



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA DE PROCESSOS



JULIANA ANDREZA FIGUEIRÔA

**GERENCIAMENTO ECO-INOVADOR PARA RESÍDUOS VIABILIZANDO UMA
ROTA DE BAIXO CUSTO PARA EXTRAÇÃO DO Cr^{3+} DO COURO *WET-BLUE* E
PROMOVENDO ADSORÇÃO DOS ÍONS Cr^{3+} DO EFLUENTE**

CAMPINA GRANDE – PB
2019

JULIANA ANDREZA FIGUEIRÔA

**GERENCIAMENTO ECO-INOVADOR PARA RESÍDUOS VIABILIZANDO UMA
ROTA DE BAIXO CUSTO PARA EXTRAÇÃO DO Cr³⁺ DO COURO WET-BLUE E
PROMOVENDO ADSORÇÃO DOS ÍONS Cr³⁺ DO EFLUENTE**

Tese apresentada à banca examinadora do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, Área de Concentração de Desenvolvimento de Processos, para obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Processos.

Orientadoras: Prof^a. Dra. Josivanda Palmeira Gomes
Prof^a. Dra. Ana Paula de Oliveira

CAMPINA GRANDE – PB
2019

F475g

Figueirôa, Juliana Andreza.

Gerenciamento eco-inovador para resíduos viabilizando uma rota de baixo custo para extração do Cr^{3+} do couro *wet-blue* e promovendo adsorção dos íons Cr^{3+} do efluente / Juliana Andreza Figueirôa. – Campina Grande, 2019.

104 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Profa. Dra. Josivanda Palmeira Gomes, Profa. Dra. Ana Paula de Oliveira".

Referências.

1. Engenharia de Processos – Desenvolvimento. 2. Descromação. 3. Cromo. 4. Biossorção. 5. Palma Forrageira. I. Gomes, Josivanda Palmeira. II. Oliveira, Ana Paula de. III. Título.

CDU 620.11(043)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **JULIANA ANDREZA FIGUEIRÔA** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DO CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

Tese de Doutorado aprovada em 19 de novembro de 2019.

Profa. Dra. Josivanda Palmeira Gomes (UAEA-UFCG)
(Orientadora)

Profa. Dra. Ana Paula de Oliveira (IFSERTAO-PE)
(Orientadora)

Profa. Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima (UAEB-UFCG)
(Examinadora externa)

Profa. Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima (DESA-UEPB)
(Examinadora externa)

Profa. Dra. Vera Lúcia Meira de Morais Silva (DQ-UEPB)
(Examinadora externa)

Prof. Dr. Seldon Almeida de Souza (UNIVASF)
(Examinador externo)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Profa. Ana Paula de Oliveira. Por todo empenho, paciência e determinação que depositou em mim e no nosso trabalho. Sem sua ajuda esse ciclo não se fecharia.

A minha esposa Valkenia por nunca ter saído do meu lado nos momentos mais difíceis para a concretização desse trabalho. Sua paciência foi imprescindível para minha sanidade. TE AMO!

Ao Curtume por ter me proporcionado a realização da pesquisa, sempre estando de portas abertas para nos receber.

Ao IFSERTAO-PE *campus* Floresta-PE por ter cedido o laboratório de Química para a realização de grande parte da minha pesquisa. E a todos os funcionários do *campus* sempre tão solícitos e prestativos em todos os momentos que eu precisei.

A Profa. Vanusia por suas sábias palavras no momento mais importante desse trabalho.

A Profa. Ligia Ribeiro por toda a dedicação, carinho e amizade. Serei grata eternamente!

A Profa. Vera Lúcia Meira e seus grandiosos ensinamentos sobre cinética de adsorção.

A Profa. Josivanda Palmeira por toda a sua paciência e não ter abandonada essa orientação tão “complicada”.

A UNIVASF *campus* Juazeiro-BA e Petrolina-PE, a UFCG e UEPB *campus* Campina Grande por permitirem a realização das análises e boa parte da minha pesquisa.

Aos técnicos de laboratório da UFCG *campus* Campina Grande-PB, Emanuel e Daniela e aluna de mestrado em Engenharia de Materiais da UFCG por terem sido tão prestativos para a realização de algumas análises realizadas nas minhas amostras.

E a todos que participaram de alguma forma para a realização desse trabalho.

RESUMO

A indústria de curtume é responsável por transformar a pele “verde” em couro por meio de um agente curtente, geralmente, o sulfato básico de cromo. O descarte de Cr^{3+} dependendo das condições abrasivas pode oxidá-lo a Cr^{6+} sendo neste estado de oxidação, um metal carcinogênico e mutagênico para seres vivos. Neste trabalho utilizou-se conceitos da P+L no desenvolvimento de propostas para o tratamento do resíduo sólido de *wet-blue* e do efluente total de curtume. A fim de se promover a extração do Cr^{3+} dos resíduos de couro *wet-blue* produzidos, uma rota inédita de descromação foi elaborada utilizando insumos de baixo custo e com tempos distintos de reação: 8, 12 e 18 horas. A eficiência do processo foi avaliada a partir da determinação do teor de Cr_2O_3 do couro *wet-blue* e do resíduo produzido após a descromação, o colágeno. Este último foi ainda caracterizado de acordo com métodos espectroscópicos e termogravimétricos. Para o tratamento do efluente total utilizou-se a palma forrageira (*Opuntia ssp.*) como biossorvente para a redução da carga de Cr^{3+} do efluente total. Para tanto, foram estudados dois sistemas de adsorção, com diferentes massas do pó da palma em um intervalo de tempo sob agitação e volume do efluente fixo. Os resultados obtidos indicaram uma redução do teor de Cr_2O_3 de 81,03%, 94,82% e 95,99% para os tempos: 8, 12, 18 horas de reação, respectivamente. Os resultados mais satisfatórios para a redução do teor de Cr^{3+} do efluente total ocorreram com 5 minutos de contato. Obtendo-se para os ensaios com 2,0 g e 4,0 g de biomassa uma redução de 74,80% e 84,88%. Os ensaios mostraram que a palma pode ser utilizada na redução do teor de Cr^{3+} do efluente total.

Palavras-chave: cromo, descromação, biossorção, palma forrageira.

ABSTRACT

The tannery industry is responsible for transforming the “green” skin into leather through a tanning agent, usually the basic chromium sulfate. The disposal of Cr^{3+} depending on abrasive conditions may oxidize it to Cr^{6+} being in this oxidizing state, a carcinogenic and mutagenic metal for living organisms. In this study it had been used concepts of CP regarding the development of ideas to treat solid waste of “wet-blue” and the total effluent of tannery. In order to promote the extraction of Cr^{3+} from “wet-blue” leather residues

produced, an unprecedented route of decolorization was elaborated using low cost inputs with three distinct time reactions, 8, 12 and 18 hours. The efficiency of the process was evaluated by determining the Cr_2O_3 content from the “wet-blue” leather and from the produced residue after dechromating, collagen. The latter was further characterized according to spectroscopic and thermogravimetric methods. For the total effluent treatment it was used forage cactus (*Opuntia ssp*) as a biosorbent to reduce the Cr^{3+} from the total effluent. Therefore, two systems of adsorption were studied, with different masses of cactus powder in a set period of time under disturbance and volume of effluents. The results indicated a reduction in the Cr_2O_3 content from 81,03%, 94,82% and 95,99% within 8, 12 and 18 hours, respectively. The most satisfactory results for reducing the Cr^{3+} content of the total effluent happened within 5 minutes of contact. Obtaining for the tests with 2,0g and 4,0g of biomass a reduction of 74,80% and 84,88%. The tests showed that the cactus can be used to reduce the content of Cr^{3+} from the total effluent.

Keywords: chromium, dechromation, biosorption, forage cactus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Processos de transformação da pele os resíduos gerados nos processos.....	19
Figura 1.2 - Aparas de couro <i>wet-blue</i>	20
Figura 1.3 - Matéria-prima e pele curtida: Pele “verde”, recém-chegada ao curtume (a); Couro <i>wet-blue</i> (b).....	22
Figura 2.1 - Lagoas de estabilização localizadas no curtume.....	26
Figura 3.1 - Sulfato básico de cromo (CrOHSO_4).....	36
Figura 3.2 - Reação de complexação entre a proteína da pele e os íons Cr^{3+}	36
Figura 3.3 - Formação da ponte Cr-cólageno.....	37
Figura 3.4 - Couro <i>wet-blue</i>	38
Figura 3.5 - Rebaxadeira (a); Resíduos de aparas de couro <i>wet-blue</i> (b).....	39
Figura 3.6 - Ordem de prioridade acerca da geração de resíduos.....	39
Figura 3.7 - Frequência da racionalização de alguns aspectos durante o processo produtivo.....	42
Figura 3.8 - Resíduos de couro <i>wet-blue</i>	43
Figura 3.9 - Qualificação do teor de Cr_2O_3 nos resíduos de couro <i>wet-blue</i>	44
Figura 3.10 - Processo de extração do cromo (Cr^{3+}) dos resíduos de couro <i>wet-blue</i>	45
Figura 3.11 - Valores expressos como média percentual de $\text{Cr}_2\text{O}_3 \pm$ desvio padrão ($n = 3$).....	49
Figura 3.12 - Ruptura da ligação Cr-cólageno no couro <i>wet-blue</i>	50
Figura 3.13 - Saída do átomo de cromo da matriz proteica do couro <i>wet-blue</i>	51
Figura 3.14 - Meio reacional antes da adição de H_2O_2 (a); Meio reacional após a adição de H_2O_2 (b).....	52
Figura 3.15 - Filtrado antes da lavagem com H_2SO_4 (a); Filtrado após a lavagem com H_2SO_4 (b).....	52
Figura 3.16 - Resíduo final da descromação (colágeno) (a); Filtrado (b).....	53
Figura 3.17 - Sobrenadante do processo de descromação (a); Solução de sulfato de cromo reduzida a partir de Cr^{6+} a Cr^{3+} (b).....	54
Figura 3.18 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o couro <i>wet-blue</i>	55
Figura 3.19 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o colágeno no ensaio de 12 horas.....	56
Figura 3.20 - Espectro para o resíduo de couro <i>wet-blue</i> (a); Espectro para o colágeno do ensaio com 12 horas (b).....	57
Figura 3.21 - Espectros de FTIR das amostras de couro <i>wet-blue</i> e das duas replicatas de colágeno após descromação durante 12 horas.....	58
Figura 3.22 - Curvas termogravimétricas (TG) das amostras de couro <i>wet-blue</i> e colágeno.....	60
Figura 3.23 - Curvas de termogravimetria derivada (DTG) das amostras de couro <i>wet-blue</i> e colágeno.....	61

