, Novo Hamburgo, 1994.
- PEREIRA, S.V.; *Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo*, Porto Alegre, 2006. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- PRADO, L.N., LUCCA, R.M.D., Resende, S.E; *Eficiência na produção com tecnologias limpas*. Revista do Couro, nº155, Novo Hamburgo, Brasil, 2002.

- PRIEBE, G. P. S.; *Análise da composição da pele/couro em função das etapas do seu processamento em curtumes*; Trabalho de conclusão em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química (DEQUI). Porto Alegre, 2005.
- RAO, J.R., THANIKAIVELAN, P., SREERAM, K.J., NAIR, B.U., *Green route for the utilization of chrome shavings (chromium-containing solid waste) in tanning industry*, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 1372–1376.
- Resotec Soluções Ambientais; disponível em <http://www.resotec.com.br>, acessado em 09/01/2008.
- RIBEIRO, K. C. R.; *Hidrólise de resíduos de couro curtido ao cromo*; Porto Alegre, 2003. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).
- ROBAINA, L. E. S.; FORMOSO, M. L. L.; PIRES, C. A. F.; *Metais pesados nos sedimentos de corrente como indicadores de risco ambiental – Vale do Rio dos Sinos, RS*. Revista do Instituto Geológico. São Paulo, v.23. p.35-47.2002.
- SANet Sustainable Alternatives Network, disponível em <http://www.sustainablealternatives.net/cases.cfm?bcorder=sector&caseid=2897&sectorid=113&bizfieldid=0&geoid=0&ecobenefitid=0&sortby=co&startrow=1>, acessado em 14/01/2008.
- SEKARAN G., SHANMUGASUNDARAM K., MARIAPPAN M.; *Characterization and utilization of buffing dust generated by the leather industry*. Journal of Hazardous Materials. B63 (1998) 53–68.
- SILVA, C. A. J.; Pfeiter, R.; *Enzimas em la Industria del Cuero – Revisión de conceptos, tipos de aplicación y resultados prácticos*. Buckman laboratórios Ltda. 2005.

- SILVA, I. V.; *Utilização de hidrolisado protéico de couro como produto recurtente*, Porto Alegre, 2008. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Sistema Brasileiro de Normas Técnicas (SBRT); disponível em <http://www.sbrt.ibict.br>, acessado em 04/09/2007.
- STRANDBERG, G. W., SHUMATE, S. E., PARROT, J.R.; *Microbial cells as biosorbents of heavy metals: accumulation of uranium by Saccharomyces cerevisiae and Pseudomonas aeruginosa*. Applied and Environmental Microbiology, V. 41, p. 237 – 246, 1981.
- SWARNALATHA, S., SRINIVASULU, T., SRIMURALI, M., SEKARAN, G.; *Safe disposal of toxic chrome buffing dust generated from leather industries*; Journal of Hazardous Materials, V. 150 p. 290-299, 2008.
- TAYLOR, M.M.; DIEFENDORE, E.J.; NA, G.C. *Enzymatic treatment of chrome shavings*. Journal of the American Leather Chemists Association, v.85, nº 8, p.264-275 – 1990.
- TAYLOR, M.M.; DIEFENDORE, E.J.; Marmer, W.N. *Efficiency of enzymatic solubilization of chrome shavings as influenced by choice of alkalinity-inducing agents*. Journal of the American Leather Chemists Association, v.86, nº 6, p.199-208 – 1991.
- TAYLOR, M.M. *et al.* *Characterization of products isolated by enzyme treatment of chromium-containing leather waste*. Journal of the American Leather Chemists Association, v.87, nº 10, p.380-388 - 1992.
- TAYLOR, M. M. *et al.*; *Effect of processing variables on ash content of gelable and hydrolyzed protein products isolated from treatment of chromium leather waste*. Journal of American Leather Chemists Association, v.88 nº 10, p.358-368 – 1993.

