

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

**ESTUDO E IDENTIFICAÇÃO DE NITROGÊNIO
EM EFLUENTES DE CURTUME**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Luciane Baur

Porto Alegre

2012

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

ESTUDO E IDENTIFICAÇÃO DE NITROGÊNIO EM EFLUENTES DE CURTUME

Luciane Baur

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

Orientador:

Profa. Dra. Mariliz Gutterres

Porto Alegre

2012

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 *Estudo e Identificação de Nitrogênio em Efluentes de Curtume*, elaborada por, Luciane Baur como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Marlize Cantelli

Prof. Dr. Marcelo Farenzena

Profa. Dra. Patrice Monteiro de Aquim

Agradecimentos

A Deus, por me permitir terminar esta jornada.

Aos meus pais, Marino e Sirlene, a minha irmã, Rosane, e as nossas queridas Vick e Vivi pelo amor, apoio e paciência.

À professora Mariliz Gutterres, pela amizade, apoio e orientação neste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (UFRGS) pela oportunidade de estudo.

Aos colegas e amigos que fiz neste tempo de mestrado, e aos bolsistas que trabalharam comigo, a Soriene Bordignon e o Everton Menezes.

Aos órgãos de fomento a pesquisa CNPq e CTAgro pelo apoio financeiro.

Ao Igor Carraro (Leather Solutions) e aos curtumes parceiros pelo fornecimento de peles, efluentes e produtos químicos.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

A indústria curtumeira gera quantidades significativas de efluentes com altos níveis de nitrogênio. Este trabalho tem como objetivos avaliar os fatores que contribuem para os altos teores de nitrogênio nos efluentes de curtume, entre eles, os produtos químicos utilizados no processamento do couro, as etapas que mais influenciam nestes teores, a influência do tempo e quantificar o total de nitrogênio liberado em cada etapa por quilograma de pele processada. Os testes foram realizados em peles salgadas e testadas duas formulações distintas, coletando-se amostras dos banhos no final de cada etapa, a fim de avaliar as quantidades de nitrogênio individualmente nestes efluentes. Posteriormente, foram analisadas as etapas considerando a influência do tempo na liberação de nitrogênio processando-se separadamente pedaços de peles salgadas, com apenas uma das formulações e deixando cada etapa por, pelo menos, 24 horas com coletas de banho ao longo do processo. Os métodos utilizados para se determinar os teores de nitrogênio nos banhos residuais foram Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), Nitrogênio Amoniacal (N-NH_3), Carbono Orgânico Total (TOC) e Proteína Solúvel. Informações técnicas dos produtos químicos indicam que alguns deles têm nitrogênio em suas composições. Com base nisso, fizeram-se ensaios de NTK nos produtos que poderiam conter nitrogênio. Os resultados detectaram nitrogênio nas amostras desses produtos analisados, porém não em quantidades muito significativas. A partir dos resultados dos experimentos de processamento das peles foram calculadas as quantidades de nitrogênio, carbono e proteínas totais solúveis geradas por quilograma de pele processada. Para este cálculo, foram utilizados os resultados obtidos de NTK, TOC e proteínas totais solúveis, os volumes de banhos de cada etapa e a massa inicial da pele que estava sendo processada. Os resultados de liberação de nitrogênio por

quilograma de pele processada (5,07 g/kg pele processada da Formulação Ribeira/Curtimento 1 e 5,51 g/kg de pele processada para a Formulação Ribeira modifica/Curtimento/Recurtimento 2) mostraram que as duas formulações liberam, aproximadamente, a mesma quantidade de nitrogênio por quilograma de pele processada. Comparando-se os resultados de NTK e N-NH₃, verificou-se que grande parte do nitrogênio liberado nos banhos é de origem orgânica, ou seja, proveniente das peles, mostrando que devem ser feitos estudos mais profundos a fim de se gerar menores quantidades destes nos efluentes. Tratamentos adequados devem ser adotados nas estações de tratamento de efluentes, prevendo nitrificação e desnitrificação, a fim de depurar os altos índices deste nutriente nos efluentes finais antes de serem lançados nos corpos receptores.

Palavras-chave: nutrientes, nitrogênio, efluentes, couro

Abstract

The tannery industry generates significant amounts of effluent with high nitrogen levels. This work aims to evaluate the factors that contribute for high nitrogen contents in the effluent of tannery, among them, the used chemical products in the processing of leather, the main stages that influence in these contents, the influence of the time and to quantify the total residual nitrogen in each stage of the process for kilogram of processed hide. The tests had been carried out with salted hides and two formulations distinct were tested, collecting samples of residual water by the end of each stage, in order to evaluate the individual amounts of nitrogen in these effluents. Subsequently, steps were analyzed considering the influence of time on the release of nitrogen processing separately pieces of salted hides, with the usual formulation and leaving each stage for at least 24 hours for collecting samples of the waste water throughout the process. The methods used to analyze the levels of residual nitrogen in wastewater were Total Kjeldahl Nitrogen (TKN), Ammonia Nitrogen ($\text{NH}_3\text{-N}$), Total Organic Carbon (TOC) and Soluble Protein. Technical information of chemicals products indicate that some of them have nitrogen in their compositions. On this basis, there have been trials to determine TKN in the products that could contain nitrogen. The results detected nitrogen in the analyzed samples of these products, but not in significant levels. From the results of the experiments the amounts of nitrogen, carbon and total soluble protein produced per kilogram of processed hide were calculated. For this calculation, were used the results of TKN, TOC, and total soluble protein, the volumes of each step of baths and the initial mass of hide. The results of release of nitrogen per kilogram of hide (5.07 g/kg of processed hide with the Formulation Beamhouse/Tanning 1 and 5.51 g/kg of processed hide with the modified Formulation Beamhouse/Tanning/Retanning 2)

showed that both release approximately the same amount of nitrogen. Comparing the results of NTK and $\text{NH}_3\text{-N}$, it was found that most of the nitrogen is released to the wastewater has organic origin, in other words, from the hide, demonstrating that further study must be made in order to generate lower quantities in these effluents. Appropriate treatment should be adopted in effluent treatment plants, providing nitrification and denitrification, in order to debug the high levels of this nutrient in the final effluent before being discharged in receiving waters.

Keywords: nutrients, nitrogen, effluent, leather

Sumário

| | |
|--|----------|
| Capítulo 1 | 1 |
| Introdução | 1 |
| Capítulo 2 | 7 |
| Revisão Bibliográfica | 7 |
| 2.1. Pele | 7 |
| 2.1.1 Estrutura da Pele | 9 |
| 2.1.2. Composição da pele | 11 |
| 2.1.2.1. Aminoácidos | 12 |
| 2.1.2.2 Proteínas | 14 |
| 2.1. Processamento de Peles em Curtumes | 20 |
| 2.1.1. Remolho | 22 |
| 2.1.2. Depilação e Caleiro | 23 |
| 2.2. Água na Produção do Couro | 24 |
| 2.2.1. Emprego da Água no Remolho | 24 |
| 2.2.2. Emprego da Água na Depilação e Caleiro | 25 |
| 2.2.3. Emprego da Água na Desencalagem | 26 |
| 2.2.4. Emprego da Água na Purga | 26 |
| 2.2.5. Emprego da Água no Píquel e Curtimento | 26 |
| 2.2.6. Emprego da Água no Recurtimento e Acabamento Molhado | 27 |
| 2.3. Uso de Produtos Químicos em Curtumes | 27 |
| 2.4. Presença de nitrogênio em efluentes e descarte em corpos receptores | 34 |
| 2.5. Remoção de Nitrogênio e Tratamento de Efluentes | 37 |
| 2.5.1. Nitrogênio, Fósforo e Matéria Orgânica | 40 |
| 2.6. Uso de água em curtumes e Tecnologias limpas | 49 |
| 2.7. Tratamento de Efluentes de Curtume | 52 |
| 2.7.1. Descrição de Estações de Tratamento de Efluentes de Curtume | 52 |

| | |
|--|------------|
| 2.7.2. Tratamentos para remoção de nitrogênio de efluentes de curtume | 54 |
| Capítulo 3 | 57 |
| Metodologia Experimental..... | 57 |
| 3.1. Pele..... | 57 |
| 3.2. Procedimento Experimental | 58 |
| 3.3. Insumos utilizados | 64 |
| 3.4. Métodos Analíticos..... | 69 |
| Capítulo 4 | 73 |
| Resultados e Discussão | 73 |
| 4.1. Resultados dos Testes utilizando a Formulação Ribeira/Curtimento 1 | 73 |
| 4.2. Experimentos utilizando a Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2..... | 75 |
| 4.3. Comparação entre os Experimentos das Formulações 1 e 2 | 76 |
| 4.4. Experimentos considerando a influência do tempo para a F1 | 80 |
| 4.5. Caracterização nitrogenosa dos produtos químicos | 85 |
| 4.6. Quantificação de Nitrogênio, Carbono e Proteína gerados por quilograma de pele processada | 86 |
| Capítulo 5 | 93 |
| Conclusões | 93 |
| Apêndice A..... | 105 |
| Testes dos efluentes brutos e tratados dos Curtumes A e B | 105 |
| Apêndice B..... | 109 |
| Metodologias Usadas nas Análises dos Testes:..... | 109 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Zonas de uma pele vacum | 8 |
| Figura 2. Corte esquemático de uma pele bovina | 10 |
| Figura 3. Esquema de um aminoácido | 12 |
| Figura 4. Esquema de um triacilglicerol | 20 |
| Figura 5. Ciclo do Nitrogênio | 35 |
| Figura 10. Fotografia de uma das peles utilizadas nos experimentos..... | 58 |
| Figura 11. Concentrações de NTK, N-NH ₃ , TOC e PS dos banhos residuais dos experimentos das F1 e F2 de Pré-remolho | 77 |
| Figura 12. Concentrações de NTK, N-NH ₃ , TOC e PS dos banhos residuais dos experimentos das F1 e F2 de Remolho | 77 |
| Figura 13. Concentrações de NTK, N-NH ₃ , TOC e PS dos banhos residuais dos experimentos das F1 e F2 de Depilação/Caleiro..... | 78 |
| Figura 14. Concentrações de NTK, N-NH ₃ , TOC e PS dos banhos residuais dos experimentos das F1 e F2 de Desencalagem | 78 |
| Figura 15. Concentrações de NTK, N-NH ₃ , TOC e PS dos banhos residuais dos experimentos das F1 e F2 de Purga | 79 |
| Figura 16. Concentrações de NTK, N-NH ₃ , TOC e PS dos banhos residuais dos experimentos das F1 e F2 de Píquel/Curtimento | 79 |
| Figura 17. Concentrações de NTK, N-NH ₃ , TOC e PS dos banhos residuais de remolho em função do tempo para a Formulação Ribeira/Curtimento 1 | 81 |
| Figura 18. Concentrações de NTK, N-NH ₃ , TOC e PS dos banhos residuais de Depilação/Caleiro em função do tempo para a Formulação Ribeira/Curtimento 1 | 82 |
| Figura 19. Concentrações de NTK, N-NH ₃ , TOC e PS dos banhos residuais de | |

| | |
|--|-----|
| Desencalagem em função do tempo para a Formulação Ribeira/Curtimento 1 | 83 |
| Figura 20. Concentrações de NTK, N-NH ₃ , TOC e PS dos banhos residuais de Purga em função do tempo para a Formulação 1 | 84 |
| Figura 21. Curtimento em função do tempo nos banhos residuais da Formulação Ribeira/Curtimento 1 | 85 |
| Figura 22. Estação de Tratamento de Efluentes – Curtume A | 106 |
| Figura 23. Concentrações de NTK, N-NH ₃ , TOC e PS dos efluentes brutos (Curtumes A e B)..... | 107 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Estrutura dos 20 aminoácidos-padrão..... | 13 |
| Tabela 2. Resultados obtidos pelas análises de caracterização da pele antes do seu processamento..... | 15 |
| Tabela 3. Resultados da análise de aminoácidos da queratina | 17 |
| Tabela 4. Formulação Ribeira/Curtimento 1..... | 60 |
| Tabela 5. Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2 | 61 |
| Tabela 6. Produtos químicos utilizados nas formulações e suas naturezas químicas | 68 |
| Tabela 7. Concentrações de NTK, N-NH ₃ , TOC, PS e N orgânico nos banhos residuais da Formulação Ribeira/Curtimento 1 | 74 |
| Tabela 8. Resultados obtidos para NTK, N-NH ₃ , TOC, PS e N orgânico nos banhos residuais da Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2..... | 76 |
| Tabela 9. Teor de NTK nos produtos comerciais | 86 |
| Tabela 10. Quantificação de nitrogênio na pele e pelos..... | 87 |
| Tabela 11. Quantificação de nitrogênio, carbono e proteína gerados da pele processada da Formulação Ribeira/Curtimento 1 | 87 |
| Tabela 12. Quantificação de nitrogênio, carbono e proteína gerados da pele processada da Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2..... | 88 |
| Tabela 13. Quantificação de nitrogênio, carbono e proteína gerados por quilograma de pele processada da etapa de Remolho em função do tempo (Formulação Ribeira/Curtimento 1) | 90 |
| Tabela 14. Quantificação de nitrogênio, carbono e proteína gerados por quilograma de pele processada da etapa de Depilação/Caleiro em função do tempo (Formulação Ribeira/Curtimento 1) | 90 |

| | |
|--|----|
| Tabela 15. Quantificação de nitrogênio, carbono e proteína gerados por quilograma de pele processada da etapa de Desencalagem em função do tempo (Formulação Ribeira/Curtimento 1) | 90 |
| Tabela 16. Quantificação de nitrogênio, carbono e proteína gerados por quilograma de pele processada da etapa de Purga em função do tempo (Formulação Ribeira/Curtimento 1) | 91 |
| Tabela 17. Quantificação de nitrogênio, carbono e proteína gerados por quilograma de pele processada da etapa de Curtimento em função do tempo (Formulação Ribeira/Curtimento 1) | 91 |

Lista de Abreviaturas e Siglas

NTK – Nitrogênio Total Kjeldahl

N-NH₃ – Nitrogênio Amoniacal Livre

TOC – Total Carbon Organic (Carbono Orgânico Total)

PS – Proteína Solúvel

F1 – Formulação Ribeira/Curtimento 1

F2 – Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2

DBO – Demanda Biológica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

OD – Oxigênio Dissolvido

ST – Sólidos Totais

Capítulo 1

Introdução

O Couro é um subproduto da indústria da carne, sendo que a principal fonte de matéria-prima para a indústria de couro é a pele do gado bovino, cujo valor representa aproximadamente de 5% a 15% do valor de mercado de um animal (Empresa Independência, 2008). A indústria mundial de couros e produtos de couro mudou significativamente nos últimos 20 anos. Durante esse período, as indústrias de curtume e fabricação de couro migraram de países desenvolvidos, como os Estados Unidos, para países em desenvolvimento.

Couros, peles e seus produtos derivados pertencem à pauta de exportação para alguns países em desenvolvimento. Como os custos de produção de couro continuam aumentando, devido em parte aos impactos ambientais, leis e regulamentos mais restritivos, é provável que a produção de couro continue a diminuir em países mais desenvolvidos. Segundo Gutterres (2003), enquanto a contribuição dos países em desenvolvimento mais que triplicou, a dos países desenvolvidos foi retrocedendo desde início dos anos 90, para chegar aos níveis verificados em 1970. No total, foram produzidos no mundo, em 2000, mais de 11 milhões de metros quadrados de couro bovino.

O Brasil apresenta o maior rebanho bovino comercializável do mundo. Produziu 43,60 milhões de couros, sendo que o consumo nacional atingiu 14,73 milhões de couros em 2009. O desempenho das exportações e a autossuficiência no atendimento ao mercado interno propiciaram uma balança comercial favorável ao

setor durante os anos de participação no mercado externo, contribuindo positivamente para o saldo do balanço de pagamentos do País. A Estatística das Exportações Brasileiras de Couros revelou um total de US\$ 1.880 bilhões em 2008 e US\$ 1.160 bilhões em 2009 sendo que os principais compradores de couros brasileiros neste período foram China, Itália, Hong Kong e Estados Unidos (ABQTIC, 2010). Segundo o Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB) (2012), as exportações brasileiras de couros e peles alcançaram o valor de US\$ 1.059 bilhões no primeiro semestre de 2011. Foram embarcadas, aproximadamente, 14,6 milhões de peças nesse período.

Porém, apesar de muitos curtumes serem conservadores em termos tecnológicos, as exigências do mercado internacional instigam que a linha de preocupação ambiental seja aplicada. As legislações ambientais estão cada vez mais restritivas, desde a outorga para o uso da água até os padrões e limites para que os efluentes possam ser lançados nos corpos d'água (Aquim, 2009).

Desde a preparação da pele para curtimento até o acabamento, o tratamento tradicional do couro consiste de várias etapas, resultando em grandes quantidades de efluentes e contaminantes, incluindo sulfetos, cloretos, sais de cromo, nitrogênio, altas cargas de matéria orgânica e outros compostos. Segundo Ramirez *et al.* (2003), os processos de ribeira e curtimento produzem, cerca de, 80% da poluição gerada pelos curtumes, destacando-se a geração de gases nocivos como sulfeto de hidrogênio, lodos contendo cal, enxofre e cromo, além de imenso volume de água.

O processamento de 1 tonelada de pele salgada produz de 200 a 250 kg de couros acabados. O curtume consome de 25 a 30 m³ de água por tonelada de pele salgada ou 630 L/pele salgada, em média (Ganem, 2007). Conforme Rajamani *et al.* (2008), o processamento médio de couros no mundo é de 50.000 ton.dia⁻¹ e a descarga do efluente é superior a 150 milhões L.dia⁻¹.

As peles bovinas (matéria-prima do presente estudo) são constituídas por, aproximadamente, 61% de água, 35% de proteínas, 2% de substâncias graxas, 1% de substâncias minerais e 1% de outras substâncias. Considerando a composição química das proteínas têm-se: 45 a 55% de carbono, 6 a 8% de hidrogênio, 19 a 25% de oxigênio, 16 a 19% de nitrogênio e de 0,5 a 2,5% de outros elementos como

enxofre, fósforo, ferro, cromo e cloro (BASF, 2005). As proteínas da pele animal podem ser globulares ou fibrosas. As globulares (albuminas, globulinas, melaninas e vários proteídeos) são, em geral, solúveis em água ou meios aquosos e são removidas durante as operações de ribeira, enquanto que a proteína fibrosa de colagênio, insolúvel em água e em meios aquosos, forma a substância estrutural do couro. A análise de um grande número de proteínas de quase todas as fontes conhecidas mostrou que elas são compostas de 20 tipos de aminoácidos-padrão ligados entre si. A maior parte das proteínas contém quase todos os 20 tipos de aminoácidos-padrão (Voet *et al*, 2000). Os aminoácidos possuem um grupo carboxílico (-COOH), um grupo amino (-NH₂) e um radical (-R). Segundo alguns estudos é, justamente, este grupo amino que é liberado nos banhos de ribeira e detectado através de testes específicos que medem nitrogênio proteico e nitrogênio amoniacal, por exemplo.

O maior problema resultante da liberação de nitrogênio nos corpos receptores (rios, lagos e outros) é o risco de eutrofização destes. Figueirêdo *et al*. (2007) descrevem a eutrofização como sendo o enriquecimento das águas por nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, levando ao crescimento excessivo de plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, com conseqüente desequilíbrio do ecossistema aquático e progressiva degeneração da qualidade da água dos corpos hídricos.

Mortandade de peixes e outros organismos aquáticos vêm ocorrendo com uma frequência elevada nos últimos anos no Brasil e no mundo devido a contaminantes lançados nos rios e mares e a todo o desequilíbrio global causado pela industrialização e outros fatores humanos. Esses incidentes são publicados em jornais de grande circulação e podem ser conferidos nos casos como: mais de 1 milhão de peixes mortos (90 toneladas) no Rio dos Sinos (RS) em 07/10/2006 e pelo menos 10 mil peixes mortos em 11/11/2010 (Zero Hora em 08/06/2010 e 11/11/2010), mais de 5 mil peixes mortos no Rio Gravataí (RS) em 25/12/2009 (Zero Hora em 26/12/2009), 1000 toneladas de peixes mortos no Rio Negro (MS) em 31/10/2010 (O Estado de São Paulo em 01/02/2011), mais de 50 toneladas de peixes e mariscos mortos no Recôncavo Baiano em 08/03/2007 (Jornal O Cotidiano em 02/04/2007), 30 toneladas de peixes mortos no Rio São Francisco (MG) em 17/09/2005 e mais de 1 tonelada em 20/12/2010 (Jornal Hoje em Dia em

27/12/2010), mais de 100 toneladas na Baía de Paranaguá (PR) em 30/12/2010 (Jornal de Londrina em 10/01/2011) e muitos outros casos. As causas dessas mortandades são devidas a despejos de esgotos cloacais e industriais sem o tratamento adequado, derramamento de óleo em acidentes marítimos, despejo de metabissulfito de sódio na época da despesca do camarão, matéria orgânica proveniente de várias fontes, como agricultura, pecuária, resíduos de árvores e animais mortos na natureza e águas pluviais que são arrastadas em enxurradas para dentro dos corpos hídricos, entre outras.

Segundo Chernicharo (2007), a descarga de nutrientes em cursos de água superficiais causa a diminuição dos níveis de oxigênio e o aumento da quantidade de algas no corpo receptor. Sabe-se que a descarga de 1 kg de nitrogênio pode resultar na reconstrução de 16 kg de biomassa, o que corresponde a cerca de 20 kg de demanda química de oxigênio no corpo receptor. O problema pode ser ainda mais agravado devido à diminuição dos níveis de oxigênio, por processos de nitrificação, onde se consomem, cerca de 4 kg de oxigênio dissolvido nas águas para cada 1 kg de amônia descarregada no corpo receptor.

Visando, entre outras razões, diminuir os riscos de eutrofização de corpos hídricos receptores a Fundação Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul (FEPAM) através da Resolução CONSEMA 128/2006, em seu Artigo 20, estabelece os seguintes parâmetros para lançamentos de efluentes contendo nitrogênio: 20 mg/L de Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) para vazões de lançamento de 100 a 1.000 m³/dia, 15 mg/L de NTK para vazões de lançamento de 1.000 a 10.000 m³/dia e 10 mg/L de NTK para vazões de lançamento maiores que 10.000 m³/dia.

Com o intuito de minimizar os impactos causados por vários fatores do processamento do couro que causam danos ambientais, tanto empresas curtidoras quanto pesquisadores estão buscando maneiras de melhorar as condições de processo e tratamento de resíduos gerados por este setor industrial. Vários autores desenvolveram trabalhos específicos para reutilização de banhos, redução de impactos ambientais no processo e aproveitamento de resíduos. Silva (2002), Vieira *et al.* (2003), Souza *et al.* (2005), Passos (2007), Aquim (2004) e Pacheco (2010) analisaram a otimização de dosagem de produtos químicos e insumos no processamento de couro. Pereira (2006) e Dettmer (2008) analisaram a recuperação

do cromo contido de resíduos da operação de rebaixamento do couro. Souza (2010) e Dettmer (2011) estudaram a aplicação de enzimas para substituir o uso de produtos químicos mais agressivos ao meio ambiente nas operações de ribeira. Priebe (2007) estudou a obtenção de oleína de resíduos de descarte de peles, Giacobbo *et al.* (2010), Castiello *et al.* (2009) e Cassano *et al.* (2001) utilizaram membranas para tratamento e reciclo de banhos de curtumes, You *et al.* (2009), Meile *et al.* (2010), Ahsan *et al.* (2001), Wei *et al.* (2003), Shao-lan *et al.* (2009b) e Ruan e Wu (2009) investigaram a remoção de nitrogênio e matéria orgânica de efluentes de curtume por tratamento biológico.

O presente trabalho tem por objetivos avaliar os fatores que contribuem para os altos teores de nitrogênio nos efluentes de curtume, entre eles, os produtos químicos utilizados no processamento do couro, mostrar as etapas que mais influenciam nesses teores, verificar a influência do tempo de processo e quantificar o total de nitrogênio liberado em cada etapa por quilograma de pele processada.

Esse trabalho está dividido em cinco capítulos. No segundo capítulo, encontra-se a revisão bibliográfica dos conceitos fundamentais utilizados neste trabalho, onde são apresentadas descrições relacionadas à pele, sua estrutura e composição, e bioquímica molecular (aminoácidos e proteínas), conceitos básicos sobre o processamento de peles e, por fim, informações sobre contaminações e tratamento de efluentes de curtume e algumas maneiras de diminuir o nitrogênio destes efluentes líquidos.

A metodologia experimental utilizada neste trabalho é apresentada no Capítulo 3, onde são descritos os materiais utilizados (reagentes e matérias-primas) e a metodologia empregada nas análises também, sendo que os métodos analíticos estão detalhados no Apêndice B.

No Capítulo 4, os resultados das análises feitas a partir dos banhos residuais são apresentados e discutidos. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as principais conclusões.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste Capítulo serão apresentadas informações encontradas na literatura a respeito dos conceitos utilizados no decorrer do trabalho, tais como a histologia da pele, conceitos fundamentais de bioquímica e processamento de couros, além de uma revisão sobre tratamento de efluentes de curtume visando à remoção de nitrogênio.

2.1. Pele

A pele constitui o recobrimento externo elástico e resistente que recobre o corpo dos animais com o desempenho de inúmeras funções. Entre as principais, estão as de regulação da temperatura do corpo, proteção frente à umidade e ao frio, além de evitar a ação de bactérias e dos demais agentes agressivos do meio em que o animal vive (Hoinacki *et al.*, 1994). Outra função muito importante desempenhada pela mesma constitui a eliminação de produtos do metabolismo e, ainda, exercer função sensorial. A pele de um animal vivo tem mista função, entre elas, proteger o animal de lesões, agentes externos e regular a temperatura corporal (BAYER, 1987).

Em princípio, todas as peles de animais servem para fazer couro, se tiverem uma textura fibrosa forte e tamanho suficiente para assegurar produção economicamente viável. O couro é essencialmente produzido de peles de mamíferos criados para produzir carne e leite. Dessa forma, as peles cruas são um subproduto da criação do gado, sendo a indústria produtora de couro, uma forma de

aproveitamento de subprodutos valorizáveis (BASF, 2005).

A pele vacum (pele de origem bovina) apresenta, em geral, baixa percentagem de gordura, a qual se situa em torno de 2% a 6% (Gutterres, 2004). No entanto, a raça, a alimentação e as condições climáticas, podem variar este percentual. Logo, essa pele presta-se, face ao tamanho e espessura, para a obtenção tanto de couros leves como pesados.

Como o produto final deve apresentar uniformidade no que se refere à espessura, características físico-mecânicas e aspecto final, deverão ser feitos ajustes durante o processamento ou, em determinadas circunstâncias, efetuar recortes, trabalhando separadamente com as zonas (grupão, flancos, cabeça e ombros) (Figura 1) que apresentarem as mesmas características e texturas, a fim de uniformizar a utilização da matéria-prima.

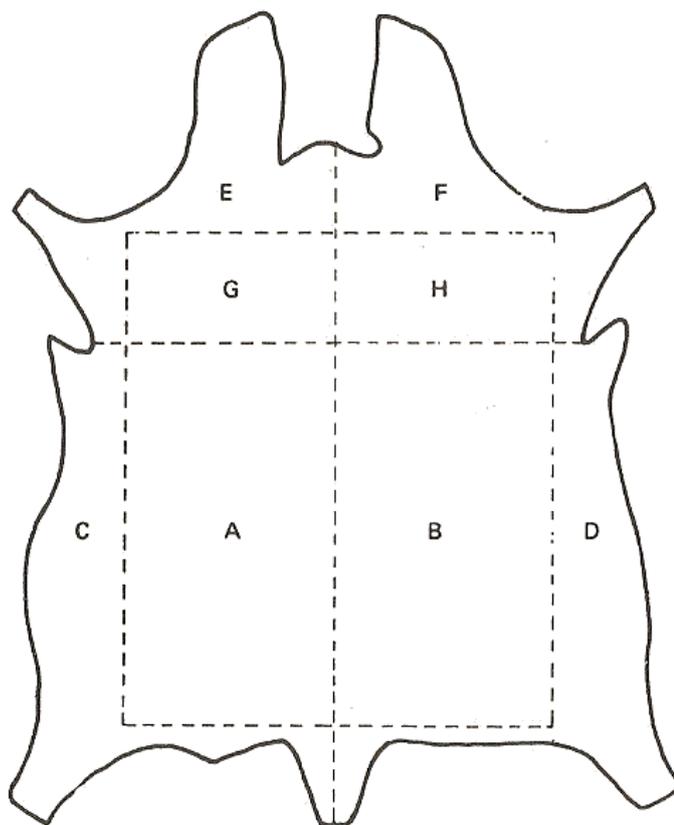


Figura 1. Zonas de uma pele vacum

Fonte: Hoinacki (1989)

O grupão (A e B – Figura 1) é a zona mais rica em textura e substância

dérmica, é utilizada na obtenção de couros pesados. Os flancos (C e D – Figura 1) constituem as zonas mais pobres em textura e substância dérmica, quando comparados com as demais zonas da pele. Podem ser utilizados na obtenção de couros para bolsas, carteiras e pastas. A cabeça (E e F – Figura 1) apresenta textura rica e mais frouxa do que a zona do grupão. Pode ser utilizada na obtenção de certos tipos de couros como, por exemplo, conjugados. Os ombros (G e H – Figura 1) também diferem, em certos aspectos, como textura, firmeza e compactação, da zona do grupão. Pode ser utilizada na elaboração de couros para estojos, cintos, correias e coleiras (Hoinacki *et al.*, 1994).

A espessura da pele e a maneira como os feixes de fibras estão entrelaçados variam de zona para zona. Certas zonas são mais espessas e outras, mais finas e com textura mais pobre. Assim existem, zonas extremamente ricas em material proteico, como é o caso da zona do grupão (A e B – Figura 1). De outro lado, as zonas mais pobres em textura e material proteico constituem as zonas dos flancos (C e D – Figura 1).