Figura 3.24 - Curvas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das amostras de couro <i>wet-blue</i> e colágeno.....	62
Figura 4.1 - Formas possíveis de isoterma de adsorção.....	67
Figura 4.2 - Fluxograma da metodologia da Produção Mais Limpa (P+L).....	70
Figura 4.3 - Plantio de variedades da palma forrageira na Fazenda do Instituto Federal do Sertão Pernambucano – IFSERTAO.....	73
Figura 4.4 - Pó da palma forrageira (a); Efluente total do curtume (b).....	75
Figura 4.5 - Mesa agitadora para obtenção das curvas cinéticas de adsorção....	76
Figura 4.6 - Filtrados resultantes da cinética de adsorção.....	77
Figura 4.7 - Curvas das cinéticas de adsorção no tempo de ensaio de 60 minutos para quantidades de biomassa de 2 e 4 g.....	81
Figura 4.8 - Efluente após a biossorção (a); Efluente do curtume antes da biossorção (b).....	83
Figura 4.9 - Gráfico da isoterma de adsorção do Cr ³⁺	84
Figura 4.10 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a biomassa (a) e (b).....	86
Figura 4.11 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a biomassa após 5 minutos de contato com o efluente total.....	87
Figura 4.12 - Espectro para ponto 1 de análise (a); Espectro para ponto 2 de análise (b); Espectro para ponto 3 de análise (c).....	88
Figura 4.13 - Espectros de FTIR das amostras de biomassa antes da biossorção e após 5 minutos de contato com o efluente total.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Principais aspectos e impactos ambientais do processo produtivo dos curtumes por etapas de produção.....	22
Tabela 2.1 - Parâmetros físico-químicos avaliados no efluente total do curtume.....	29
Tabela 2.2 - Porcentagem de organismos vivos após 24 e 48 h de exposição ao efluente total do curtume.....	32
Tabela 3.1 - Basicidade dos sais de cromo.....	37
Tabela 3.2 - Gerenciamento de resíduos de curtumes utilizando sais de cromo..	40
Tabela 3.3 - Quantificação do teor de Cr_2O_3 no resíduo de couro <i>wet-blue</i> e no colágeno.....	48
Tabela 3.4 - Taxa de descromação nos tempos de reações 8, 12 e 18 horas.....	48
Tabela 3.5 - Valores do teor de óxido de cromo e teor de basicidade do efluente de curtimento e do sobrenadante do filtrado.....	54
Tabela 4.1 - Tipos de biossorventes e sua aplicabilidade na remoção de metais.....	71
Tabela 4.2 - Tempo de agitação de cada ensaio na adsorção.....	76
Tabela 4.3 - Variação dos parâmetros efluente/água para a cinética de adsorção.....	78
Tabela 4.4 - Caracterização da biomassa palma forrageira (<i>Opuntia</i> spp.).....	79
Tabela 4.5 - Teor de óxido de cromo em $g.L^{-1}$ do efluente total das amostras coletadas na 1ª semana de julho de 2019 e na 4ª semana de julho de 2019.....	80

LISTA DE SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BA	Bahia
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
CICB	Centro das Indústrias de Couro do Brasil
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSC	Calorímetro Diferencial de Varredura
DTG	Termogravimetria Derivada
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IFSERTAO	Instituto Federal do Sertão Pernambucano
ISO	Organização Internacional para Padronização
LABMA	Laboratório de Análise de Alimentos Bebidas e Meio Ambiente
LETEQ	Laboratório de Ensino e Tecnologia Química
NBR	Norma Brasileira
P+L	Produção Mais Limpa
PB	Paraíba
PE	Pernambuco
PGR	Políticas de Gerenciamento de Resíduos
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem
TG	Termogravimétrica
UAEM	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UEPB	Universidade Estadual da Paraíba
UFCG	Universidade Federal da Paraíba
UNIDO	Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial
UNIVASF	Universidade Federal do Vale do São Francisco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVO GERAL.....	14
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
CAPÍTULO 1 - A Indústria Coureira no Brasil	15
1.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
1.1.1 Indústria de Couro no Brasil	16
1.1.2 Processamento do Couro	17
1.1.3 Impactos Ambientais Resultantes da Indústria do Couro	18
CAPÍTULO 2 - Caracterização físico-química e biológica do efluente total gerado pelo curtume	24
2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.1.1 Efluente da Indústria de Couro	25
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
2.2.1 Coleta de Amostras	26
2.2.2 Análises Físico-Químicas	27
2.2.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH).....	27
2.2.2.2 Sólidos sedimentáveis.....	27
2.2.2.3 Sólidos dissolvidos totais.....	27
2.2.2.4 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO ₅) e Demanda química de oxigênio (DQO).....	28
2.2.2.5 Teor de cromo III (Cr ³⁺).....	28
2.2.2.6 Teor de cromo VI (Cr ⁶⁺).....	28
2.2.2.7 Nitrogênio total.....	28
2.2.2.8 Nitrogênio total amoniacal.....	28
2.2.2.9 Toxicidade aguda.....	29
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	32
CAPÍTULO 3 - Descromação do couro wet-blue: uma rota de baixo custo para promover a reciclagem dos resíduos sólidos	34
3.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	35
3.1.1 Resíduos Sólidos do Curtimento	35
3.1.2 Processo de Descromação do Couro Wet-Blue	35
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.2.1 Coleta de Amostras	43
3.2.2 Especificações dos Materiais	43
3.2.3 Caracterização do Couro Wet-blue	44
3.2.4 Rota para a Descromação do Resíduo Couro Wet-blue	44
3.2.5 Reúso do Sobrenadante do Processo de Descromação do Couro Wet-blue	46
3.2.6 Caracterização Termogravimétrica	46
3.2.7 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e EDS	47
3.2.8 Análise de Espectrofotometria	47
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
3.3.1 Processo de Descromação do Resíduo de Couro Wet-blue	47
3.3.2 Rota para Extração do Cromo	50
3.3.3 Reutilização do Sobrenadante para Etapa de Curtimento	53
3.3.4 Caracterização do Resíduo de Couro Wet-blue e do Colágeno	55

3.3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
3.3.4.2 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	56
3.3.4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)....	57
3.3.4.4 Análises termogravimétricas (TG e DSC).....	59
3.4 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	62
CAPÍTULO 4 - Potencial biotecnológico da palma forrageira (<i>Opuntia spp.</i>) como bioissorvente para tratamento do efluente total de curtume.....	63
4.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	64
4.1.1 Técnicas de Tratamento de Efluentes de Curtume.....	64
4.1.2 Processo de Adsorção.....	65
4.1.3 Bioissorção.....	68
4.1.4 Bioissorvente.....	69
4.1.4.1 Palma forrageira.....	72
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	74
4.2.1 Matéria-Prima.....	74
4.2.2 Caracterização da Biomassa.....	75
4.2.3 Cinética de Adsorção.....	75
4.2.4 Isoterma de Adsorção.....	77
4.2.5 Quantificação do Teor de Cr_2O_3 ($g.L^{-1}$).....	78
4.2.6 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e EDS.....	78
4.2.7 Análise de Espectrofotometria.....	79
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.3.1 Análise Físico-Química da Biomassa.....	79
4.3.2 Cinética de Adsorção do Cr^{3+}	80
4.3.3 Isoterma de Adsorção.....	84
4.3.4 Caracterização da biomassa antes e após a bioissorção.....	85
4.3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	85
4.3.4.2 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	87
4.2.4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). ..	89
4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	90
4.5 CONCLUSÕES FINAIS.....	90
CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS.....	92
REFERÊNCIAS.....	93

1 INTRODUÇÃO

Os estados da Bahia e Pernambuco apresentam o maior rebanho de caprinos do país, com mais de 9.000.000 animais (IBGE, 2018). O desenvolvimento do agronegócio do caprino-ovinocultura tem sido identificado como uma potencialidade, propiciando um desenvolvimento econômico e social por meio desta cadeia produtiva.

Mesmo com a irregularidade das chuvas que acometem a região do Nordeste, esta atividade econômica desempenha importante papel sócio-econômico, principalmente, para pequenos e médios produtores rurais proporcionando renda direta aos mesmos. Além da produção de carnes e leite, estes rebanhos incrementam a indústria do couro.

Localizado no Sertão Pernambucano, o curtume parceiro para o desenvolvimento dessa pesquisa processa mais de 6 mil peles de caprinos e ovinos por dia. O curtume possui 12 anos e atualmente é responsável por empregar 180 funcionários que se revezam em 3 (três) turnos. A empresa familiar abastece grandes empresas de calçados e artigos em couro em todo Brasil.

Um dos impasses do setor é o volume de resíduos de curtume, alguns deles poluentes, gerado na transformação da pele em material curtido. Devido à preocupação com a sustentabilidade ambiental do curtume em gerar menos sobras poluentes, tratando-as, este trabalho teve como foco propostas para reúso e reciclagem de resíduos sólidos e tratamento efluente total produzido.

