



CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



CARACTERIZAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE GELATINA EXTRAÍDA DE RESÍDUO DE COURO CURTIDO AO CROMO (III)

D. D. C. KREIN¹, M. ROSSETO², A. DETTMER¹, B. I. S. DAMIN¹

¹ Universidade de Passo Fundo, Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Curso de Engenharia Química

² Universidade de Passo Fundo, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

E-mail para contato: kreindaniela@gmail.com

RESUMO – Em busca de minimizar o impacto ambiental causado pela disposição de resíduos perigosos industriais em aterros, surgem alternativas para estudar o potencial de determinados resíduos para aplicação em outros processos. O resíduo de couro curtido pode ser utilizado como matéria-prima para extração de gelatina. Para eliminar a presença de sais de curtimento e aqueles oriundos da extração, a gelatina pode ser concentrada através de membranas de ultrafiltração que trabalharam na pressão constante de 1 bar e tamanho de poros de 20 kDa. O objetivo do trabalho avaliou a influência das membranas sobre as propriedades da gelatina. Os resultados mostraram que a utilização das membranas promoveu uma concentração no teor nitrogênio total Kjeldahl., além da redução nos teores de cromo, condutividade e cinzas.

1. INTRODUÇÃO

A indústria do couro é de grande significância para o Brasil, que é reconhecido mundialmente como referência em qualidade de couros e possui o maior rebanho bovino comercial do mundo (CICB, 2019).

O setor é responsável pela geração de grande quantidade de resíduos sólidos, classificados como perigosos pela NBR 10.004 (2004). Sua disposição final geralmente é feita em aterros industriais perigosos (Brandalise, 2017). Contudo, com a demanda do setor coureiro associada com o alto volume de resíduos produzidos, estudos sugerem que este seja reaproveitado como matéria-prima para outros processos. Existem várias possibilidades para minimizar os impactos ambientais que vão desde a recuperação do cromo para produção de ligas metálicas (Fernandez, 2010) até a utilização do resíduo como adsorvente para tratamento de efluentes (Gomes, 2014).

Das muitas alternativas que vêm sendo estudadas para a recuperação e/ou reutilização deste resíduo, se destaca a extração de gelatina do colágeno presente no couro através de hidrólise do material (Scopel, 2018). Por se tratar de uma gelatina obtida de um resíduo de couro curtido, há a presença de muitos sais, como sódio, magnésio e cromo. A remoção desses sais é de extrema importância, pois como são higroscópicos, podem proporcionar ao filme alta absorção de água e este se degradar rapidamente, dificultando sua aplicabilidade.



Para utilizar a gelatina como base para a formulação de filmes poliméricos, é necessário remover os sais presentes na sua composição. Logo, a utilização de membranas de ultrafiltração (UF) para concentração de gelatina e retirada dos sais é uma ótima opção. Segundo Wang e Shi (2011), esta tecnologia está em ascensão, pois além de ser uma tecnologia limpa e apresentar baixo custo, proporciona menor degradação da amostra ao longo do processo quando comparado a outras formas de concentração, como a evaporação.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da concentração por membranas de ultrafiltração da gelatina extraída de resíduo de couro curtido ao cromo (RCCC) sobre as propriedades de cromo, cinzas, condutividade e nitrogênio. Para tal, caracterizou-se o resíduo de couro, a gelatina extraída, a gelatina retida (concentrada) e o permeado.

2. EXPERIMENTAL

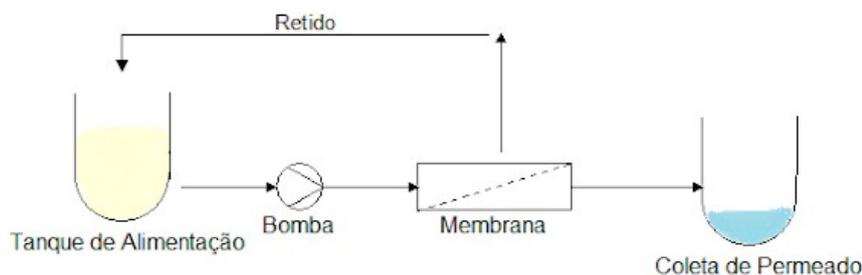
2.1 Extração da gelatina

Para a extração da gelatina, 25 g de resíduo de couro curtido ao cromo (RCCC) foram colocados em um erlenmeyer em solução com 125 mL de água destilada e 1 g de óxido de magnésio, como agente alcalinizante. Os recipientes foram dispostos em uma câmara de agitação (shaker), onde ficaram sob agitação de 150 rpm por 6 horas, a 70 °C. Após este período, a solução foi filtrada através de uma bomba de vácuo, de onde se obteve a gelatina, que foi armazenada em geladeira até se obter volume suficiente para uso de membranas e caracterização do material.