Do mesmo modo, a angulação entre feixes varia de acordo com a zona da pele. Tais fatos podem levar a diferenças no que se refere às características físico-mecânicas.

2.1.1 Estrutura da Pele

A pele de mamíferos, ao ser examinada ao microscópio, na forma de lâmina delgada, obtida em corte transversal, permite distinguir três camadas. A camada mais externa e mais delgada é denominada epiderme, a camada intermediária é denominada derme e a camada subjacente é denominada hipoderme (Figura 2) (Hoinacki *et al.*, 1994).

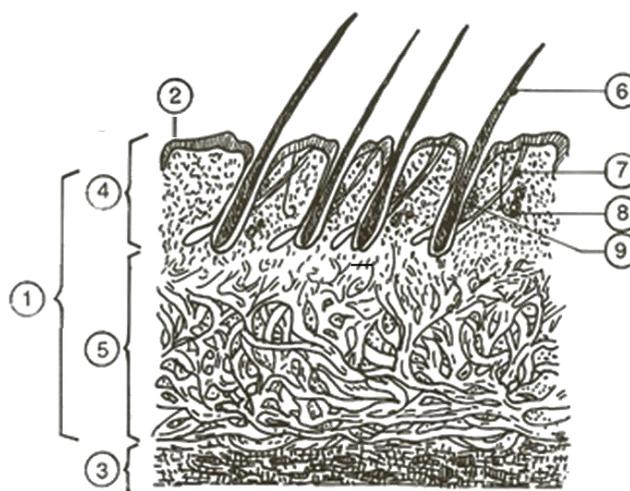


Figura 1. Corte esquemático de uma pele bovina

Fonte: Hoinacki *et al.* (1994)

| | | |
|---------------|---------------|--------------------------|
| 1 – derme | 4 – flor | 7 – músculo horripilador |
| 2 – epiderme | 5 – reticular | 8 – glândula sudorípara |
| 3 – hipoderme | 6 – pelo | 9 – glândula sebácea |

Essas camadas apresentam diferentes estruturas como também diferentes composições químicas. A seguir, uma breve descrição de cada camada da pele bovina:

Epiderme

A epiderme constitui a camada mais externa, contribuindo com praticamente 1% para a espessura total da pele. A mesma apresenta conjunto de células dispostas em camadas.

As subcamadas que constituem a epiderme são denominadas, a partir da superfície externa superior, respectivamente, da camada córnea, lúcida, granulosa, espinosa e basal.

Derme

A derme constitui praticamente 85% da espessura total da pele, e apresenta estrutura fibrosa densa e estável. Os couros são obtidos desta camada, após a eliminação das demais camadas constitutivas da pele, ao longo do processamento.

A derme está constituída pelas subcamadas papilar e reticular.

A camada superior denominada papilar (ou termostática) abrange uma espessura que vai da superfície externa superior da pele, até a zona da raiz dos pelos. A camada papilar fica exposta, após a etapa de depilação e, é denominada pelos curtidores de camada flor. Esta camada está constituída por entrelaçado de finas e delicadas fibras de colagênio e ainda apresenta fibras de elastina. Na camada papilar estão localizadas as glândulas sebáceas, as glândulas sudoríparas e os músculos eretores dos pelos.

A camada reticular constitui a camada inferior da derme e apresenta na sua estrutura fibras e feixes de fibras de colagênio orientadas em todos os sentidos e direções. Esses feixes de fibras estão envolvidos e interpretados por proteínas não fibrosas. Tais proteínas constituem o material interfibrilar que é removido das peles quando do preparo das mesmas nas etapas de ribeira.

Hipoderme

A hipoderme ou tecido celular subcutâneo constitui a camada inferior da pele. Essa camada une a pele com o corpo do animal e contribui com o restante da espessura total da pele fresca, isto é, aproximadamente 14%. Apresenta estrutura fibrosa mais frouxa, constituída por colagênio e elastina, tecido adiposo e tecido muscular. A hipoderme é eliminada através de uma etapa mecânica denominada descarne.

2.1.2. Composição da pele

Os principais componentes da pele são: proteínas, gorduras, compostos inorgânicos e água. Segundo BASF (2005), as peles bovinas são constituídas por, aproximadamente, 65% de água, 33% de proteínas, 0,5% de substâncias minerais e 1,5% de substâncias graxas. As proteínas, por sua vez, são formadas por moléculas de aminoácidos ligados entre si por ligações peptídicas. Conforme Hoinacki (1989), apenas 1% dessas proteínas são globulares, sendo o restante, constituídas por proteínas fibrosas.

As principais proteínas constituintes da pele são queratinas, na epiderme;

colágenos e elastina, na derme; além de triacilgliceróis (mais conhecidos como triglicerídeos), na hipoderme. Segundo BASF (2005) existem, aproximadamente, 20 aminoácidos na estrutura do colagênio e 21 a 22 na estrutura da queratina. A presença de hidroxiprolina e glicina caracterizam o colagênio e a presença de cistina caracteriza a queratina.

2.1.2.1. Aminoácidos

Segundo Voet *et al.* (2000), os aminoácidos são moléculas que contêm, simultaneamente, grupos funcionais amina e ácidos carboxílicos. Os aminoácidos comuns são conhecidos como α -aminoácidos porque possuem um grupo amina primário ($-\text{NH}_2$) ligado ao carbono α , que é o carbono próximo ao grupo carboxílico ($-\text{COOH}$). Os 20 aminoácidos-padrão diferem nas estruturas de suas cadeias laterais (grupos R). A forma mais comum de classificar esses aminoácidos-padrão é pela polaridade de suas cadeias laterais. De acordo com o esquema mais comum de classificação, há três tipos principais de aminoácidos: os grupos R apolares, os com grupos R polares não-carregados e os com grupos R polares carregados.

Sua estrutura genérica pode ser representada como na Figura 3.

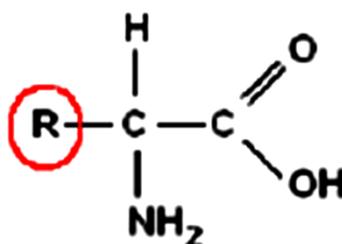
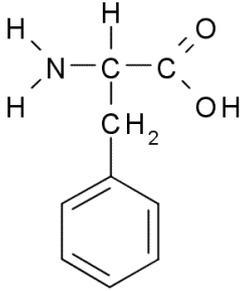
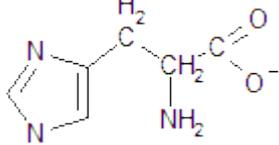
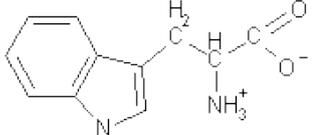
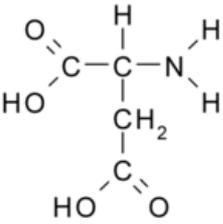
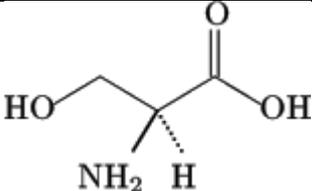
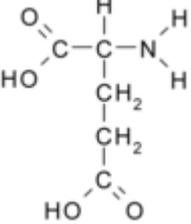


Figura 2. Esquema de um aminoácido

A Tabela 1 apresenta os nomes e as estruturas completas dos 20 aminoácidos-padrão.

Tabela 1. Estrutura dos 20 aminoácidos-padrão

| Nome | Fórmula Estrutural | Nome | Fórmula Estrutural |
|------------|--|------------|---|
| Glicina | $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ | Treonina | $\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \underset{\text{H}}{\text{CH}}(\text{NH}_3^+) - \text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ |
| Alanina | $\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{H}}{\text{CH}}(\text{NH}_3^+) - \text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ | Asparagina | $\text{H}_2\text{N} - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \underset{\text{COO}^-}{\text{CH}}(\text{NH}_3^+) - \text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ |
| Valina | $\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{H}}{\text{CH}}(\text{CH}_3) - \underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}} - \text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ | Glutamina | $\text{H}_2\text{N} - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\text{CH}}(\text{NH}_3^+) - \text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ |
| Leucina | $\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{H}}{\text{CH}}(\text{CH}_3) - \underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}} - \text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ | Tirosina | $\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}) - \text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ |
| Isoleucina | $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{H}}{\text{CH}}(\text{NH}_3^+) - \text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ | Cisteína | $\text{HS} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}} - \text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ |
| Metionina | $\text{H}_3\text{C} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\text{CH}}(\text{NH}_3^+) - \text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ | Lisina | $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\text{CH}}(\text{NH}_3^+) - \text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ |
| Prolina | $\text{H}_2\text{C} - \underset{\text{H}_2\text{C}}{\text{C}}(\text{NH}_2^+) - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O})\text{H}$ | Arginina | $\text{O}^- - \text{C}(=\text{O}) - \underset{\text{NH}_3^+}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{H}) - \text{C}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2^+$ |

| | | | |
|--------------|--|-----------------|--|
| Fenilalanina |  | Histidina |  |
| Triptano |  | Ácido aspártico |  |
| Serina |  | Ácido glutâmico |  |

Fonte: Voet *et al.* (2000)

Os aminoácidos são sólidos à temperatura ambiente, solúveis em água (solvente polar) e pouco solúveis em solventes orgânicos não polares, como éter, clorofórmio e acetona. Quando dissolvidos em água, os aminoácidos apresentam um comportamento anfótero (duplo), pois tanto podem funcionar como ácidos (doadores de prótons) ou como bases (receptores de prótons), adquirindo carga elétrica, o que os torna polares (Cisternas *et al.*, 1997).

2.1.2.2 Proteínas

As proteínas podem ser conceituadas como macromoléculas, polímeros de aminoácidos, ligados entre si por meio de ligações peptídicas (Cisternas *et al.*, 1997). A análise de um grande número de proteínas de quase todas as fontes conhecidas mostrou que todas elas são compostas de 20 aminoácidos-padrão. Nem todas as proteínas contêm todos os 20 tipos, mas a maior parte delas contém a maioria deles (Voet *et al.*, 2000).

Considerando a composição química das proteínas tem-se: 45 a 55% de carbono, 6 a 8% de hidrogênio, 19 a 25% de oxigênio 16 a 19% de nitrogênio e de 0,5 a 2,5% de outros elementos como enxofre, fósforo, ferro, cromo e cloro (Voet *et al.*, 2000 e BASF, 2005).

Em seu estudo, Souza (2010) caracterizou uma pele salgada antes do seu processamento obtendo os resultados mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados obtidos pelas análises de caracterização da pele antes do seu processamento

| Teste | Valor Médio | Desvio Padrão |
|--------------------------------------|-------------|---------------|
| Percentual de Nitrogênio | 7,72 | 0,43 |
| Percentual de Nitrogênio (base seca) | 14,38 | 0,80 |
| Percentual de Substância Dérmica | 80,84 | 4,52 |
| Percentual de Água | 46,33 | 0,23 |
| Percentual de Gordura | 0,40 | 0,04 |

Fonte: Souza (2010)

Segundo Cisternas *et al.* (1997) as propriedades das proteínas são decorrentes das propriedades de seus aminoácidos constituintes, tendo-se:

- 1) Solubilidade – as proteínas, sendo compostos polares, são geralmente solúveis em água e insolúveis em solventes orgânicos apolares.
- 2) Sendo constituídas por moléculas grandes, as misturas aquosas de proteína tendem a formar sistemas coloidais, relativamente instáveis.
- 3) Cada proteína apresenta um ponto isoelétrico, onde a sua solubilidade é mínima.
- 4) As proteínas têm um comportamento eletroforético definido, migrando para o pólo negativo ou positivo, conforme a predominância de suas cargas elétricas, o que, por sua vez, depende do pH do meio.

As proteínas podem ser classificadas por diferentes maneiras:

- 1) Quanto à forma: Fibrosas como a queratina (pele e cabelo/pelo), colágeno

(ou colagênio) e miosina e globosas ou globulares como albuminas e globulinas, enzimas em geral.

- 2) Quanto à constituição: Simples (quando constituídas unicamente de aminoácidos ligados peptidicamente) ou compostas ou conjugadas (quando, além da fração peptídica, associam-se a compostos não proteicos como lipoproteínas, glicoproteínas, nucleoproteínas e outras).

2.1.2.3. Principais proteínas da pele

Uma breve descrição sobre as principais proteínas constituintes da pele (queratinas, colagênios, elastinas e triacilgliceróis) será feita a seguir, sendo importante salientar que, praticamente todas as queratinas removidas das peles processadas em curtumes acabam sendo incorporadas nos efluentes a ser tratados visto que a depilação das mesmas é realizada em meio aquoso. Grande parte dos triacilgliceróis é removida nas etapas mecânicas de descarte e divisão gerando resíduos sólidos e parte é incorporada nos efluentes. Os colagênios e elastinas formam a estrutura base do couro.

Queratina

Queratinas são polipeptídios formados por unidades de aminoácidos, com massa molar média da ordem de $10.000 \text{ g.mol}^{-1}$, apresentando resíduos de cisteína na proporção de 7 a 20% do número total de resíduos de aminoácidos. Pertencem à classe de proteínas fibrosas, com formação de pontes de dissulfeto inter e intramolecular, resultando em um material com características de conformação rígida e tenaz, devido à rede tridimensional das fibras da queratina. As pontes de dissulfeto são as responsáveis pela insolubilidade das queratinas em água (Onifade *et al.*, 1998 e Yamauchi *et al.*, 1996).

Segundo Voet *et al.* (2000), as queratinas são os principais componentes da rígida camada externa da epiderme e de seus apêndices relacionados, como cabelos, chifres, unhas e penas. As queratinas têm sido classificadas como α -queratinas, que ocorrem em mamíferos, ou β -queratinas, que ocorrem em pássaros e répteis.

Moore *et al.* (2006) em seus estudos caracterizaram amostras de queratina por eletroforese em gel de poliacrilamida na presença de dodecil sulfato de sódio. Em seguida, determinaram os aminoácidos presentes nas amostras através de hidrólise em meio ácido, com HCl 6 mol.L⁻¹ a 110 °C por 24 horas, em uma coluna de troca iônica, seguida de reação com ninhidrina e leitura por cromatografia líquida em coluna de fase reversa por HPLC.

A Tabela 3 apresenta o perfil de aminoácidos extraídos das amostras de queratina encontrados por Moore *et al.* (2006).

Tabela 3. Resultados da análise de aminoácidos da queratina

| Aminoácidos | Radical (%) | Aminoácidos | Radical (%) | Aminoácidos | Radical (%) |
|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| Asparagina | 4,73 | Treonina | 3,50 | Cisteína | 7,63 |
| Glutamina | 7,65 | Alanina | 3,56 | Isoleucina | 4,28 |
| Serina | 9,31 | Prolina | 8,77 | Leucina | 7,04 |
| Glicina | 6,18 | Tirosina | 1,96 | Fenilalanina | 4,20 |
| Histidina | 0,43 | Valina | 6,94 | Lisina | 0,53 |
| Arginina | 5,36 | Metionina | 1,30 | | |

Fonte: Moore *et al.* (2006)

Colagênio

O colagênio (ou colágeno) ocorre em todos os animais multicelulares e é a proteína mais abundante nos vertebrados. Suas fibras fortes e insolúveis são um dos principais componentes resistentes ao estresse dos tecidos conectivos, como os ossos, os dentes, a cartilagem, os tendões e as matrizes fibrosas da pele e das veias. Uma única molécula de colagênio é constituída de três cadeias polipeptídicas. Os mamíferos possuem cerca de 30 cadeias geneticamente diferentes, as quais são montadas em pelo menos 19 variedades de colagênio encontradas em tecidos diferentes do mesmo indivíduo. Um dos colagênios mais comuns, denominado Tipo I, consiste de duas cadeias α_1 e de uma cadeia α_2 . O colagênio apresenta uma

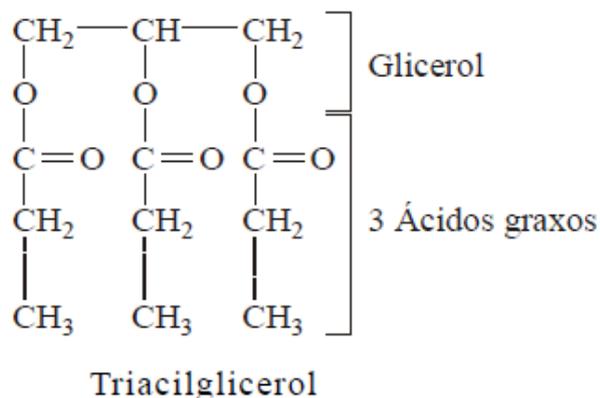


Figura 3. Esquema de um triacilglicerol

Fonte: Mota (2009)

Em animais, os triacilgliceróis têm vários papéis. Os dois mais importantes são armazenamento e transporte de ácidos graxos e isolamento térmico contra baixas temperaturas, pois são pobres condutores de calor. Como o tecido adiposo, com seu elevado conteúdo de triacilgliceróis, é encontrado na camada subcutânea (hipoderme) previne a perda de calor.

2.1. Processamento de Peles em Curtumes

A preparação do couro compreende em três processos essenciais: operações de ribeira, curtimento e acabamento. As operações de ribeira consistem em uma sequência de etapas, em meio aquoso, realizados em fulões, tanques ou molinetas, que têm a função de preparar a pele para o curtimento. Nessa fase do tratamento as estruturas e substâncias não formadoras do couro são removidas. No curtimento as peles são tratadas com soluções de substâncias curtentes transformando-as em materiais imputrescíveis. No acabamento são executados tratamentos complementares, alguns em meio aquoso e outros a seco, que darão o aspecto final ao couro como maciez, cor, algumas propriedades físico-mecânicas e outras.

Os conceitos sobre as etapas de processamento colocados a seguir estão baseados em literaturas clássicas do couro como: Hoinacki (1989), Hoinacki *et al.* (1994), Claas e Maia (1994), Gutterres (2010), Heidemann (1993), Custódio Neto (2009).

A conservação das peles tem a finalidade de interromper todas as causas que favorecem sua decomposição, de modo a conservá-las nas melhores condições possíveis, até o início dos processos que irão transformá-las em material estável e imputrescível (couro). Os sistemas de conservação mais empregados são os que utilizam sal, pois mantêm a pele em boas condições por um ano ou mais.

O pré-remolho é um processo que visa à lavagem da pele, como preparação ao pré-descarne, e a reposição de parte da água das peles. É realizado com, aproximadamente, 200% de água em relação à massa de peles e sua duração pode variar de 10 minutos a 1 hora, dependendo do estado de conservação das mesmas.

O pré-descarne é uma operação mecânica, realizada em máquina de descarnar, que tem por finalidade retirar a parte inferior da pele (carnal), resíduos de gordura, restos de carne ou fibras não aproveitáveis restantes da esfolia do animal.

As operações de descarne e divisão são processos mecânicos que se seguem as etapas de depilação e caleiro. O descarne consiste em submeter à pele em estado intumescido a uma máquina de descarnar (descarnadeira) com o fim de eliminar os materiais aderidos ao carnal. Desse modo, são eliminados os resíduos de gorduras e outras substâncias que ainda estiverem aderidos à estrutura. A máquina de descarnar apresenta cilindro revestido de borracha, sobre o qual é disposto a pele, durante a execução da operação. Quando em operação, o cilindro é acionado de modo a se aproximar do cilindro com as lâminas de corte (lâminas helicoidais) e que, pelo movimento de rotação, efetua o descarne.

O remolho, que será detalhado na sequência, é de importância fundamental para as etapas posteriores devido à interdependência de todas as operações e processos a que estas serão submetidas.

A depilação e o caleiro, que também será mais detalhado na sequência, é a etapa que sucede a reidratação das peles (remolho) e pode ser compreendido como o responsável pela remoção dos pelos, da epiderme e pela abertura da estrutura fibrosa.

A divisão consiste em separar a pele em duas camadas: a camada superficial, denominada flor (parte mais valiosa) e a camada inferior denominada raspa. A

divisão é efetuada na máquina de dividir e consiste em fazer a pele passar entre dois rolos paralelos onde circula uma navalha de aço que efetua o corte.

A desengalgação é a etapa do processamento do couro cujo objetivo principal é descomplexar a cal e o colagênio do interior da pele, resultando no desinchamento da estrutura colagênica. Nessa etapa se começa a reduzir o pH preparando a pele para o curtimento.

A etapa de purga consiste em tratar as peles com enzimas proteolíticas, provenientes de diferentes fontes, com o objetivo de se realizar uma limpeza mais profunda na estrutura fibrosa eliminando materiais queratinosos e gorduras que ainda podem estar contidas na pele.

A operação de píquel visa preparar as fibras colagênicas para uma fácil penetração dos agentes curtentes com a utilização de soluções salino-ácidas.

O curtimento consiste na transformação das peles em material estável e imputrescível através da reação, em meio aquoso, entre os agentes curtentes e alguns grupos funcionais do colagênio.

O acabamento compreende as etapas que conferem ao couro sua apresentação e aspectos definitivos agregando valor comercial. Poderá melhorar o brilho, a cor, o toque e características físico-mecânicas.

2.1.1. Remolho

O remolho é a etapa do processamento do couro que visa repor o teor de água apresentado pelas peles antes da etapa de conservação e remover impurezas aderidas aos pelos, como sangue e sujeiras. As peles, geralmente, chegam ao curtume em estado desidratado, conservada pelo processo de salga ou secagem.

O processo de remolho tem cinco objetivos fundamentais:

1. Eliminar proteínas solúveis em água como sangue e albuminas, por exemplo;
2. Remover os produtos usados na conservação como sal e biocidas;
3. Restabelecer o teor de água da pele, eliminada na etapa de conservação;
4. Proporcionar um pré-desengraxe;

5. Preparar a pele para o processo de depilação e caleiro (afrouxamento das fibras da pele e dos pelos);

2.1.2. Depilação e Caleiro

As funções principais dessas operações consistem em remover os pelos e todo o sistema epidérmico além de preparar a pele para as operações posteriores. Na depilação e caleiro se promove o intumescimento da pele a fim de separar as fibras colagênicas e facilitar a degradação do sistema epidérmico e dos pelos por ação de agentes químicos. Duas reações fundamentais ocorrem durante a depilação que são: hidrólise da ligação de dissulfeto, em meio alcalino, e a segunda envolve os produtos da primeira reação com os ativadores de depilação, como o sulfeto e as aminas, por exemplo.

Hidrólise da ligação dissulfeto (1ª reação)

álcali

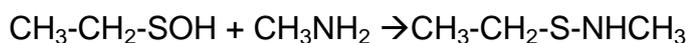


queratina

ácido sulfênico

grupo tiólico

Reação dos agentes depilantes com os produtos da hidrólise (2ª reação)



O processo de depilação e caleiro têm cinco objetivos fundamentais:

1. Eliminação dos pelos;
2. Eliminação da epiderme;
3. Desentrelaçamento das fibras;
4. Eliminação de globulinas, albuminas, glico-proteínas, ácido hialurônico, fosfolipídios e gorduras;
5. Hidrólise das amidas das proteínas colagênicas como a asparina e flutamina, liberando amônia e criando carboxilas livres para reagirem com os agentes curtentes (sais de cromo);

2.2. Água na Produção do Couro

O volume de água do banho é um fator importante para o processo. Quando o volume é insuficiente tem-se a dificuldade de abrir a estrutura fibrosa, pouca ação mecânica de bombeamento sobre as peles, distribuição desuniforme dos produtos, riscos de soltura de flor e ainda o risco de superaquecimento dos couros. Já os volumes muitos elevados de água levam a diluição excessiva dos produtos dificultando a solubilização das proteínas indesejáveis, como globulinas e albuminas, além de aumentar a quantidade de efluentes gerados. Assim um equilíbrio correto na relação couro/água é fundamental para a qualidade dos processos subsequentes e, conseqüentemente, para a qualidade do produto final.

2.2.1. Emprego da Água no Remolho

O principal uso da água neste processo serve para redução da concentração salina oriunda da conservação (no caso das peles salgadas). Com a água ativa-se a dissolução do sal e a tendência é que num curto período de tempo (60 a 90 minutos) a concentração salina entre em equilíbrio no banho e na pele (Custódio Neto, 2009). No remolho a pele deve absorver a água que perdeu, após a esfola, durante seu transporte ou, ainda, pela conservação. Como resultado da absorção de água ocorre o afastamento das fibras, que permitirá uma melhor difusão dos produtos químicos nos processos seguintes. Além disso, a absorção de água pela pele facilita o pré-descarne que possibilita vantagens como: flor mais lisa, economia de produtos químicos, maior abertura da pele favorecendo o ganho de área e maior quantidade de sebo, isento de cálcio.

A pele deve chegar à depilação/caleiro com o grau de hidratação o mais próximo possível da pele verde. Essa hidratação permite uma penetração uniforme dos produtos. Se o remolho for deficiente, obteremos uma pele tripa (pele já depilada e caleirada) com restos de pelos e pigmentos (conforme a coloração natural da pele), além de abertura deficiente da estrutura fibrosa, o que poderá provocar desuniformidade nas demais operações e processos.

2.2.2. Emprego da Água na Depilação e Caleiro

Conforme Custódio Neto (2009), a quantidade de água nesse processo tem dois grandes efeitos de grande importância: a concentração dos produtos no banho e o inchamento da pele.

Quanto ao inchamento da pele, esse pode ser controlado através do volume de água empregado, de forma que elevada concentração de produtos químicos é desejável no início do processo, porque se obtém uma rápida depilação. Entretanto, nesse caso, o inchamento é insuficiente, o que determina um aumento do volume do banho após prévia depilação.

Deve-se evitar pouca quantidade de banho durante tempo muito longo para não danificar a pele, provocando rugas, dobras, nubucamento, entre outros. Quantidades elevadas de água, no entanto, causam diluição excessiva dos produtos químicos e o aumento do volume de água a tratar.

Usando água de reciclo no caleiro tem-se uma maior ação de tamponagem, pois nesses banhos existe a formação de aminas que agem como reguladoras da velocidade de intumescimento, o que favorece a lisura e, conseqüentemente, uma área maior.

O maior efeito sobre a estrutura da pele é relacionado à velocidade de intumescimento durante o processo de caleiro. Devido à estrutura do colagênio ser helicoidal, a distensão dessa hélice de forma lenta e uniforme produz estruturas planas, lisas e abertas sem a inconveniência de rugas.

Ao final do caleiro, têm-se as características de maciez (afrouxamento das fibras), limpeza (eliminação de pelos e epiderme), desengraxa e eliminação de substâncias interfibrilares. A lisura e a ausência de rugas são características do equilíbrio dos produtos utilizados e a velocidade de intumescimento.

Comumente lava-se o caleiro antes de descarregá-lo, o que não é aconselhável, pois após o caleiro, as proteínas da pele encontram-se com o grau máximo de distensão e tem-se uma zona de tensão muito alta entre a camada flor e a camada reticular. Contudo, havendo a necessidade de efetuar esta lavagem deve-se atentar para o emprego de um grande volume de banho e um tempo muito

reduzido (em torno de 15 minutos) evitando que haja rompimento das fibras nessa região muito crítica da tripa em estado caleirado.

2.2.3. Emprego da Água na Desencalagem

Segundo Custódio Neto (2009), o volume do banho constitui um dos fatores mais importantes a considerar, quando da execução da desencalagem. Isso se deve ao fato de que, com a variação do mesmo, outros fatores poderão ser afetados positiva ou negativamente. Desse modo, com pequenos volumes de banho, a concentração dos agentes desencalantes será mais elevada, aumentando com isso a velocidade de difusão das substâncias desencalantes. De outro lado, a difusão mais rápida dos agentes desencalantes na pele implicará em menor tempo de processamento.

Se de um lado existem vantagens no emprego de pequenos volumes de banho, de outro poderão surgir problemas. Assim, com pequenos volumes de banho poderá ocorrer ação de atrito muito intenso, provocando problemas à camada da flor pelo fato de a mesma, especialmente nos estágios iniciais, estar em fase de intumescimento. Em tal estágio, a zona da flor apresenta baixa resistência à fricção.

2.2.4. Emprego da Água na Purga

A purga é um processo de limpeza da estrutura fibrosa por ação enzimática. O volume do banho na etapa de purga deve ser o suficiente para funcionar como veículo a fim de permitir que as enzimas atuem sobre a pele, geralmente variando em torno de 80% de água sobre a massa de peles processadas.

2.2.5. Emprego da Água no Píquel e Curtimento

Conforme Custódio Neto (2009), o volume do banho tem pouca influencia sobre a absorção de ácidos pela pele. A quantidade de ácidos passíveis de ser ligada a pele depende do equivalente ácido da proteína. Quanto maior o volume do banho mais demora a assimilação dos ácidos pela pele e mais desuniforme é a sua distribuição na espessura do corte. Banhos curtos promovem rápida assimilação dos ácidos e distribuição uniforme no corte.

Os banhos de píquel, hoje adotados, costumam ter volumes entre 30 a 70% de água. O curtimento é normalmente empregado nesse mesmo banho e os volumes estão condicionados ao volume de água necessário para o bom desenvolvimento no processo de píquel escolhido, com o emprego de ácido sulfúrico (processo tradicional) ou sem o uso do mesmo.

2.2.6. Emprego da Água no Recurtimento e Acabamento Molhado

O volume de banho usado no recurtimento, normalmente, é 100 a 150% sobre a massa de peles, dependendo do tipo de recurtente que está sendo utilizado no processo (Claas e Maia, 1994).

O volume de banho usado no tingimento varia conforme o grau de tingimento desejado. Quanto maior o volume do banho, mais superficial será o tingimento. Assim, com volumes menores, a penetração será mais profunda. O processo que visa uma alta penetração do corante usará em torno de 30% de água sobre a massa de couros, enquanto que, para tingimentos leves, o volume pode variar de 50 a 100% (Claas e Maia, 1994).

As etapas de engraxe e hidrofugação são, usualmente, realizadas no mesmo banho onde se realiza a etapa de tingimento.