- TAYLOR, M.M. *et al.* *Effect of deionization on physical properties of gelable protein products recovered from solid tannery waste.* Journal of the American Leather Chemists Association, v.90, nº 12, p.365-374 – 1995.
- TAYLOR, M. M. *et al.*, *Processing of leather waste: Pilot scale studies on chrome shavings. Part I – isolation and characterization of protein products and separations of chrome cake.* Journal of American Leather Chemists Association, v.93, p.61-82 – 1998.
- TAYLOR, M. M. *et al.*, *Use of tryptec enzyme preparations in treatment of chrome shavings.* Journal of American Leather Chemists Association, v.95, p.243-252 – 2000.
- THANIKAIVELAN *et al.*, *Progress and recent trends in biotechnological methods for leather processing*, TRENDS in Biotechnology Vol.22 No.4 p. 181 – 188, Abril, 2004.
- TORTORA, G. J., FUNKE, B. R., CASE, C. L.; *Microbiologia*. Artmed Editora, 6º edição, 2003.
- TUZEN, M.; SAYGI, K. O.; USTA, C.; SOYLAK, M.; *Pseudomonas aeruginosa immobilized multiwalled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions.* Bioresource technology. Turquia. V. 99, p. 1563-1570, 2007.
- VEDARAMAN N., MUELLER R., JAYAKUMAR R., MURALIDHARAN C., RAO, P. G.; *A novel bacterial enzyme for destruction/degradation of tanned collagen materials*, Central Leather Research Institute, Adyar, Chennai, India. XXIX IULTCS Congress/103rd ALCA Annual Convention, Washington, DC, USA, 2007
- WENZEL, G. E.; *Bioquímica II*. Editora Unisinos, 1ª Edição. São Leopoldo, 1997.
- ZIAGOVA, M.; DIMITRIADIS, G.; ASLANIDOU, D.; PAPAIOANNOU, X.; TZANNETAKI, E. L.; LIAKOPOULOU-KYRIAKIDES, M. *Comparative study of Cd(II) and Cr(III) biosorption on Staphylococcus xylosus and Pseudomonas sp. in single and binary mixtures.* Bioresource technology: v. 98, p.2859-2865, 2007.

## APÊNDICE A

### A. Tratamento e disposição de resíduos

Resíduos são resultado de processos de diversas atividades humanas: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços, dos sistemas de tratamento de água, gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou aqueles líquidos que exijam soluções técnicas e economicamente viáveis, de acordo com a melhor tecnologia disponível, antes de seu descarte no meio ambiente.

A preocupação com o meio ambiente está sendo incorporada à estrutura organizacional das empresas e aos processos produtivos industriais, e o gerenciamento de resíduos e efluentes preocupa as unidades fabris e a sociedade como um todo. A atual visão de desenvolvimento industrial pressupõe atender às necessidades de crescimento sócio-econômico considerando o gerenciamento ambiental e assegurando qualidade de vida às futuras gerações. Além de haver uma preocupação com o meio ambiente, de acordo com o CONPET – Programa Nacional da Racionalização do Uso dos Derivados do Petróleo e do Gás Natural - há um apelo cada vez maior por produtos que contenham os chamados selos verdes, fazendo com que empresas ambientalmente responsáveis também sejam mais competitivas em determinados mercados e segmentos (CONPET, 2007).

De acordo com a FEPAM, em relatório do ano de 2003, anteriormente citado, mais de 190 mil toneladas de resíduos sólidos perigosos foram geradas naquele ano no Estado, distribuídos nos 16 setores inventariados, sendo que os setores de couro, mecânico e metalúrgico foram os maiores geradores de resíduos industriais perigosos (Classe I). Devido aos principais processos envolvidos,

os setores coureiro e de galvanoplastias são os que possuem o maior potencial de contaminação ambiental por cromo hexavalente; setores estes bastante importantes na indústria do Rio Grande do Sul (FEPAM, 2003).

O índice de reaproveitamento de resíduos do setor coureiro-calçadista no Brasil ainda é muito baixo. As dificuldades são causadas principalmente pela falta de segregação dos resíduos no estabelecimento gerador e pelos custos envolvidos com a utilização de materiais reciclados, pois muitas vezes a tributação incidente sobre os produtos originados de reciclagem é mais elevada do que sobre as matérias-primas virgens (GODINHO, 2006).