Para os resíduos sólidos gerados, couro curtido ao cromo, foi proposta uma metodologia (rota) inédita para a descromação do couro *wet-blue* com obtenção do íon Cr^{3+} na forma de uma solução de sulfato básico de cromo para ser reutilizado na etapa de curtimento, evitando assim que este metal seja descartado inadequadamente no meio ambiente, minimizando os custos do próprio curtume. Quanto ao efluente total, foi proposto um estudo de viabilidade do uso da biomassa palma forrageira (*Opuntia spp.*), variedade Orelha de Elefante, variação Mexicana, como adsorvente dos íons de Cr^{3+} .

O quantitativo de etapas para o curtimento da pele gera grandes quantidades de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, diariamente. No curtume onde se desenvolveu essa pesquisa são gastos 300 000 L de água para processar 6 (seis) mil peles gerando, por semana, 200 kg de aparas e serragens de couro *wet-blue*.

Desse modo, subentende-se que a aplicabilidade desses tratamentos atenuará de forma considerável o risco potencial de substâncias poluidoras usadas no processamento do couro.

1.1 OBJETIVO GERAL

Tratar o resíduo sólido do curtume na forma de couro *wet-blue* para descromação e uso de processo adsortivo com biomassa palma forrageira variedade Orelha de Elefante (*Opuntia spp.*), para remover íons Cr^{3+} do efluente produzido nas etapas de processamento do couro.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar o efluente total do curtume de acordo com os parâmetros exigidos pela Resolução do CONAMA nº 430/2011;
- Desenvolver a descromação do resíduo de couro *wet-blue* usando uma rota inédita de baixo custo;
- Caracterizar o colágeno gerado no processo de descromação do resíduo de couro *wet-blue* por métodos químicos, termogravimétricos e microscópicos;
- Determinar a cinética de adsorção utilizando a biomassa palma forrageira;
- Obter a isoterma de adsorção para o sistema água/efluente/pó da palma forrageira.

CAPÍTULO 1

A Indústria Coureira no Brasil



1.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1.1 Indústria de Couro no Brasil

A disponibilidade de peles caprinas nos mercados nacional e mundial tem aumentado devido ao crescimento dos rebanhos em níveis superiores às taxas de abate. As peles frescas ou salgadas são vendidas por unidade, mesmo não sabendo a qualidade extrínseca da pele que está adquirindo, pois não têm ciência de como o rebanho foi criado, os empresários conseguem exportar parte de sua produção demonstrando o potencial do parque industrial nacional. Entretanto, a maior parte da matéria-prima é consumida no mercado interno (OLIVEIRA et al. 2008).

De acordo com o Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB, 2016) o Brasil é o terceiro maior produtor de couro do mundo, ficando atrás apenas da Itália e da China. Seus mais de 700 curtumes produzem anualmente 40 milhões de peles bovinas. Considerado o maior rebanho comercial do mundo, o Brasil exporta mais de 2 bilhões de dólares ao ano para cerca de 80 países, empregando mais de 40 mil pessoas. Segundo Wolfgang Goerlich (2016), presidente das Indústrias de couro do Brasil, “poucos setores da economia brasileira têm a capilaridade e o potencial apresentados pela indústria do couro e de peles. Um dos grandes motores da economia nacional, a atividade de processamento dessa matéria-prima está intimamente ligada à própria história do Brasil”.

A indústria de couro apresenta no Brasil em média 310 plantas curtidoras; e 2.800 mil indústrias trabalhando no segmento de calçados, roupas, bolsas, carteiras, acessórios em geral, artigos para cozinha, para decoração e também possui 120 fábricas voltadas à elaboração e produção de máquinas e equipamentos que abastecem os mercados de mão de obra para as indústrias relacionadas ao couro (ESCOBAR, 2014).

O mercado de pele caprina e ovina é bastante promissor. Existe, tanto no Brasil como no exterior uma forte demanda pelo produto. As peles de caprinos curtidas sem o pêlo seguem metodologia de curtimento semelhante às peles bovinas. No processo de transformação da pele em couro as mesmas passam por operações mecânicas como: descarne, divisão, enxugamento, rebaixamento, estiramento, vácuo, lixamento, amaciamento, prensagem e medição, e por processos químicos que utilizam a água como veículo na difusão dos produtos

químicos, como, remolho, caleiro, desencalagem, purga, desengraxe, piquelagem, curtimento, neutralização, recurtimento, tingimento, engraxe e acabamento. Todos os processos citados anteriormente são divididos em três etapas principais: limpeza (ribeira), estabilização (curtimento) e acabamento (SHANTHI et al., 2013).

Para cada tonelada de pele processada, estima-se a produção de 200 kg de couro acabado, 250 kg de resíduos que não foram curtidos, ou seja, não possuem íons de Cr^{3+} , 200 kg de resíduos contendo Cr^{3+} e 50 m³ de água residuárias, desse modo, no final do processo apenas 20% da pele é transformada em couro acabado. (PATI et al., 2014).

A indústria coureira é responsável pela transformação da pele animal em um produto final imputrescível, com valor agregado, denominado couro ou pele curtida. Couros produzidos nos curtumes constituem matéria-prima para diversos tipos de indústrias, sendo que mais de 55% são utilizados pela indústria calçadista, seguida pela indústria de estofamento para móveis (15%), a automotiva (10%) e a de vestuário (10%) (BAIN; COMPANY, 2014). Da indústria do couro também são aproveitados os subprodutos gerados para diversas aplicações. São produzidas gelatinas, alimento para animais de estimação, cola, *dog toys*, sabão, pincéis de pelo.

Os principais destinos dos couros brasileiros entre janeiro e dezembro de 2016 foram: China e Hong Kong com 33,2%; Itália com 15,2% e Estados Unidos com 12,0%. Entre os principais estados brasileiros exportadores, o Rio Grande do Sul manteve a primeira posição, com 21,1%, seguido de São Paulo, com 20,9%; Minas Gerais, com participação de 4,8%, atrás de Goiás com 15,0%; Paraná com 9,3%; Ceará com 7,1%; Mato Grosso do Sul e Bahia, ambos com 5,2% (CICB, 2016).

1.1.2 Processamento do Couro

O processamento do couro consiste na transformação das fibras de colágeno da pele. Essa estrutura imputrescível, altamente resistente e de alto valor agregado é produzida a partir da inserção de um agente curtente na matriz proteica da pele (NASHY et al., 2012). A produção desse material estável e resistente a degradação enzimática requer diversas etapas de processamento para a transformação da pele em couro. Todo o processo produtivo requer um grande consumo de água, energia e

insumos químicos. Da limpeza da pele ao acabamento final do couro são gerados inúmeros resíduos sólidos e efluentes. Os efluentes apresentam uma elevada carga de matéria orgânica e a presença de contaminantes, como os íons de Cr^{3+} e o sulfeto de hidrogênio (FEAM, 2018).

De acordo com a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, também conhecida como Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), os resíduos industriais são “aqueles gerados nos processos produtivos e instalações industriais”, ao qual inclui-se também uma enorme quantidade de material perigoso, que precisa de tratamento adequado pelo seu alto potencial de impacto ambiental e à saúde da população (DIAS, 2014).

A relevância econômica da indústria de curtume atrelada ao seu potencial poluidor tem intensificado a busca por um gerenciamento de resíduos dentro da legislação específica, para a continuidade ambientalmente sustentável destas empresas. A indústria de curtume é considerada como um dos principais setores da economia em muitos países, por isso, há uma crescente preocupação ambiental em relação ao lançamento de poluentes recalcitrantes de efluentes advindos de curtumes (GODECKE et al, 2012).

A complexidade dos diferentes tipos de efluentes e de resíduos sólidos gerados no processamento da pele requerem várias etapas de tratamento para a diminuição da carga orgânica, redução de metais pesados e diminuição dos sólidos sedimentáveis. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) preconiza limites máximos que poderão ser depositados por via de incorporação de materiais contaminados, tratados e estabilizados nos corpos d'água (BRASIL, 2011).

1.1.3 Impactos Ambientais Resultantes da Indústria do Couro

A indústria coureira do Brasil é grande geradora de resíduos, além de ser caracterizada como potencial poluidor em suas etapas de processamento como ribeira, curtimento e acabamento, ou seja, ao longo de toda cadeia de processamento da pele são gerados resíduos de composições e potenciais tóxicos distintos.

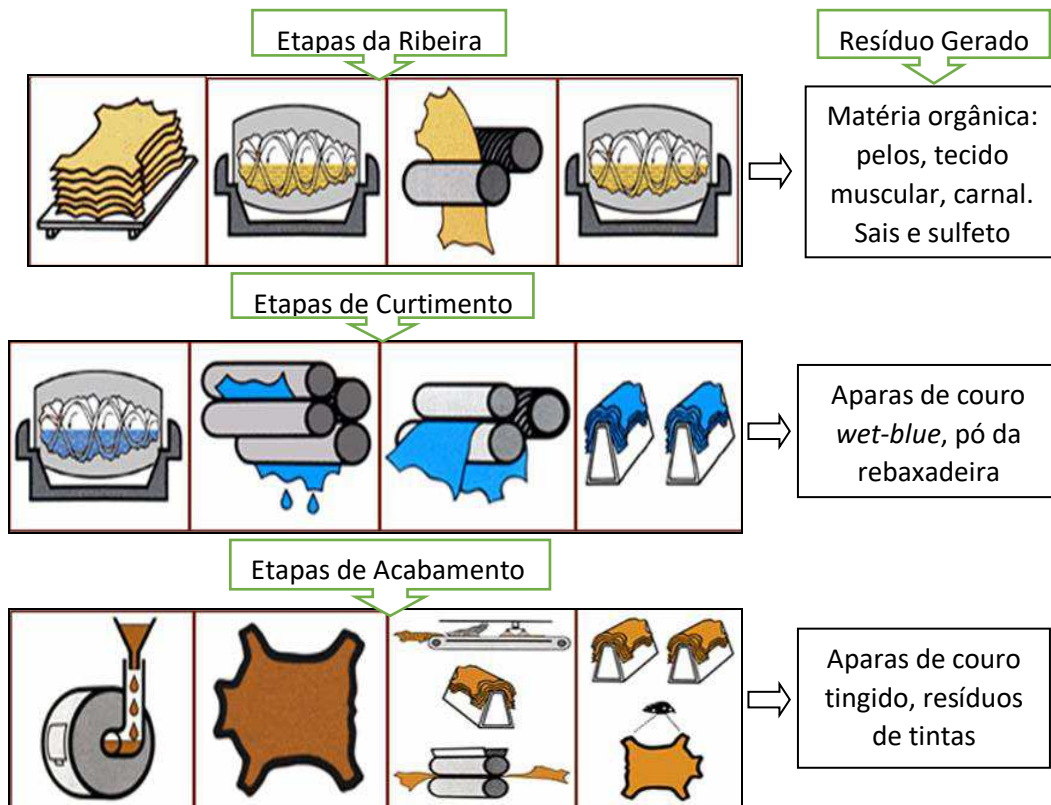
Os resíduos sólidos gerados por uma indústria de curtume podem ser de origem orgânica ou inorgânica. Os compostos orgânicos constituem-se de componentes proteicos e lipídicos, provenientes da pele de animais e os compostos