2.3. Uso de Produtos Químicos em Curtumes

Vários produtos químicos são utilizados durante a produção do couro, desde as etapas que compõem a ribeira até as etapas de acabamento. São produtos de origem orgânica, como as enzimas utilizadas na etapa de purga e, inorgânica como tensoativos, sais, ácidos, bases, umectantes, engraxantes, entre outros.

Remolho

Os insumos utilizados na etapa de remolho compreendem em: água, substâncias tensoativas umectantes, desengraxantes ou emulsificantes, enzimas proteolíticas ou lipolíticas e agentes alcalinizantes (soda barrilha, polifosfatos alcalinos e outros) (Custódio Neto, 2009).

Tensoativos

Os tensoativos são substâncias que reduzem a tensão superficial. A molécula de um tensoativo é constituída de duas partes, uma com característica apolar (hidrofóbica) e outra com característica polar (hidrófila). Um tensoativo para o remolho deve possuir, principalmente, as funções emulsificante, detergente e umectante.

O efeito emulsificante no remolho torna-se necessário a fim de manter no banho as graxas naturais da pele, evitando que causem manchas no couro bem como penetração desuniforme de produtos. A ação detergente é importante, pois significa a capacidade de limpar as peles. O poder umectante refere-se ao aumento da velocidade de reidratação, principalmente para peles muito desidratadas, como é o caso das peles conservadas por secagem (Moreira, 1994).

Enzimas

As enzimas são produtos específicos que devem atuar somente sobre um grupo de substâncias, por exemplo, proteínas solúveis, proteínas estruturais ou graxas. As enzimas trabalham melhor em condições determinadas de pH (9,0 a 10,5) e temperatura (30°C).

No remolho, as principais enzimas empregadas são as proteases, que atuam como aceleradores do processo e possibilitam a obtenção de uma flor mais lisa e limpa (Moreira, 1994).

Agentes alcalinizantes

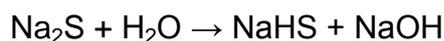
Os produtos alcalinizantes no remolho são empregados com o objetivo de aumentar a velocidade de reidratação devido ao intumescimento osmótico provocado pelo álcali nas peles, e de formar tensoativos aniônicos naturais (sabões) com os ácidos graxos livres, oriundos das gorduras naturais da pele e acertar o pH para a atuação das enzimas nos remolhos enzimáticos (Moreira, 1994).

Depilação e Caleiro

Os produtos empregados no processo de depilação e caleiro podem ser classificados em produtos que ajudam, acelerando a depilação, e aqueles que atuam para completar o inchamento e a abertura das fibras. Podem ser depilantes ou intumescentes.

Depilantes

Os depilantes mais comuns utilizados na depilação e caleiro são o sulfeto de sódio, o sulfidrato de sódio e os compostos aminados. O sulfeto de sódio é o mais empregado nas formulações de depilação por seu caráter básico, pois reage com a água formando o sulfidrato de sódio e o hidróxido de sódio, conforme mostra a reação:



É o sulfidrato (NaHS) que produz o efeito de depilação, através da reação com os compostos de hidrólise da cistina. O hidróxido de sódio (NaOH) resultante da reação é um álcali de forte ação intumescente (Moreira, 1994).

Intumescentes

Os principais inchantes e intumescentes empregados são o hidróxido de cálcio e o hidróxido de sódio.

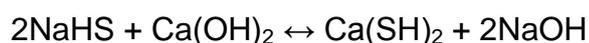
O hidróxido de cálcio (cal apagada ou extinta) é o produto mais empregado como intumescente, por ser pouco solúvel em água, e mantém o pH do banho em torno de 12,5. A pureza da cal empregada para o caleiro é importante, pois elevadas concentrações de sílica causam problemas de abertura das fibras, danificando a flor e dificultando as demais operações e processos, especialmente o descarne.

O hidróxido de sódio é uma base forte e, portanto, provoca acentuado efeito de inchamento. Normalmente, quando se faz depilação empregando sulfidrato de sódio, ao invés de sulfeto de sódio, agrega-se a soda cáustica para aumentar o inchamento (Moreira, 1994).

Sistema cal-sulfeto

Segundo Hoinacki (1989), Custódio Neto (2009) e BASF (2005), o sistema cal-sulfeto é o mais comum e mais utilizado na depilação das peles, apesar de apresentar graves inconvenientes relacionados com a poluição.

As reações verificadas em uma solução de cal adicionada de sulfeto são as seguintes:



Durante a depilação o pH deve ser pelo menos igual a 11,5 – 12,0. Hidróxido de cálcio funciona como fonte de álcali, sendo indicado para o processo devido à sua baixa solubilidade, evitando que a concentração em íons hidroxila alcance valores muito elevados. O seu papel na depilação e no caleiro é importante, por causar menor intumescimento e por sua ação no desdobramento das fibras.

Desencalagem

Na desencalagem podem ser usados diferentes tipos de substâncias, isoladamente ou em mistura. Os desencalantes podem pertencer a determinados grupos de substâncias tais como ácidos, sais ou agentes pertencentes a outras funções, mas apresentando características de reação com o cálcio como, por exemplo, o açúcar.

Com a desencalagem procura-se ajustar o pH a valores mais baixos que os de caleiro (pH 12,0 – 12,5), de modo que sejam criadas condições favoráveis para atuação das enzimas da purga (pH 8,0 – 9,0).

Ácidos

Na desencalagem com ácidos, podem ser usados tanto ácidos inorgânicos quanto ácidos orgânicos. Os ácidos inorgânicos, por apresentarem elevado grau de dissociação, são mais enérgicos em sua ação, podendo causar problemas como intumescimento e hidrólise da pele.

Os ácidos orgânicos são considerados fracos devido ao seu baixo grau de ionização. A desengalgação efetuada com os mesmos é mais segura, não havendo possibilidades de ocorrência de problemas como com o uso de ácidos inorgânicos.

Entre os ácidos inorgânicos que podem ser usados como agentes desengalgação, estão o ácido clorídrico e o ácido bórico e, entre os ácidos orgânicos usados como desengalgação estão o ácido fórmico, o ácido acético, o ácido láctico, o ácido glicólico e o ácido sulfoftálico (Hoinacki, 1994).

Purga

A ação das purgas sobre as peles dá-se pela ação enzimática. As purgas empregadas nos curtumes podem ser obtidas a partir de enzimas de pâncreas de animais, de culturas de fungos e bactérias, bem como de outras fontes, como vísceras de peixes, por exemplo (Hoinacki, 1994).

Os preparados de purgas pancreáticas são obtidos pela moagem prévia do pâncreas de bovinos, ovinos e suínos. O material resultante da moagem é misturado com sais amoniacais e serragem de madeira. A massa resultante da mistura é, então, submetida à secagem em condições especiais a 55 – 60°C.

As purgas bacterianas são obtidas a partir de culturas de bactérias selecionadas. As mesmas podem ser adsorvidas em serragem e submetidas a secagem, como no caso das purgas pancreáticas. A atuação dessas composições enzimáticas sobre a pele ocorre em pH 7,0. A reação desse tipo de purga é mais superficial.

As purgas também podem ser preparadas a partir do cultivo de certos bolores (*Aspergillus parasiticus*, *Aspergillus orizae*) sobre farelos de cereais. O material resultante da cultura de fungos pode ser extraído com água. O extrato é concentrado no vácuo, sendo então misturado com serragem e sal amoniacal. O produto resultante é, então, submetido à secagem (Hoinacki, 1994).

Píquel

A finalidade do píquel é acidificar a pele condicionando-a para difusão do sal de cromo curtente. São utilizadas soluções salino-ácidas.

Sais

O sal comumente utilizado para manter o colagênio desinchado e não intumescido é o cloreto de sódio. Os sais acrescidos ao banho de píquel devem ser suficientes para prevenir exatamente os inconvenientes que os ácidos podem causar. Jamais se deve superdosar a quantidade de sal a ponto de se retirar água da pele em estado tripa (pele caleirada), porque o curtimento da proteína semidesidratada fatalmente daria origem a couros vazios e duros.

Ácidos

Entre os ácidos mais utilizados no píquel estão os ácidos inorgânicos fortes, como o clorídrico e o sulfúrico, os ácidos orgânicos, como o fórmico, o acético, o láctico e o glicólico, e ainda os ácidos aromáticos, como o naftalenossulfônico. O ácido naftalenossulfônico pertence aos chamados ácidos não inchantes, podendo ser usado no píquel sem necessidade de adição de sais, sendo que o B-naftalenossulfônico é o mais utilizado.

O ácido mais usado entre todos é o sulfúrico, pois tem preço acessível e sempre abundante no mercado. Devido a sua moderada velocidade de penetração, é costume, no caso de peles não divididas, usá-lo em combinação com o ácido fórmico ou com formiatos.

O ácido clorídrico pode ser usado no píquel quando se quer obter couros de pouca espessura, macios e elásticos, e cuja flor deve ser muito fina e fechada. No entanto, seu emprego exige extremo cuidado devido ao forte efeito hidrotópico (tendência a dissolver a substância dérmica ou o colagênio) e porque ele é especialmente agressivo a componentes metálicos (Kiefer, 1994).

Curtimento ao Cromo

Nos sistemas convencionais de curtimento ao cromo, empregam-se cerca de 2,0% a 2,6% de Óxido de Cromo III (Cr_2O_3) sobre a massa de pele, isto é, entre 40 a 47 g.L^{-1} de Cr_2O_3 sobre o volume do banho.

O curtimento é efetuado no mesmo banho do píquel, com o pH da pele e do banho variando entre 2,8 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, eleva-se gradualmente o pH até cerca de 3,8 – 4,0 para a fixação do curtente.

Para um final do banho entre 3,8 a 4,0, a quantidade de basificante a adicionar é de 0,74% de carbonato de sódio puro, ou de 1,2% de bicarbonato de sódio puro.

Esse tipo de curtimento, apesar da qualidade dos couros assim curtidos, apresenta uma quantidade elevada de Cr_2O_3 nos banhos residuais, entre 6 a 8 g.L^{-1} . Isso equivale a dizer que 13 a 20% do banho de cromo III empregado para curtir restam no banho residual (Moreira, 1994).

Uma variação importante desse sistema é o curtimento com sais de cromo auto-basificantes que apresentam uma basicidade aproximada de 67%. Apesar da basicidade elevada, eles apresentam baixa adstringência, uma vez que a basificação não ocorre imediatamente, mas sim com o aumento de temperatura e com o tempo. Esse sistema de trabalho exige o aquecimento lento e gradual do banho. A temperatura final do processo deve estar entre 45° a 50°C (Moreira, 1994).

Segundo Silva *et al.* (2001), os principais produtos de cromo (sais, óxido, metal, ligas) são obtidos a partir do minério cromita, através de diferentes reações químicas. O produto mais utilizado como curtente atualmente é o Sulfato Básico de Cromo, CrOHSO_4 .

Acabamento

O acabamento pode ser dividido em três partes: acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento propriamente dito. No acabamento molhado é realizada uma série de etapas e utilizam-se vários produtos químicos.

Na neutralização são utilizados sais de ácidos fracos, como sais de ácidos carboxílicos e sais derivados do ácido carbônico, sendo que os mais comuns são o formiato de sódio e/ou o bicarbonato de sódio, além de alguns sais de taninos sintéticos.

No recurtimento, os produtos químicos mais empregados são os sais de alumínio, sais de zircônio, sais de cromo, glutaraldeído, entre outros. Também podem ser utilizados os extratos tanantes naturais e naturais modificados (taninos sintéticos e resinas) quando se deseja obter algumas características especiais no produto final.

No tingimento são usados corantes que podem ser corantes ácidos de sais sulfônicos, corantes diretos (ou substantivos), corantes básicos e corantes complexo-metálicos. Grande parte destes corantes apresenta certa quantidade de nitrogênio em suas moléculas que, quando em excesso, acabam se incorporando nos efluentes líquidos.

No engraxe são utilizados óleos na forma de emulsões aquosas. Os óleos a serem empregados podem ser naturais, naturais transformados ou sintéticos. No geral, são utilizadas misturas de óleos, de acordo com as características que se quer obter no produto final.

2.4. Presença de nitrogênio em efluentes e descarte em corpos receptores

O nitrogênio chega ao solo através de compostos orgânicos (restos vegetais e animais) e/ou inorgânicos, fixação biológica (simbiótica ou não) e fixação por descargas elétricas. O processo pelo qual o nitrogênio circula através do ar, solo, plantas e águas denomina-se ciclo do nitrogênio (Buchanan *et al.*, 2000).

Segundo Braga *et al.* (2009), o nitrogênio desempenha um importante papel na constituição das moléculas de proteínas, ácidos nucleicos, vitaminas, enzimas e hormônios, elementos vitais aos seres vivos. O ciclo do nitrogênio é um ciclo gasoso. A atmosfera é rica em nitrogênio (78%), mas apesar dessa abundância de nitrogênio na atmosfera, somente um grupo seletivo de organismos consegue utilizar o nitrogênio gasoso em suas funções metabólicas, por isso que o ciclo do nitrogênio torna-se importante (Figura 5).

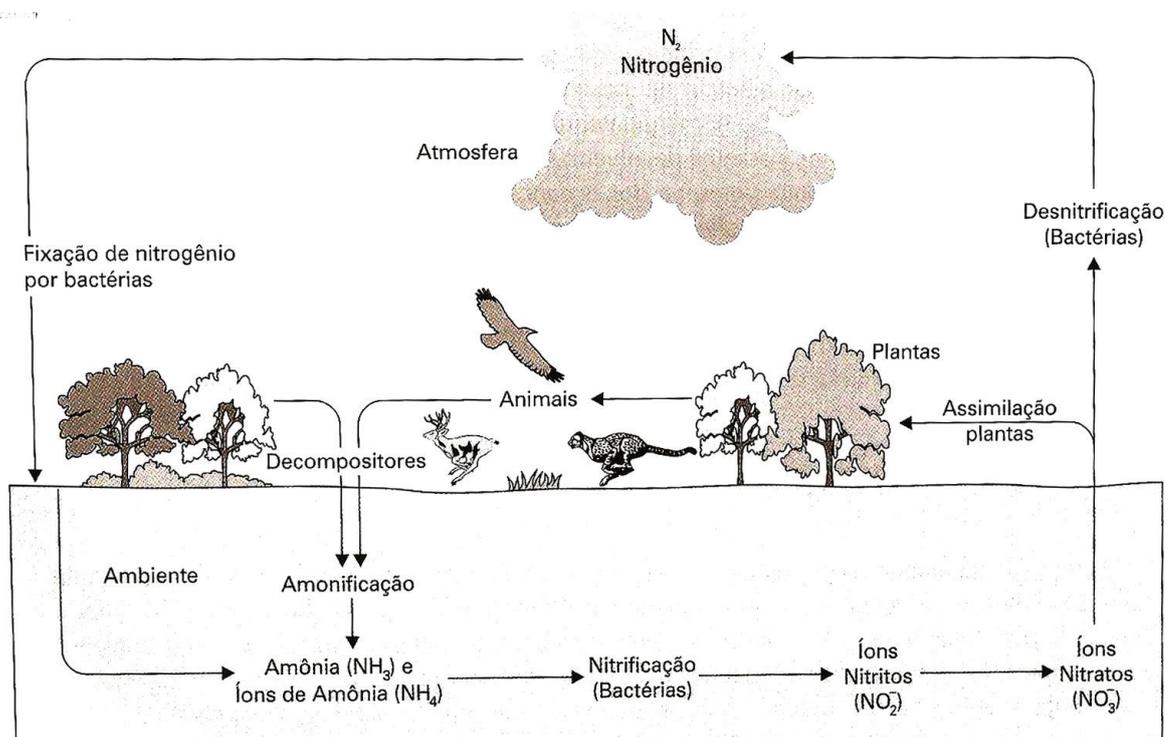


Figura 5. Ciclo do Nitrogênio

Fonte: Braga *et al.* (2009)

Em um curso de água, a determinação da forma predominante do nitrogênio pode fornecer indicações sobre o estágio da poluição ocasionada por algum lançamento de efluente a montante. Se esta poluição é recente, o nitrogênio estará basicamente na forma de nitrogênio orgânico ou amônia e, se antiga, basicamente na de nitrato (as concentrações de nitrito são normalmente mais reduzidas), desde que se tenha no meio em questão, quantidade suficiente de oxigênio dissolvido para permitir a nitrificação.

O nitrogênio amoniacal em sua forma gasosa tem sido largamente citado como produto tóxico às algas, ao zooplâncton e aos peixes. A amônia gasosa presente no meio aquoso atua como inibidora da fotossíntese das algas, visto que a mesma possui a capacidade de atravessar membranas biológicas e alterar o sistema fotossintético (Naval e Couto, 2005).

O oxigênio dissolvido é um dos constituintes mais importantes dos recursos hídricos. Embora não seja o único indicador de qualidade da água existente, é um dos mais usados porque está diretamente relacionado com os tipos de organismos que podem sobreviver em um corpo de água. Quando ausente, permite a existência de organismos anaeróbios que liberam substâncias que conferem odor, sabor e aspecto indesejáveis à água. Peixes e outras espécies animais necessitam de oxigênio para sobreviver, sendo necessária uma concentração mínima de 2 mg.L^{-1} para a existência de formas de vida aeróbia superior. Algumas espécies são mais exigentes com relação à concentração de oxigênio dissolvido, necessitando no mínimo de 4 mg.L^{-1} (Braga *et al.*, 2009).

Um corpo de água poluído por lançamentos de matéria orgânica e nutrientes sofre um processo natural de recuperação denominado autodepuração. A autodepuração realiza-se por meio de processos físicos (diluição, sedimentação), químicos (oxidação) e biológicos. A decomposição da matéria orgânica e outros nutrientes correspondem, portanto, a um processo biológico integrante do fenômeno da autodepuração.

A matéria orgânica biodegradável é consumida pelos decompositores aeróbios, que transformam os compostos orgânicos de cadeias mais complexas, como proteínas e gorduras, em compostos mais simples como amônia, aminoácidos e dióxido de carbono. Durante a decomposição, há um decréscimo nas concentrações de oxigênio dissolvido na água devido à respiração dos decompositores. O processo de autodepuração completa-se com a reposição, pela reaeração, desse oxigênio dissolvido.

A eutrofização é o enriquecimento do meio aquático contendo nutrientes, causando o crescimento desenfreado de organismos e plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, que podem atingir níveis tais que sejam causadores

de interferências aos usos desejáveis do corpo de água (von Sperling, 2009).

A contaminação por substâncias orgânicas degradáveis contendo nitrogênio e fósforo provoca uma grande proliferação de organismos autótrofos, que consomem grande parte do oxigênio dissolvido no meio, causando a morte de peixes e outros animais que dependem deste oxigênio. É interessante notar que os organismos mortos por falta de oxigênio (principalmente peixes) alimentarão ainda mais, com sua própria matéria orgânica, as bactérias. Além disso, uma vez consumido quase todo o oxigênio da água, começarão a se reproduzir, também, certas bactérias que não necessitam de oxigênio para viver (bactérias anaeróbias). Estes microrganismos produzem gases como o metano (CH_4), a amônia (NH_3) e o gás sulfídrico (H_2S), extremamente malcheirosos e nocivos aos animais superiores como mamíferos, peixes e aves (Magossi e Bonacella, 2003).

As principais fontes de nutrientes em corpos d'água usualmente estão associadas à drenagem pluvial urbana e, principalmente, ao lançamento de efluentes industriais (von Sperling, 2009).

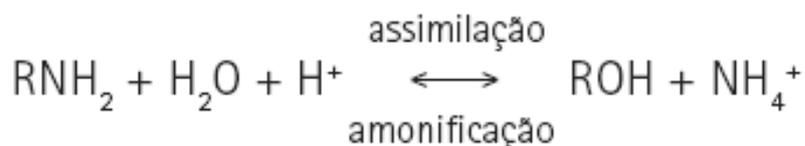
2.5. Remoção de Nitrogênio e Tratamento de Efluentes

No ciclo do nitrogênio existem quatro mecanismos bastante diferenciados e importantes, são eles fixação do nitrogênio atmosférico em nitratos, amonificação e assimilação, nitrificação e desnitrificação. As últimas três serão relatadas a seguir, pois são processos que ocorrem durante o processo de remoção de nitrogênio nos efluentes. Também serão feitas considerações sobre matéria orgânica e fósforo, os quais são nutrientes importantes em relação à remoção do nitrogênio, além de uma breve descrição sobre lodos ativados e lagoas de estabilização, comumente utilizados nos processos biológicos de remoção de matéria orgânica e nutrientes dos efluentes.

Amonificação e Assimilação

Segundo van Haandel *et al.* (2009), dependendo do processo de tratamento de efluentes, podem ocorrer várias reações que mudam a forma do material nitrogenado: amonificação (ou, o inverso: assimilação), nitrificação e desnitrificação.

Na reação de amonificação, o nitrogênio orgânico é convertido em nitrogênio amoniacal. Na assimilação, o processo inverso ocorre (a amônia é incorporada à biomassa, estando presente, portanto, na forma de nitrogênio orgânico). Levando-se em consideração que o nitrogênio amoniacal, a um pH perto do valor neutro, terá, predominantemente, a forma salina ionizada (NH_4^+), pode-se escrever:

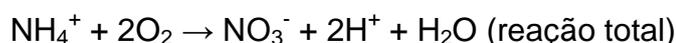


onde R é um radical orgânico.

Nitrificação

A nitrificação é a oxidação microbiológica da amônia (NH_4^+) em nitrato (NO_3^-) com formação de nitrito como intermediário (NO_2^-). A reação de nitrificação requer a mediação de bactérias específicas e realiza-se em dois passos sequenciais. No primeiro passo, a amônia é oxidada para nitrito (nitritação) através da ação bioquímica de bactérias do gênero *Nitrossomas*. No seguinte passo, a oxidação de nitrito para nitrato (nitratação) é mediada por bactérias como as do gênero *Nitrobacter*. Ambos os gêneros *Nitrossomas* e *Nitrobacter* somente desenvolvem atividade bioquímica na presença de oxigênio dissolvido (Medeiros, 2005 e van Haandel *et al.*, 2009).

Metcalf & Eddy (2003), Randall *et al.* (1992) e van Haandel *et al.* (2009) apresentaram as equações das reações de transformação da amônia em nitrito e deste em nitrato, a seguir:



Em temperaturas baixas (< 20°C), a nitratação é muito mais rápida que a nitritação, de modo que se pode considerar que a nitratação é imediata e a

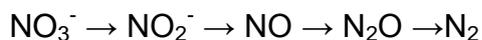
acumulação de nitrito sempre será muito pequena em sistemas sob condições estacionárias. Em temperaturas elevadas ($> 25^\circ$) a nitrificação é mais rápida que a nitratação, e por esta razão pode haver acumulação de nitrito quando se criam condições adequadas.

Se a alcalinidade não for adequada pode ocorrer queda abrupta do pH, atingindo-se valores que causam a interrupção do processo. O pH ótimo para a nitrificação situa-se na região alcalina próxima da neutralidade (7,0 a 8,5) (Sant'Anna Junior, 2010).

A disponibilidade de oxigênio dissolvido em níveis superiores a $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ é favorável a nitrificação. Gerardi (2002) recomenda níveis de OD de 2,0 a $2,9 \text{ mg.L}^{-1}$ e afirma que a taxa máxima de nitrificação é alcançada em OD de $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

Desnitrificação

A desnitrificação corresponde ao processo de transformação do nitrato, e também do nitrito, em nitrogênio gasoso com formação de vários intermediários, com decrescente grau de oxidação. Os agentes desse processo são bactérias facultativas heterotróficas, que atuam em meios praticamente desprovidos de oxigênio dissolvido (condições anóxicas). A equação abaixo ilustra os produtos formados nas etapas do processo (Sant'Anna Junior, 2010, Randall *et al.*, 1992 e Metcalf & Eddy, 2003).



Segundo van Haandel *et al.* (2009), as condições necessárias para que o processo de desnitrificação se desenvolva podem ser resumidas como segue: presença de uma massa bacteriana facultativa, presença de nitrato e ausência de oxigênio dissolvido no licor misto, condições ambientais adequadas para o crescimento de microrganismos, presença de um doador de elétrons (reduzidor de nitrato).

A desnitrificação pode ser conduzida por um grande número de bactérias filogeneticamente não relacionadas entre si, como *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Paracoccus*, *Thiobacillus*, *Propionibacterium*, *Aerobacter*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Spirillum*, entre outras. Alguns fungos e algumas arqueas também se mostraram capazes de promover a desnitrificação. Também estão envolvidas algumas enzimas que catalisam a reação de desnitrificação como nitrato redutase, nitrito redutase, óxido nítrico redutase e óxido nitroso redutase (Sant'Anna Junior, 2010 e Metcalf & Eddy, 2003).

A desnitrificação conduzida por bactérias heterotróficas facultativas ocorre em uma faixa adequada de pH relativamente ampla, de 6,5 a 8,5, sendo a faixa ótima de 7,0 a 7,5. Os valores ótimos de temperatura situam-se entre 25 e 35°C, como ocorre para bactérias heterotróficas típicas dos processos aeróbios de remoção de matéria orgânica (Gerardi, 2002).

O nível de oxigênio dissolvido (OD) é considerado um parâmetro-chave para o êxito do processo, visto ser a desnitrificação conduzida em condições anóxicas. Oh e Silverstein (1999), em seus estudos, verificaram que o nível de OD de 0,09 mg.L⁻¹, em um reator batelada sequencial, inibiu significativamente a desnitrificação, cuja taxa foi 35% daquela obtida em condições anóxicas. Para um nível de OD de 5,6 mg.L⁻¹, o efeito prejudicial foi muito mais severo e a taxa foi apenas 4% da alcançada em meio anóxico.

2.5.1. Nitrogênio, Fósforo e Matéria Orgânica

Torna-se importante considerar os fatores referentes ao fósforo e a matéria orgânica, pois para que se tenha uma boa remoção de nitrogênio dos efluentes é necessária certa quantidade de matéria orgânica e também de fósforo.

Devido ao fato de microrganismos necessitarem de nutrientes para o seu metabolismo, a presença de nitrogênio e fósforo é importante para uma adequada remoção do material orgânico. Esses dois elementos, em geral, são abundantes em águas residuárias de origem doméstica, porém podem se achar insuficientes em efluentes oriundos de algumas atividades industriais (Medeiros, 2005).

Uma relação C:N:P (carbono, nitrogênio e fósforo) deve ser obedecida a fim de se estabelecer uma relação ótima que permita uma boa estabilização. De acordo com (Thiel, 2002), recomenda-se uma relação de 100:5:1, sendo aceitável a proporção de 100:3,5:0,5.

De acordo com Lettinga *et al.* (1996), as necessidades mínimas de nutrientes podem ser calculadas de acordo com a seguinte expressão:

$$R_{nut} = S_0 \cdot Y \cdot C_{nut} \cdot \frac{SST}{SSV}$$

na qual:

R_{nut} = requisito de nutriente (g/L)

S_0 = concentração de substrato afluente ao reator (gDQO/L)

Y = coeficiente de produção de biomassa (gSSV/gDQO)

C_{nut} = concentração de nutriente na célula bacteriana (g/gSST)

SST/SSV = relação sólidos totais/sólidos voláteis para a célula bacteriana (usualmente 1,14 gSST/gSSV)

Para que os processos biológicos de tratamento de efluentes sejam operados com sucesso, os nutrientes inorgânicos, necessários ao crescimento dos microrganismos, devem ser fornecidos em quantidades suficientes. Se as concentrações ideais de nutrientes não forem supridas, alguma forma de compensação deve ser levada a efeito, seja através da aplicação de menores cargas ao sistema de tratamento, ou permitindo que a eficiência do sistema seja reduzida. A presença ou a ausência de micronutrientes nos despejos é geralmente avaliada através de investigações laboratoriais. Algumas vezes, o tratamento combinado de diversos tipos de despejos pode compensar a falta de micronutrientes em alguns dos despejos.

São os seguintes nutrientes, em ordem decrescente de importância, necessários à estimulação nutricional de microrganismos metanogênicos: nitrogênio, enxofre, fósforo, ferro, cobalto, níquel, molibdênio, selênio, riboflavina e vitamina B₁₂.

Geralmente, o nitrogênio é o nutriente inorgânico requerido em maiores concentrações para o crescimento dos microrganismos. Em condições anaeróbias, o nitrogênio, nas formas de nitrito e nitrato, não se encontra disponível para o crescimento bacteriano, uma vez que este é reduzido a nitrogênio gás e liberado na atmosfera.

A amônia e a porção de nitrogênio orgânico, liberado durante a degradação, são as principais fontes de nitrogênio utilizadas pelos microrganismos.

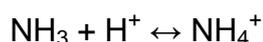
Nos efluentes brutos orgânicos, as formas predominantes são o nitrogênio orgânico e a amônia. Estes dois, conjuntamente, são determinados em laboratório pelo método Kjeldahl, constituindo o assim denominado *Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)*.

Em resumo, tem-se:

NTK = amônia + nitrogênio orgânico (*forma predominante nos efluentes orgânicos*)

NT = NTK + NO₂⁻ + NO₃⁻ (*nitrogênio total*)

A amônia existe em solução tanto na forma de íon (NH₄⁺) como na forma livre, não ionizada (NH₃), segundo o seguinte equilíbrio dinâmico:



A distribuição relativa assume a seguinte forma em função dos valores de pH:

pH < 8 – Praticamente toda a amônia está na forma de NH₄⁺

pH = 9,5 – Aproximadamente 50% NH₃ e 50% NH₄⁺

pH > 11 – Praticamente toda a amônia está na forma de NH₃.

Assim, pode-se notar que na faixa usual de pH, próxima à neutralidade, a amônia apresenta-se praticamente na forma ionizada (NH₄⁺). Isto tem importantes conseqüências ambientais, pois a amônia livre é tóxica.

Lodos ativados

O sistema convencional de lodos ativados constitui-se, basicamente, de um tanque de aeração (onde a água residuária é estabilizada biologicamente por uma massa de microrganismos) e de um decantador secundário, responsável pela separação sólido-líquido (von Sperling, 2002).