Existe um movimento para que os resíduos curtidos ao cromo sejam classificados como não prejudiciais em todo o mundo. Em alguns países da Comunidade Européia, como a Itália, por exemplo, permite-se o uso de lodo contendo cromo trivalente como fertilizante em quantidades controladas. Entretanto, a maioria dos países mantém as restrições quanto ao cromo, independentemente de seu estado de valência (MÄHLER, 1999).

Visando modificar esta realidade alarmante e melhorar o processo produtivo, existem inúmeros estudos que visam reduzir, reciclar ou reutilizar os resíduos provenientes do curtimento de peles, bem como tratar de maneira ambientalmente correta os resíduos que foram ou que ainda serão gerados, seja por imposição legal ou por conscientização dos profissionais envolvidos no setor.

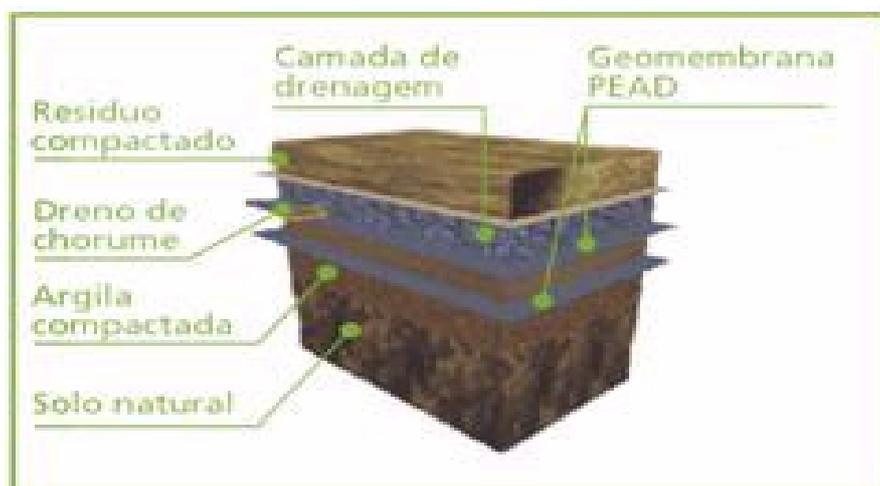
### A.1 Aterros de Resíduos Industriais Perigosos – ARIP

Como anteriormente mencionado, no Brasil, o principal destino de resíduos curtidos ao cromo são os Aterros de Resíduos Industriais Perigosos (ARIPs).

ARIPs destinam-se a resíduos industriais perigosos, não-reativos e não inflamáveis, com baixos teores de solventes, óleos ou água. Devem possuir barreiras físicas para evitar a contaminação do lençol freático e do solo e possuir sistema de drenagem para o chorume. Geralmente estas barreiras são feitas com argila e geomembranas de polietileno de alta densidade (PEAD), como o ilustrado na Figura A.1 (Essencis Soluções Ambientais, 2007). A NBR 8418 da ABNT trata dos projetos de aterros de resíduos industriais perigosos como a técnica de disposição de resíduos industriais perigosos no solo, sem causar danos ou riscos à saúde e à segurança pública, minimizando os impactos ambientais. Tal método utiliza-se de princípios de engenharia para confinar os resíduos na menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os

com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho ou a intervalos menores, se necessário.

ARIPs são projetados para armazenarem resíduos por um período que varia entre 10 e 40 anos. Segundo dados fornecidos pela UTRESA (Usina de Tratamento de Resíduos S.A., 2008), os aterros ali projetados consideram um período de operação de 20 anos e atualmente são depositados cerca de 12.000 m<sup>3</sup> de resíduos mensalmente. Os custos de implantação de uma célula giram em torno de R\$ 50,00 / m<sup>3</sup>, ou seja, para ser feita uma célula onde possam ser depositados 50.000 m<sup>3</sup>, gastam-se cerca de R\$ 2.500.000,00 para sua construção. Com relação ao custo de disposição, a UTRESA está praticando o valor de R\$ 96,00 / m<sup>3</sup> para resíduos Classe I (farelo e aparas de couro wet-blue e lodo) e o valor de R\$ 64,00 / m<sup>3</sup> para os resíduos Classe II (UTRESA, 2008).