2.2 Concentração de gelatina em membranas de ultrafiltração

A gelatina extraída foi aquecida a temperatura de 45 °C para melhor desempenho nas membranas e colocada em um tanque de armazenamento. Utilizou-se uma pressão de 1 bar e uma vazão de 0,0024 m³/h. A membrana de ultrafiltração utilizada apresenta um tamanho de poros de 20 kDa. Para entender o processo de filtração, pode-se observar a Figura 1. Deixou-se o conteúdo circular até que todo o volume inicial passasse pela membrana. Obteve-se uma corrente de permeado e outra de gelatina retida nas membranas.

Figura 1 – Processo de concentração de gelatina extraída de resíduo de couro com membranas de ultrafiltração.



Fonte: Autores, 2019.

Um volume inicial de 4,8 L de gelatina foi adicionada no tanque de alimentação. Uma bomba faz a sucção da gelatina até a membrana, que separará a corrente de alimentação em duas outras: retido e permeado. A corrente de retido é responsável por coletar moléculas maiores que os poros da membrana (moléculas de gelatina), que voltarão para o tanque de alimentação, recirculando mais uma vez pela membrana. Para moléculas menores que os poros da membrana, como sais e água, estas se permeiam através da membrana e são coletadas na corrente de permeado. A filtração foi realizada até se coletar, no mínimo, 75% do volume inicial de permeado.

2.3 Caracterização de amostras

As análises foram realizadas em triplicata para as amostras de resíduo de couro, de gelatina recuperada, gelatina retida e permeado para as seguintes análises:

Umidade: A umidade das amostras foi determinada seguindo o procedimento da norma ASTM D3790-2012, onde pesou-se cerca de 3 a 5 g de amostra em cápsulas de alumínio, que foram levadas à estufa em uma temperatura de 105° C. As amostras ficaram em estufa até se obter peso constante, para posterior cálculo de umidade.

Cinzas: A identificação da quantidade de cinzas também seguiu o método ASTM D2617-2012. Cerca de 2 a 5 g das amostras foram incinerados em bico de Bunsen, em cadinhos previamente calcinados e depois colocados em mufla na temperatura de 550° C por 4 horas.

pH: A análise das amostras de gelatina e permeado foi realizada em um pHmetro (Digimed, Modelo DM-22), onde 50 mL de amostra foram submetidas a análise. Para as amostras de resíduo de couro seguiu o método da ASTM D2810-1972, no qual foram utilizadas 2 g de resíduo de couro em solução com 20 mL de água destilada em um frasco erlenmeyer que permaneceu sob agitação por 4 horas em temperatura ambiente, para posterior verificação de pH.

Condutividade: A condutividade foi medida apenas nas amostras de gelatina e



permeado, através de um condutivímetro (Tecnal, Modelo Tec-4MP).

Nitrogênio total kjeldahl: Seguindo o procedimento ASTM D2868-1996, a determinação de Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) se resume nas etapas de digestão, destilação e titulação, onde o ácido sulfúrico concentrado 0,3 M foi utilizado para digestão e titulação, respectivamente, além de ácido bórico para a destilação das amostras, e posterior quantificação de nitrogênio.

Teor de cromo: A determinação de cromo foi realizada por dois métodos diferentes: titulometria para o resíduo de couro e teste com difenil carbazida para as amostras de gelatina e permeado. Pelo método de titulometria, o cromo foi determinado na forma de óxido de cromo (CrO₃), utilizando o método ASTM D2807-1993. Ácido nítrico, perclórico e sulfúrico são usados para promover a oxidação do cromo da amostra na solução. Após essa etapa, a solução foi titulada com tiosulfato de sódio e a porcentagem de cromo foi determinada. Pelo método da difenilcarbazida (ASTM D1687-1992), o cromo é determinado na forma de Cr⁶⁺ por espectrofotometria, através de uma curva padrão preparada com dicromato de potássio. Um volume de 50 mL da amostra teve seu pH corrigido com ácido fosfórico 5%, e nesta solução foram adicionadas 2 mL de solução de difenil carbazida (0,25 g de 1,5- difenil carbazida em 100 mL de acetona) e 5 mL de ácido fosfórico 50%. Após breve agitação da solução, a absorbância das amostras foram lidas e inseridas na equação da reta obtida pela curva padrão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da caracterização das amostras podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização das amostras de resíduo de couro, gelatina recuperada e retida e permeado.

Amostra	Umida de (%)	Cinzas (%)	pH	Condut. (mS/cm ²)	NTK (%) ^B	Teor de Cromo (mg/L)
Resíduo	44,53	10,32	3,78	-	16,21	2,52 ^A
Gelatina recuperada	97,73	0,357	7,73	6,26	12,25	0,22
Gelatina retida	94,68	0,324	7,64	5,46	17,56	0,19
Permeado	99,01	0,328	7,99	5,93	8,63	0,25

^A Teor de Cromo em % (análise por titulometria); ^B em base seca.