Neste tanque, a aeração tem por finalidade proporcionar oxigênio aos microrganismos e evitar a deposição dos flocos bacterianos e os misturar homogeneamente ao efluente. Esta mistura é denominada "licor". O oxigênio necessário ao crescimento biológico é introduzido no licor através de um sistema de aeração mecânica, por ar comprimido, ou ainda pela introdução de oxigênio puro, (Thiel, 2002).

O licor é enviado continuamente ao decantador secundário, destinado a separar o efluente tratado do lodo. O lodo é recirculado ao tanque de aeração a fim de manter a concentração de microrganismos dentro de certa proporção em relação à carga orgânica afluyente. O sobrenadante é o efluente tratado. O excesso de lodo, decorrente do crescimento biológico, é extraído do sistema.

Parte dos flocos biológicos retorna do decantador secundário ao tanque de aeração por bombeamento, constituindo o chamado lodo de retorno. Uma das finalidades deste retorno do lodo ao tanque de aeração é a manutenção de uma relação adequada entre matéria orgânica presente na água residuária a ser tratada e a massa de microrganismos presente no tanque de aeração (von Sperling, 2002).

No reator ocorrem as reações bioquímicas de remoção da matéria orgânica e, em determinadas condições, da matéria nitrogenada. O sistema de lodos ativados é capaz de produzir, sem alterações de processo, conversão satisfatória de amônia para nitrato (nitrificação). Neste caso, há a remoção da amônia, mas não do nitrogênio, já que se tem apenas uma conversão da forma do nitrogênio. Nesses sistemas é interessante que se realize também a desnitrificação, praticada intencionalmente no reator (von Sperling, 2002).

Lagoas de Estabilização

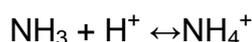
Os sistemas de lagoas de estabilização constituem-se uma das formas mais simples para o tratamento de efluentes. Há diversas variantes dos sistemas de lagoas de estabilização, com diferentes níveis de simplicidade operacional e requisitos de área (von Sperling, 2009).

O principal objetivo das lagoas de estabilização é a remoção de matéria orgânica carbonácea, no entanto, remoção parcial de nutrientes ainda se alcança nas lagoas, e maior eficiência é verificada nas lagoas de maturação e polimento.

Os principais mecanismos de remoção de nitrogênio em lagoas de estabilização são:

- volatilização da amônia;
- assimilação da amônia pelas algas;
- nitrificação – desnitrificação;
- sedimentação do nitrogênio orgânico particulado;

Destes mecanismos, o mais importante é o da volatilização da amônia, ou seja, desprendimento (dessorção) da amônia para a atmosfera. No meio líquido, a amônia apresenta-se segundo a seguinte reação de equilíbrio:



A amônia livre (NH_3) é passível de volatilização, ao passo que a amônia ionizada não pode ser removida por volatilização. Com a elevação do pH, o equilíbrio da reação se desloca para a esquerda, favorecendo a maior presença de NH_3 . A 20°C, no pH em torno da neutralidade, praticamente toda a amônia encontra-se na forma de NH_4^+ . No pH próximo a 9,5, aproximadamente 50% da amônia estão na forma de NH_3 e 50% na forma de NH_4^+ . Em pH superior a 11, praticamente toda a amônia está na forma de NH_3 .

A fotossíntese que ocorre nas lagoas facultativas e de maturação contribui para a elevação do pH, por retirar do meio líquido o CO_2 , ou seja, a acidez carbônica. Em condições de elevada atividade fotossintética, o pH pode subir a valores superiores a 9,0, proporcionando condições para a volatilização do NH_3 .

Ademais, em condições de alta taxa de fotossíntese, a elevada produção de algas contribui com o consumo direto de NH_3 pelas algas.

Em lagoas de maturação em série, a eficiência de remoção de amônia pode situar-se entre 70 e 80%, e em lagoas de maturação especialmente rasas, pode ser superior a 90%. Em lagoas facultativas e aeradas, a eficiência de remoção de nitrogênio situa-se entre 30 e 50%.

O nitrogênio constitui em torno de 6 a 12% em peso seco, do material celular das algas. Assumindo-se uma concentração de 80 mg/L de algas no efluente, a perda de nitrogênio será de $0,06 \times 80 \approx 5$ mgN/L a $0,12 \times 80 \approx 10$ mgN/L. Admitindo-se um teor de NTK (amônia + nitrogênio orgânico) no afluente da ordem de 50 mg/L, o percentual de remoção através da perda com o efluente final situa-se entre 10 e 20%.

O Processo SHARON

O processo SHARON (*Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite*) é um processo que faz uso da diferença entre as taxas de crescimento das bactérias envolvidas nas etapas de oxidação da amônia e do nitrito e tem como meta a remoção de nitrogênio das águas provenientes da digestão dos lodos de estações de tratamento de efluentes. Deve ser operado à temperatura elevada (35°C) de modo a assegurar a dominância das bactérias de oxidação da amônia no cultivo, que se dá em um reator agitado, operando de modo contínuo, sem retenção de biomassa (Sant'Anna Junior, 2010).

O processo convencional faz uso do metanol, como fonte externa de carbono, o qual deve ser adicionado periodicamente, quando a aeração é suprimida. A concentração alta de amônia e a operação com baixos teores de OD ($< 0,4$ mg.L⁻¹) dificultam o crescimento de bactérias que oxidam o nitrito e impedem sua oxidação. A aeração não apenas supre o oxigênio necessário à oxidação da amônia como também promove o arraste do CO_2 , permitindo o controle do pH (Schmidt *et alii.*, 2003).

Teores elevados de nitrito causam preocupação, pois podem ocorrer reações com componentes presentes nos efluentes como anilina e outros, formando compostos nitroaromáticos (Verstraete e Philips, 1998).

O Processo ANAMMOX

O processo ANAMMOX (*Anaerobic Ammonium Oxidation*) é um processo onde a amônia é convertida a nitrogênio gasoso (N₂) tendo o nitrito como principal acceptor final de elétrons. A desnitrificação é autotrófica, não havendo necessidade de adição de uma fonte externa de carbono (Sant'Anna Junior, 2010).

As bactérias atuantes no processo pertencem ao grupo *Planctomycete*. As linhagens até então identificadas pertencem a quatro gêneros: *Candidatus Brocadia*, *Candidatus Kueneria*, *Candidatus Scalidua* e *Candidatus Anammoxoglobus*. Diversas espécies foram identificadas em reatores de sistemas de tratamento de efluentes ou em sistemas naturais: *Brocadia anammoxidans*, *Brocadia fulgida*, *Kueneria stuttgartiensis*, *Scalidua brodae*, *Scalidua wagneri*, *Scalidua sorokinii*, *Anammoxoglobus propionicus* (Rattray et alii., 2008).

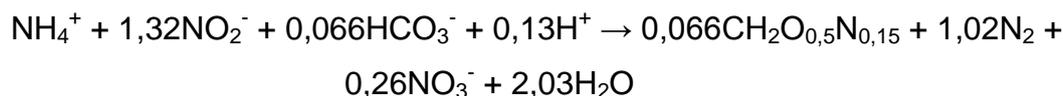
As bactérias Anammox têm pequena dimensão (cerca de 1µm) e formato de cocos e suas taxas de crescimento são baixas. A oxidação da amônia em condições anóxicas é uma reação que gera energia.



O nitrito pode ser proveniente da oxidação da amônia por nitrificantes aeróbios e supõe-se que *Nitrosomonas* e bactérias Anammox possam conviver em microambientes anóxicos ricos em amônia. A assimilação de carbono, gerando material celular, representado por CH₂O e empregando CO₂ como fonte de carbono e nitrito como acceptor final de elétrons, pode ser representada pela expressão a seguir:



Uma possível equação global para o processo Anammox (produtos e síntese celular) foi apresentada por Ahn (2006):



Embora o principal produto do processo seja o nitrogênio gasoso, aproximadamente 11% do nitrogênio originalmente presente é convertido a nitrato.

O processo Anammox é fortemente inibido por oxigênio, porém essa inibição é reversível. As bactérias Anammox atuam na faixa de temperatura de 20° a 43°C com ótimo a 37°C e em valores de pH situados entre 6,4 e 8,3 com ótimo em 8,0 (Schmidt *et alii.*, 2003).

O Processo SHARON-ANAMMOX

O processo SHARON-ANAMMOX é uma combinação dos dois processos (SHARON e ANAMMOX). O processo SHARON-ANAMMOX foi empregado inicialmente no tratamento de um efluente proveniente da digestão de lodos, que apresentava níveis elevados de amônia (584 mg $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$). O processo SHARON foi submetido à carga de 0,8 kg $\text{N} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, sem controle de pH, e gerou um efluente com 227 mg $\text{NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$ e 267 mg $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$, ocorrendo, portanto 46% de conversão da amônia. O efluente do reator ANAMMOX apresentou os seguintes níveis de nitrogênio: 29 mg $\text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$, 1,4 mg $\text{NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$, 83 mg $\text{NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ (Jetten *et alii.*, 1999). Eficiências globais de remoção de nitrogênio na faixa de 90 a 95% podem ser alcançadas neste processo combinado, dependendo das características dos efluentes e das condições de operação (Sant'Anna Junior, 2010).

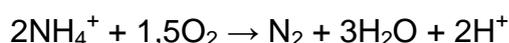
O Processo CANON

O processo CANON (*Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite*) é um processo que combina a nitrificação parcial com a reação do processo ANAMMOX em um único reator. Bactérias autotróficas que oxidam a amônia produzem nitrito e consomem oxigênio, gerando condições anóxicas suficientes para a implantação de bactérias ANAMMOX. Dessa forma, a remoção de nitrogênio ocorre sem adição de fonte de carbono, com menor consumo de oxigênio e em um único reator. As cargas aplicadas são menores do que as do processo ANAMMOX e o reator deve dispor de sistema de controle para evitar acúmulo indesejável de nitrito e de oxigênio (Sant'Anna Junior, 2010).

O Processo OLAND

O processo OLAND (*Oxygen Limited Autotrophic Nitrification and Denitrification*) diferentemente do processo CANON não conta com a participação de bactérias ANAMMOX, mas apenas com nitrificantes autotróficas que, como revelaram estudos recentes, tem capacidade de desnitrificar (Sant'Anna Junior, 2010).

A estequiometria do processo é a seguinte:



Alguns autores argumentam que o processo OLAND ainda não está devidamente elucidado e compreendido e que opera com cargas de nitrogênio baixas (Schmidt *et alii.*, 2003).

O Processo NO_x

Alguns trabalhos evidenciaram o efeito do NO₂ e do NO sobre nitrificantes autotróficas e também sobre as bactérias ANAMMOX. A produção desses óxidos foi observada durante o processo de nitrificação da amônia conduzido por *Nitrosomas europea* e *Nitrosovibrio* sp por Remde e Conrad (1990). Esses autores verificaram que a produção de NO e, particularmente, de N₂O aumentou sob condições anóxicas geradas pela utilização de fluxos de ar decrescentes.

A adição de óxidos de nitrogênio pode controlar e estimular a atividade de organismos nitrificantes (tipo Nitrosomas), que poderiam nitrificar e desnitrificar simultaneamente mesmo sob condições óxicas, tendo o N₂ como produto principal (Schmidt *et alii.*, 2003).

A eficiência de remoção de nitrogênio foi de 95%, porém o processo apresenta complexidade, pois foi conduzido em compartimentos anóxicos e óxicos, necessitou de adição de fonte de carbono (metanol) e de membranas para retenção do lodo biológico. Ademais, a desnitrificação mostrou-se sensível ao suprimento de NO₂ (Sant'Anna Junior, 2010).

2.6. Uso de água em curtumes e Tecnologias limpas

Com uma maior preocupação entre as atividades industriais desenvolvidas e os impactos resultantes sobre o meio ambiente, o que decorreu de uma associação de vários fatores, os procedimentos para o gerenciamento eficaz das relações entre desenvolvimento econômico e meio ambiente foram aperfeiçoados.

Em decorrência da experiência adquirida ao longo de vários anos, passou-se a perceber que a estratégia adotada para o controle da poluição deveria ser reformulada e, em vez de se dar ênfase à busca de soluções dos problemas de poluição, após os mesmos terem sido criados, deveriam ser adotadas estratégias que visassem evitar que a poluição fosse gerada, eliminando-se a necessidade de adoção de métodos para o seu controle, bem como seria eliminada a possibilidade de ocorrência de qualquer efeito adverso aos seres humanos e ao meio ambiente. Essas novas estratégias é que deram origem ao conceito de Prevenção da Poluição (Braga *et al.*, 2009).

A Prevenção da Poluição pode ser definida como qualquer prática que reduza a quantidade ou impacto ambiental (e na saúde) de qualquer poluente antes da sua reciclagem, tratamento ou disposição final, incluindo modificações de equipamentos e tecnologias, reformulação ou redesign de produtos, substituição de matérias-primas e melhoria organizacional, treinamento e controle (Duncan, 1994).

Deve-se ressaltar que o principal objetivo de qualquer iniciativa de prevenção da poluição é reduzir os impactos ambientais agregados a todo o ciclo de vida de um produto. Assim, dessa forma, a conservação de recursos e de energia também é forma de prevenção de poluição.

Conforme Pacheco (2005), o volume de efluente gerado nos curtumes é, praticamente, equivalente ao total de água captada. Aproximadamente 70% dos efluentes são provenientes das operações de ribeira de pré-remolho, remolho, depilação e caleiro, desencalagem e purga. Os 30% restantes do efluente são provenientes das operações de curtimento e acabamento. Os efluentes de curtume apresentam grande quantidade de material putrescível (proteínas, sangue e fibras musculares) e substâncias tóxicas (sais de cromo, sulfeto de sódio, cal livre, compostos de enxofre).

O reuso e a reciclagem consistem no reaproveitamento das águas residuais após determinado uso, humano ou industrial. Com o agravamento dos problemas relacionados à disponibilidade e à qualidade dos recursos hídricos, o reuso planejado de água se tornou parte fundamental do processo de racionalização das atividades econômicas e ambientais. A utilização da água de qualidade inferior (geralmente efluentes pós-tratamento) podem substituir o uso de água tratada o que reduz à pressão sobre os mananciais, poupando grandes volumes de água doce. A prática de reuso é cada vez mais utilizada no setor industrial, especialmente em sistemas que fazem uso intensivo de água, como é o caso dos curtumes.

O reuso envolve a reutilização de correntes já processadas que carregam consigo poluentes. O efluente pode ser misturado com um efluente de outro processo ou com água fresca. Nos curtumes podem ser reusadas as correntes de lavagens (Aquim, 2004).

Já a reciclagem envolve a reutilização de correntes já processadas, que carregam consigo poluentes, no mesmo processo que a gerou. Um exemplo empregado na maioria dos curtumes é o caleiro, no qual geralmente se efetua um peneiramento para remoção de sólidos finos e uma decantação para remoção de precipitados de cal. A reciclagem é direta, podendo ser total ou parcial, de acordo com as exigências do processo de depilação (Aquim, 2004).

Vieira *et al.* (2003) reutilizaram o efluente tratado de curtume a fim de reduzir a demanda de águas subterrâneas e de superfície. De acordo com os resultados alcançados, foi possível constatar a viabilidade de reuso do efluente tratado da indústria de curtume em algumas etapas do processo produtivo da mesma. O couro wet-blue obtido do processo de curtimento com reutilização do efluente tratado e o couro acabado oriundo deste couro wet-blue, apresentaram parâmetros físico-químicos e físico-mecânicos, com valores em conformidade com as especificações para comercialização.

Gutterres *et al.* (2011) em seus estudos utilizaram água limpa no processamento do primeiro lote de peles e verificaram que os banhos residuais gerados por este lote pôde ser reciclado até quatro vezes, não apresentando modificação na qualidade de couro final, reduzindo custos econômicos e ambientais.

Considerando que a maioria dos curtumes já aplica reciclagem em depilação e curtimento, os autores sugerem a reutilização dos banhos residuais das etapas de lavagens, desencalagem e purga. A reutilização proposta reduziu cerca de 30% da água consumo.

Wang *et al.* (2011) avaliaram a possibilidade de reutilizar banhos residuais de píquel e curtimento e o efeito de um auxiliar específico em um novo banho de curtimento. Este efluente continha grandes quantidades de Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e sólidos suspensos, além de DQO de 100 mg.L^{-1} . Os resultados mostraram que com quantidades de Ca^{2+} até 100 mg.L^{-1} e Mg^{2+} até 40 mg.L^{-1} não mostraram efeitos negativos sobre a piquelagem e o curtimento, pois a absorção do cromo pelas peles foi acima de 95%. Valores muito altos de DQO e sólidos suspensos influenciaram negativamente a absorção do cromo e que o uso do auxiliar colaborou com a absorção do cromo pelas peles, pois controlou os efeitos adversos causados pelas altas taxas de DQO e sólidos suspensos.

Passos (2007) e Aquim (2004) analisaram a otimização de dosagem de produtos químicos e insumos no processamento de couro. Aquim (2004) ressalta a importância dos controles nos processos. O controle do processo, em seus estudos, proporcionou um menor consumo de água, cerca de 10 litros por quilograma de pele salgada no processo em escala piloto e, cerca de, 17,5 litros por quilograma de pele pré-descarnada no processo em escala industrial. Passos (2007) comprovou a viabilidade de reuso, em escala piloto, dos banhos de lavagem da pré-desencalagem, segunda lavagem de purga e primeira lavagem de purga nas etapas de pré-desencalagem, primeira lavagem de purga e desencalagem/purga, respectivamente. Em escala industrial, a reutilização das correntes de pré-desencalagem e desencalagem/purga atingiu uma redução de 30% do consumo de novas correntes de água nas etapas de ribeira.

Dettmer (2011) avaliou a aplicação de enzimas para substituir o uso de produtos químicos mais agressivos ao meio ambiente nas operações de ribeira. A partir de lodo da estação de tratamento de efluentes de um curtume, foram isoladas e selecionadas 10 bactérias produtoras de enzimas com possibilidade de aplicação na produção mais limpa de couros, isto é, como substituintes de produtos químicos no processo. Dentre estas 10, duas bactérias com morfologias distintas foram

escolhidas para estudos mais detalhados. Análises comparativas (DQO, DBO e nitrogênio total) entre o processo convencional e o processo usando enzimas foram realizadas e demonstraram que o processo proposto neste trabalho tem grandes perspectivas de sucesso.

2.7. Tratamento de Efluentes de Curtume

Devido às exigências das leis ambientais e a preocupação com o meio ambiente, cada vez mais estão se buscando alternativas para o tratamento de efluentes, visando uma diminuição de descargas de poluentes aos corpos d'água

2.7.1. Descrição de Estações de Tratamento de Efluentes de Curtume

Normalmente, as estações de tratamento de efluentes dos curtumes consistem em tratamento preliminar, tratamento primário (ou físico-químico) e tratamento secundário (ou biológico), estes também podem ter o tratamento terciário (ou de polimento) (Aquim, 2009).

Para descrever todo o processo que ocorre em uma estação de tratamento de efluentes, fez-se um estudo baseado em vários autores, são eles, Aquim (2009), Claas e Maia (1994), Passos (2007), Pacheco (2010), Hespanhol (2008).

O tratamento preliminar consiste em um peneiramento grosseiro, um peneiramento fino, homogeneização do efluente e desengorduramento.

O tratamento primário (ou físico-químico) compreende as seguintes etapas, descritas na sequência, precipitação do cromo, homogeneização, neutralização, coagulação e floculação e decantação primária.

- **Precipitação:** tem por objetivo separar ou remover espécies contaminantes de efluentes por meio de alteração de sua solubilidade, tornando estas espécies insolúveis, modificando o equilíbrio químico do meio líquido. No caso dos curtumes utiliza-se a precipitação do cromo, onde os banhos de curtimento passam por um tanque a fim de se precipitar o cromo com cal hidratada, separando-o do efluente.

- Homogeneização ou equalização: consiste na mistura dos vários banhos provenientes do processamento do couro.
- Neutralização: é utilizada para acerto do pH dos efluentes líquidos, dentro de uma faixa aceitável, de acordo com a legislação ambiental local. Também é muito importante, pois influencia na etapa de coagulação.
- Coagulação: é um processo químico de desestabilização das partículas coloidais ou em suspensão mediante a adição de determinados produtos químicos, como sulfato de alumínio, que reagem com os sólidos formando flocos.
- Floculação: é uma etapa complementar à coagulação, que maximiza a sedimentação das partículas sólidas coaguladas através da sua aglomeração. São utilizados floculantes, como polímeros sintéticos, que possuem longas cadeias capazes de unir os flocos por meio de ligações químicas tornando-as mais pesadas.
- Decantação primária: o objetivo da decantação é a remoção do material sólido presente no efluente através na sedimentação das partículas sólidas por meio da ação da gravidade. A parte clarificada do efluente é encaminhada para o tratamento secundário enquanto que os sólidos ficam depositados no fundo do decantador formando um lodo.

O tratamento secundário (ou biológico), que será relatado a seguir, baseia-se na atividade de microrganismos que irão degradar materiais de origem orgânica.

O tratamento terciário (ou de polimento) pode ser composto de operações complementares, visando à remoção de poluentes específicos que não tenham alcançado os padrões de emissão exigidos pela legislação. A maior parte dos curtumes do Rio Grande do Sul não utiliza o tratamento terciário que podem ser sistemas específicos para remoção de nutrientes, adsorção por carvão ativado, filtração, cloração e estabilização.

2.7.2. Tratamentos para remoção de nitrogênio de efluentes de curtume

O tratamento secundário ou biológico é de suma importância, pois é nesta fase do tratamento de efluentes que grande parte do nitrogênio é removido. O tratamento biológico atualmente empregado nos curtumes é constituído, basicamente, pela combinação de lodos ativados e suas variantes, e decantadores secundários.

Giacobbo *et al.* (2010) e Scapini (2007) realizaram testes em amostras de efluentes e avaliaram a eficiência do uso de membranas. Giacobbo *et al.* (2010) estudaram amostras de efluentes brutos, coletados dos tanques de equalização das estações de tratamento de efluentes e de efluentes tratados (físico-químico e biológico). Os efluentes foram submetidos a sistemas de membranas de microfiltração à temperatura ambiente (20°C) e pressão de 0,2 bar, operando em modo batelada e recirculando a corrente de concentrado. A microfiltração proporcionou reduções de 40% na DQO, 16% nos ST e 10% no NTK do efluente bruto.

Scapini (2007) fez uma avaliação do desempenho da osmose reversa e da troca iônica visando o tratamento de efluentes de curtume. Seus estudos mostraram que a osmose reversa apresentou maior eficiência reduzindo teores em uma margem acima de 70% sendo que alguns índices como Cromo, DBO₅, Sólidos Suspensos reduziram aproximadamente 100%, embora a troca iônica também tenha apresentado reduções bastante significativas em todos os parâmetros avaliados.

Shao-lan *et al.* (2009a e 2009b) fizeram um estudo das transformações do nitrogênio nos efluentes provenientes dos processos de ribeira e curtimento e mostraram que as taxas de nitrogênio amoniacal aumentaram durante o tratamento em lodos ativados. Além disso, este processo atingiu remoção de 38,97% de nitrogênio orgânico e 78,24% de remoção de amônia, provando que a transformação do nitrogênio era principalmente devido ao metabolismo e à nitrificação microbiana.

Shao-lan *et al.* (2009c) também investigaram a remoção do nitrogênio amoniacal por meio de zeólitas naturais e sintéticas de efluentes de curtume. Os resultados mostraram que os processos de adsorção de nitrogênio amoniacal por

zeólitas são bastante apropriadas. As zeólitas naturais apresentaram eficiência de 95,48% e as zeólitas sintéticas de 99,33% de adsorção de nitrogênio amoniacal quando mantido pH em 6,0.

Sholz *et al.* (2011) estudaram uma planta piloto composta de um sistema de plantas aquáticas com uma área de contato superficial de 450 m² em conjunto com membranas de nanofiltração. O sistema atingiu redução de 80% de DBO, com níveis de DBO reduzidos para 100 mg.L⁻¹ no efluente final.

You *et al.* (2009) estudaram grupos de microrganismos específicos para oxidação de nitrogênio amoniacal dos efluentes (bactérias oxidadoras de amônia (AOA) e arqueobactérias oxidadoras de amônia (AOB)) e suas influências nos tratamentos biológicos e remoção de nitrogênio amoniacal.

Ahsan *et al.* (2001) avaliaram a capacidade de remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica, nitrogênio e fósforo através da filtração utilizando como meio filtrante materiais como calcário, resíduos de cimento, carvão vegetal e carvão mineral. Alguns destes materiais se mostraram bastante eficazes na remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica e nitrogênio, mas pouco influenciaram nas remoções de fósforo, segundo os autores.

Capítulo 3

Metodologia Experimental

O trabalho consistiu do processamento de peles salgadas nas etapas de ribeira, curtimento e acabamento molhado para avaliar os teores de nitrogênio residuais nos banhos em função dos produtos químicos utilizados e da influência do tempo das operações realizadas. Neste capítulo será feita a descrição das etapas envolvidas na elaboração da parte experimental. Inicialmente serão apresentados os materiais utilizados para a realização da etapa experimental (pele e insumos). Por fim, serão mostrados os procedimentos experimentais, com apresentação das formulações e equipamentos empregados e os métodos analíticos utilizados nos experimentos.

3.1. Pele

A matéria-prima desse estudo foi uma pele bovina da raça zebuína pesando, aproximadamente 25 kg, proveniente do curtume Kern-Mattes, localizado na cidade de Portão/RS e uma pele bovina da raça Jersey pesando, aproximadamente 20 kg, proveniente de matadouro localizado em Teutônia/RS. As duas peles estavam conservadas pelo processo de salga e foram previamente descarnadas.

Cada uma delas foi cortada em quatro pedaços. Os cortes foram feitos no sentido transversal e longitudinal. A Figura 6 apresenta a fotografia de uma das peles utilizadas nos experimentos.



Figura 6. Fotografia de uma das peles utilizadas nos experimentos

3.2. Procedimento Experimental

Para o desenvolvimento desse trabalho foram escolhidas duas formulações distintas com o objetivo de se verificar a influência dos produtos químicos na liberação de nitrogênio. A primeira formulação foi chamada de Formulação Ribeira/Curtimento 1 (F1). Essa formulação é usual na indústria curtumeira, processa as peles desde o pré-remolho até o curtimento e foi, anteriormente, estudada por Aquim (2004). A segunda formulação foi escolhida em parceria com uma empresa fornecedora de insumos químicos para couro e abrange o processo das peles desde o pré-remolho até o acabamento molhado e foi chamada de Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2 (F2).

Todo o desenvolvimento experimental foi realizado no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, exceto as operações de descarne e divisão que foram realizadas em curtume parceiro.

O estudo experimental está estruturado da seguinte maneira:

- 1) Processamento de pele salgada do pré-remolho ao curtimento com a Formulação Ribeira/Curtimento 1 com tempos prescritos na formulação para análise dos banhos residuais.
- 2) Processamento de pele salgada do pré-remolho ao acabamento molhado com a Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2 com tempos prescritos na formulação para análise dos banhos residuais.
- 3) Processamento das etapas principais avaliando a influência do tempo (prolongação do tempo para, no mínimo, de 24 horas) para as etapas de remolho, depilação/caleiro, desencalagem, purga e curtimento utilizando a Formulação Ribeira/Curtimento 1 e análise dos banhos residuais.
- 4) Testes de NTK em alguns produtos utilizados em F1 e F2, com o objetivo de verificar a quantidade de nitrogênio nos banhos provenientes dos produtos utilizados nas duas formulações.
- 5) Testes de NTK na pele pré-remolhada (com e sem pelos) e, apenas, nos pelos para fazer um balanço de nitrogênio.

Por fim, foram realizados testes em efluentes finais brutos e tratados de dois curtumes da região para avaliar a eficiência de suas estações de tratamento de efluentes (Apêndice A).

Para a realização dos itens 1 e 2 desse estudo foram processados dois pedaços de pele, com 9,75kg e 7,90kg, respectivamente. Foi utilizado um fulão piloto do Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) de onde foram coletadas amostras de banhos residuais de todas as etapas do processamento.

As amostras dos banhos foram coletadas ao final de cada etapa do processamento (antes do esgotamento) com o auxílio de um copo de bécquer de 1 litro. Todos os ensaios foram feitos em triplicata para obter melhor confiabilidade dos resultados.

As Tabelas 4 e 5 mostram as formulações utilizadas para realização dos testes.