**Figura A-1: Estrutura de impermeabilização de ARIP**

Em termos de responsabilidade sobre o passivo ambiental, o gerador permanece responsável pelo resíduo, independentemente de o mesmo estar confinado em um ARIP, a menos que seja provada sua reutilização como matéria prima (RIBEIRO, 2003). Assim sendo, o confinamento dos resíduos em um ARIP torna-se pouco interessante para o gerador do passivo, pois este deverá sempre se preocupar com a forma com que outra empresa, a responsável pelo aterro, está gerenciando o mesmo para evitar ser co-responsável em caso de acidente e/ou inconformidade. A maior empresa deste tipo no estado formada por um pool de empresas do setor coureiro-calçadista é a UTRESA – Usina de Tratamento de Resíduos SA, fundada em 1989, com uma área de 30 ha.

Outro fator que deve ser considerado é o custo elevado de instalação destes ARIPs, pois exige seleção e aquisição do terreno adequado, impermeabilização do mesmo, construção de drenos e controle permanente de líquidos percolados, entre outros fatores. Além disto, de acordo com Mähler (1999), a serragem de rebaixamento degrada-se muito lentamente, levando em torno de 100 anos para tanto, exigindo cuidados permanentes e que dura, por vezes, mais do que o tempo de atividade das empresas.

Como exemplo para a problemática que representam os aterros em termos ambientais, pode-se citar um relato de Porst (1994, apud MÄHLER, 1999) que mostra que vêm sendo identificados na Alemanha velhos depósitos de resíduos industriais e locais semelhantes contaminados por metais pesados e poluentes orgânicos, comprometendo o lençol freático destas regiões. A purificação e a restauração destas áreas exigem medidas demoradas e dispendiosas e esta foi uma das razões para a nova legislação ambiental alemã ser extremamente rigorosa quanto à minimização de geração de resíduos sólidos e reutilização de subprodutos cromados, além de o custo para o depósito destes resíduos em aterros ser bastante elevado (aproximadamente US\$ 500,00 por tonelada). Entretanto, os custos no Brasil de depositar resíduos em aterros ainda são mais baixos do que tratá-los, o que infelizmente freia bastante a substituição por outras alternativas.

Como visto, estes aterros representam uma solução provisória para o problema dos resíduos industriais a eles destinados, pois com o decorrer dos anos a segurança destes aterros vai diminuindo e o risco de contaminação do solo e do lençol freático pelas substâncias perigosas presentes nos resíduos aumenta, ficando o problema a ser resolvido pelas gerações futuras.

## A.2 Tratamento Térmico

De acordo com Moreira *et al.* (2003), o tratamento térmico de resíduos, considerado por alguns como forma de disposição final, é um método de tratamento que se utiliza da oxidação via ação térmica com o objetivo de tornar o resíduo menos volumoso, menos tóxico, ou ainda eliminá-lo, convertendo-o em gases ou resíduos incombustíveis.

A incineração é considerada uma opção atraente para, simultaneamente, gerar energia e reduzir o volume de resíduos sólidos dispostos no solo e em aterros, porém exige monitoramento e tratamento de gases e poeiras gerados.

As cinzas geradas por processos de incineração podem conter elevadas concentrações de metais tóxicos como chumbo, cromo e cádmio que, quando presentes nos resíduos sólidos que estão

sendo tratados, podem ser volatilizados nas temperaturas de incineração, e no resfriamento condensam-se sobre a superfície das poeiras geradas (GODINHO, 2006). É, portanto, um processo que exige controle severo tanto das temperaturas em que é realizada a queima quanto da composição das cinzas obtidas.