inorgânicos provêm de reagentes químicos que não são absorvidos em sua totalidade pela pele (ALVES et al., 2013).

O processo de curtimento do couro requer diversos processos mecânicos e químicos de tratamento, que em condições de baixa eficiência, resultam em graves problemas de ordem ambiental, como grandes quantidades de efluentes (30 a 35 litros por quilograma de material cru processado) com altas concentrações de matéria orgânica e inúmeros insumos químicos tóxicos, como o cromo e sulfetos, que podem resultar em irritações na pele, olhos, e trato respiratório, problemas neurológicos e mutagênicos (RODRIGUES et al., 2008).

Segundo Peralta (2014), em geral, o processo de curtimento de pele dos animais é conduzido até o estado denominado *wet-blue* ou semi-acabado, estágio onde a pele passa a ser chamada de couro e adquire uma coloração azulada. Após o curtimento, o couro *wet-blue* está pronto para as etapas de acabamento. Na Figura 1.1 encontram-se ilustrados os processos de transformação da pele e os resíduos gerados nos processos.

Figura 1.1 - Processos de transformação da pele e os resíduos gerados nos processos.



Fonte: Adaptado de <http://alltrends.com.sg/PROCESS-OF-TANNING.php> (2019).

Na etapa de acabamento do couro *wet-blue*, a peça é submetida a operações de ajuste e uniformização de sua espessura, sendo geradas quantidades de couro na forma de serragem e aparas contendo Cr^{3+} na sua composição (Figura 1.2).

Figura 1.2 - Aparas de couro *wet-blue*.



Fonte: Própria autoria (2019).

O agravante dá-se frente aos fatores como: descarte inadequado dos resíduos, escassez de áreas de despejo, elevado custo de manutenção e controle de aterros (análises químicas de enxofre, garantia de impermeabilidade do solo) (COSTA, 2009).

O descarte desse resíduo deve ser adequado para evitar a oxidação do Cr^{3+} a Cr^{6+} . Compostos contendo os íons de cromo hexavalente (Cr^{6+}) são classificados como carcinogênicos para seres humanos por várias agências internacionais (PERALTA, 2014). Os resíduos sólidos, se não tratados e dispostos de forma inadequada, podem ter impacto ambiental significativo, contaminando o solo e a água dos rios, lagos e mananciais. A disposição final dos resíduos sólidos proveniente dos curtumes é classificada pela legislação brasileira (ABNT NBR 10004) como resíduos Classe I (perigosos) e devem ser dispostos em aterros industriais.

Ao longo das últimas décadas, as evoluções das tecnologias de tratamentos resultaram em pesquisas que tendem a contenção da carga orgânica contida nos efluentes, a redução dos metais pesados e a reciclagem dos resíduos sólidos gerados.

Um processo convencional de tratamento físico-químico com a coagulação foi objeto de estudo de Ayoub et al. (2011), utilizando um coagulante rico em magnésio, *bitterm*, obtido a partir da evaporação solar da água do mar. Obtiveram resultados expressivos na redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO), (71%), cromo (99,7%) e fósforo total (87%).

Aber et al. (2010) variaram valores de pH para coagulantes como: cloreto de ferro III (FeCl_3) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), e avaliaram parâmetros tais como: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5), Demanda Química de Oxigênio (DQO), teor de cromo e turbidez. A sinergia em condições específicas dos coagulantes resultou na redução de DBO_5 (82,6%), cloro (81%) e turbidez (85,9%).

Na Índia, Vig et al. (2011) viabilizaram a produção de fertilizantes por meio da decomposição do lodo proveniente de Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) misturados com estrume bovino pela ação da minhoca *Eiseniafélica*. Proporções diferentes de estrume bovino e lodo foram analisadas quanto à letalidade das minhocas. Na proporção ideal, avaliou-se uma redução da proporção C:N e atribuiu-se à respiração microbiana e ao excremento de mucos nitrogenados. A elevação da concentração de nitrogênio agregou valor ao fertilizante produzido.

Outra proposta para a reciclagem dos resíduos sólidos de uma indústria de curtume é o processo de descromação. Processo de extração do cromo na sua forma trivalente, Cr^{3+} , gerando um resíduo sólido proteico rico em nitrogênio. Oliveira et al. (2008) promoveram hidrólises ácidas e básicas para a descromação dos resíduos de couro *wet-blue*. O processo foi capaz de remover 99,6% do íon Cr^{3+} .

Popiolski (2017) realizou a descromação por meio de reações de complexação com ácido etilenodiamino tetra-acético, EDTA, e o resíduo de couro *wet-blue* em diversas concentrações e temperaturas. Posteriormente, as amostras foram submetidas a uma digestão ácida com ácido nítrico (HNO_3) obtendo 90% de extração no ensaio mais eficiente. Malek et al. (2009) pesquisaram a complexação do tartarato de potássio ($\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) em meio alcalino com hidróxido de sódio (NaOH). A utilização de sais orgânicos se mostrou satisfatória (95,2%) para redução do Cr^{3+} de resíduos de couro *wet-blue*.

A geração de resíduos e efluentes ocorre durante todo o processo de transformação da pele em couro (Tabela 1.1).

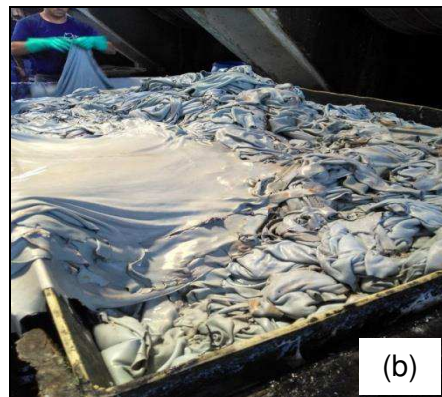
Tabela 1.1 - Principais aspectos e impactos ambientais do processo produtivo dos curtumes por etapas de produção.

CRONOLOGIA DAS ATIVIDADES PARA PROCESSAMENTO DA PELE	IMPACTOS E AGENTES CONTAMINANTES
Transporte das peles “salgadas” até a chegada ao curtume	<ul style="list-style-type: none"> • Contaminação do ar em decorrência da liberação do gás amônia, compostos orgânicos voláteis e gás sulfídrico. • Contaminação hídrica por meio de derramamento de líquidos liberados pelas peles. • Contaminação do solo por meio de pedaços de peles e sal com matéria orgânica.
Etapas de ribeira	<ul style="list-style-type: none"> • Contaminação do ar por gás amônia, gás sulfídrico e compostos orgânicos voláteis. • Contaminação hídrica pelos banhos residuais de tratamento das peles e águas de lavagens intermediárias contendo carga orgânica e produtos químicos (sulfeto, sais diversos). • Contaminação do solo por carnaças, pelos, aparas e raspas de peles, sem com produtos químicos
Etapas de curtimento	<ul style="list-style-type: none"> • Contaminação hídrica pelo banho residual de curtimento das peles, que contém carga orgânica e produtos químicos, tais como: cromo, taninos, sais diversos. • Contaminação do ar por meio da liberação de compostos orgânicos voláteis provenientes dos solventes dos produtos aplicados.
Etapas de acabamento	<ul style="list-style-type: none"> • Contaminação hídrica por meio dos banhos residuais do tratamento dos couros, que contém carga orgânica e produtos químicos (cromo, taninos, corantes, óleos). • Contaminação do solo pela disposição inadequada de pó, farelo, serragem cromada, recortes de couros curtidos, semiacabados e acabados, resíduos de produtos de acabamento (tintas, resinas).

Fonte: Adaptado de ALVES; BARBOSA (2013).

Segundo Ferrari (2015) estima-se que o rendimento médio a partir da pele “verde” esteja entre 25%, assim, 75% são resíduos que precisam ser gerenciados e tratados de acordo com as Legislações Nacionais e Estaduais (Figura 1.3).

Figura 1.3 - Matéria-prima e pele curtida: Pele “verde”, recém-chegada ao curtume (a); Couro *wet-blue* (b).



Fonte: Própria autoria (2019).

O impacto ambiental gerado por uma indústria de curtume pode ser minimizado a partir da adoção de uma Política de Gestão de Resíduos (PGR). Os resíduos líquidos devem obedecer a Resolução do CONAMA nº 430/2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Caso os parâmetros não sejam atendidos, o curtume deve promover Políticas de Gerenciamento de Resíduos (PGR), bem como a instalação de ETEs.