Tabela 4. Formulação Ribeira/Curtimento 1

| Processo | Quantidade (% sobre a massa de pele processada) | Insumo | Tempo (h) | Observação |
|---------------------|--|-----------------------------------|--------------|--|
| Pré-remolho | 200 | Água | 00:15 | |
| | | Esgotar | | |
| Remolho | 200 | Água | | |
| | 0,20 | Carbonato de sódio | | |
| | 0,15 | Eusapon BRN | | |
| | 0,20 | Soda Barrilha | 03:00 | |
| | 0,10 | Soda Barrilha | 10:00 | verificar pH |
| | | Esgotar | | |
| Lavagem de remolho | 150 | Água | 00:15 | |
| | | Esgotar | | |
| Depilação e Caleiro | 40 | Água | | |
| | 1 | Cal | | |
| | 0,50 | Mollescal LS | | |
| | 0,10 | Eusapon BRN | 01:00 | |
| | 1 | Sulfeto de Sódio | 00:40 | |
| | 1 | Sulfeto de Sódio | 03:00 | Verificar o afrouxamento do pelo |
| | 50 | Água | | |
| | 1,5 | Cal | 00:30 | |
| | 1 | Cal | 00:30 | |
| | | Colocar no automático 10 min/h | | verificar pH |
| | | Esgotar | | |
| | | Descarnar e dividir | | |
| Desencalagem | 300 | Água | | |
| | 3,00 | Bascal LS | 00:40 | |
| | 0,12 | Eusapon BRN | | |
| | 0,40 | Bissulfito de sódio | 01:15 | |
| | | Esgotar | | |
| Purga | 80 | Água | | |
| | 0,08 | Basozym LB 10.000 | 00:15 | Verificar corte da pele com fenolftaleína.=incolor |
| | | Esgotar | | |
| Lavagem de purga I | 300 | Água | 00:15 | |
| | | Esgotar | | |
| Lavagem de purga II | 300 | Água | 00:15 | |
| | | Esgotar | | |
| Píquel | 30 | Água | | |

| | | | | |
|------------|------|----------------------------------|-------|------------------------------------|
| | 3 | Picaltal Penta | 00:20 | Verificar °Be: deve estar ≥ 6,0 |
| Curtimento | 6 | Chromossal B | | |
| | 0,10 | Lipodermlicker LA LP | 02:00 | |
| | | Colocar no automático 5 min/h | | |
| | 0,15 | Neutrigan MOS | 07:00 | |
| | | Esgotar | | |

Tabela 5. Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2

| Processo | Quantidade (% sobre a massa de pele processada) | Insumo | Tempo (h) | Observação |
|---------------------|--|---|-----------|-------------------------------------|
| Pré-remolho | 200 | Água 28°C | 00:20 | |
| | | Esgotar | | |
| Remolho | 200 | Água 28°C | | |
| | 0,30 | Carbonato de Sódio | | |
| | 0,15 | Eusapon L-DE | 03:00 | verificar pH |
| | | automático 10 min/h durante a noite | | |
| | | Esgotar | | |
| Lavagem de Remolho | 200 | Água 25°C | 00:20 | |
| | | Esgotar | | |
| Depilação e Caleiro | 20 | Água 25°C | | |
| | 0,6 | Mollescal L-ND | | |
| | 0,4 | Sulfeto de Sódio | | |
| | 0,08 | Eusapon L-DE | | |
| | 0,40 | Cal | 01:00 | verificar o afrouxamento do pelo |
| | 0,50 | Sulfeto de Sódio | | |
| | 0,80 | Cal | 01:00 | verificar o afrouxamento do pelo |
| | 0,50 | Sulfeto de Sódio | | |
| | 0,80 | Cal | 02:30 | verificar o afrouxamento do pelo |
| | 150 | Água 25°C | | |
| | 0,02 | Eusapon L-DE | | |
| | 1,6 | Cal | 01:30 | |
| | | automatico 10 min/h durante a noite | | ver pH |
| | | Esgotar | | ver corte |
| Lavagem de Caleiro | 200 | Água 25°C | 00:15 | |
| | | Descarnar e dividir | | |
| Desencalagem | 200 | Água 28°C | | |

| | | | | |
|---------------------|------|-----------------------------|-------------|---|
| | 0,30 | Sulfato de amônio | | |
| | 0,02 | Eusapon L DE | 00:20 | |
| | | Esgotar | | |
| Desencalagem/Purga | 30 | Água 28°C | | |
| | 0,30 | Sulfato de amônio | | |
| | 0,10 | Eusapon L DE | | |
| | 1,20 | Decaltal ES N | 00:40 | Corte fenof.=incolor |
| | 70 | Água 36°C | | |
| | 0,08 | Eusapon L DE | | |
| | 0,06 | Basozym L-10 | 00:30 | |
| | | Esgotar | | |
| Lavagem de purga I | 200 | Água 25°C | 00:10 | |
| | | Esgotar | | |
| Lavagem de purga II | 200 | Água 25°C | 00:10 | |
| | | Esgotar | | |
| Píquel e Curtimento | 40 | Água 25°C | | |
| | 5 | Sal grosso | 00:15 | Verificar °Be (deve estar = ou > 6,0) |
| | 0,50 | Ácido Fórmico | 00:30 | |
| | 1,3 | Ácido Sulfúrico | 01:00+01:00 | Verificar pH após 1 hora |
| | 6 | Chromosal B | 02:00 | |
| | 0,20 | Neutrigan MOS | 00:30 | |
| | 0,20 | Neutrigan MOS | 01:30 | |
| | | aquecer lentamente até 50°C | 03:00 | |
| | | Rodar | 03:00 | Verificar pH (deve estar entre 3,0 e 4,0) |
| | | Esgotar | | |
| Neutralização | 100 | Água 30° C | | |
| | 0,30 | Ácido Oxálico | 00:10 | |
| | | Esgotar | | |
| Recurtimeto | | à seco | | |
| | 1,5 | Relugan GM | 00:20 | |
| | 2 | Lipodermlicker LA-SLF | 00:10 | |
| | 2 | Cromossal B | | |
| | 0,70 | Implenal DC | 00:40 | |
| | 100 | Água 30° C | | |
| | 1 | Tamol NA | | |
| | | Esgotar | | |
| | 1,6 | Bicarbonato de sódio | 02:00 | |
| | | Esgotar | | |
| | | à seco | | |
| Tingimento | 6 | Lipodermlicker LA-SLF | | |

| | | | | |
|------------------------|-----|-----------------------|-------|--|
| | 4 | Basyntan IS | | |
| | 4 | Basyntan LB-BE | | |
| | 8 | Basyntan MLB | 00:40 | |
| | 2 | Basyntan SW | 00:40 | |
| | 1 | Tamol LBM | | |
| | 2 | Luganil Castanho RL | 01:00 | |
| Engraxe e Hidrofugação | 100 | Água 60° C | | |
| | 6 | Lipodermlicker LA-SLF | 00:10 | |
| | 3 | Relugan RV | 00:40 | |
| | 200 | Água 70°C | 00:10 | |
| | 1 | Ácido fórmico | 00:20 | |
| | 1 | Ácido fórmico | 00:20 | |
| | 1 | Ácido fórmico | 00:20 | |
| | | Esgotar e descarregar | | |

Para a realização do item 3 foram utilizados 3,80kg de pele salgada para testar o remolho em função do tempo e, 2,60kg para o teste de depilação/caleiro em função do tempo. A partir da desencalagem a massa de pele usada como referência foi a massa de pele tripa (pele já caleirada), descarnada e dividida. Foram utilizados 2,55kg de pele tripa para o teste de desencalagem em função do tempo, 7,20kg de pele tripa para o teste de purga em função de tempo e 5,40kg de pele tripa para o teste de curtimento em função do tempo. Em todos os ensaios foi utilizada a Formulação Ribeira/Curtimento 1.

As coletas das amostras dos banhos foram realizadas a cada 3 horas. Assim como nos itens 1 e 2, as análises foram feitas em triplicata para melhor confiabilidade dos resultados.

Lembrando, do capítulo 2, que as proteínas da pele animal podem ser globulares ou fibrosas. As globulares são removidas durante as operações de ribeira, enquanto que a proteína fibrosa de colagênio forma a substância estrutural do couro. Para realização do item 5, foram feitos ensaios de NTK na pele com pelos, na pele sem pelos, e dos pelos da seguinte forma:

- a) Em um pedaço de pele (cuja massa era de 142,6 gramas) apenas foi tirado o sal utilizado como conservante fazendo-se um pré-remolho e, em seguida, deixando-o secar para análise.

- b) Em outro pedaço (136,2 gramas), também se realizou o pré-remolho e, retiraram-se os pelos com o auxílio de um canivete para análise da pele.
- c) A amostra de pelos retirados da pele por corte (5,7 gramas) foi analisada.

A Figura 7 mostra como foram utilizados cada pedaço de pele salgada nos estudos experimentais dessa pesquisa.



Figura 7. Divisão das peles salgadas e seus processamentos

De acordo com o fabricante e com as informações técnicas dos produtos químicos pode-se concluir que alguns deles têm nitrogênio em suas composições como, por exemplo, os auxiliares de purga Basozym L-10 e Basozym 10.000. Com base nisso, fizeram-se ensaios de NTK nos produtos que poderiam conter nitrogênio (item 4).

3.3. Insumos utilizados

Os produtos químicos especiais para couro, com marcas registradas utilizados nos experimentos, foram fornecidos pela empresa química BASF S.A.,

com exceção do agente curtente Chromosal B, fornecido pela empresa Lanxess Ltda. Outros reagentes químicos foram bases químicas de amplo uso. A seguir, uma breve descrição de cada um dos produtos, baseadas em dados fornecidos pelas empresas e em sua aplicação conhecida no processamento de couro.

- 1) Ácido fórmico: regulador de pH. Pode ser usado no tingimento, limpeza, eliminação de fungos e como auxiliar no processo de curtimento.
- 2) Ácido sulfúrico: regulador de pH.
- 3) Ácido oxálico: regulador de pH.
- 4) Bascal LS: mescla de ácidos dicarboxílicos, adequado como aditivo para a piquelagem.
- 5) Basozym LB 10.000: produto enzimático à base de enzima pancreática, combinado com suave ação desescalante usado na purga.
- 6) Basozym L-10: agente auxiliar enzimático para o caleiro. Atua no afrouxando das raízes dos pelos, melhora a abertura da estrutura do colagênio da pele e facilita a eliminação de pelos e melamina.
- 7) Basyntan LB-BE: recurtente a base de resinas, de ação igualizante e dispersante, apto para todos os couros ao cromo de flor integral e de flor corrigida. Aumenta a firmeza da flor, o enchimento e a aptidão ao lixamento.
- 8) Basyntan MLB: seus campos de aplicação são todos os artigos batidos como, por exemplo, os couros para estofamento de móveis e automóveis, napas para calçados ou couros para vestuário. Os artigos resultantes distinguem-se pela sua flor fina e uniforme, excelentes resistências e boas aptidões ao tingimento.
- 9) Basyntan SW: agente pré-curtente muito eficiente para couro wet-white, especialmente para couros automotivos. Contém baixos níveis de formaldeído e fenol.
- 10) Carbonato de sódio: aumenta a velocidade da reidratação por meio do efeito osmótico e forma sabões com ácidos graxos da pele.

- 11) Chromosal B: agente curtente a base de sulfato de cromo e basicidade em torno de 33%. Contém, 26% de óxido de cromo.
- 12) Decaltal A-N: agente desengalante, isento de nitrogênio. Auxilia na eliminação do sulfeto. Devido à sua baixa ação hidrotrópica também auxilia a purga.
- 10) Eusapon BRN: agente umectante. Diminui a tensão superficial da água, atua como agente desengraxante e emulsificante de gorduras naturais.
- 11) Eusapon L-DE: agente desengraxante e emulsificante de gorduras naturais.
- 12) Implenal DC: sal de ácidos dicarboxílicos, para uso com agentes mascarantes basificantes. Aumenta a absorção e fixação do cromo, o enchimento e a tingibilidade dos couros curtidos ao cromo.
- 13) Lipoderm Licker LA-LP: agente engraxante à base de óleo de peixe desodorizado, sulfitado e fosfolípidios. Serve para proporcionar maciez e enchimento ao couro.
- 14) Lipoderm Licker LA-SLF: mistura balanceada de substâncias graxas parcialmente sulfocloradas utilizada como engraxante.
- 15) Luganil Castanho RL: complexo de ferro particularmente apropriado para todos os tipos de couro cabedais com boa resistência à luz, bem como para couros para estofamento sem acabamento e couros para vestuário.
- 16) Mollescal LS: agente auxiliar indicado tanto para os sistemas de caleiro. Afrouxa o pelo e diminui o inchamento.
- 17) Mollescal L-ND: agente auxiliar de caleiro, isento de amins e sulfeto de sódio.
- 18) Picaltal Penta: ácido para a piquelagem, não intumescente. Permite a execução de sistemas simples de piquelagem, em banhos curtos e isentos de sal.

- 19) Neutrigan MOS: agente basificante, com efeito tampão autoregulável, impedindo as elevações bruscas de pH.
- 20) Óxido de cálcio (Cal): produto que dá o intumescimento à pele com o objetivo de facilitar a depilação dos pelos. A cal é pouco solúvel em água, mas mantém o pH do banho em cerca de 12,5. Mas sua pureza é um fator muito importante, pois elevadas concentrações de sílica causam problemas de abertura das fibras, danificando a flor e dificultando as demais operações, especialmente o descarne.
- 21) Relugan GM: curtente à base de aldeído glutárico modificado.
- 22) Relugan RV: permite que no recurtimento de couros ao cromo, os couros resultem muito mais cheios e com uma flor mais firme, diminuindo a sua elasticidade. É particularmente adequado para combinação com curtentes vegetais. Acelera o curtimento vegetal, melhora o enchimento e clareia a cor do couro.
- 23) Tamol NA: favorece a neutralização dos couros ao cromo por seu efeito tampão. No recurtimento dispersa os recurtentes e corantes, possibilitando tingimentos vivos e uniformes.
- 24) Tamol LBM: agente dispersante que atua acelerando e uniformizando a absorção dos curtentes vegetais. Melhora consideravelmente a penetração dos corantes nos couros ao cromo, proporcionando tingimento mais uniforme.
- 25) Sulfeto de sódio: produto mais utilizado nas formulações de depilação, é um sal de caráter básico que reage com a água formando o sulfidrato de sódio e o hidróxido de sódio. O sulfidrato de sódio produz a depilação através da reação com os compostos de hidrólise da cistina e o hidróxido de sódio é um álcali com forte poder intumescente.
- 26) Sulfato de amônio: usado como agente desengalante com o objetivo de ajustar o pH em valores mais baixos do que os encontrados no caleiro (12 a 12,5), de modo que sejam criadas condições favoráveis para a atuação das enzimas no processo de purga (pH entre 8 e 9).

27) Sal (Cloreto de sódio): evita o inchamento em meio ácido que ocorre quando certos grupos básicos das proteínas combinam com prótons resultando cargas positivas.

A Tabela 6 mostra os produtos e suas breves descrições.

Tabela 6. Produtos químicos utilizados nas formulações e suas naturezas químicas

| Produto | Natureza Química |
|-----------------------|---|
| Bascal LB-S ou S | Mistura de ácidos dicarboxílicos. |
| Bascal LS | Mistura de ácidos dicarboxílicos alifáticos com agentes mascarantes. |
| Basozym 10.000 | Produto a base de enzima pancreática (5000 LVU/g). |
| Basozym L-10 | Auxiliar enzimático para o caleiro (1000 LVU/g). |
| Basyntan IS | Produto de condensação de ácidos sulfônicos. |
| Basyntan LB-BE | Produto a base de resinas e agentes especiais de enchimento. |
| Basyntan MLB | Produto de condensação a base de sulfona e ácidos sulfônicos aromáticos. |
| Basyntan SW | Produto de condensação a base de sulfona e ácidos sulfônicos aromáticos. |
| Decaltal A-N | Éster de ácido carboxílico (isento de nitrogênio). |
| Eusapon BRN | Mistura de tensoativos iônicos e aniônicos. |
| Eusapon L-DE | Produto a base álcool graxo sintético alcoilado. |
| Implenal UR líq. | Solução aquosa de sais de ácidos dicarboxílicos. |
| Lipodermlicker LA-LP | Produto a base de óleo de peixe desodorizado, sulfitado e fosfolipídios. |
| Lipodermlicker LA-SLF | Mistura de graxas a base de alcanos clorados, parcialmente sulfoclorados. |
| Luganil Castanho RL | Corante ácido aniônico. |
| Mollescal L-ND | Composto orgânico de ação redutora (isento de aminas). |
| Mollescal L-S | Composto orgânico de ação redutora. |
| Neutrigan MOS | Óxido de magnésio especial. |
| Picaltal Penta | Ácido para piquelagem a base de ácido sulfúrico e ácido fórmico. |
| Relugan GM | Glutaraldeído modificado. |
| Relugan RF | Curtente à base de polímero. |
| Relugan RV | Dispersão aquosa de polímero acrílico. |
| Tamol LBM | Condensação de formaldeído e ácido naftalenossulfônico. |

O processamento de peles em couros em fulão é realizado em meio aquoso, pois a água funciona como veículo dos produtos químicos utilizados durante todo o processo e também serve para remover as substâncias indesejáveis da pele, como sangue e sujeiras.

3.4. Métodos Analíticos

Foram coletadas amostras de banhos para analisar os seguintes parâmetros: Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), Nitrogênio Amoniacal (N-NH₃), Carbono Orgânico Total (TOC) e Proteína Solúvel.

Nitrogênio Total Kjeldahl

O Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) refere-se ao método de determinação de Nitrogênio que foi desenvolvido em 1883 por Johan Kjeldahl, e tornou-se um método de referência para determinação de nitrogênio (Cotta *et al.*, 2006). O método (ASTM D2868/2007) consiste de uma completa digestão (por aproximadamente 3h) de 50mL de amostra em 15mL de ácido sulfúrico concentrado com catalisadores a base de sais de cobre e potássio (5g) em alta temperatura (300 °C). A completa digestão das amostras se verifica quando estas se apresentam transparentes.

As amostras foram peneiradas antes da digestão em uma peneira de mesh 20, a fim de uniformizar os resultados das triplicatas. Esse procedimento é usual nas estações de tratamento de efluentes de curtume onde são peneirados os efluentes para reter os pelos e sólidos grosseiros com o objetivo de facilitar outras etapas do processo de tratamento. Mas, com isso, ocorre uma perda de nitrogênio presente nos pelos e sólidos grosseiros que ficam retidos na peneira. Em seguida, foram levadas até a digestão completa. Algumas amostras foram digeridas em um digestor com capacidade de digestão de oito amostras e outras amostras foram digeridas em um digestor, modelo DK20 (Velp Scientific) com capacidade para vinte amostras.

Depois de digeridas as amostras (já resfriadas) fez-se uma destilação das mesmas com solução de hidróxido de sódio a 40% e solução de tiosulfato de sódio a 80 g.L⁻¹. O nitrogênio é destilado para uma solução indicadora de ácido bórico (50mL) até alcançar aproximadamente 125 mL. Durante a destilação esta solução torna-se verde indicando a presença do nitrogênio. A solução foi, então, titulada com ácido sulfúrico diluído até a viragem de verde para violeta.

Nitrogênio Amoniacal

O Nitrogênio Amoniacal (N-NH₃) refere-se ao nitrogênio já nesta forma, livre na amostra, ou seja, não proteico e não combinado com outras moléculas. Esse

parâmetro foi utilizado com o objetivo de se determinar, por diferença, a quantidade de nitrogênio orgânico, já que o NTK representa a soma do nitrogênio amoniacal com o nitrogênio orgânico. Para se quantificar nitrogênio amoniacal utilizou-se o mesmo destilador, porém não se fez uma digestão prévia das amostras.

Carbono Orgânico Total (TOC)

O Carbono Orgânico Total (*Total organic carbon* - TOC) e a Proteína Solúvel foram determinados com o intuito de quantificar a matéria orgânica removida das peles. A matéria orgânica é a matéria constituída por substâncias contendo carbono na sua estrutura molecular.

As análises de TOC foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química, no Analisador de Carbono Orgânico Total, marca Shimadzu, modelo V CSH.

O Carbono Orgânico Total é quantificado considerando-se apenas o carbono que se encontra ligado a moléculas orgânicas.

O analisador de TOC usa técnica de combustão a 680 °C e detecção infravermelha não dispersiva (NDIR) ou oxidação úmida com método de detecção NDIR.

Ácido fosfórico e o oxidante (persulfato) são adicionados à amostra, a qual é aquecida sob iluminação UV para converter todo o carbono total (TC) da amostra para dióxido de carbono. Esse dióxido de carbono flui com o gás de arraste via desumidificador para dentro da célula de amostra NDIR, sendo convertido para concentração de TC usando uma curva de calibração pré-preparada.

A amostra é acidificada com ácido fosfórico e pulverizada para converter o carbono inorgânico (CI) na amostra para dióxido de carbono. Esse dióxido de carbono é detectado pelo NDIR e a concentração de CI da amostra é medida da mesma forma que TC.

O Analisador de TOC determina o resultado fazendo uma quantificação do carbono total e do carbono inorgânico presentes na amostra e o valor de carbono orgânico total pela diferença destas duas medidas anteriores.

Para a realização das análises o pH das amostras foi ajustado e as amostras foram previamente filtradas, utilizando-se vácuo quando necessário. O método foi selecionado no equipamento para as análises foi o TC ALTA 1.000 ppm, indicado para amostras com grande concentração de carbono. A diluição inicial do equipamento foi de 5 vezes e não foi realizada diluição manual.

Proteínas Solúveis

O método de Lowry *et al.* (1951) é um método colorimétrico para estimativa quantitativa de proteínas totais. O princípio do método baseia-se numa mistura contendo molibdato, tungstato e ácido fosfórico, (reagente Folin-Ciocalteu), que sofre uma redução quando reage com proteínas, na presença do catalisador cobre (II) e produz um composto com absorção máxima em 750 nm. O mecanismo de redução do reagente de Folin-Ciocalteu por proteínas ocorre diretamente através das cadeias laterais de alguns aminoácidos (tirosina, triptofano, cisteína, asparagina e histidina), que contribuem com quatro elétrons, ou através da retirada de dois elétrons de cada unidade tetrapeptídica dos peptídeos e proteínas, que é facilitada pela formação do quelato entre o cobre (II) e peptídeos/proteínas.

A principal vantagem do método de Lowry é a sua alta sensibilidade e, por isso, tem sido utilizado para a determinação da concentração de proteínas totais em diversos meios, sendo eles: plasma sanguíneo, saliva humana, tecido animal, plantas, suco biliar, membranas, leite, derivados do leite e produtos alimentícios. O método é recomendado, pois no estudo comparativo de metodologias o mesmo mostrou-se sensível, com melhor exatidão, menor consumo de amostra e, dependendo do caso, menos suscetível a alguns tipos de interferentes (Zaia *et al.*, 1998).

Para determinar a concentração de proteínas da amostra, construiu-se uma curva padrão de calibração com cinco concentrações diferentes da proteína soroalbumina bovina (BSA) de 0 a 0,5 mg.mL⁻¹.

Em seguida, adicionou-se 2,5 mL do reagente C (solução contendo sulfato de cobre, citrato de sódio, carbonato de sódio e hidróxido de sódio) a um tubo de ensaio contendo 500 µL de amostra apropriadamente diluída (contendo até 0,5 mg.mL⁻¹) de proteínas, misturou-se bem com o auxílio de um vortex e se incubou a

temperatura ambiente por 5 a 10 minutos. Na sequência, adicionou-se 250 μL do reagente D (solução de Folin-Ciocalteus 2N na proporção 1:1), misturou-se bem (vortex) e incubou-se novamente por mais 30 minutos.

A seguir, os teores de proteína foram determinados por espectrofotometria em um comprimento de onda de 750 nm (a concentração das amostras foi determinada pela interpolação dos valores de absorbância na curva padrão).

Todos os métodos analíticos bem como os reagentes utilizados nesse estudo encontram-se no Apêndice B.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Este capítulo destina-se à apresentação e discussão dos resultados experimentais obtido neste trabalho. Primeiramente, são apresentados os resultados dos ensaios feitos nos banhos individuais das formulações Ribeira/Curtimento 1 e Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2 e, realizado um comparativo entre estes resultados. Logo após, são apresentados os resultados e discussão para os testes da formulação Ribeira/Curtimento 1 considerando a influência do tempo em cada uma das principais etapas. Ainda é quantificado o nitrogênio presente na pele pré-remolhada, com e sem pelos e, apenas dos pelos, e o nitrogênio total liberado em cada banho residual por quilo de pele processada.

4.1. Resultados dos Testes utilizando a Formulação Ribeira/Curtimento 1

O principal objetivo deste estudo foi o de quantificar os teores de nitrogênio nos banhos de cada etapa do processamento do couro e determinar qual a quantidade de nitrogênio nos banhos era de origem orgânica (nitrogênio orgânico). Para isto buscou-se, inicialmente, processar uma pele com uma formulação de ribeira e curtimento usual na indústria curtumeira que foi chamada de Formulação Ribeira/Curtimento 1. Através de testes de nitrogênio total Kjeldahl e nitrogênio amoniacal livre verificaram-se quais percentuais de nitrogênio nos banhos tinham

sua fonte na pele que estava sendo processada, pois o nitrogênio total Kjeldahl é a soma do nitrogênio orgânico e da amônia que se encontra de forma livre nos banhos.

Os resultados encontrados mostram que as etapas de pré-remolho, remolho e depilação/caleiro são as que resultam em maiores quantidades de nitrogênio nos banhos residuais. Isto se deve ao fato de que nestas etapas ocorrem a limpeza e depilação da pele onde sangue remanescente da esfolia, sujeira, proteínas não fibrosas, pelos e toda a epiderme são removidos.

Com o intuito de mostrar que boa parte do nitrogênio nos banhos é de fonte orgânica, buscou-se quantificar as proteínas solúveis presentes nos banhos.

Como o Carbono Orgânico Total mede a quantidade de carbono presente em moléculas orgânicas das amostras, fez-se um comparativo entre os resultados de TOC, PS e Nitrogênio Orgânico medido por Kjeldahl.

A Tabela 7 apresenta todos os valores analisados para esta Formulação Ribeira/Curtimento 1 que são: Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), Nitrogênio Amoniacal (N-NH₃), Carbono Orgânico Total (TOC) e Proteínas Totais Solúveis (PS), bem como os valores de Nitrogênio Orgânico determinado por Kjeldahl.

Tabela 7. Concentrações de NTK, N-NH₃, TOC, PS e N orgânico nos banhos residuais da Formulação Ribeira/Curtimento 1

| Etapa | NTK (valor médio) (g/L) | Desvio Padrão | N-NH₃ (g/L) | Desvio Padrão | TOC (g/L) | PS (g/L) | N orgânico* (Kjeldahl) (g/L) |
|---------------------|--|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------|---------------------|---|
| Pré-remolho | 0,42 | 0,00150 | 0,13 | 0,00134 | 0,95 | 2,13 | 0,29 |
| Remolho | 0,75 | 0,00359 | 0,18 | 0,00064 | 2,41 | 3,52 | 0,57 |
| Lavagem de remolho | 0,04 | 0,00921 | 0,04 | 0,00065 | 0,49 | 1,78 | 0,00 |
| Depilação / Caleiro | 1,38 | 0,00203 | 0,22 | 0,00215 | 5,29 | 13,89 | 1,16 |
| Desencalagem | 0,24 | 0,00136 | 0,04 | 0,00011 | 0,44 | 3,21 | 0,20 |
| Purga | 0,30 | 0,00679 | 0,11 | 0,00023 | 1,53 | 2,30 | 0,19 |
| Lavagem de purga I | 0,08 | 0,00003 | 0,01 | 0,00001 | 0,22 | 0,42 | 0,07 |
| Lavagem de purga II | 0,04 | 0,00002 | 0,01 | 0,00001 | 0,14 | 0,22 | 0,03 |
| Píquel / Curtimento | 0,27 | 0,00136 | 0,01 | 0,00595 | 1,93 | 5,10 | 0,26 |

*O Nitrogênio Orgânico é determinada pela diferença entre o NTK e o N-NH₃.

De acordo com os resultados (Tabela 7), verifica-se que há liberação de substâncias residuais em todas as etapas do processo, com quantidades consideráveis de TOC e proteínas solúveis nos banhos residuais, principalmente na etapa de depilação e caleiro, desencalagem e curtimento, uma vez que em etapas anteriores ao curtimento (quando ocorre a estabilização bioquímica das proteínas de colagênio que forma a estrutura principal do couro), ocorre liberação de substâncias orgânicas nos banhos.

4.2. Experimentos utilizando a Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2

A Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2 foi desenvolvida em conjunto com um dos fornecedores dos produtos químicos (BASF S.A.) e abrange desde a ribeira até o acabamento molhado, o que oferece a oportunidade de verificar os teores de nitrogênio liberados nos efluentes após a etapa de curtimento, enquanto que a formulação Formulação Ribeira/Curtimento 1 mostrada anteriormente terminava no curtimento.

Os resultados mostram que as etapas de pré-remolho, remolho e depilação/caleiro novamente são responsáveis por grande parte de nitrogênio (tanto NTK como $N-NH_3$) presente nos banhos, embora com valores ligeiramente mais baixos que os resultados mostrados pela Formulação Ribeira/Curtimento 1. A etapa de lavagem após o caleiro também apresentou valores consideráveis de nitrogênio. Ainda notou-se que a etapa de engraxe/tingimento/hidrofugação apresentou valores consideráveis de nitrogênio próximos até dos valores da etapa de remolho, sendo que nesta etapa a extração/limpeza da pele já não ocorre mais, logo estes valores estão associados aos produtos químicos empregados nesta etapa de processo. As lavagens de purga I e II não apresentaram valores detectáveis pelo método Kjeldahl.

Assim como foi feito no experimento anterior, realizaram-se análises de TOC e proteínas totais solúveis para comparar com os valores de nitrogênio orgânico referentes do método de Kjeldahl.

Os resultados para TOC da Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2 mostram o que, já era esperado. As etapas

de remolho, depilação/caleiro e píquel/curtimento representam as fases responsáveis pela maior liberação de carga orgânica de todo o processo, mas neste caso a etapa de recurtimento também apresenta valores altos de TOC, fato que é associado com a contribuição de alguns produtos químicos utilizados nesta etapa.

Os ensaios de proteínas solúveis totais também apresentaram valores altos de nitrogênio orgânico nos banhos residuais, principalmente nas etapas de remolho, depilação/caleiro, e píquel/curtimento. As etapas tingimento/engraxe/hidrofugação mostram valores consideráveis, o que não era esperado.

Na sequência, encontra-se um comparativo de todos os valores analisados para esta Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2 (NTK, N-NH₃, TOC, PS) além de Nitrogênio Orgânico (Tabela 8).