O tratamento térmico de resíduos cromados têm sido estudado devido ao elevado poder calorífico deste material (4.500 kcal/kg), baixo conteúdo de enxofre (menor que 2%) e cinzas (90-95% óxidos de cromo), que o caracteriza como material combustível em processo de incineração controlada (GUTTERRES, 1996). Orgilés (1994) em um estudo de recuperação de cromo e energia a partir dos resíduos de couro em incinerador de leito fluidizado, utilizando uma temperatura de 705° C, conseguiu uma redução de volume de 96 a 98%. Conforme Dalla Zen (2001), nesse processo são atendidos quase todos os parâmetros de emissão de gases exigidos pelas normas ambientais, com exceção de dióxido de enxofre.

Oliveira (1997) apresentou um trabalho de caracterização do farelo de couro curtido ao cromo antes e após a queima nas temperaturas de 700, 800, 850 e 900°C com ênfase na concentração de cromo trivalente e hexavalente, visando à combustão completa e a maior redução de massa.

De acordo com Godinho (2004), a incineração dos resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista tem como vantagens a redução em torno de 90% do volume total do resíduo, a possibilidade de recuperação do cromo após o tratamento das cinzas, além da geração de energia que pode ser aproveitada na própria indústria.

Inúmeros estudos laboratoriais e industriais têm demonstrado que resíduos de couro contendo cromo podem ser termicamente tratados para produzir cinzas contendo aproximadamente 50% de óxido de cromo, conteúdo similar à fonte natural, cromita de sódio, utilizado pela indústria de insumos químicos de cromo. Estas cinzas podem ser utilizadas como matéria-prima na produção de ligas Fe-Cr, como fonte de cromo para a produção de sulfato básico de cromo, ou ainda para a produção de ácido crômico, insumo da indústria de galvanoplastia (GODINHO, 2006).

Dentre os estudos para incineração de resíduos do setor coureiro-calçadista está o projeto “Planta Piloto para Incineração de Resíduos Sólidos da Indústria Coureiro-Calçadista”, realizado pelo Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR), do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. O projeto teve seu início no ano de 1997, em função da preocupação das empresas do setor e da posição mais rígida da FEPAM em relação à destinação dos resíduos sólidos gerados

pelas referidas empresas. O projeto conta com um incinerador em leito fixo, com tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC), projetado especificamente para incinerar resíduos do setor coureiro (PEREIRA, 2006).

Conforme Godinho (2004), a unidade piloto de incineração com capacidade nominal de processar 100 kg/h de resíduos sólidos, possui um reator de gaseificação (RG) onde ocorre o processo de secagem do resíduo, a perda da matéria volátil e a produção de gases combustíveis como CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos. O reator (RG) opera a 650°C. A seguir, estes gases passam por um reator de oxidação que é responsável pela destruição térmica dos compostos orgânicos presentes no gás combustível e opera a 1000°C. Os gases provenientes deste reator passam por um ciclone dimensionado para coletar partículas com diâmetro médio superior a 13 mm. Em seguida, os gases passam por um sistema de lavagem alcalina para neutralizar os gases ácidos formados no processo e eliminar o material particulado. Esta unidade piloto está localizada no município de Dois Irmãos, na empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda.

Apesar de empregada em diversos países, a incineração ainda é uma técnica controversa, principalmente no que se refere a emissões gasosas, de controle bastante difícil. A FEPAM ainda não concedeu autorização para incineração de resíduos de couro cromados no Rio Grande do Sul em escala industrial.

Outra possibilidade de tratamento de resíduos sólidos cromados provenientes de curtumes é o co-processamento, que é a destruição térmica, a altas temperaturas, de resíduos em fornos de cimento. Seu diferencial em relação às demais técnicas de queima está no aproveitamento do resíduo como potencial energético ou substituto de matéria-prima para a fabricação de clínquer na indústria cimenteira, sem qualquer alteração na qualidade do produto final, sem a geração de novos resíduos e contribuindo para a economia de combustíveis e matérias-primas não-renováveis. A atividade é chamada co-processamento, pois enquanto os resíduos estão sendo destruídos no interior do forno, está acontecendo a produção de cimento (AMARAL, 2005).