CAPÍTULO 2



Caracterização físico-química e biológica do efluente total gerado pelo curtume localizado no Sertão Pernambucano

2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1.1 Efluente da Indústria de Couro

Os valores dos parâmetros físico-químicos inerentes ao efluente de curtumes são distintos entre si e dependem da qualidade das matérias-primas e dos insumos químicos utilizados, bem como as etapas de processamento de couro (GUTTERRES et al., 2015). Apesar de grande parte destes produtos químicos serem fixadas nas peles, uma parcela é descartada nos efluentes (BERTOLDI et al., 2016).

São vários os compostos presentes nos efluentes líquidos de curtumes, desde matéria orgânica (material biológico das peles como proteínas, sangue, fibras musculares) até substâncias tóxicas ou potencialmente tóxicas tais como: sais de cromo, sulfeto de sódio e amônia. De acordo com Cooper et al. (2011), o processamento de 1 (uma) tonelada de pele salgada gera de 200 a 250 kg couro curtido, consumindo até 50 m³ de água e utilizando 500 kg de insumos químicos. Dentre eles, surfactantes, cloreto de sódio, ácido sulfúrico, enzimas, sais de cromo, cal. Os efluentes apresentam elevadas concentrações de matéria orgânica e contaminantes potencialmente perigosos. Dentre eles, o cromo na sua forma hexavalente, Cr⁶⁺. Este íon é um agente alérgico e carcinogênico para os humanos.

O lançamento de efluentes industriais nos corpos d'água é regulamentado pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), de acordo com a Resolução nº 430/2011 que engloba diversos parâmetros físico-químicos e biológicos que devem ser atendidos a fim de minimizar o efeito poluente dos efluentes quando dispostos em corpos d'água.

A Resolução CONAMA nº 357/2005 alterada pela Resolução CONAMA nº410/2009 e pela nº 430/2011, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Parâmetros físico-químicos como: sólidos solúveis sedimentáveis; Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅); Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK); Cromo Total e pH são contemplados na Resolução CONAMA nº 430/2011, que constitui uma base da investigação para quantificar o nível de contaminação do efluente e a partir disso traçar objetivos para uma possível instalação de uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) dentro do próprio curtume.

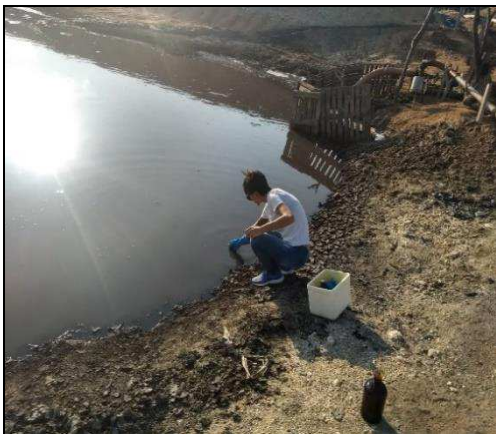
Os processos biológicos são atualmente conhecidos como mais corretos ambientalmente, mas são muitas vezes, ineficazes para a remoção de compostos orgânicos persistentes e micropoluentes em águas residuais de curtume (LOFRANO et al., 2013). O alto potencial poluidor dos efluentes de curtumes tem motivado pesquisas que resultaram, nas últimas décadas, em evolução nas tecnologias de tratamento. A contenção da grande carga orgânica, associada a uma variedade de metais pesados tóxicos – cromo, arsênio, cádmio, cobalto, chumbo, níquel, selênio, etc. – inclui inúmeros tipos de tratamentos físicos, químicos, biológicos e suas combinações (GODECKE et al., 2012).

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 Coleta de Amostras

Foram coletadas amostras do efluente total entre os dias 1 e 15 de julho de 2019 em um curtume localizado no Sertão Pernambucano. As coletas foram realizadas às margens de uma das lagoas de estabilização encontradas no curtume. Foram coletados 5 L de efluente total oriundo das etapas de todo o processamento da transformação da pele em couro. O efluente foi reservado em uma embalagem plástica para posteriores análises. Conforme a Figura 2.1.

Figura 2.1 - Lagoas de estabilização localizadas no curtume.



Fonte: Própria autoria (2019).

2.2.2 Análises Físico-Químicas

2.2.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH do efluente total foi mensurado no Laboratório de Química do Instituto Federal do Sertão Pernambucano (IFSERTAO), *campus* Floresta, em um aparelho modelo Hanna Instruments HI 2221, previamente calibrado com as soluções tampão, 4, 7, 10. O pH foi determinado segundo a metodologia descrita pela ABNT NBR MB 2968. O ensaio foi realizado em triplicata.

2.2.2.2 Sólidos sedimentáveis

O parâmetro foi mensurado com o efluente total no Laboratório de Química do Instituto Federal do Sertão Pernambucano (IFSERTAO), *campus* Floresta, em um Cone de Imhoff de marca Uniglás. Os sólidos sedimentáveis foram determinados segundo a metodologia descrita pela ABNT NBR 10561. O ensaio foi realizado em triplicata.

2.2.2.3 Sólidos dissolvidos totais

O parâmetro foi mensurado com o efluente total no Laboratório de Química do Instituto Federal do Sertão Pernambucano (IFSERTAO), *campus* Floresta. Para a realização dos ensaios, utilizou-se uma balança analítica de marca Marte AD500 com precisão 0,0001g, uma estufa com capacidade de operar em temperaturas de 220 ± 2 °C da marca DeLeo, uma mufla com capacidade de operar em temperatura de 550 ± 5 °C da marca Magnus 480D. A determinação dos sólidos dissolvidos totais foi determinada de acordo com a metodologia da ABNT NBR 14550/2015. O ensaio foi realizado em triplicata.

Para os ensaios de DBO₅; DQO; Nitrogênio total amoniacal; Nitrogênio total e Teor de Cr⁶⁺, as metodologias utilizadas seguiram a 23^a edição do *Standard Methods For The Examination of Water and Waste Water*.

2.2.2.4 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) e Demanda química de oxigênio (DQO)

Os ensaios de DBO₅ e DQO foram realizados no Laboratório de Análise de Alimentos Bebidas e Meio Ambiente (LABMA) pertencente ao Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), em Petrolina-PE, reconhecido na ISO 17025/2005 pela Rede Metrológica.

2.2.2.5 Teor de cromo III (Cr³⁺)

Os ensaios para quantificação do teor de Cr³⁺ no efluente total foram realizados no Laboratório de Química do Instituto Federal do Sertão Pernambucano (IFSERTAO), *campus* Floresta. A metodologia seguiu a ABNT NBR 13341. O ensaio foi realizado em triplicata.

2.2.2.6 Teor de cromo VI (Cr⁶⁺)

Os ensaios para quantificação do teor de Cr⁶⁺ no efluente total foram realizados no Laboratório de Análise de Alimentos Bebidas e Meio Ambiente (LABMA) pertencente ao SENAI, localizado no município de Petrolina-PE, reconhecido na ISO 17025 pela Rede Metrológica.

2.2.2.7 Nitrogênio total

Os ensaios de nitrogênio total no efluente total foram realizados no Laboratório de Análise de Alimentos Bebidas e Meio Ambiente (LABMA) pertencente ao SENAI, em Petrolina-PE, reconhecido na ISO 17025 pela Rede Metrológica.

2.2.2.8 Nitrogênio total amoniacal

Os ensaios para nitrogênio total amoniacal no efluente total foram realizados no Laboratório de Análise de Alimentos Bebidas e Meio Ambiente (LABMA) pertencente ao SENAI, em Petrolina-PE, reconhecido na ISO 17025 pela Rede Metrológica.

2.2.2.9 Toxicidade aguda

O ensaio de toxicidade aguda com o microcústáceo *Artemia salina* foi realizado com base na norma ABNT NBR 16530/2016, no Laboratório de Química do Instituto Federal do Sertão Pernambucano (IFSERTAO), *campus* Floresta. Foram adquiridos cistos comerciais para eclosão. O grau de toxicidade expresso como CL_{50} , ou seja, a concentração que causa letalidade em 50% da população dos organismos testados foi calculada por meio da regressão não linear utilizando para tanto o programa *Graph Pad Prism* versão 7.0.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2.1 estão apresentados os valores referentes às análises de pH, sólidos sedimentáveis, teor de sólidos dissolvidos totais, DBO_5 ; DQO, teor de Cr^{3+} , teor de Cr^{6+} , nitrogênio amoniacal total e nitrogênio total para o efluente.

Tabela 2.1 - Parâmetros físico-químicos avaliados no efluente total do curtume.

PARÂMETROS ANALISADOS	RESULTADOS	PARÂMETROS RESOLUÇÃO CONAMA
pH	7,25	5 a 9
Temperatura	24,6 °C	< 40
Sólidos dissolvidos totais	7.544,44 mg.L ⁻¹	-
Sólidos fixos dissolvidos	2.800 mg.L ⁻¹	-
Sólidos sedimentáveis	23 mg.L ⁻¹	< 1,0
DBO_5	450,0 mg.L ⁻¹ O ₂	< 120
DQO	2243,6 mg.L ⁻¹ O ₂	-
Cromo hexavalente	0,001 g.L ⁻¹	< 0,1
Cromo trivalente	1,7 mg.L ⁻¹	< 1,0
Nitrogênio amoniacal Total	11,4 mg.L ⁻¹ N-NH ₃	-
Nitrogênio total	180,96 mg.L ⁻¹ N	-

Fonte: Própria autoria (2019).

Os parâmetros reguladores das condições dos efluentes que serão despejados em corpos d'água estão dispostos em resoluções ou leis específicas, estas impõem limites físicos, químicos e/ou biológicos para o despejo desses efluentes em corpos d'água. Dentre os parâmetros analisados estão a quantidade de metais presentes, a exemplo o carcinogênico, Cr^{6+} , cor e turbidez, microrganismos, quantidade de sólidos sedimentáveis, quantidade de matéria orgânica não biodegradável (DENBINSKI et al., 2019).