Tabela 8. Resultados obtidos para NTK, N-NH₃, TOC, PS e N orgânico nos banhos residuais da Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2

| Etapa | NTK (valor médio) (g/L) | Desvio Padrão | N-NH₃ (g/L) | Desvio Padrão | TOC (g/L) | PS (g/L) | N orgânico* (Kjeldahl) (g/L) |
|------------------------|--|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------|---------------------|---|
| Pré-remolho | 0,24 | 0,00065 | 0,15 | 0,00294 | 0,44 | 1,65 | 0,09 |
| Remolho | 0,44 | 0,01713 | 0,20 | 0,00204 | 2,34 | 3,49 | 0,24 |
| Lavagem de remolho | 0,04 | 0,00475 | 0,03 | 0,00045 | 0,21 | 1,99 | 0,01 |
| Depilação / Caleiro | 1,22 | 0,00965 | 0,53 | 0,00726 | 3,00 | 8,72 | 0,69 |
| Lavagem de Caleiro | 0,30 | 0,00124 | 0,02 | 0,00081 | 0,37 | 2,35 | 0,27 |
| Desencalagem | 0,52 | 0,00620 | 0,11 | 0,00198 | 0,33 | 2,05 | 0,41 |
| Purga | 0,27 | 0,00741 | 0,21 | 0,00146 | 0,63 | 1,55 | 0,06 |
| Lavagem de purga I | 0,00 | - | 0,00 | - | 0,11 | 1,26 | 0,00 |
| Lavagem de purga II | 0,00 | - | 0,00 | - | 0,06 | 1,20 | 0,00 |
| Píquel / Curtimento | 0,21 | 0,00146 | 0,10 | 0,00438 | 1,35 | 2,99 | 0,11 |
| Neutralização | 0,05 | 0,03710 | 0,01 | 0,00001 | 0,14 | 0,08 | 0,04 |
| Recurtimento | 0,16 | 0,00834 | 0,01 | 0,00001 | 2,45 | 0,32 | 0,15 |
| Ting. / Eng. / Hidrof. | 0,39 | 0,02967 | 0,08 | 0,00002 | 0,11 | 3,19 | 0,31 |

*O Nitrogênio Orgânico é determinada pela diferença entre o NTK e o N-NH₃.

4.3. Comparação entre os Experimentos das Formulações 1 e 2

Para melhor discussão dos resultados, neste item será apresentado um comparativo, de todos os ensaios, entre as formulações Ribeira/Curtimento 1 e Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2, etapa por etapa, desde o pré-

remolho até o curtimento (Figuras 8, 9, 10, 11, 12 e 13).

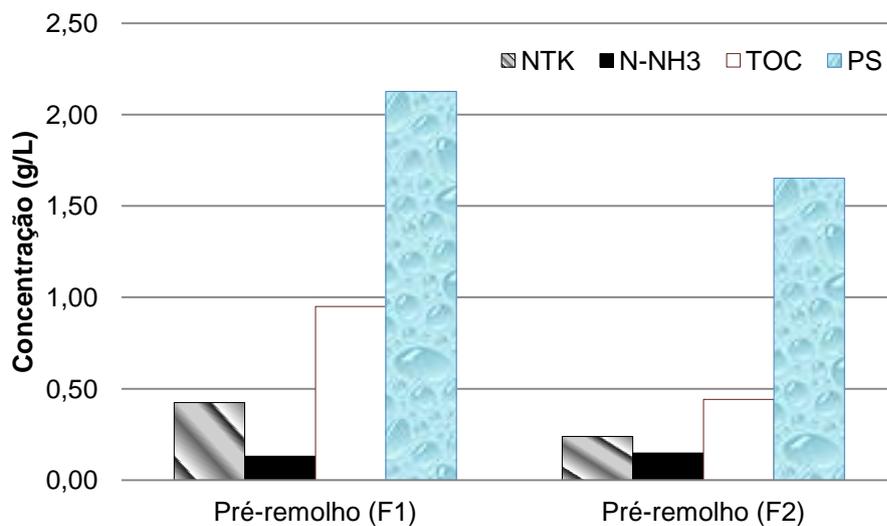


Figura 8. Concentrações de NTK, N-NH₃, TOC e PS dos banhos residuais dos experimentos das F1 e F2 de Pré-remolho

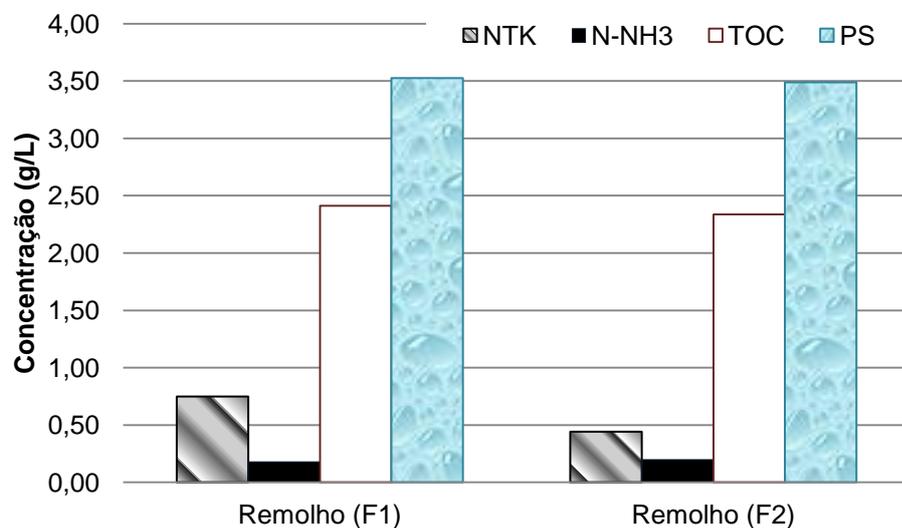


Figura 9. Concentrações de NTK, N-NH₃, TOC e PS dos banhos residuais dos experimentos das F1 e F2 de Remolho

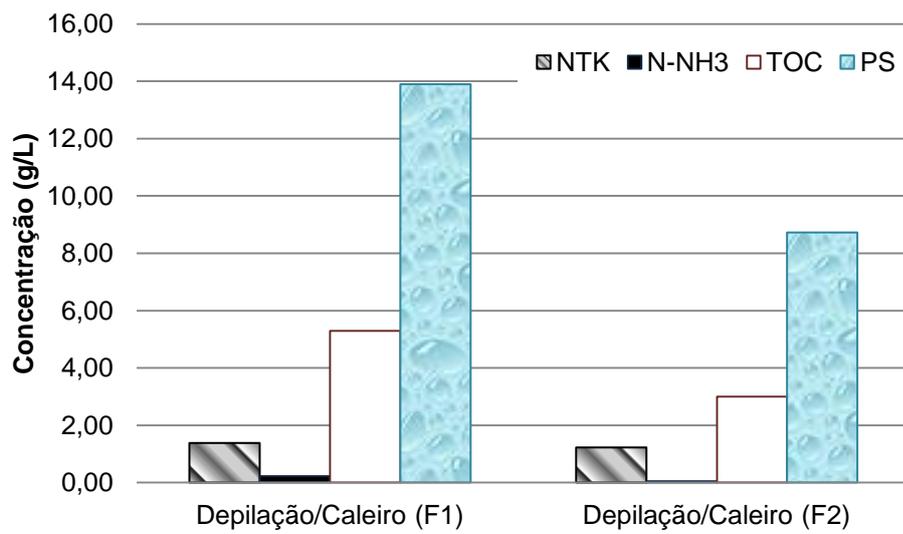


Figura 10. Concentrações de NTK, N-NH₃, TOC e PS dos banhos residuais dos experimentos das F1 e F2 de Depilação/Caleiro

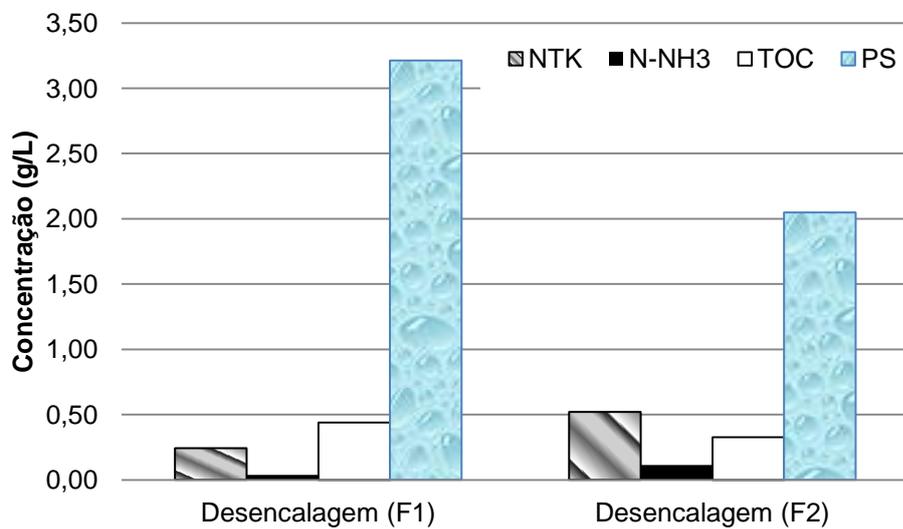


Figura 11. Concentrações de NTK, N-NH₃, TOC e PS dos banhos residuais dos experimentos das F1 e F2 de Desencalagem

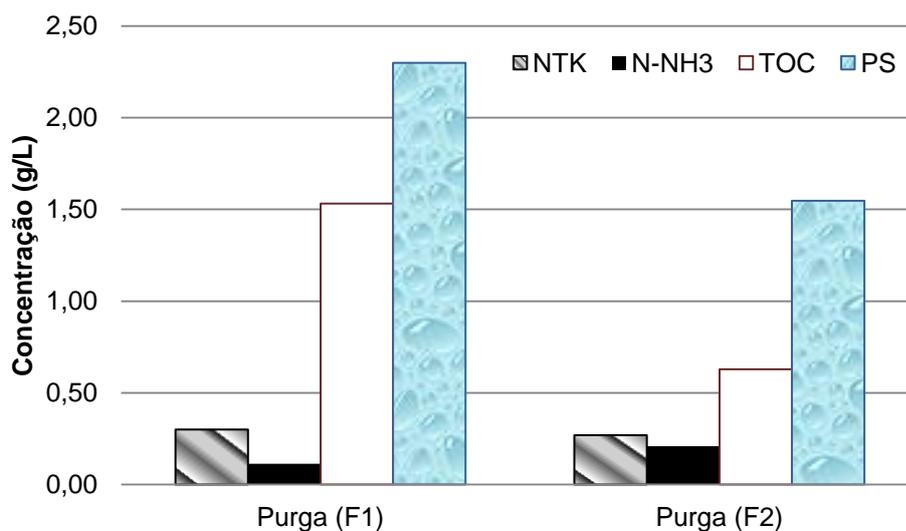


Figura 12. Concentrações de NTK, N-NH₃, TOC e PS dos banhos residuais dos experimentos das F1 e F2 de Purga

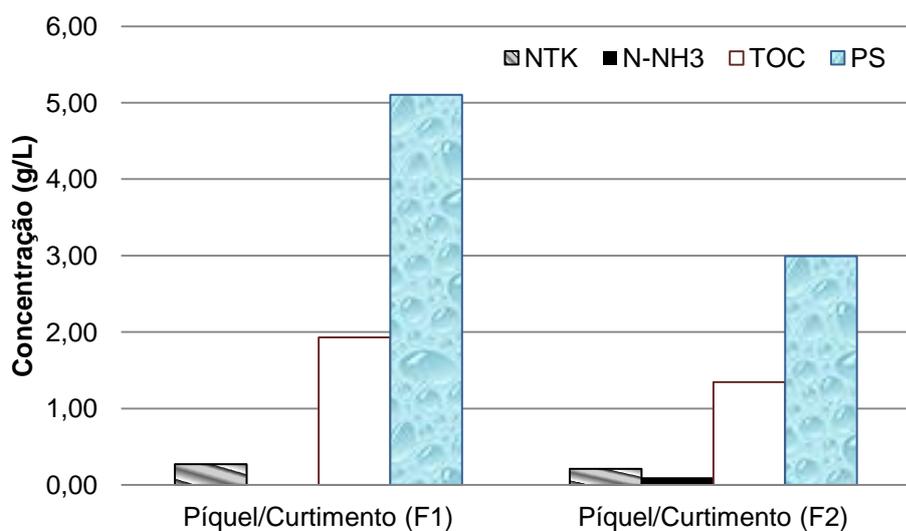


Figura 13. Concentrações de NTK, N-NH₃, TOC e PS dos banhos residuais dos experimentos das F1 e F2 de Píquel/Curtimento

Verifica-se que existe um comportamento semelhante nas relações entre os valores de NTK, TOC e Proteína Solúvel, quando comparadas as formulações.

Analisando todos os resultados percebe-se que os valores de NTK são maiores na Formulação Ribeira/Curtimento 1 em todas as etapas, devido a algumas variações nas condições experimentais, inclusive a própria pele e nas formulações,

exceto na desencalagem, devido ao uso do Sulfato de Amônio nesta etapa da formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2.

A variação de nitrogênio amoniacal livre é mínima entre os valores de uma formulação e outra, também porque o nitrogênio amoniacal liberado pela hidrólise das proteínas é baixo.

Os resultados de TOC e proteína solúvel mostram que ocorre maior liberação de matéria orgânica em todas as fases com a utilização da F1 em relação à F2, devido a variações de características das peles utilizadas nos experimentos ou da execução da conservação.

4.4. Experimentos considerando a influência do tempo para a F1

Os curtumes utilizam diferentes formulações para a produção do couro, sendo que, nestas formulações existe uma grande variação no tempo e fatores de processo, inclusive para produção do mesmo tipo de produto, e também com variações das características de qualidade do artigo de couro de interesse. Como a indústria trabalha sempre com cuidado para atender a qualidade final do couro, cabe também avaliar o efeito do tempo de processo. Se por um lado, um maior tempo pode levar a maior limpeza da pele e eliminação de proteínas, por outro lado, pode acarretar em perda de colagênio da substância dérmica, resultando em couros mais macios, no entanto, mais pobres e vazios inclusive com prejuízo nas resistências físico-mecânicas.

Neste item foi feita a avaliação dos banhos residuais utilizando-se a formulação Ribeira/Curtimento 1, do pré-remolho ao curtimento, para verificar a influência do tempo de processo na liberação de nitrogênio nos banhos (Figuras 14, 15, 16, 17 e 18)

O tempo de remolho original da formulação Ribeira/Curtimento 1 era de, 13 horas, mas para esta avaliação foi estendido para 26 horas para visualizar a influência do tempo nesta etapa e o efeito de um processo mais prolongado.

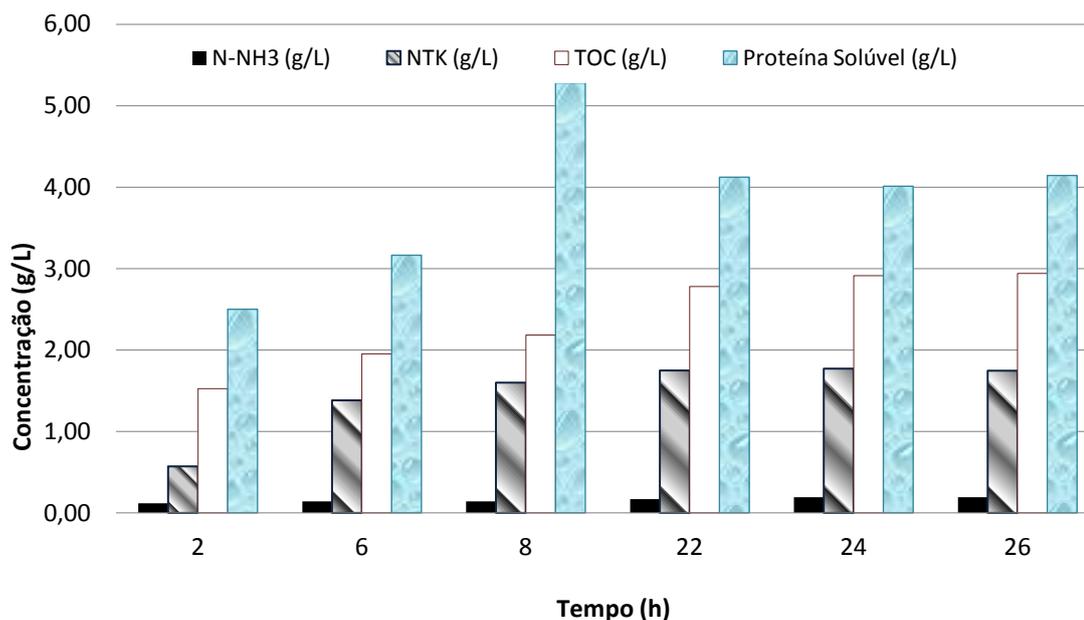


Figura 14. Concentrações de NTK, N-NH₃, TOC e PS dos banhos residuais de remolho em função do tempo para a Formulação Ribeira/Curtimento 1

Existe uma boa concordância entre as relações de NTK, N-NH₃, TOC e PS, o que demonstra uma adequação da metodologia de coleta das amostras e uma boa precisão dos métodos analíticos (Figura 14). Os ensaios mostram que a liberação de nitrogênio orgânico (NTK) e matéria orgânica como um todo (TOC e PS) atingem sua remoção máxima no tempo de 8 horas de processo, a partir daí a tendência é de se manter em valores aproximadamente iguais como aparecem mostrados nos tempos de 22, 24 e 26 horas.

Para o caso da depilação e caleiro, o tempo original da formulação 1 era de 25 horas, mas para esta avaliação foi estendido para 27 horas. Não se mostrou necessário um aumento excessivo no tempo devido ao fato de o pH do caleiro ser muito alto impedindo a degradação da pele que está sendo processada.

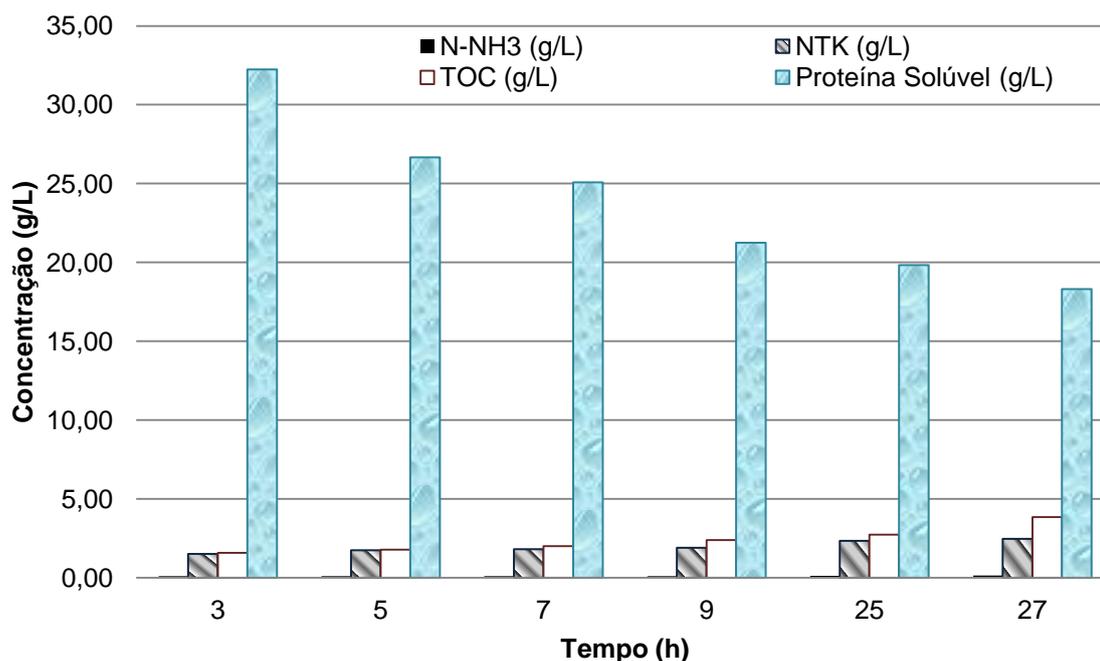


Figura 15. Concentrações de NTK, N-NH₃, TOC e PS dos banhos residuais de Depilação/Caleiro em função do tempo para a Formulação Ribeira/Curtimento 1

Os ensaios mostram que a liberação de nitrogênio orgânico (NTK) e o TOC continuam crescendo até o tempo final analisado de 27 horas (Figura 15). Já as proteínas totais solúveis, atingem sua remoção máxima nas primeiras 3 horas de processamento e tendem a cair a partir daí. Isto demonstra a hidrólise das proteínas no caleiro e a desamidação do colagênio, mas com a liberação de proteínas solúveis propriamente ditas mais acentuada no início.

Na desencalagem, o tempo original da formulação Ribeira/Curtimento 1 era de 2 horas, mas para esta avaliação foi estendido para 26 horas.

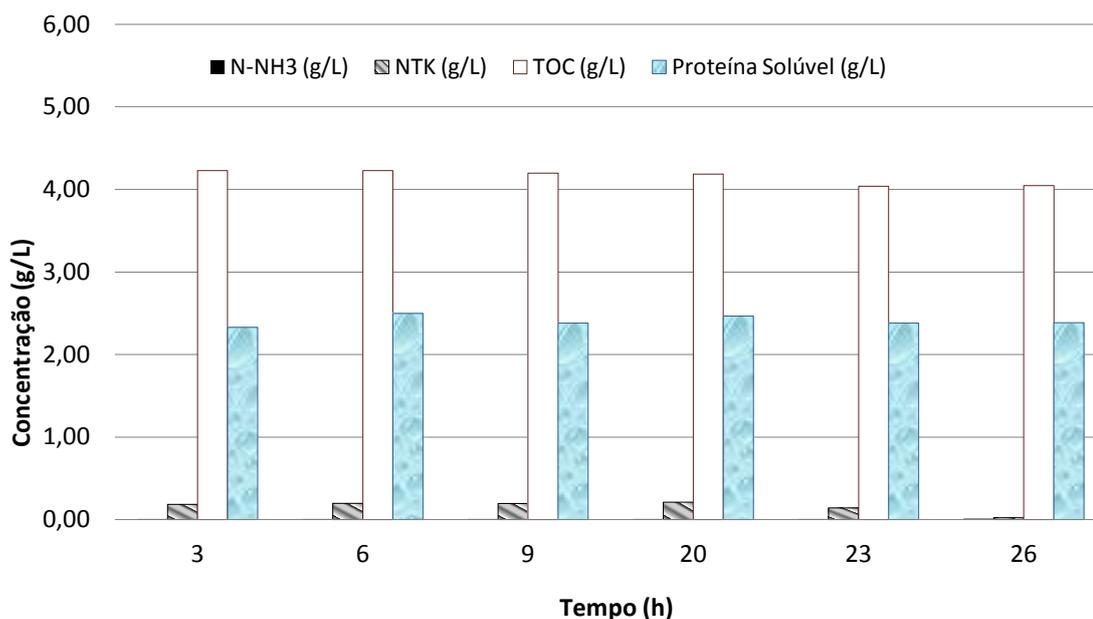


Figura 16. Concentrações de NTK, N-NH₃, TOC e PS dos banhos residuais de Desencalagem em função do tempo para a Formulação Ribeira/Curtimento 1

Os ensaios mostram que a liberação de nitrogênio orgânico (NTK) e matéria orgânica, vistas nos resultados de TOC e proteínas totais solúveis, tendem a se manter constantes já desde as 3 primeiras horas de processo (Figura 16), uma vez que a pele já atingiu um certo grau de limpeza até esta etapa e o objetivo da desencalagem é a remoção química de sais de cálcio da pele.

A purga em geral tem tempos curtos de processo, na formulação 1 o tempo original desta etapa era de apenas 15 minutos, mas para esta avaliação foi estendido para 26 horas.

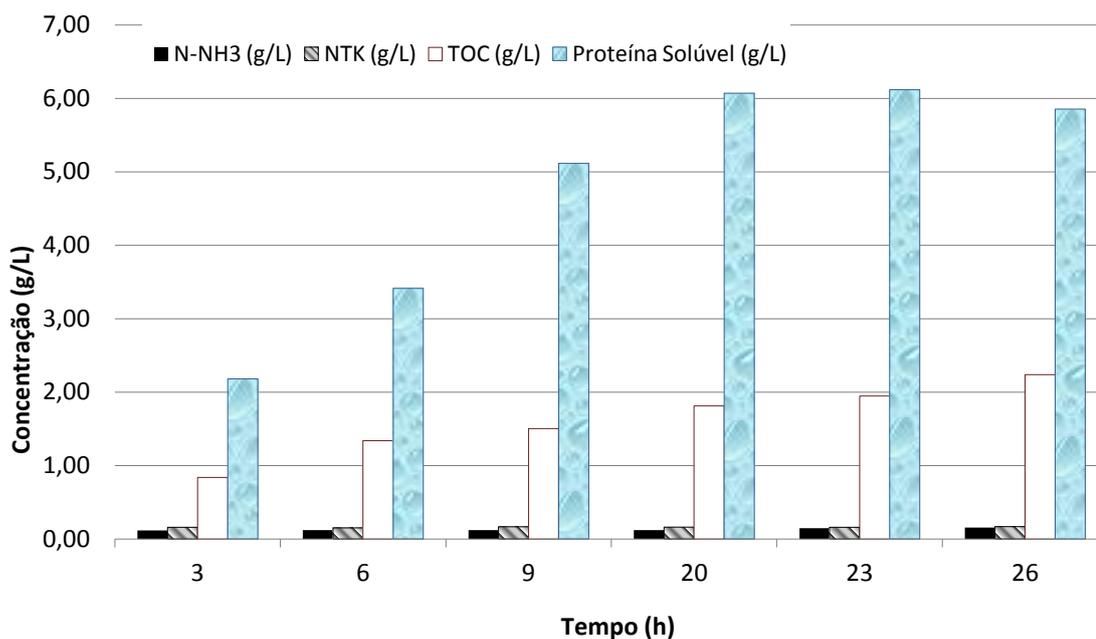


Figura 17. Concentrações de NTK, N-NH₃, TOC e PS dos banhos residuais de Purga em função do tempo para a Formulação 1

Os ensaios mostram que a liberação de NTK e nitrogênio amoniacal se mantêm constantes durante todo o processo (Figura 17). Mas a matéria orgânica, vista nos resultados de TOC e proteínas totais solúveis, tendem a continuar sendo liberadas no banho residual, vindo a se estabilizar apenas a partir das 20 horas de processo. O objetivo da purga é uma limpeza da estrutura fibrosa por ação enzimática. Como as enzimas utilizadas na purga (geralmente proteolíticas) destroem materiais queratinosos degradados, gorduras, bulbos pilosos e outros, com o prolongamento do tempo de processo as enzimas continuam atacando as substâncias da pele e, conseqüentemente liberando-as nos banhos resultando nos valores altos de TOC e proteínas totais solúveis.

O tempo original de curtimento era de 21 horas, mas para esta avaliação foi estendido para 24 horas.

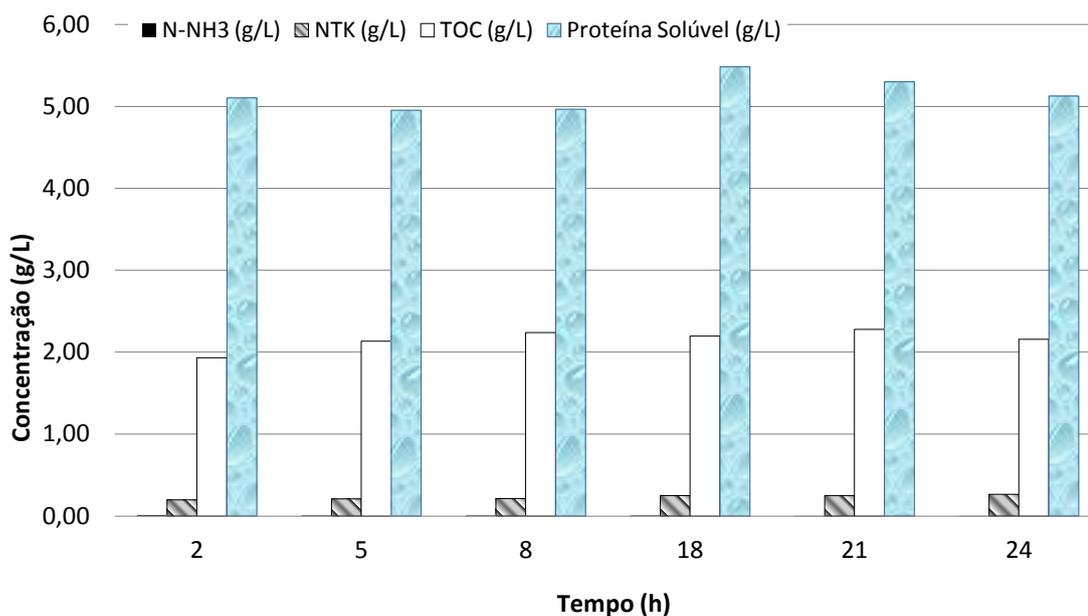


Figura 18. Concentrações de NTK, N-NH₃, TOC e PS dos banhos residuais de Curtimento em função do tempo para a Formulação Ribeira/Curtimento 1

Os ensaios mostram que a liberação de NTK e matéria orgânica, vistas nos resultados de TOC e proteínas totais solúveis, tendem a se manter constantes já desde as 2 primeiras horas de processo devido à estabilização química proporcionada pelo agente curtente (Figura 18).

4.5. Caracterização nitrogenosa dos produtos químicos

De acordo com o fabricante e com as informações técnicas dos produtos químicos pode-se concluir que alguns deles têm nitrogênio em suas composições. Com base nisto, fizeram-se ensaios de NTK nos produtos que poderiam conter nitrogênio.

Analisando-se as naturezas químicas apresentadas na Tabela 3 do capítulo anterior, decidiu-se realizar testes nos seguintes produtos: Sulfato de amônio, Basozym 10.000, Basozym L-10, Mollescal L-S, Basyntan LB-BE e Luganil Castanho RL. Os resultados destes testes podem ser visualizados na Tabela 9.

Tabela 9. Teor de NTK nos produtos comerciais

| Produto | NTK (g/L) | Etapa utilizada / Formulação |
|---------------------|------------------|---|
| Mollescal L-S | 0,06 | Depilação e Caleiro / F1 |
| Basozym 10.000 | 0,15 | Purga / F1 |
| Sulfato de Amônio | 0,19 | Desencalagem e Purga / F2 |
| Basozym L-10 | 0,04 | Purga / F2 |
| Basyntan LB-BE | 0,01 | Tingimento, engraxe e hidrofugação/ F2 |
| Luganil Castanho RL | 0,02 | Tingimento, engraxe e hidrofugação / F2 |

O teor de NTK referente ao produto auxiliar de caleiro Mollescal LS pouco influenciou no teor de NTK encontrado no banho da etapa de depilação/caleiro com a utilização da F1, mas o teor de purga Basozym LB-10.000 contribui com, praticamente, metade do valor de NTK encontrado no banho de purga.