Os resíduos passíveis de co-processamento são: resíduos líquidos, sólidos e pastosos, como os originados, entre outras, das seguintes atividades industriais: petroquímica, química, montadoras, autopeças, eletroeletrônica, siderurgia, metalurgia, metal-mecânica, celulose e papel. Também podem ser co-processados lodos de Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs), areias e terras contaminadas, embalagens, Equipamentos de Proteção Individual (EPIs), entre outros (Essencis, 2007). Os resíduos da indústria coureiro-calçadista incluem-se nesta lista.

Em virtude da legislação vigente ou por aspectos inerentes à tecnologia, alguns tipos de resíduos não são passíveis de co-processamento, tais como: resíduos organoclorados e organofosforados, radioativos, hospitalares, domiciliares e urbanos não caracterizados, pesticidas e explosivos (Essencis, 2007).

O processo deve ser monitorado para assegurar que as emissões estão nos níveis exigidos por lei e a que a qualidade das cinzas é adequada, à posterior incorporação ao clínquer. Os compostos inorgânicos de maior importância são os metais pesados, dentre os quais se encontra o cromo; mas eles não são estranhos ao processo de produção de cimento, pois estão presentes no carvão, óleo e matérias primas. Os metais reagem com as matérias-primas fazendo parte da estrutura cristalina do clínquer, sem prejudicar a qualidade do produto (AMARAL, 2005).

Diversos estudos realizados demonstram que o co-processamento não interfere no processo de fabricação do cimento. As cinzas produzidas pela queima de resíduos industriais são incorporadas ao produto e têm elementos e características idênticas às das matérias-primas necessárias a sua fabricação. As quantidades dos materiais são limitadas para assegurar esses resultados (AMARAL, 2005).

Um dos riscos do processo é a utilização de matérias que não possuam características químicas similares às matérias-primas normalmente empregadas na produção de clínquer, ou seja, que seja utilizado no co-processamento um material que não seja composto basicamente por óxidos de cálcio, silício, alumínio e ferro, mineralizadores e fundentes.

Existe, ainda, a possibilidade de o resíduo ou a mistura de diversos resíduos serem erroneamente utilizados como combustível alternativo sem que possua o poder calorífico inferior requerido. No Rio Grande do Sul, o poder calorífico inferior requerido, segundo a FEPAM, é de  $2700 \text{ kcal.kg}^{-1}$  em base seca, correspondente ao valor do menor poder calorífico normalmente utilizado como combustível alternativo (casca de arroz). No caso de misturas de resíduos, o poder calorífico inferior exigido de cada um dos resíduos, individualmente, pode ser reduzido a 40% do anteriormente citado, sendo que o produto final da mistura deve atender àquele valor. Conforme citado anteriormente, de acordo com estudos de Gutterres (1996), o resíduo cromado proveniente do processamento de couros enquadra-se nas características exigidas por lei para a sua utilização em fornos de clínquer.

A maior parte das empresas de cimento no Brasil faz co-processamento. Na Europa, nos Estados Unidos e em outros países do mundo o co-processamento é uma prática habitual,

considerada favorável para a melhoria do meio ambiente (Resotec Soluções Ambientais, 2007). No Rio Grande do Sul, ainda não é feito o co-processamento de resíduos industriais perigosos, devido, principalmente, aos rigorosos parâmetros estipulados pela FEPAM. Atualmente, apenas uma cimenteira localizada na região de Bagé se utiliza da técnica de co-processamento, empregando material alternativo como combustível. Entretanto, o material utilizado é casca de arroz, e não algum tipo de resíduo perigoso.

### Produção de aglomerados, couro reconstituído, imobilização em materiais cerâmicos e tijolos

Segundo recomendação da *International Union of Leather Technologists and Chemists Societies* (IULTCS, 2007), companhias estão produzindo aglomerados (imitando madeira) de aparas e serragens de couro curtido ao cromo e com tanino vegetal em diversos países; entretanto, apenas resíduos que atendam requisitos bastante severos de qualidade podem ser processados. As fibras de couro são misturadas ao látex, e após coagulação, a mistura é desidratada, prensada e seca. O produto final é obtido tanto na forma de folhas separadas como um material contínuo e podem ser utilizados como isolante e na indústria de calçados na fabricação de contrafortes, palmilhas internas, etc.