Em âmbito nacional, O CONAMA é um órgão que regulamenta por meio da Resolução nº 430/2011 a qualidade dos efluentes lançados em corpos d'água no Brasil. No Estado de Pernambuco as normas técnicas do CPRH, Agência Estadual do Meio Ambiente, de nº 2001 e 2002 regulam a padronização dos efluentes industriais para despejo em corpo d'água.

De acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011, para o lançamento indireto de efluentes no corpo receptor deverá observar o disposto nessa Resolução. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições padrões e exigências dessa Resolução.

Os dados descritos na Tabela 2.1 não contemplam todas as análises exigidas pela Resolução, porém, com os valores de pH, teor de sólidos sedimentáveis, teor de Cr^{3+} e Cr^{6+} , DBO_5 e DBQ é possível mensurar o potencial poluidor e tóxico do efluente total emitido pelo curtume.

A partir desses dados preliminares foi possível identificar os pontos de maior desacordo com a Legislação Ambiental e propor estratégias para implantação de um futuro PGR no curtume onde foi realizada essa pesquisa, promovendo o descarte apropriado segundo a Resolução nº 430/2011 do CONAMA nos corpos d'água.

De acordo com os resultados listados na Tabela 2.1 percebe-se que o valor do pH está dentro do exigido pela Resolução. Contudo, os sólidos sedimentáveis estão em desacordo com a resolução (23 mL.L^{-1}), sendo este valor condizente com a grande carga de sais e matéria orgânica presentes no efluente de um curtume. Este parâmetro se faz necessário para avaliar a capacidade do efluente de aumentar o nível de assoreamento dos rios e lagos (GEROMEL, 2012).

A DQO é um parâmetro revelador na caracterização de efluentes sanitários ou industriais. Atrélado ao parâmetro da DQO observa-se o nível de biodegradabilidade do efluente. Os efluentes totais de curtume caracterizam-se por

possuírem uma DQO elevada. No ensaio para DBO_5 foi observado um valor médio de $450 \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$.

O processamento do couro envolve várias etapas para a limpeza da pele, nesses processos é característico um alto teor de matéria orgânica, devido à própria forma do procedimento. A biodegradabilidade pode ser indicada em termos da razão DBO/DQO . Quando esta relação se aproxima de 1 (um), o tratamento biológico do efluente se torna mais simples. Normalmente, quando essa relação DBO/DQO de um efluente é menor que 0,3 a eficiência do tratamento biológico pode ser comprometida (BRAZ, 2019).

O efluente total apresentou uma razão DBO/DQO igual a 0,2. Fica notório que o efluente precisa passar por várias etapas em uma ETE para que suas águas possam ser despejadas em corpos d'água. O valor encontrado para o parâmetro DQO foi bastante elevado, $2243 \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$. Isso mostra uma redução do oxigênio dissolvido, podendo comprometer a fauna e flora caso o efluente seja despejado em águas sem nenhum tipo de tratamento anaeróbico. Os valores encontrados para DBO_5 e DQO foram bem distintos. Esta relação mostra o quanto este efluente não é biodegradável. Isso acontece porque apenas uma parcela do material orgânico presente no efluente é biodegradável (BRAZ, 2019). O curtume utiliza sais de cromo para curtimento das peles, assim apenas um tratamento biológico para seu efluente não seria satisfatório.

Na Tabela 2.1 pode-se observar que foi possível quantificar Cr^{6+} nas amostras do efluente total, ao qual apresentou valor inferior ao limite estabelecido pelo CONAMA. Diferentemente do teor de Cr^{3+} que apresentou um teor de $1,7 \text{ g.L}^{-1}$ de Cr_2O_3 . Esse valor está em desacordo com o limite máximo permitido pela Resolução do CONAMA.

O parâmetro nitrogênio total refere-se ao nitrogênio livre da amostra em estudo, o não proteico e não combinado com outras moléculas. O valor observado está de acordo com os valores obtidos por Chaguri (2010). O parâmetro nitrogênio total amoniacal apresentou um valor abaixo do preconizado pelo CONAMA, $11,4 \text{ mg/L N-NH}_3$, em que vale salientar que boa parte do nitrogênio presente está nos pelos e outros sólidos grosseiros que ficaram retidos nas peneiras antes da digestão, a fim de uniformizar os resultados. Este parâmetro determina por diferença a quantidade do nitrogênio orgânico, já que o nitrogênio total amoniacal representa a soma do nitrogênio amoniacal com nitrogênio orgânico.

De acordo com o artigo 18 da Resolução CONAMA nº 430/2011, o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Os resultados dos ensaios de toxicidade, realizados com *Artemia salina* estão descritos na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Porcentagem de organismos vivos após 24 e 48 h de exposição ao efluente total do curtume.

GRAU DE TOXICIDADE	VALORES
CL ₅₀ da substância padrão (24 h)	0,086% ± 0,02 ppm
CL ₅₀ da substância padrão (48 h)	0,018% ± 0,00 ppm
CL ₅₀ da amostra (24 h)	6,431% ± 0,08%
CL ₅₀ da amostra (48 h)	Indeterminado

Fonte: Própria autoria (2019).

Os testes foram realizados em dois ensaios independentes, seguindo os padrões preconizados pela ABNT 12713/2016 com organismos após 24 h de eclosão dos cistos. Os resultados foram analisados estatisticamente pelo método de regressão não linear.

A CL₅₀ da amostra de efluente total não pode ser determinada em virtude de não haver organismos vivos nas duas replicatas realizadas após 24 h do início dos ensaios. De acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011, artigo 18, § 1º a amostra analisada não poderá ser lançada, direta ou indiretamente, nos corpos de água tendo em vista o efeito tóxico observado no organismo aquático utilizado nos ensaios.

2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados obtidos permitiram concluir que o efluente total apresenta elevada toxicidade para *Artemia salina*. As lagoas de estabilização presentes no curtume não foram suficientes para o tratamento adequado segundo os parâmetros exigidos pela Resolução CONAMA nº 430/2011 para o despejo de efluentes em corpos d'água. A elevada quantidade de matéria orgânica mostra que o efluente não é biodegradável. A complexidade de insumos químicos utilizados e das várias

etapas da indústria de couro reflete nos resultados dos parâmetros físico-químicos analisados. Foram diagnosticados contaminantes orgânicos e inorgânicos nesta análise preliminar.

Diante desta análise inicial dos resíduos emitidos pelo curtume entende-se ser fundamental um estudo de caso para a viabilidade da instalação de uma política de gerenciamento de resíduos.

CAPÍTULO 3



Descromação do couro wet-blue: uma rota de baixo custo para promover a reciclagem dos resíduos sólidos

3.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1.1 Resíduos Sólidos do Curtimento

O processo de curtimento de uma pele requer inúmeras etapas mecânicas e processos químicos em que normalmente são empregados agentes curtentes minerais, o sulfato básico de cromo e/ou os agentes curtentes vegetais, os taninos. Cerca de 80% dos curtumes mundiais utilizam os sais básicos de cromo. Produzindo o chamado couro *wet-blue* (FONTE et al. 2011; KILIÇ et al. 2015). O processo de curtimento com cromo é utilizado por cerca de 90% das indústrias e geram resíduos (raspas e aparas contendo cromo) que necessitam de tratamento e disposição adequada (DALLAGO et al., 2005). A soma de todos estes processos resulta na geração acentuada de resíduos: líquidos, sólidos e gasosos (SHANTHI, 2013).

Durante o processo de curtimento são gerados resíduos de couro curtido nas fases de acabamento e uniformização da pele, a maioria desses resíduos são inutilizáveis. São tratados como resíduos perigosos, pois após o curtimento átomos de cromo são complexados na matriz proteica do couro. A destinação correta, geralmente, não é feita devido ao alto ônus que implicará a contratação de uma empresa especializada para coleta e destinação em aterros especiais. Esses resíduos de couro curtido impõem riscos ao meio ambiente e gera um desperdício de insumo químico dentro de uma indústria de curtume. A conscientização dos riscos ao meio ambiente e à sociedade causados pelo descarte inadequado dos resíduos é necessária para o desenvolvimento de tecnologias limpas e de projetos de uma produção mais limpa, agregadas a sistemas de gestão ambiental (NASHY, 2012; NEPOMUCENO, 2019).

3.1.2 Processo de Descromação do Couro Wet-Blue

A complexidade do processo de curtimento caracteriza a diversidade de seus resíduos. A água é o veículo no processo de curtimento, o efluente gerado nesse processo é carregado de matéria orgânica, pois as peles sofrem um processo de depilação em que são retirados pelos e lã e o descarte que elimina materiais aderidos ao carnal. A maioria dos curtumes em todo mundo usa como

agente curtente sais básico de cromo, sulfato básico de cromo, esse complexo é formado pelos íons Cr^{3+} , O^{2-} , OH^- e SO_4^{2-} (Figura 3.1) (GARCIA, 2015).

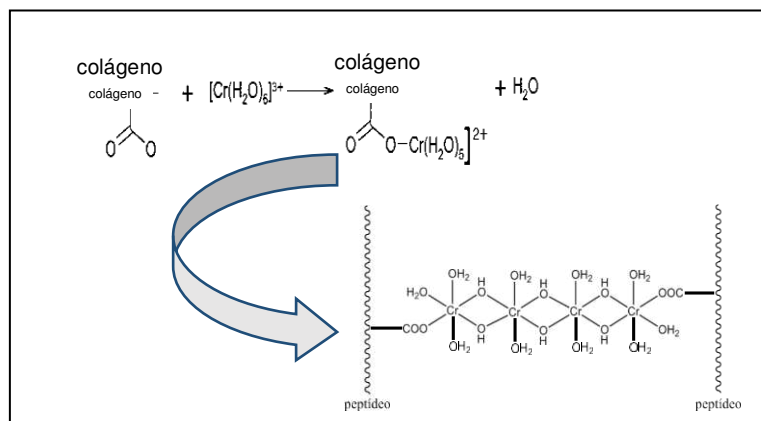
Figura 3.1 - Sulfato básico de cromo (CrOHSO_4).