O teor de NTK referente ao produto Sulfato de Amônio influenciou muito nos teores de NTK encontrados nos banhos de desencalagem e desencalagem/purga. Já nas etapas de tingimento/engraxe/hidrofugação, o produto recorrente Basyntan LB-BE e o corante Luganil Castanho RL pouco influenciaram nos teores de NTK no banho residual.

4.6. Quantificação de Nitrogênio, Carbono e Proteína gerados por quilograma de pele processada

Primeiramente, foram feitos ensaios de determinação de NTK na pele com pelos, na pele sem pelos e, também em somente dos pelos, cujos valores podem ser visualizados na Tabela 10.

Tabela 10. Quantificação de nitrogênio na pele e pelos

| Amostra | Massa (g) | NTK (g/L) | % Nitrogênio (base seca) |
|----------------|------------------|------------------|---------------------------------|
| Pele sem pelos | 136,2 | 0,0705 | 9,27 |
| Pele com pelos | 142,6 | 0,0651 | 8,49 |
| Pelos | 5,7 | 0,0406 | 5,37 |

Com base nestes resultados, descobriu-se que a pele, apenas remolhada, contém 8,49% (base seca) de nitrogênio. A pele sem os pelos contém 9,27% (base seca) de nitrogênio e os pelos contêm 5,37% (base seca) de nitrogênio, ou seja, o colagênio da pele tem maior porcentagem de nitrogênio do que a queratina do pelo.

A partir dos resultados dos experimentos de processamento das peles foram calculadas as quantidades de nitrogênio, carbono e proteínas totais solúveis geradas por quilograma de pele processada (Tabelas 11 e 12). Para este cálculo, foram utilizados os resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8, os volumes de banhos de cada etapa, a massa inicial da pele e a expressão a seguir:

$$x = \frac{y \left(\frac{\text{g}}{\text{L}} \right) \cdot V(\text{L})}{m (\text{kg})}$$

Onde:

x = valor calculado em (g/kg de pele)

y = resultado obtido nos experimentos (NTK, TOC ou PS) em g/L.

V = volume do banho utilizado em litros.

m = massa de pele que estava sendo processada

Tabela 11. Quantificação de nitrogênio, carbono e proteína gerados da pele processada da Formulação Ribeira/Curtimento 1

| Etapa | Nitrogênio (g/kg de pele) | Carbono (g/kg de pele) | Proteína Solúvel (g / kg de pele) |
|---------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--|
| Pré-remolho | 0,85 | 1,90 | 4,25 |
| Remolho | 1,50 | 4,83 | 7,05 |
| Lavagem de remolho | 0,06 | 0,74 | 2,67 |
| Depilação / Caleiro | 1,24 | 4,76 | 12,50 |
| Desencalagem | 0,73 | 1,33 | 9,64 |
| Purga | 0,24 | 1,23 | 1,84 |
| Lavagem de purga I | 0,23 | 0,65 | 1,25 |
| Lavagem de purga II | 0,13 | 0,43 | 0,65 |
| Píquel/Curtimento | 0,11 | 0,77 | 2,04 |
| TOTAL | 5,07 | 16,63 | 41,90 |

Tabela 12. Quantificação de nitrogênio, carbono e proteína gerados da pele processada da Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2

| Etapa | Nitrogênio (g / kg de pele) | Carbono (g / kg de pele) | Proteína Solúvel (g / kg de pele) |
|---------------------|--|-------------------------------------|--|
| Pré-remolho | 0,48 | 0,88 | 3,30 |
| Remolho | 0,88 | 4,68 | 6,98 |
| Lavagem de remolho | 0,09 | 0,43 | 3,97 |
| Depilação/Caleiro | 2,08 | 5,10 | 14,83 |
| Lavagem de Caleiro | 0,59 | 0,74 | 4,70 |
| Desencalagem | 1,04 | 0,66 | 4,10 |
| Purga | 0,27 | 0,63 | 1,55 |
| Lavagem de purga I | 0,00 | 0,21 | 2,51 |
| Lavagem de purga II | 0,00 | 0,11 | 2,39 |
| Píquel/Curtimento | 0,08 | 0,54 | 1,20 |
| SUBTOTAL | 5,51 | 13,97 | 45,53 |
| Neutralização | 0,05 | 0,14 | 0,08 |
| Recurtimento | 0,16 | 2,45 | 2,53 |
| Ting./Eng./Hidrof. | 1,17 | 0,33 | 75,51 |
| TOTAL | 6,89 | 16,89 | 123,65 |

Conforme mostram os valores das Tabelas 11 e 12, a Formulação Ribeira/Curtimento 1 libera aproximadamente a mesma quantidade de nitrogênio, carbono e proteínas totais solúveis por quilograma de pele processada, quando comparada com os resultados apresentados, apenas no subtotal, pela Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2.

Em relação às etapas de recurtimento e acabamento molhado da Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2, pode-se observar que a etapa de Tingimento/Engraxe/Hidrofugação tem quantidade bastante significativa de proteínas totais solúveis, o que é associado com os recurtentes utilizados e que permanecem no banho residual.

Analisando que um curtume de médio porte processa em torno de 1.500 peles salgadas por dia com massa média de 35 kg (unidade) resulta em 52.500 kg por dia. Considerando que esse curtume processa as peles do pré-remolho ao curtimento gerando 5,07 g de nitrogênio por kg de pele processada, então gera 262.000 g de nitrogênio por dia, ou seja, 262 kg de nitrogênio são gerados por dia nesse curtume.

A partir dos resultados dos experimentos de processamento das peles considerando a influência do tempo foram calculadas as quantidades de nitrogênio, carbono e proteínas totais solúveis geradas por quilograma de pele processada (Tabelas 13, 14, 15, 16 e 17). Para este cálculo, foram utilizados os resultados apresentados nas Figuras 14, 15, 16, 17 e 18, os volumes de banhos de cada etapa em função do tempo e a massa inicial da pele.

Tabela 13. Quantificação de nitrogênio, carbono e proteína gerados por quilograma de pele processada da etapa de Remolho em função do tempo (F1)

| Etapa | Nitrogênio (g / kg de pele) | Carbono (g / kg de pele) | Proteína Solúvel (g / kg de pele) |
|--------------|--|-------------------------------------|--|
| Remolho 2h | 1,14 | 3,05 | 5,00 |
| Remolho 4h | 2,52 | 3,43 | 5,49 |
| Remolho 6h | 2,76 | 3,90 | 6,33 |
| Remolho 8h | 3,20 | 4,37 | 10,56 |
| Remolho 10h | 3,29 | 4,97 | 7,39 |
| Remolho 22h | 3,50 | 5,56 | 8,24 |
| Remolho 24h | 3,54 | 5,82 | 8,02 |
| Remolho 26h | 3,49 | 5,88 | 8,29 |
| TOTAL | 23,45 | 36,99 | 59,32 |

Tabela 14. Quantificação de nitrogênio, carbono e proteína gerados por quilograma de pele processada da etapa de Depilação/Caleiro em função do tempo (F1)

| Etapa | Nitrogênio (g / kg de pele) | Carbono (g / kg de pele) | Proteína Solúvel (g / kg de pele) |
|-----------------------|--|-------------------------------------|--|
| Depilação/Caleiro 3h | 4,08 | 4,30 | 87,03 |
| Depilação/Caleiro 5h | 4,71 | 4,85 | 71,98 |
| Depilação/Caleiro 7h | 4,89 | 5,44 | 67,70 |
| Depilação/Caleiro 9h | 5,14 | 6,47 | 57,36 |
| Depilação/Caleiro 25h | 6,32 | 7,39 | 53,54 |
| Depilação/Caleiro 27h | 6,66 | 10,38 | 49,43 |
| TOTAL | 31,81 | 38,83 | 387,03 |

Tabela 15. Quantificação de nitrogênio, carbono e proteína gerados por quilograma de pele processada da etapa de Desencalagem em função do tempo (F1)

| Etapa | Nitrogênio (g / kg de pele) | Carbono (g / kg de pele) | Proteína Solúvel (g / kg de pele) |
|------------------|--|-------------------------------------|--|
| Desencalagem 3h | 1,10 | 25,38 | 13,97 |
| Desencalagem 6h | 1,18 | 25,36 | 14,98 |
| Desencalagem 9h | 1,17 | 25,19 | 14,28 |
| Desencalagem 20h | 1,26 | 25,11 | 14,79 |
| Desencalagem 23h | 0,84 | 24,23 | 14,28 |
| Desencalagem 26h | 0,13 | 24,28 | 14,31 |
| TOTAL | 5,68 | 149,56 | 86,61 |

Tabela 16. Quantificação de nitrogênio, carbono e proteína gerados por quilograma de pele processada da etapa de Purga em função do tempo (F1)

| Etapa | Nitrogênio (g / kg de pele) | Carbono (g / kg de pele) | Proteína Solúvel (g / kg de pele) |
|--------------|--|-------------------------------------|--|
| Purga 3h | 0,64 | 3,36 | 8,72 |
| Purga 6h | 0,60 | 5,36 | 13,65 |
| Purga 9h | 0,66 | 6,01 | 20,46 |
| Purga 20h | 0,65 | 7,26 | 24,28 |
| Purga 23h | 0,64 | 7,79 | 24,47 |
| Purga 26h | 0,67 | 8,96 | 23,42 |
| TOTAL | 3,86 | 38,75 | 115,01 |

Tabela 17. Quantificação de nitrogênio, carbono e proteína gerados por quilograma de pele processada da etapa de Curtimento em função do tempo (F1)

| Etapa | Nitrogênio (g / kg de pele) | Carbono (g / kg de pele) | Proteína Solúvel (g / kg de pele) |
|----------------|--|-------------------------------------|--|
| Curtimento 3h | 0,45 | 4,44 | 11,74 |
| Curtimento 6h | 0,48 | 4,91 | 11,39 |
| Curtimento 9h | 0,49 | 5,15 | 11,42 |
| Curtimento 20h | 0,57 | 5,05 | 12,61 |
| Curtimento 23h | 0,57 | 5,24 | 12,19 |
| Curtimento 26h | 0,61 | 4,96 | 11,79 |
| TOTAL | 3,17 | 29,75 | 71,12 |

Conforme mostram os valores das Tabelas 13, 14 e 17, quanto maior o tempo do processamento, maior é a quantidade de nitrogênio por quilograma de pele processada liberada nos banhos de remolho, depilação/caleiro e curtimento. O tempo influencia até 20 horas de processamento na quantidade de nitrogênio por quilograma de pele processada no banho de desencalagem (Tabela 15). A quantidade de nitrogênio por quilograma de pele processada na purga (Tabela 16) mantém-se, praticamente, constante mostrando que o tempo pouco influencia nesta etapa do processo.

De acordo com os valores das Tabelas 13, 14 e 16, quanto maior o tempo de processamento, maior é a quantidade de carbono por quilograma de pele processada liberada nos banhos de remolho, depilação/caleiro e purga. O tempo influencia até 23 horas de processamento na quantidade de carbono por quilograma

de pele processada no banho de curtimento (Tabela 17). A quantidade de carbono por quilograma de pele processada na desencalagem (Tabela 15) mantém-se, praticamente, constante mostrando que o tempo pouco influencia nesta etapa do processo.

As Tabelas 13 e 16 mostram que o tempo influencia na quantidade de proteínas totais solúveis por quilograma de pele processada até 8 horas de processo na etapa de remolho e até 23 horas de processo na etapa de purga. Na depilação/caleiro (Tabela 14) os resultados mostram que a maior influência do tempo ocorre nas primeiras 3 horas de processo em relação à quantidade de proteínas totais solúveis por quilograma de pele processada liberadas no banho, embora continue liberando quantidades significativas de proteínas totais solúveis durante todo o processo de depilação/caleiro. A quantidade de proteínas totais solúveis por quilograma de pele processada liberada na desencalagem e no curtimento (Tabela 15 e 17) mantém-se, praticamente, constante mostrando que o tempo pouco influencia nestas etapas do processo.

É importante salientar que é comum nos curtumes serem reciclados parte dos banhos de depilação/caleiro e curtimento concentrando ainda mais estes banhos em relação aos parâmetros estudados (nitrogênio, carbono e proteínas totais solúveis). Na depilação/caleiro, por exemplo, o volume do banho principal passível de reciclagem é cerca de 80% em relação ao volume inicialmente utilizado (Claas e Maia, 1994).

Capítulo 5

Conclusões

O principal objetivo deste estudo foi o de quantificar os teores de nitrogênio nos banhos de cada etapa do processamento do couro e determinar qual a quantidade de nitrogênio nos banhos era de origem orgânica (nitrogênio orgânico). Com base nos resultados obtidos de Nitrogênio Total Kjeldahl, nitrogênio amoniacal, carbono orgânico total e proteínas totais solúveis concluiu-se que a maior parte de nitrogênio presente nos efluentes de curtume é de origem orgânica, proveniente das peles que foram processadas.

O segundo objetivo foi realizar um estudo comparativo utilizando duas formulações distintas para o processamento das peles a fim de se verificar a influência dos produtos químicos na liberação de nitrogênio. Para tanto, se escolheu uma formulação usual na indústria curtidora (Formulação Ribeira/Curtimento 1) e uma segunda formulação (Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2), tomando-se o cuidado de utilizar alguns produtos com menores teores de nitrogênio em suas composições ou isentos deste. Os resultados provaram que os produtos químicos tem pouca influência na quantidade de nitrogênio nos efluentes.

Um ponto importante na comparação entre as duas formulações, foi que a Formulação Ribeira/Curtimento 1 processou as peles do pré-remolho até o curtimento, enquanto que a Formulação Ribeira modificada/Curtimento/Recurtimento 2 processou as peles do pré-remolho até o acabamento molhado, ou seja, o

segundo processo foi mais abrangente e conseqüentemente fez uso de mais produtos químicos e água e, produzindo maior quantidade de resíduos líquidos e com outras características.

Também avaliou-se a influência do tempo de processamento das principais operações de ribeira (remolho, depilação/caleiro, desencalagem, purga e curtimento) na liberação de nitrogênio das peles. Os resultados obtidos mostraram que o passar do tempo aumenta, como se previa, a remoção de nitrogênio das peles nas etapas de remolho, depilação/caleiro e purga, o que confirma a decomposição da pele com o tempo, tornando necessário um rígido controle nos tempos de processo a fim de prevenir danos ao couro e evitar maiores quantidades de poluentes nos efluentes.

Observando-se as naturezas químicas dos produtos utilizados e informações técnicas, percebeu-se que alguns deles, provavelmente, continham nitrogênio em suas composições. A partir deste ponto, analisaram-se os seguintes produtos: Sulfato de amônio (composto inorgânico cuja fórmula química é $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Basozym 10.000 e Basozym L-10 (produtos a base de enzimas), Mollescal L-S (composto orgânico de ação redutora) e Luganil Castanho RL (corante ácido aniônico). Os resultados mostraram teores de nitrogênio nos produtos, mas estes pouco influenciaram nos teores finais de nitrogênio dos efluentes, quando comparados aos teores de nitrogênio orgânico liberados pelas peles.

Os resultados de liberação de nitrogênio por quilograma de pele processada (5,07 g/kg pele processada da Formulação Ribeira/Curtimento 1 e 5,51 g/kg de pele processada para a Formulação Ribeira modifica/Curtimento/Recurtimento 2) mostraram que as duas formulações liberam, aproximadamente, a mesma quantidade de nitrogênio por quilograma de pele processada, quando comparados os valores obtidos nas etapas do pré-remolho ao curtimento.

Para dar continuidade a esta linha de pesquisa, sugere-se como trabalhos futuros estudos mais detalhados das etapas de recurtimento e acabamento molhado (tingimento, engraxe e hidrofugação), estudos avaliando os teores de contaminantes das águas de lavagens de equipamentos (máquinas), além de testes com formulações de outros fornecedores de produtos químicos.

Outro tema interessante seria avaliar detalhadamente cada uma das etapas e processos que ocorrem nas estações de tratamento de efluentes de curtumes, especialmente no que se refere aos processos que envolvem mecanismos de nitrificação e desnitrificação. Como a nitrificação apenas transforma amônia em nitratos, torna-se indispensável a desnitrificação nos sistemas de tratamento de efluentes de curtume para que a remoção de nitrogênio seja realmente efetiva.

Por fim, a principal conclusão deste estudo foi que sempre se deve procurar adotar práticas de controle em relação ao tempo de processo, quantidade de insumos utilizados (água, produtos químicos, energia elétrica), entre outras buscando a minimização de impactos ao meio ambiente e população.

Referências Bibliográficas

Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro (ABQTIC). **Guia Brasileiro do Couro**. 2010.

AHN, Y. H. **Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review**. Process Biochemistry, 41(8), p.1709-1721, 2006.

AHSAN, S., KANECO, S., OHTA, K. MIZUNO, T., KANI, K. **Use of some natural and waste materials for wastewater treatment**. Water Research, v.35, n.15, p.3738-2742, 2001.

AQUIM, P. M. **Balanço de massa: uma ferramenta para otimizar os processos de ribeira e curtimento**. (Dissertação). PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2004.

AQUIM, P. M. **Gestão em Curtumes: uso integrado e eficiente da água**. (Tese). PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2009.

BASF. **Vade-mécum do Curtidor**. 5ª edição, revisada e ampliada, 2005.

BAYER: **Curtir, Teñir, Acabar**. 6ª edição, Alemanha, 1987.

BRAGA, B., HESPANHOL, I., CONEJO, J. G. L., MIERZWA, J. C., BARROS, M. T. L., SPENCER, M., PORTO, M., NUCCI, N., JULIANO, N., EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental – O desafio do desenvolvimento sustentável**. 2ª edição, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica, USP, Pearson Prentice Hall, São Paulo, 318p., 2009.

BUCHANAN, B., GRUISSEM, W., JONES, R. **Biochemistry and Molecular Biology of Plants**. American Society of Plant Physiologists, Rockville, 1367p., 2000.

CASSANO, A., MOLINARI, R., ROMANO, M., DRIOLI. **Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane process**. Journal of Membrane Science, v. 181, p.111-126, 2001.

CASTIELLO, D., CORDELLA, M., PUCCINI, M., SEGGIANI, M., VITOLO, S. **Tannery wastewater sludge ash for the production of water proofing**

membrane: a technical and environmental feasibility study. XXX Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, Pequim, 2009.

Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB). **Análise das Exportações de Couros e Peles.** 2012. Disponível em: <http://www.brazilianleather.com.br>. Acesso em: 02/04/2012.

CISTERNAS, J. R., VARGA, J., MONTE, O. **Fundamentos de Bioquímica Experimental.** 2ª edição, Atheneu, São Paulo, 276p., 1997.

CLAAS, I, C., MAIA, R. A. M. **Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume.** SENAI/RS, Porto Alegre, 1994.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios.** 2ª edição, UFMG, Belo Horizonte, 380p., 2007.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (CONSEMA). **Resolução nº 128: Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.** 2006. Disponível em: <http://www.mp.rs.gov.br/ambiente/legislacao/id4887.htm>. Acesso em 30/05/2009.

COTTA, J. A. O., SALAMI, F. H., MARQUES, A. R., REZENDE, M. O. O., LANDGRAF, M. D. **Validação do método para determinação de Nitrogênio Kjeldahl.** Revista Analytica, nº 26, Dezembro 2006 / Janeiro 2007.

CUSTÓDIO NETO, S. **Inovação e Dedicção ao Couro - aliando a química à prática de aplicação.** All Print, São Paulo, 375p., 2009.

DETTMER, A. **Recuperação do cromo das cinzas do tratamento térmico de resíduos para a indústria calçadista visando o curtimento de peles.** (Dissertação). PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 96p., 2008.

DETTMER, A. **Seleção, isolamento, caracterização e otimização dos meios de cultivo para obtenção de enzimas aplicadas ao processamento de peles na etapa de depilação/caleiro.** (Tese). PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2011.

DUNCAN, A. **Bibliographic teaching outline, introductory pollution prevention materials:** National pollution prevention center for higher education. 1994.

EMPRESA INDEPENDÊNCIA. **A indústria do couro.** 2008. Disponível em: http://www.mzweb.com.br/independencia/web/conteudo_pt.asp?idioma=0&conta=28&tipo=17164. Acesso em: 27/03/2011.

FIGUEIRÊDO, M. C. B. *et al.* **Avaliação da Vulnerabilidade Ambiental de Reservatórios à Eutrofização.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 12, p. 399-409, 2007.

GANEM, R. S. **Políticas de conservação da biodiversidade e conectividade entre remanescentes de Cerrado.** (Tese). Universidade Federal de Brasília, 2007.

GERARDI, M. H. **Nitrification and denitrification in the activated sludge process.** John Wiley & Sons Inc., New York, 2002.

GIACOBBO, A., RODRIGUES, M. A. S., BERNARDES, A. M., FERREIRA, J. Z. MENEGUZZI, A. **Microfiltração aplicada ao tratamento de efluentes de curtume.** VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, Porto Alegre, 2010.

GUTTERRES, M. **Estrutura do colagênio da pele.** Revista do Couro, v.XXIX, n.170, p.76-80, 2004.

GUTTERRES, M. **Desenvolvimento Sustentável em Curtumes.** XVI Encontro Nacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, Foz do Iguaçu, 2003.

GUTTERRES, M. **Apostilas de Tecnologia do Couro.** Departamento de Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2010.

GUTTERRES, M., AQUIM, P. M., PASSOS, J. B., SEVERO, L. S., TRIERWEILER, J. O. **Reduction of water demand and treatment cost in tanneries through reuse technique.** XXXII Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, Valencia, 2011.

HEIDEMANN, E. **Fundamentals of leather manufacture.** Darmstadt: Eduard Roether KG, 1993.

HESPANHOL, I. **Um novo paradigma para a gestão de recursos hídricos.** Estudos avançados, v.22, n.63, p131-158, 2008.

HOINACKI, E. V. **Peles e Couros.** SENAI/RS, Porto Alegre, 1989.

HOINACKI, E., MOREIRA, M. V., KIEFER, C. G. **Manual Básico de Processamento do Couro.** SENAI/RS, Porto Alegre, 1994.

HOINACKI, E. V. In: HOINACKI, E., MOREIRA, M. V., KIEFER, C. G. **Manual Básico de Processamento do Couro.** SENAI/RS, Porto Alegre, 1994.

KIEFER, C. G. V. In: HOINACKI, E., MOREIRA, M. V., KIEFER, C. G. **Manual Básico de Processamento do Couro.** SENAI/RS, Porto Alegre, 1994.

JETTEN, M. S. M., STROUS, M., van DE PAS-SCHOONEN *et alii*. **The anaerobic oxidation of ammonium.** FEMS Microbial Reviews, v.22, p421-437, 1999.

LEITÓLES, F. **Descarte de peixes na Baía de Paranaguá é a hipótese mais provável, afirma IAP.** Jornal de Londrina, Londrina, 10/01/2011. Caderno Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.jornaldelondrina.com.br/online/conteudo.phtml?tl=1&id=1085206&tit=Descarte-de-peixes-na-Baia-de-Paranagua-e-a-hipotese-mais-provavel-afirma-IAP>. Acesso em: 27/03/2011.

LETTINGA, G., POL, L.W.H., ZEEMAN, G. **Biological wastewater treatment.** Part I. Anaerobic wastewater treatment. Department of Environmental Technology, Wageningen Agricultural University, 1996.

LOWRY, O. H., N. J. ROSEBROUGH, A. L. FARR e R. J. RANDALL. **Protein measurement with the folin phenol reagent**. J Biol Chem, v.193, p.10, 1951.

MANCOPE, F., GUTTERRES, M., DETTMER, A., BARRIONUEVO, P. **Colagênio: estrutura, propriedades e processos**. XVII Congresso Latino-americano dos Químicos e Técnicos do Couro, Rio de Janeiro, 2008.

MAGOSSI, L., R., BONACELLA, P. H. **Poluição das águas**. 2ª edição reformulada, Editora Moderna, São Paulo, 71p., 2003.

MEDEIROS, D. R. **Eficiência, Sedimentabilidade e Composição da Microfauna de Lodos Ativados de Fluxo Contínuo e em Batelada, removendo Nitrogênio**. (Dissertação), UFRGS, Porto Alegre, 2005.

MEILE, C., PORUSKY, R. L., PAYNE, K. **Natural attenuation of nitrogen loading from septic effluents spatial and environmental controls**. Water Research, v.44, p.1399-1408, 2010.

METCALF & EDDY, Inc. **Wastewater Engineering – treatment and reuse**. 4ª edição, Nova York, McGraw-Hill, 428p., 2003.

Milhares de peixes morrem no Rio Gravataí – Segundo a Fepam, a poluição aliada à chuvarada, provocou a mortandade. Zero Hora, Porto Alegre, 26/12/2009. Caderno Geral, Disponível em: <http://www.clicrbs.com.br/pioneiro/rs/plantao/10,2760088,Milhares-de-peixes-morrem-no-Rio-Gravatai.html>. Acesso em: 27/03/2011.

MOREIRA, M. V. In: HOINACKI, E., MOREIRA, M. V., KIEFER, C. G. **Manual Básico de Processamento do Couro**. SENAI/RS, Porto Alegre, 1994.

Mortandade de peixes no Rio dos Sinos: Justiça decreta prisão de empresário. Zero Hora, Porto Alegre, 08/06/2010. Disponível em: http://www.ihu.unisinos.br/index.php?option=com_noticias&Itemid=18&task=detalhe&id=2011. Acesso em: 27/03/2011.

MOORE, G. R. P., MARTELLI, S. M., GANDOLFO, C. A., PIRES, A. T. N., LAURINDO, J. B. **Queratina de penas de frango: extração, caracterização e obtenção de filmes**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 26(2), p.421-427, 2006.

MORAES, E. **Morte de peixes deixa Três Marias (MG) em alerta**. Jornal Hoje em Dia, Belo Horizonte, 27/12/2010. Disponível em: <http://noticias.r7.com/cidades/noticias/morte-de-peixes-deixa-tres-marias-mg-em-alerta-20101227.html>. Acesso em: 05/04/2011.

MOTA, F. S. B., von SPERLING, M. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção**. v.2, PROSAB, Fortaleza, 2009.

NAVAL, L. P., COUTO, T. C. **Estudo da remoção de fósforo e amônia em efluentes provenientes de sistemas anaeróbios para o tratamento de águas residuárias – Fase piloto**. 1º Seminário de Iniciação Científica da UFT, Palmas,

2005.

Nova mortandade de peixes assusta o Vale dos Sinos. Zero Hora, 11/11/2010. Caderno Meio Ambiente. Disponível em: <http://novohamburgo.org/site/noticias/novohamburgo/2010/11/11/nova-mortandade-de-peixes-assusta-o-vale-do-sinos/>. Acesso em: 27/03/2011.

OH, J., SILVERSTEIN, J. **Oxygen Inhibition of activated sludge denitrification.** Water Research, v.33, p-1925-1937, 1999.

ONIFADE, A. A.; AL-SANE, N.A., AL MUSALLAM, A. A., AL-ZAIBAN, S. **A review: potentials for biotechnological applications of keratin-degrading microorganisms and their enzymes for nutritional improvement of feathers and other keratins as livestock feed resources.** Bioresource Technology, v. 66, p.1-11, 1998.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes.** Série P + L. CETESB: 77 p. 2005.

PACHECO, J. W. F. **Gestão de Água na Indústria de Curtumes do Estado de São Paulo – Um Diagnóstico sob os Princípios da Produção mais Limpa.** (Dissertação). Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, São Paulo, 2010.

PASSOS, J., B. **Reuso de água: uma proposta de redução do consumo de água em curtumes.** (Dissertação). PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 99p., 2007.

PEREIRA, S., V. **Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos do setor calçadista visando a produção de sulfato básico de cromo.** (Dissertação). PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 122p., 2006.

PRIEBE, G. P. S. **Avaliação das condições operacionais da produção de oleína obtida a partir de tecido subcutâneo de peles bovinas.** (Dissertação). PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2007.

RAJAMANI, S., K. STREIT, F. e P. CASEY. **Environmental update on world leather sector from International Union of Environmental Commission of IULTCS.** XVIII Congresso latino-americano dos químicos e técnicos da indústria do couro, Rio de Janeiro, 2008.

RAMIREZ *et al.* **Proceso de ribeira: Revisión a los procesos químicos.** XXVII Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, Cancún, 2003.

RANDALL, C. W., BARNARD, J. L., STENSEL, H. D. **Design and Retrofit of Wastewater Treatment Plants for Biological Nutrient Removal.** Water Quality Management Library, 417p., 1992.

RATTRAY, J. E., van DE VOSSENBERG, J., HOPMANS, E. C., KARTAL, B., van NIFTRIK, L. *et alii.* **Ladderane lipid distribution in four genera of Annamox bacteria.** Archives of Microbiology, v.190, p51-66, 2008.

REMDE, A., CONRAD, R. **Production of nitric oxide in *Nitrosomas europaea* by reduction of nitrite**. Archives of Microbiology, v. 154, p187-191, 1990.

ROCHA, D. **Espécies ameaçadas: morte de peixes no Recôncavo Baiano**. Jornal O Cotidiano, 02/04/2007. Disponível em: <http://www.faunabrasil.com.br/sistema/modules/news/article.php?storyid=362>. Acesso em: 27/03/2011.

RUAN, X., WU, H. **Nitrogen Removal of Tannery Wastewater with High-concentration Ammonia**. XXX Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, Pequim, 2009.

SANT'ANNA JUNIOR, G. L. **Tratamento Biológico de Efluentes: Fundamentos e Aplicações**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 398p., 2010.

SCAPINI, L. **Avaliação do desempenho da osmose reversa e da troca iônica para tratamento de efluente de curtume (Aimoré Couros Ltda – Encantado) visando a reutilização da água**. (Dissertação). Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais, UNISC, Santa Cruz do Sul, 2007.