Outro produto obtido através de resíduos do setor coureiro-calçadista é o couro reconstituído ou regenerado, cuja invenção remonta ao fim do século XIX e estes são fabricados industrialmente desde a Segunda Guerra Mundial e tem por objetivo reproduzir uma textura fibrosa semelhante à do couro. Este material é constituído de fibras de colagênio provenientes do couro curtido e a adição de fibras sintéticas com um ligante polimérico por fusão térmica e prensagem. A qualidade dos produtos obtidos foi sendo aperfeiçoada ao longo dos anos e foi desenvolvido no Centro Técnico do Couro de Lyon, na França, em parceria com o Instituto Francês de Petróleo um estudo que levou à obtenção de um produto absorvente utilizável para limpeza de resíduos de petróleo e seus subprodutos. Este produto foi utilizado com sucesso em um acidente com petroleiro norte-americano na França (COMTE, 1982, apud MÄHLER, 1999).

Existe ainda utilização das aparas e serragens cromadas “in natura” na fabricação de tijolos e materiais cerâmicos, através da incorporação de quantidades limitadas de resíduos cromados à argila para fabricação destes produtos. Na incorporação o componente orgânico do resíduo é queimado, contribuindo positivamente ao balanço de energia do processo de queima, ao mesmo tempo em que o cromo torna-se indisponível dentro do sólido, pois dentro do corpo cerâmico

forma-se um ambiente redutor que pode evitar a oxidação do Cr (III) a Cr (VI) (KELLER *et al*, 1997).

Estas técnicas são utilizadas em alguns países da América do Sul, tais como a Argentina; porém ainda são pouco aceitas devido ao caráter potencialmente tóxico do cromo citado anteriormente neste capítulo (IULTCS, 2007).

## ANEXO I

Sequenciamento da *Pseudomonas aeruginosa* realizado pelo Departamento de Microbiologia, do Instituto de Ciências Básicas da Saúde da UFRGS, para identificação e caracterização de um isolado como *Pseudomonas aeruginosa* .

TAGATTTTGATCATGGCTCAGATTGAACGCTGGCGGCAGGCCTAACACATGCAAGTCGA  
GCGGATGAAGGGGGCTTGCTCCTGGATTCAGCGGCGGACGGGTGAGTAATGCCTAGGA  
ATCTGCCTGGTAGTGGGGGATAACGTCCGGAAACGGGCGCTAATACCGCATAACGTCCTG  
AGGGAGAAAGTGGGGGATCTTCGGACCTCACGCTATCAGATGAGCCTAGGTTCGGATTAG  
CTAGTTGGTGGGGTAAAGGCCTACCAAGGCGACGATCCGTA ACTGGTCTGAGAGGATGA  
TCAGTCACACTGGA ACTGAGACACGGTCCAGACTCCTACGGGAGGCAGCAGTGGGGAA  
TATTGGACAATGGGCGAAAGCCTGATCCAGCCATGCCGCGTGTGTGAAGAAGGTCTTCG  
GATTGTAAAGCACTTTAAGTTGGGAGGAAGGGCAGTAAGTTAATACCCTTGCTGTTTGA  
CGTACCACA

## **ANEXO II**

Informações técnicas sobre as enzimas TANZYME® C1, TANZYME® DG e TANZYME® WB (Tanquímica). *Fonte: [www.tanquimica.com.br](http://www.tanquimica.com.br)*



<b>Denominação Química</b>	Lipase Microbiana.
<b>Aspecto</b>	Granulado fino de coloração branca heterogênea
<b>pH Ação</b>	8 - 13
<b>Campo de Aplicação</b>	Desengraxe nos processos de remolho, caleiro e purga.
<b>Propriedades</b>	<b>Tanzyme® DG</b> é uma enzima lipolítica indicada para o desengraxe nos processos de remolho, caleiro e purga de todos os tipos de couros.