Fonte: Própria autoria (2019).

O couro, assim como a lã e a seda, é um material constituído por longas cadeias poliméricas de monômeros de alfa-amino-ácidos ($\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, onde R é um grupo orgânico), unidos por ligações amídicas ($-\text{CO}-\text{NH}-$) (DALLAGO et al., 2005). A reação de curtimento da pele com o sulfato de cromo ocorre por meio da coordenação dos grupos carboxila ($-\text{COOH}$) com o íon Cr^{3+} . A pele ao chegar à etapa de curtimento desprovida de pêlos, restos de músculo, hipoderme e epiderme, tem o pH ajustado para, aproximadamente 3,0, promovendo a desprontonação do grupo carboxílico, que irá se coordenar com os íons Cr^{3+} de forma estável (Figura 3.2) (SISAN et al., 2000; BRAZ, 2019).

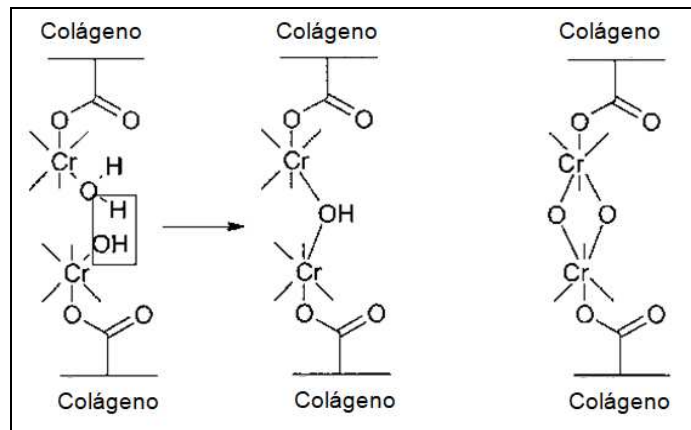
Figura 3.2 - Reação de complexação entre a proteína da pele e os íons Cr^{3+} .



Fonte: Adaptado de SISAN (2000); BRAZ (2019).

Uma vez que o cromo é complexado na estrutura da pele, o couro torna-se um material imputrescível devido ao deslocamento de moléculas de água do interior da estrutura protéica. A função do cromo no couro *wet-blue* é atuar como ponte interligando os grupos protéicos da pele, proporcionando maior estabilidade química e mecânica ao produto final (Figura 3.3) (DALLAGO et al., 2005).

Figura 3.3 - Formação da ponte Cr-cólageno.



Fonte: Adaptado de SISAN (2000).

Conforme os dados descritos na Tabela 3.1, o número de ligações entre Cr^{3+} e OH^- determinará o índice de basicidade do composto. Este índice é determinante na escolha e/ou quantificação do sulfato básico de cromo que será utilizado como agente curtente (GARCIA, 2015).

Tabela 3.1 - Basicidade dos sais de cromo.

COMPOSTO	FÓRMULA	BASICIDADE	AÇÃO CURTENTE
Sulfato de cromo	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0%	Muito reduzida
Sulfato monobásico de cromo (III)	$\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$	33%	Boa
Sulfato tetrabásico de cromo (III)	$\text{Cr}_2(\text{OH})\text{SO}_4$	66%	Muito elevada
Hidróxido de cromo*	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	100%	Sem ação curtente

*o hidróxido de cromo não é uma base.

Fonte: AMARAL (2008).

Quando não ocorre a ligação entre a hidroxila (OH⁻) e o íon Cr³⁺ a basicidade do composto será 100%. Em contrapartida, a basicidade quando maior que 66% o poder curtente diminui devido à alta solubilidade do sal em água. O grau de basicidade durante o processo de curtimento é alterado para garantir a complexação dos íons Cr³⁺ na estrutura da pele, evitando um curtimento superficial e em seguida a basicidade do meio é alterada com a adição de NaHCO₃ e MgO para garantir o maior número de íon de Cr³⁺ complexados (MELLA et al., 2015).

Após a etapa de curtimento inicia-se a etapa de acabamento para retirada da umidade, uniformização de contorno e espessura, tingimento e maciez. No processo de uniformização da peça o couro *wet-blue* (Figura 3.4) passa por máquinas conhecidas por rebaxadeiras, nesta etapa tem-se a maior geração de resíduo sólido de um curtume Figura 3.5 (a).

Dentro do curtume, por semana são gerados 200 kg de aparas e serragens de couro *wet-blue*, totalizando 10 t por ano.

Figura 3.4 - Couro *wet-blue*.



Fonte: Própria autoria (2019).

A geração de resíduos sólidos nas indústrias de couro é expressiva pela quantidade, conforme ilustrado na Figura 3.5 (b). Seus resíduos vão desde “peles verdes” a pêlos, restos de hipoderme, derme, aparas e serragens de couro *wet-blue* e couro já tingido. Essa gama de resíduos engloba a gestão de resíduos sólidos Classe I (resíduos perigosos) e Classe II (resíduos não perigosos), conforme classificação adotada na ABNT NBR 10.004/2004 e Resolução CONAMA nº 313/2002.

Figura 3.5 – Rebaxadeira (a); Resíduos de aparas de couro *wet-blue* (b).



Fonte: Própria autoria (2019).

Segundo a Resolução CONAMA nº 12.305/2010, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) estabelece uma ordem de prioridade quanto à geração de resíduos em que se busca a não geração (Figura 3.6). Por ser praticamente impossível a não geração de aparas do couro *wet-blue*, a implantação de uma Política de Gerenciamento de Resíduos (PGR) dentro do curtume irá buscar meios para enquadrar a empresa dentro da legislação ambiental, visando à redução dos custos operacionais, assegurando a destinação apropriada e segura dos resíduos. É um meio de maximizar as oportunidades dentro de um mercado que procura uma adequação com o meio ambiente.

Figura 3.6 - Ordem de prioridade acerca da geração de resíduos.



Fonte: Própria autoria (2019).

De acordo com o artigo 20 da Resolução CONAMA nº 12.305/2010, sólidos que se enquadram nas alíneas “e”, “f”, “g” e “k” do inciso I do art. 13, às quais incluem os resíduos industriais (os gerados nos processos produtivos e instalações industriais), seus geradores estão sujeitos a elaboração de uma PGR. Dentre as

ações cabíveis estão: promover o aproveitamento de resíduos direcionando-os para sua cadeia produtiva, reduzir a geração de resíduos e evitar o desperdício de matéria prima.

Na Tabela 3.2 encontram-se classificados os resíduos de couro *wet-blue* como Classe I – perigoso, seja em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas que podem apresentar risco à saúde pública ou ao ambiente.

O couro *wet-blue* apresenta cerca de 3% de Cr^{3+} em peso, esta taxa pode variar de acordo com metodologia empregada em cada curtume. A toxicidade do cromo está ligada à espécie química que o mesmo se encontra, sendo a forma hexavalente a mais tóxica, Cr^{6+} . O resíduo de couro *wet-blue* pode ter os íons de Cr^{3+} oxidados a Cr^{6+} . Condições muito abrasivas e disposição inadequada dos resíduos são favoráveis para a contaminação do solo e/ou de águas por esse. Os íons de cromo Cr^{6+} são altamente tóxicos para plantas, animais e seres humanos (LANGARD; COSTA, 2007). Possuem a capacidade de penetrar em membranas biológicas, além disso, de acordo com a Agência Internacional de Investigação de Cancro (IARC) foi classificado como mutagênico e carcinogênico, apresentando riscos à saúde humana (SOPHIA; SAIKANT, 2016).

Tabela 3.2 - Gerenciamento de resíduos de curtumes utilizando sais de cromo.

TIPO DE RESÍDUO	ETAPA DE ORIGEM	CLASSIFICAÇÃO			
		ABNT/NBR 1004/2004	REUTILIZAÇÃO	ATERRO	RECICLAGEM
Carcaça	Ribeira	Classe IIA	-	-	-
Aparas não caleada e caleadas	Ribeira	Classe IIA	-	Classe I	X
Aparas curtidas	Curtimento	Classe I	X	Classe I	X
Serragem em pó	Acabamento	-	-	Classe I	X
Lodo biológico e químico da ETE	ETE	-	-	Classe I	X

Fonte: Própria autoria (2019).

Concomitantemente, a Lei nº 12.305/2010 em artigo 20 e inciso § 1º prevê que a indústria de curtume seja responsável pela criação e implementação da Política de Gerenciamento de Resíduos (PGR). Tendo em vista que este tipo de resíduo não é coletado pela empresa municipal de limpeza urbana, bem como, o seu descarte inapropriado é passível de multas ambientais.