Analisando os dados, a corrente de permeado apresentou um aumento nas variáveis teor de cromo, cinzas e condutividade comparado aos valores da gelatina retida nas membranas. O aumento no teor de cromo pode ser explicado pela passagem do sal pela membrana, já que o tamanho das suas moléculas são menores que os poros da membrana.

Os valores de condutividade e cinzas na corrente de permeado são maiores em comparação com a gelatina retida, pois o permeado possui maior concentração de sais. Ainda,



CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



para a condutividade, uma alta quantidade de sal promove maior transporte de carga elétrica, devido à presença de elétrons livres (Cabeza et al., 1998).

Em relação ao NTK, houve um aumento no valor que se refere a gelatina retida quando comparada a gelatina extraída. Isso ocorre porque as moléculas de proteínas são maiores que os poros da membrana, logo, ficam retidas e acabam se concentrando na solução. É observado um valor de NTK para permeado, que é justificado pela passagem de aminoácidos, resultado da quebra das moléculas de proteína, que não ficam retidos pelas membranas (Dettmer et al., 2014; Scopel et al. 2018).

Quanto ao uso das membranas para filtração, pode-se elencar alguns problemas como as incrustações que a gelatina pode causar, levando a uma redução da vazão e consequentemente menor volume de coleta do permeado. A incrustação é causada pela deposição de componentes da solução que formam uma torta sobre os poros da membrana, bloqueando-os e impedindo a passagem da corrente (Romero-Dondiz et al., 2016).

4. CONCLUSÕES

Através dos dados obtidos, pode-se concluir que o uso de membranas de ultrafiltração auxiliaram no processo de remoção dos sais presentes na solução de gelatina e a concentração desta. Empregando esta operação, pode-se contornar o problema ambiental da disposição de resíduos de couro, agregando valor para este, através da sua reutilização como matéria-prima para extração da gelatina.

5. REFERÊNCIAS

- ABNT. **NBR 10004**. Resíduos sólidos – Classificação 2004b, 2004.
- ASTM. D3913: Standard Test Method for Acidity in Basic Chromium Tanning Liquors: 2015.
- _____. D2807: Standard Test Method for Chromic Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation): 1993.
- _____. D1687: Standard Test Methods for Chromium in Water: 1992.
- _____. D2810: Standard Test Method for pH of Leather: 2013.
- _____. D2617: Standard Test Method for Total Ash in Leather: 2012.
- _____. D2868: Standard Test Method for Nitrogen Content (Kjeldahl) and Hide Substance Content of Leather: 1996.
- _____. D3790: Standard Test Method for Volatile Matter (Moisture) of Leather by Oven Drying: 2012.
- BRANDALISE, B.E. Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis de gelatina recuperada de resíduos de couro curtido ao cromo III com tratamento enzimático. *Universidade de Caxias do Sul*: Caxias do Sul, 2017.



CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



CABEZA, L. F.; TAYLOR, M. M.; DIMAIO, G. L.; BROWN, E.; MARMER, W.; CARRIÓ, R.; CELMA, P. J.; COT, J. Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein product and chromium. *Wast. Manag.*, v. 18, p. 211 - 218, 1998.

CICB – Centro das indústrias de curtume do Brasil. Exportando valor agregado: Dados. Disponível em: < <http://www.cicb.org.br/cicb/dados-do-setor>>. Acesso em 06 abr, 2019.

DETTMER, A.; SANTOS, R. M. O.; ANJOS, P. S.; GUTTERRES, M. Protein extraction from chromium tanned leather waste by *Bacillus subtilis* enzymes. *J of Asoci. Quím. Españ. de la Ind. del Cuero*, v. 65, n. 3, p. 93 - 100, 2014.

FERNANDEZ, C. S. Obtenção de uma liga ferro-cromo por redução aluminotérmica de cinzas na incineração de resíduos de couro. *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*: Porto Alegre, 2010.

GOMES, C. S. Otimização da operação de adsorção no tratamento de efluentes de tingimento de couro. *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*: Porto Alegre, 2014.

SCOPEL, B.S.; RIBEIRO, M.E.; DETTMER, A.; BALDASSO, C. Cornstarch-Gelatin Films: Commercial Gelatin Versus Chromed Leather Waste Gelatin and Evaluation of Drying Conditions. *J Polym Environ.*, v. 26, p. 1998-2006, 2018.

ROMERO-DONDIZ, E. M.; ALMAZÁN, J. E.; RAJAL, V. B.; CASTRO-VIDAURRE, E. F. Comparison of the performance of ultrafiltration and nanofiltration membranes for recovery and recycle of tannins in the leather industry. *Journ. of Clean. Produc.*, v. 135, p. 71-79, 2016.

WANG, Y.; SHI, B. Concentration of gelatin solution with polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Food and Bioprod. Proces.*, v. 89, p. 163-169, 2011.