Entre outras vantagens, **Tanzyme® DG**:

- Reduz a oferta de tensoativos, diminuindo a espuma no tratamento.
- É 100% biodegradável.
- Proporciona desengraxe mais homogêneo.
- Aumenta a uniformidade de tingimento.
- Aumenta as resistências físicas.
- Melhora a hidropelência em couros hidrofugados.
- Melhora os resultados no *fogging test*.
- É indicada para couro de cabra e porco

O uso de **Tanzyme® DG** na purga aumenta a segurança quanto aos fungos, pois ela não só extrai a gordura, e sim a desnatura, evitando que as graxas residuais fiquem no banho de curtimento. Estas graxas podem comprometer os emulgadores dos fungicidas, dificultando a penetração da base ativa dos mesmos no couro.

<b>Aplicação</b>	Sugerimos a oferta de 0,03 – 0,08% de <b>Tanzyme® DG</b> . Sua ação é aumentada em presença de cal hidratada, assim sendo no remolho é importante adicionar de 0,05% - 0,1% de cal, o que ajuda na alcalinização do banho.
<b>Estabilidade de estocagem</b>	Evite-se a umidade e exposição excessiva ao sol. O ideal é armazenar em local limpo e arejado com temperatura entre 20 – 35 <sup>o</sup> C.
<b>Precauções</b>	Recomenda-se o uso de luvas e óculos de segurança durante o seu manuseio. Ocorrendo contato acidental com a epiderme ou mucosas, enxaguar as partes afetadas com bastante água.

Revisão:	01	Data:	13/06/2007	Página:	1 de 1
----------	----	-------	------------	---------	--------

As informações e recomendações dos nossos produtos são meramente orientativas. Compreendem o nosso atual estágio de conhecimento das características dos mesmos. Não são, portanto, uma garantia formal, visto que os resultados obtidos serão dependentes das condições técnicas, bem como dos sistemas de aplicação. Sugerimos caso por caso, testes prévios em laboratório.

<b>Denominação Química</b>	Protease Ácida.
<b>Aspecto</b>	Granulado fino de coloração branca heterogênea
<b>pH Ação</b>	4,5 a 7
<b>Campo de Aplicação</b>	Na neutralização de Wet Blue.
<b>Propriedades</b>	<p><b>Tanzyme® WB</b> é uma protease recomendada para purgar wet blue. <b>Tanzyme® WB</b> é recomendado para qualquer artigo.</p> <p>O uso de <b>Tanzyme® WB</b> proporciona:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Igualização de wet blue de diferentes lotes e procedências</li><li>- Melhor abertura e rendimento de área</li><li>- Couros mais macios, sem prejuízo de firmeza de flor.</li><li>- Melhor distribuição dos recurtentes e engraxantes.</li><li>- Melhor uniformidade de tingimento, melhorando sensivelmente a classificação dos couros.</li></ul> <p>Para potencializar a igualização de tingimento, sugerimos o uso de <b>Tanzyme® WB</b> junto com a enzima desengraxante <b>Tanzyme® ADL</b>.</p>
<b>Aplicação</b>	<p>Recomendamos o uso de 0,02 a 0,05% de <b>Tanzyme® WB</b> junto com a neutralização. Sugerimos ainda evitar adicionar a enzima em banhos que contenham cromo.</p> <p>O ideal é que <b>Tanzyme® WB</b> seja adicionado 30 minutos após os neutralizantes e que rode de 60 a 120' e a temperatura ideal de processo está ao redor de 40°.</p> <p>Em caso de necessidade de diluição para evitar abertura extra de fulão, esta deve ser feita no momento da adição.</p>
<b>Estabilidade de estocagem</b>	Evite-se a umidade e exposição excessiva ao sol. O ideal é armazenar em local limpo e arejado com temperatura entre 20 – 35 <sup>0</sup> C.
<b>Precauções</b>	Recomenda-se o uso de luvas e óculos de segurança durante o seu manuseio. Ocorrendo contato acidental com a epiderme ou mucosas, enxaguar as partes afetadas com bastante água.

As informações e recomendações dos nossos produtos são meramente orientativas. Compreendem o nosso atual estágio de conhecimento das características dos mesmos. Não são, portanto, uma garantia formal, visto que os resultados obtidos serão dependentes das condições técnicas, bem como dos sistemas de aplicação. Sugerimos caso por caso, testes prévios em laboratório.