SHAO-IAN, D., LING, L., MENG-JUN, Z. **Study on the Characteristics of Nitrogen Transformation in Effluents from Cattlehide Leather-making Process**. XXX Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, Pequim, 2009a.

SHAO-IAN, D., LING, L., MENG-JUN, Z. **Investigation on the distribution of COD and nitrogen emissions during cattlehide leather-making process**. XXX Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, Pequim, 2009b.

SHAO-IAN, D., LING, L., AI-TAO, Z. **Study on the ammonia nitrogen removal from tannery wastewater by natural and synthetic zeolite**. XXX Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, Pequim, 2009c.

SHOLZ, W., LAPOULLE, A., CRUICKSHANK, D., GIGANTE, J.M. **Tannery effluent treatment using reebed and nanofiltration technology**. XXXII Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, Valencia, 2011.

SILVA, C. S., PEDROSO, M. F. M. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Série Cadernos de Referência Ambiental, v.5, p.100, 2001.

SILVA, J. O. P., **Reúso de água na indústria de curtimento de couros: estudo de caso no Distrito Industrial de Franca – SP**. (Dissertação). Escola Politécnica, USP, 2002.

SCHMIDT, I., SLIEKERS, O., SCHMID, M. *et alii*. **New concepts of microbial treatment process for the nitrogen removal in wastewater**. FEMS Microbiology Reviews, v.27, p481-492, 2003.

SOUZA, C. N., FREITAS, E. A., IDE, C. N., RIBEIRO, M. L. **Racionalização do volume de água utilizada no processo de lavagem de descalcinação no curtimento de peles bovinas.** Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2005.

SOUZA, F. R. **Aplicação de enzimas no processamento de couros: comparação entre processos químicos e coenzimáticos.** (Dissertação). PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2010.

THIEL, D. J. **Activated Sludge – Manual of Practice: Operations and Maintenance.** 2ª edição, Virginia, EUA, 230p., 2002.

van HAANDEL, A., KATO, M., von SPERLING, M. In: MOTA, F. S. B., VON PERLING, M. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção.** v.2, PROSAB, Fortaleza, 2009.

VERSTRAETE, W., PHILIPS, S. **Nitrification-denitrification processes and Technologies in new contexts.** Environmental Pollution, v.102, p717-726, 1998.

VOET, D., J. VOET, G. e C. PRATT, W. **Fundamentals of biochemistry.** NY: John Wiley & Sons, Inc., 1018p., 2000.

von SPERLING, M.; **Lodos Ativados.** 2ª edição, Belo Horizonte, UFMG, 428p., 2002.

von SPERLING, M. In: MOTA, F. S. B., VON PERLING, M. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção.** v.2, PROSAB, Fortaleza, 2009.

VIEIRA, M. F. A., COSTA, M. A. S. A. M., BASTOS, D. G. R. **Reutilização do efluente tratado da indústria de curtume.** XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Joinville, 2003.

WANG, K., JU, H., LIU, S. **An eco-friendly and water saving technique: reclaimed water from tannery applied to pickling and chrome tanning.** XXXII Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, Valencia, 2011.

WEI, Y., HOUTEN, R. T. V., BORGER, A. R., EIKELBOOM, D. H., FAN, Y. **Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment.** Water Research, v.37, p.4453-4467, 2003.

YAMAUCHI, K., YAMAUCHI, A., KUSUNOKI, T., KOHDA, A., KONICHI, Y. **Preparation of stable aqueous solution of keratins, and physiochemical and biodegradational properties of films.** Journal of Biomedical Materials Research, v. 31, p.439-444, 1996.

YOU, J., DAS, A., DOLAN, E. M., HU, Z. **Ammonia-oxidizing archaea involved in nitrogen removal.** Water Research, v.43, p.1801-1809, 2009.

ZAIA, D. A. M., ZAIA, C. T. B. V., LICHTIG, J. **Determinação de proteínas totais via espectrofotometria: vantagens e desvantagens dos métodos existentes.** Química Nova, v.21, p.6, 1998.

Apêndice A

Testes dos efluentes brutos e tratados dos Curtumes A e B

Foram analisadas amostras de efluentes finais brutos e tratados, coletadas em dois curtumes da região de Portão/RS que foram denominados Curtume A e Curtume B, com o objetivo de se verificar a eficiência de suas estações de tratamento de efluentes.

O Curtume A é um curtume completo que processa as peles desde a ribeira até o acabamento final. A estação de tratamento de efluentes do Curtume A é composta por tanque de equalização, três injeções de produtos (para ajuste de pH, coagulante e floculante, respectivamente), decantador primário, tanque de aeração ou lodo ativado, decantador secundário e lagoa de estabilização (Figura 19).

O Curtume B é um curtume de acabamento que processa as peles a partir da etapa de recurtimento tendo como matéria-prima o couro wet-blue (já curtido). A estação de tratamento de efluentes do Curtume B é composta por tanque de equalização, três injeções de produtos (para ajuste de pH, coagulante e floculante, respectivamente), decantador primário, tanque de aeração ou lodo ativado, decantador secundário, filtro de carvão ativado, decantador terciário e lagoa de estabilização (Figura 20).

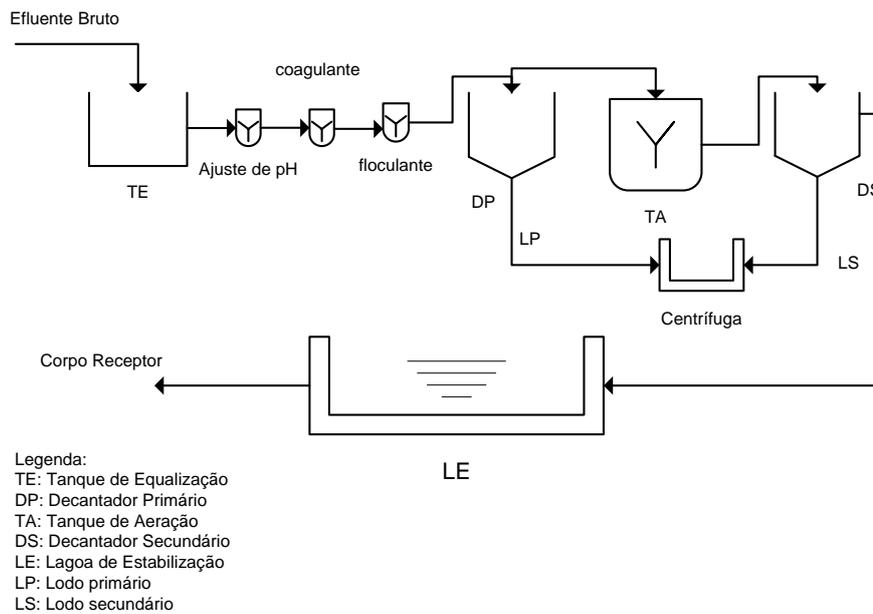


Figura 19. Estação de Tratamento de Efluentes – Curtume A

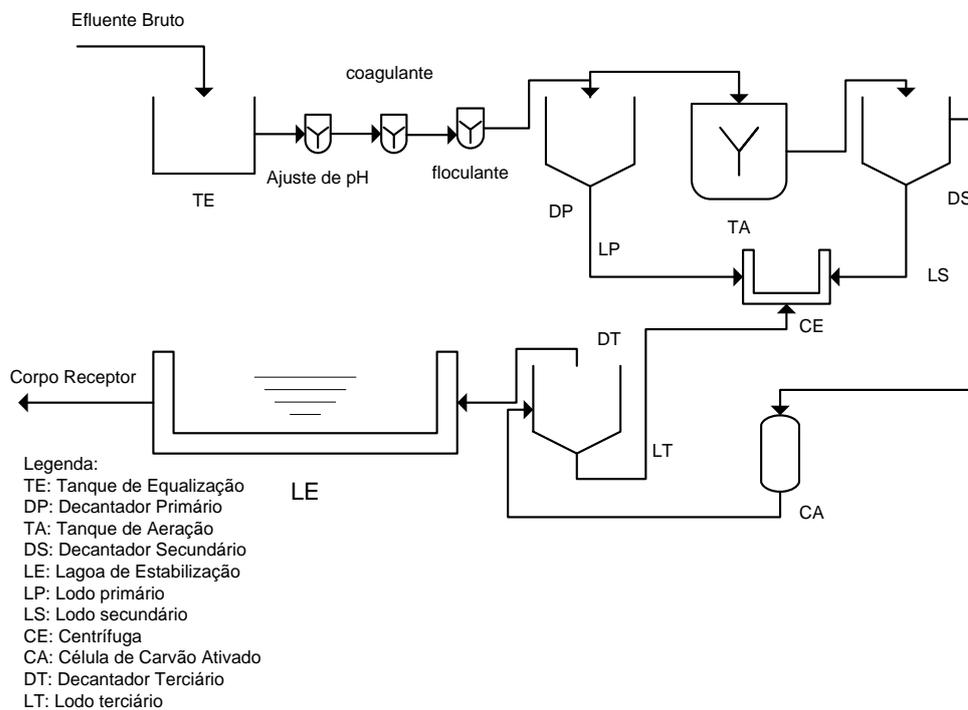


Figura 20. Estação de Tratamento de Efluentes – Curtume B

Avaliando-se os resultados obtidos nos testes das amostras de efluentes brutos dos Curtumes A e B (Figura 21), percebe-se que, os valores resultantes são significativos: 0,443 g.L⁻¹ para NTK e 0,361 g.L⁻¹ para N-NH₃ no Curtume A e, 0,373 g.L⁻¹ para NTK e 0,239 g.L⁻¹ para N-NH₃ no Curtume B. Além disso, os resultados de TOC também foram considerados altos: 0,578 g.L⁻¹ no Curtume A e 0,629 g.L⁻¹ no Curtume B.

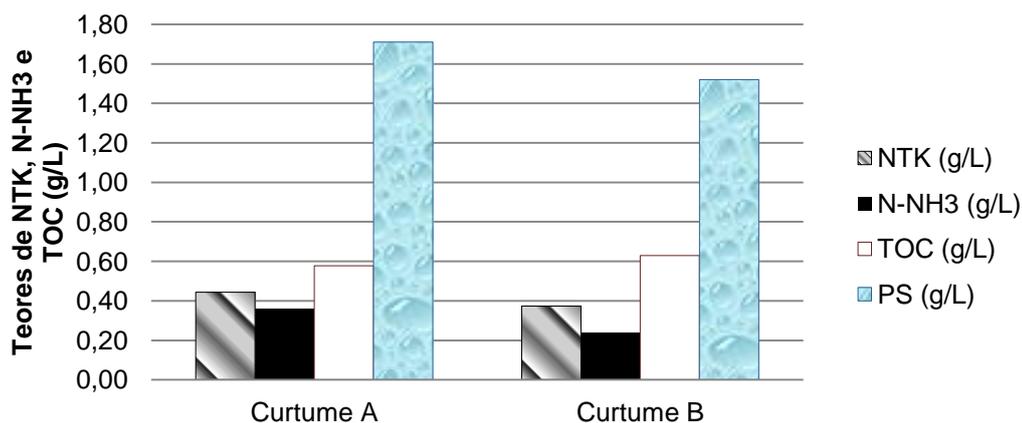


Figura 21. Concentrações de NTK, N-NH₃, TOC e PS dos efluentes brutos (Curtumes A e B)

Testes nos efluentes finais tratados dos dois curtumes em estudo mostraram valores de, 0,013 g.L⁻¹ (13 mg.L⁻¹) de NTK para o Curtume A e 0,200 g.L⁻¹ (200 mg.L⁻¹) de NTK para o Curtume B, mostrando que estes estão com uma eficiência na estação de tratamento de efluentes de 97,06% e 46,38%, respectivamente, em relação aos valores de remoção de NTK exigidos pela Resolução CONSEMA 128/2006.

Apêndice B

Metodologias Usadas nas Análises dos Testes:

Análise de Nitrogênio e Substância Dérmica em Couro – ASTM D2868/2007

Visão geral do Método

A amostra é aquecida na presença de H_2SO_4 concentrado, K_2SO_4 , e CuSO_4 , e é digerida até a solução ficar incolor ou amarelo pálido. Então a solução é resfriada. Em seguida a mesma é tratada/alcalinizada com solução de tiosulfato de sódio e hidróxido de sódio. O nitrogênio é então destilado em uma solução de ácido bórico e o total de nitrogênio é determinado por titulometria. A substância dérmica é calculada com base no valor de nitrogênio.

Materiais

Bloco digestor: um aparelho digestor para balões Kjeldahl com sucção para remoção de SO_3 e água.

Balões de Kjeldahl: um frasco especial adequado ao equipamento de digestão e destilação com em media 100 a 800 ml de capacidade.

Destilador de Nitrogênio: aparato equipado com caldeira para arraste de vapor e condensador para destilação da amônia no frasco de Kjeldahl conectado.

Reagentes

Solução indicadora de Ácido Bórico.

Solução indicadora mista.

Mistura catalítica.

Hidróxido de Sódio 40%.

Hidróxido de Sódio Padrão 0,1N.

Ácido Sulfúrico Padrão 0,3N.

Ácido Sulfúrico concentrado livre de nitrogênio.

Tiosulfato de sódio 80 g/l.

Padronização

Branco: Faça uma determinação em branco substituindo a amostra por 1g de sacarose e seguindo exatamente o procedimento para as amostras.

Pode ser usado um padrão de glicina para testar o método.

Procedimento

Amostragem e digestão: Adicione $5\text{g} \pm 0,1\text{g}$ de mistura catalítica ao frasco de Kjeldahl. Pese $0,75 \pm 0,1\text{g}$ de amostra com precisão de 0,0001g, anote e transfira a mesma para o frasco de Kjeldahl. Manuseando com cuidado na capela adicione 13 ml de ácido sulfúrico concentrado, mexa suavemente o frasco e tampe o mesmo. Coloque o frasco no bloco digestor, ligue a água e o aquecimento no máximo. Proceda a digestão por no mínimo 3h. Confira se a solução ficou transparente, caso contrário continuar digerindo. Assim que digestão for concluída, desligar o digestor e deixar os frascos esfriarem.

Destilação: Adicione cerca de 15 ml de tiosulfato de sódio. Agite a solução até ficar marrom. Adicione uma alíquota volumétrica de 50 ml de solução indicadora de ácido bórico a um erlenmeyer de 300 ml, que será o frasco receptor do destilador, a ponta de saída do destilador deve ficar mergulhada na solução indicadora. Conecte o frasco de Kjeldahl ao destilador. Ligue a alimentação de água do

destilador, adicione cerca de 50 ml de hidróxido de sódio 40%. Confira o nível de água da caldeira. Ligue o aquecimento da caldeira assim que todo o hidróxido de sódio tenha sido adicionado à amostra. Proceda a destilação até que tenha sido recolhido no mínimo 75 ml de destilado.

Titulação: Titule o destilado imediatamente com ácido sulfúrico padrão até o ponto final (ausência de coloração verde). No caso do branco a titulação ocorre com hidróxido de sódio padrão até o ponto final verde se a solução ficar violeta. Se o branco ficar verde também é titulado com ácido sulfúrico padrão.

Cálculos

Branco: O valor obtido para o branco, caso a titulação deste tenha sido feita com hidróxido de sódio, deve ser convertido para volume de ácido sulfúrico pela seguinte fórmula:

$$B = (V_b \times N_b) / N_a$$

Onde:

B = Volume do branco, convertido para milímetros de ácido sulfúrico padrão.

V_b = Volume de hidróxido de sódio padrão requerido na titulação.

N_b = Normalidade da solução de hidróxido de sódio padrão.

N_a = Normalidade da solução de ácido sulfúrico padrão.

Nitrogênio na amostra: O valor de nitrogênio na amostra é calculado pela seguinte fórmula:

$$\text{Nitrogênio}(\%) = [(A \pm B) \times N \times 0,014] \times 100 / P$$

Onde:

A = Volume de ácido sulfúrico padrão requerido na titulação do destilado.

B = Volume de hidróxido de sódio padrão requerido na titulação do branco. Use sinal positivo caso o branco tenha sido titulado com hidróxido de sódio. Caso

tenha sido titulado com ácido sulfúrico use sinal negativo.

N = Normalidade do ácido sulfúrico padrão.

P = Massa da amostra em gramas.

Nitrogênio base seca: O valor de nitrogênio na amostra é então convertido para base seca, utilizando o percentual de matéria volátil. Para este valor ser válido, a amostra utilizada para a análise de matéria volátil deve ser pesada no mesmo instante que a amostra utilizada para nitrogênio.

$$\% \text{ NTK, base seca} = C \times 100 / 100 - M$$

Onde:

%NTK = percentagem de nitrogênio total determinado por Kjeldahl.

C = percentual de nitrogênio da amostra em base úmida.

M = Percentual de matéria volátil da amostra.

Substância dérmica: O percentual de substância dérmica pode ser calculado ao multiplicar o valor encontrado para NTK pelo fator 5,62.

Preparação das soluções

Solução indicadora de Ácido Bórico: Dissolva 40g de ácido bórico (H_3BO_3) em água, adicione 20ml da solução indicadora mista e dilua a 1L.

Solução indicadora mista: Dissolva 0,060g de indicador vermelho de metila e 0,040 g de indicador azul de metileno em 100ml de álcool etílico 95%.

Mistura catalítica: 100g K_2SO_4 + 3g CuSO_4 .

Hidróxido de Sódio 40%: Dissolva aproximadamente 400g de lentilhas de NaOH (98%) em água e dilua a 1L.

Hidróxido de Sódio Padrão 0,1N: Dissolva 10ml da solução concentrada de NaOH (40%) em 1L de água destilada. Determine a normalidade exata por volumetria de neutralização com o ácido sulfúrico padrão usando o indicador misto

para o ponto final

Ácido Sulfúrico Padrão 0,3N: Dissolva 9ml de H_2SO_4 concentrado em água e dilua a 1L. Determine a normalidade exata por titulação com um padrão primário assim como carbonato de sódio anidro ou tris(hidroximetil)aminometano.

Ácido Sulfúrico concentrado livre de nitrogênio.

Tiosulfato de sódio 80 g/l: Dissolva 80g de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) em água e dilua a 1L.

Análise de Nitrogênio Total Kjeldahl em Banhos – ASTM D5176/1991

Visão geral do Método

A amostra é aquecida na presença de H_2SO_4 concentrado, K_2SO_4 , e $CuSO_4$, e é digerida até a solução ficar incolor ou amarelo pálido. Então a solução é resfriada. Em seguida a mesma é tratada/alcalinizada com solução de tiosulfato de sódio e hidróxido de sódio. O nitrogênio é então destilado em uma solução de ácido bórico e o total de nitrogênio é determinado por titulometria. A substância dérmica é calculada com base no valor de nitrogênio.

Materiais

Bloco digestor: um aparelho digestor para balões kjeldahl com sucção para remoção de SO_3 e água.

Balões de kjeldahl: um frasco especial adequado ao equipamento de digestão e destilação com em media 100 a 800 ml de capacidade.

Destilador de Nitrogênio: aparato equipado com caldeira para arraste de vapor e condensador para destilação da amônia no frasco de kjeldahl conectado.

Reagentes

Solução indicadora de Ácido Bórico.

Solução indicadora mista.

Mistura catalítica.

Hidróxido de Sódio 40%.

Hidróxido de Sódio Padrão 0,1N.

Ácido Sulfúrico Padrão 0,3N.

Ácido Sulfúrico concentrado livre de nitrogênio.

Tiosulfato de sódio 80 g/l.

Padronização:

Branco: Faça uma determinação em branco substituindo a amostra por água destilada e seguindo exatamente o procedimento para amostras.

Procedimento:

Amostragem e digestão: Adicione $5\text{g} \pm 0,1\text{g}$ de mistura catalítica ao frasco de kjeldahl. Homogeneíze a amostra e adicione 50 mL da mesma para o frasco de kjeldahl (volumetricamente). Manuseando com cuidado na capela adicione 13 ml de ácido sulfúrico concentrado, mexa suavemente o frasco e tampe o mesmo. Coloque o frasco no bloco digestor, ligue a água e o aquecimento no máximo. Proceda a digestão por no mínimo 3h. Confira se a solução ficou transparente, caso contrário continuar digerindo. Assim que digestão for concluída, desligar o digestor e deixar os frascos esfriarem.

Destilação: Adicione, cerca de, 15 mL de tiosulfato de sódio. Agite a solução até ficar marrom. Adicione uma alíquota volumétrica de 50 mL de solução indicadora de ácido bórico a um erlenmeyer de 300 mL, que será o frasco receptor do destilador, a ponta de saída do destilador deve ficar mergulhada na solução indicadora. Conecte o frasco de kjeldahl ao destilador. Ligue a alimentação de água do destilador, adicione cerca de 50 mL de hidróxido de sódio 40%. Confira o nível de água da caldeira. Ligue o aquecimento da caldeira assim que todo o hidróxido de sódio tenha sido adicionado a amostra. Proceda a destilação até que tenha sido recolhido no mínimo 75 mL de destilado.

Titulação: Titule o destilado imediatamente com ácido sulfúrico padrão até o ponto final (ausência de coloração verde). No caso do branco a titulação ocorre com hidróxido de sódio padrão até o ponto final verde se a solução ficar violeta. Se o branco ficar verde também é titulado com ácido sulfúrico padrão.

Cálculos:

Branco: O valor obtido para o branco, caso a titulação deste tenha sido feita com hidróxido de sódio, deve ser convertido para volume de ácido sulfúrico pela seguinte fórmula:

Onde:

B = Volume do branco, convertido para milímetros de ácido sulfúrico padrão.

Vb = Volume de hidróxido de sódio padrão requerido na titulação.

Nb = Normalidade da solução de hidróxido de sódio padrão.

Na = Normalidade da solução de ácido sulfúrico padrão.

Nitrogênio na amostra: O valor de nitrogênio na amostra é calculado pela seguinte fórmula:

Onde:

A = Volume de ácido sulfúrico padrão requerido na titulação do destilado.

B = Volume de hidróxido de sódio padrão requerido na titulação do branco. Use sinal positivo caso o branco tenha sido titulado com hidróxido de sódio. Caso tenha sido titulado com ácido sulfúrico use sinal negativo.

N = Normalidade do ácido sulfúrico padrão.

V = Volume da amostra em litros.

Preparação das soluções

Solução indicadora de Ácido Bórico: Dissolva 40g de ácido bórico (H_3BO_3) em água, adicione 20mL da solução indicadora mista e dilua a 1L.

Solução indicadora mista: Dissolva 0,060g de indicador vermelho de metila e 0,040 g de indicador azul de metileno em 100mL de álcool etílico 95%.

Mistura catalítica: 100g K_2SO_4 + 3g CuSO_4 .

Hidróxido de Sódio 40%: Dissolva aproximadamente 400g de lentilhas de NaOH (98%) em água e dilua a 1L.

Hidróxido de Sódio Padrão 0,1N: Dissolva 10mL da solução concentrada de NaOH (40%) em 1L de água destilada. Determine a normalidade exata por volumetria de neutralização com o ácido sulfúrico padrão usando o indicador misto para o ponto final. **Ácido Sulfúrico Padrão 0,3N:** Dissolva 9mL de H_2SO_4 concentrado em água e dilua a 1L. Determine a normalidade exata por titulação com um padrão primário assim como carbonato de sódio anidro ou tris(hidroximetil)aminometano.

Ácido Sulfúrico concentrado livre de nitrogênio.

Tiosulfato de sódio 80 g/l: Dissolva 80g de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em água e dilua a 1L.

Análise de Nitrogênio Amoniacal em Banhos – ASTM D5176/1991

Visão geral do Método

A amostra é tratada/alcalinizada com solução de tiosulfato de sódio e hidróxido de sódio. O nitrogênio é então destilado em uma solução de ácido bórico e o nitrogênio amoniacal é determinado por titulometria.

Materiais

Balões de kjeldahl: um frasco especial adequado ao equipamento de digestão e destilação com em media 100 a 800 ml de capacidade, sem rosca.

Destilador de Nitrogênio: aparato equipado com caldeira para arraste de vapor e condensador para destilação da amônia no frasco de kjeldahl conectado.

Reagentes

Solução indicadora de Ácido Bórico.

Solução indicadora mista.

Ácido Sulfúrico Padrão 0,02N.

Tiosulfato de sódio 80 g/l.

Padronização:

Branco: Faça uma determinação em branco substituindo a amostra por água destilada e seguindo exatamente o mesmo procedimento usado para as amostras.

Procedimento:

Amostragem: Coe a amostra e adicione 50 mL da mesma em um frasco de kjeldahl (volumetricamente).

Destilação: Adicione, cerca de, 15 mL de tiosulfato de sódio e agitar a solução. Adicione uma alíquota volumétrica de 50 mL de solução indicadora de ácido bórico a um erlenmeyer de 300 mL, que será o frasco receptor do destilador, a ponta de saída do destilador deve ficar mergulhada na solução indicadora. Conecte o frasco de kjeldahl ao destilador. Ligue a alimentação de água do destilador, adicione cerca de 50 mL de hidróxido de sódio 40%. Confira o nível de água da caldeira. Ligue o aquecimento da caldeira assim que todo o hidróxido de sódio tenha sido adicionado à amostra. Proceda a destilação até que tenha sido recolhido no mínimo 75 mL de destilado.

Titulação: Titule o destilado imediatamente com ácido sulfúrico padrão até o ponto final (ausência de coloração verde).

Cálculos:

$$\text{NH}_3 = ((A-B) \times C)/V$$

Onde:

A = Volume de H₂SO₄ padrão usados na titulação da amostra (mL).

B = Volume de H₂SO₄ padrão usados na titulação do branco (mL).

C = 420 (valor calculado considerando a normalidade do H₂SO₄, neste caso, 0,03N)

V = Volume da amostra requerido na titulação (mL).

O resultado de NH₃ é dado em mg/L.

OBS.: O valor de 420 usados na equação acima é calculado com o valor padrão de 0,03 N do H₂SO₄. Caso este valor seja alterado deve-se modificar este valor utilizando o seguinte cálculo:

$$C = 14 \times Na \times 1000$$

Onde:

Na = Normalidade do H₂SO₄ padrão usado na titulação.

Preparação das soluções

Solução indicadora de Ácido Bórico: Dissolva 40g de ácido bórico (H₃BO₃) em água, adicione 20mL da solução indicadora mista e dilua a 1L.

Solução indicadora mista: Dissolva 0,060g de indicador vermelho de metila e 0,040 g de indicador azul de metileno em 100mL de álcool etílico 95%.

Hidróxido de Sódio 40%: Dissolva aproximadamente 400g de lentilhas de NaOH (98%) em água e dilua a 1L.

Ácido Sulfúrico Padrão 0,02N: Dissolva 0,6mL de H₂SO₄ concentrado em água e dilua a 1L. Determine a normalidade exata por titulação com um padrão primário assim como carbonato de sódio anidro ou tris(hidroximetil)aminometano.

Tiosulfato de sódio 80 g/l: Dissolva 80g de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃.5H₂O) em água e dilua a 1L.

Determinação de Proteína Solúvel - Método de Lowry

Fundamento Teórico

O método de Lowry *et al.* (1951) é um método colorimétrico para estimação quantitativa de proteínas totais.

O princípio do método baseia-se numa mistura contendo molibdato, tungstato e ácido fosfórico, (reagente Folin-Ciocalteu), que sofre uma redução quando reage com proteínas, na presença do catalisador cobre (II), e produz um composto com absorção máxima em 750nm.

O mecanismo de redução do reagente de Folin-Ciocalteu por proteínas ocorre diretamente através das cadeias laterais de alguns aminoácidos (tirosina, triptofano, cisteína, asparagina e histidina), que contribuem com quatro elétrons, ou através da retirada de dois elétrons de cada unidade tetrapeptídica dos peptídeos e proteínas, que é facilitada pela formação do quelato entre o cobre (II) e peptídeos/proteínas.

Aplicações

A principal vantagem do método de Lowry é a sua alta sensibilidade e, por isto, tem sido utilizado para a determinação da concentração de proteínas totais em diversos meios, sendo eles: plasma sangüíneo, saliva humana, tecido animal, plantas, suco biliar, membranas, leite, derivados do leite e produtos alimentícios (Zaia *et al.*, 1998).

Segundo os mesmos autores, o método de Lowry é recomendado, pois no estudo comparativo de metodologias o mesmo mostrou-se sensível, com melhor exatidão, menor consumo de amostra e, dependendo do caso, menos suscetível a alguns tipos de interferentes.

Reagentes e soluções:

Reagente A: Dissolver 0,5g de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e 1,0g de citrato de sódio (citrato de Na_3) em 100ml de água destilada. Esta é uma solução estável e pode ser preparada com antecedência.

Reagente B: Dissolver 20,0g de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e 4,0g de hidróxido de sódio (NaOH) em 1,0L de água destilada. Solução não estável, deve ser preparada na hora da análise.

Reagente C: Misturar 1,0ml do reagente A e 50,0ml do reagente B.

Reagente D: Reagente Folin-Ciocalteus 2N e água destilada preparados na proporção 1:1. É uma solução estável.

Solução padrão de BSA (Bovine Serine Albumine) (0,5mg/ml).

Procedimentos:

Para determinar a concentração de proteínas da amostra, construir uma curva padrão de calibração com cinco concentrações diferentes de proteína, BSA – 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,4; 0,5 mg/ml.

Adicionar 2,5ml do reagente C a um tubo de ensaio contendo 500 μL de amostra diluída apropriadamente (contendo até 0,5mg/ml) de proteínas e misturar bem. A amostra deve ser diluída de forma que sua concentração fique dentro da amplitude da curva de calibração. Normalmente, diluições de 40 vezes são suficientes (50 μL de amostra + 1950 μL de água destilada);

Incubar a temperatura ambiente por 5-10 minutos;

Adicionar a seguir 250 μL do reagente D, misturar bem e incubar novamente por 30 minutos;

Ler a absorbância à 750nm.

A concentração das amostras é determinada pela interpolação dos valores de absorbância na curva padrão.

Obs.: A curva de calibração deve ser feita todas as vezes que a metodologia for utilizada, já que alguns reagentes não são estáveis e devem ser preparados no momento da análise.