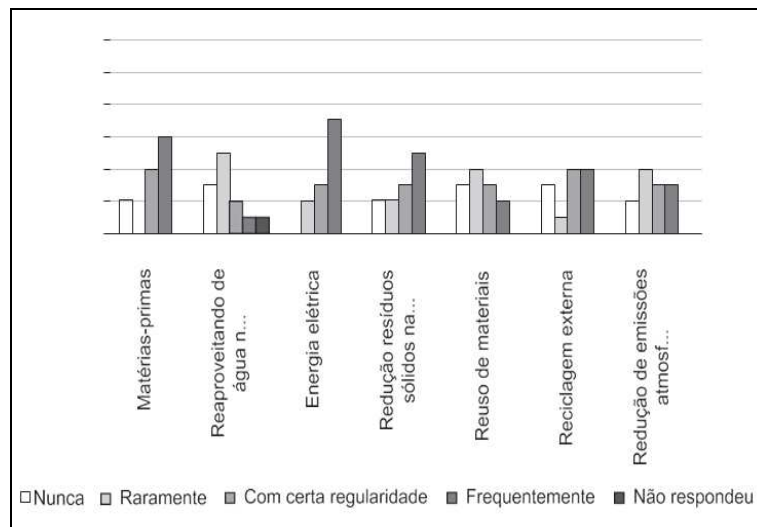
Dessa forma, dentro de uma PGR o proprietário do curtume pode optar por contratar uma empresa particular para coletar e destinar adequadamente em um aterro industrial todo o resíduo de couro curtido, *wet-blue*, ou promover a reciclagem do mesmo. Ao promover a reciclagem por meio da descromação do couro *wet-blue* o sulfato básico de cromo pode retornar a cadeia produtiva e evitar a contaminação dos efluentes com íons de Cr^{3+} e Cr^{6+} . O agente curtente CrOHSO_4 é um dos insumos mais custosos para um indústria de couro, em torno de R\$ 4,80 o quilo. Para um curtume que processa em torno de 6 mil peles por mês são usados, aproximadamente, 7 toneladas de o agente curtente. A absorção do Cr^{3+} na matriz protéica do couro é eficaz, porém, não é em sua totalidade. O efluente do curtimento possui na sua composição os íons de Cr^{3+} que não foram fixados na pele. O reúso da água residuária da etapa de curtimento diminuiria os custos da indústria com o insumo químico, bem como reduziria a utilização de água para realização da etapa, pois se tornaria necessário apenas complementos dos insumos químicos para obter as concentrações exigidas (GUTERREZ et al., 2010).

O desenvolvimento sustentável industrial exige dos empresários uma postura de responsabilidade ambiental e a racionalização no uso de recursos que se tornam cada vez mais escassos. Alves e Barbosa (2013) realizaram uma pesquisa exploratória junto aos proprietários de curtumes para levantar dados sobre algumas formas de utilização dos resíduos de couro e reutilização do efluente produzido, praticado por curtumes localizados na cidade de Franca-SP que se constitui como região de destaque no setor coureiro, abrigando 449 indústrias e 265 prestadoras de serviços especializados para o segmento.

De acordo com os dados obtidos por meio dos questionários aplicados na pesquisa, apenas 8% das empresas entrevistadas reaproveitam a água do processo produtivo e 66% das empresas nunca ou raramente fazem este tipo de reaproveitamento durante o processo (Figura 3.7). A inserção de valores ambientais por meio da implantação de PGR e o não conhecimento da periculosidade dos resíduos sólidos são observados ainda por parte de alguns

proprietários de indústrias de curtume.

Figura 3.7 - Frequência da racionalização de alguns aspectos durante o processo produtivo.



Fonte: Adaptado de ALVES; BARBOSA (2013).

Diante do quantitativo expressivo e a falta de uma PGR do curtume, o presente trabalho teve como força motriz promover a reciclagem com baixo custo dos resíduos de couro *wet-blue*, por meio da descromação do couro, criando uma rota para extrair o Cr^{3+} dos resíduos, possibilitando a precipitação do Cr^{3+} em forma de CrOHSO_4 , e assim, o insumo retorna ao processo de curtimento minimizando os custos da empresa, avaliando por fim o potencial protéico de novos resíduos gerados a partir da descromação.

Reciclar os resíduos de couro do curtume, agregando valor e posteriormente viabilizando sua reutilização é um ganho ambiental e econômico, portanto, pode-se dizer que, promover a reciclagem desse resíduo dentro do próprio curtume é uma ação sustentável no processamento da pele, a extração do cromo irá minimizar os custos com a compra desse insumo químico, que irá retornar a etapa de curtimento. O resíduo colagênico de couro *wet-blue* se apresentou como boa alternativa de fonte nitrogenada para o crescimento de algumas culturas como o capim-elefante (*Pennisetumpurpureum Schumach. cv. Napier*) (OLIVEIRA et al., 2016) e feijão (*Phaseolus vulgaris L.*) (LIMA et al., 2012).

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Coleta de Amostras

As amostras de couro *wet-blue* e efluente de curtimento foram coletadas em um curtume localizado no Sertão Pernambucano, entres os dias 10 e 20 de junho de 2019 conforme ilustrado na Figura 3.8. O couro *wet-blue* foi reservado em um recipiente com tampa, para realização das análises. O efluente de curtimento foi acondicionado em um balão volumétrico e armazenado. Os ensaios experimentais foram desenvolvidos no Laboratório de Química do IFSERTÃO-PE, *campus* Floresta-PE, em triplicata.

Figura 3.8 - Resíduos de couro *wet-blue*.



Fonte: Própria autoria (2019).

3.2.2 Especificação dos Materiais

Para a realização dos ensaios foram utilizados os seguintes equipamentos: balança analítica Marte; placa aquecedora da Quimis; estufa da marca DeLeo; bomba de vácuo da Primatec .

Foram utilizados os seguintes reagentes: ácido nítrico concentrado 65% da marca VETEC; ácido sulfúrico concentrado 98% da marca VETEC; ácido perclórico concentrado da marca VETEC; ácido fósfórico concentrado da marca VETEC; tiosulfato de sódio anidro P.A. da marca VETEC; iodeto de potássio P.A. da marca

VETEC; óxido de cálcio P.A. da marca VETEC; peróxido de hidrogênio 10% da marca VETEC; cloreto de sódio P.A. da marca VETEC; sulfato de sódio P.A. da marca VETEC; sulfito de sódio P.A. da marca Merck.

3.2.3 Caracterização do Couro *Wet-Blue*

Visando a caracterização inicial das amostras determinou-se o teor de óxido de cromo Cr_2O_3 , seguindo a metodologia ABNT NBR ISO 5398-1. A quantificação por titulação inicia-se pela digestão ácida das amostras por meio dos ácidos: nítrico, sulfúrico e perclórico. A digestão é finalizada quando se observa a mudança da coloração verde para laranja, que caracteriza a presença de íons Cr^{3+} , conforme ilustrado na Figura 3.9.

Figura 3.9 - Quantificação do teor de Cr_2O_3 nos resíduos de couro *wet-blue*.



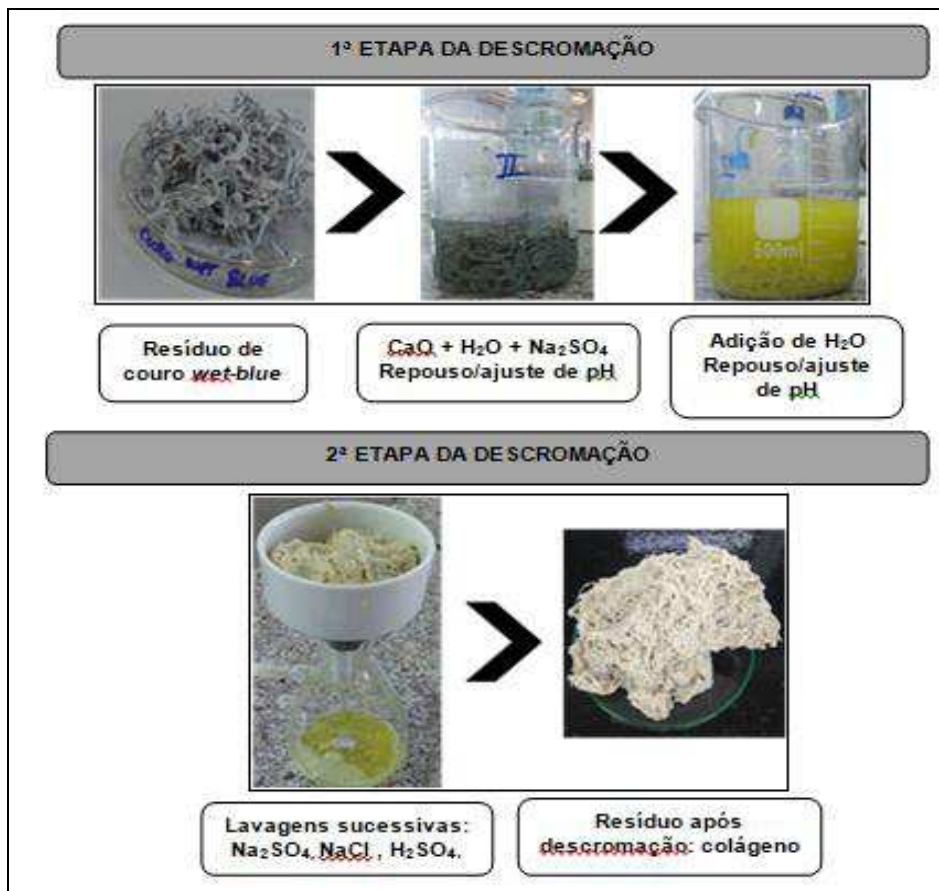
Fonte: Própria autoria (2019).

3.2.4 Rota para a Descromação do Resíduo Couro *Wet-blue*

Pesou-se 10 g da amostra de couro *wet-blue* em uma balança analítica e adicionou-se 100 mL de água em um béquer, com a ajuda de um bastão de vidro umidicou-se a mistura. Posteriormente, uma solução de óxido de cálcio (CaO) a 3% foi adicionada à mistura até pH 10 e o sistema foi mantido em repouso durante 30 minutos. Decorrido o tempo de repouso, 20 mL da solução de sulfato de sódio, (Na_2SO_4) a 5% foram adicionados, seguidos de 2 horas de repouso. Quando necessário, o pH do meio era ajustado para 10 com solução de CaO a 3%. Após a

segunda etapa de repouso, 50 mL de peróxido de hidrogênio a 3% foram adicionados ao sistema que permaneceu em repouso durante 8, 12 e 18 horas. Quando necessário, o pH do meio era ajustado para 10 com solução de CaO a 3%. A metodologia para o desenvolvimento dessa rota de descromação baseou-se no trabalho realizado por Garcia (2015). Na Figura 3.10 está ilustrado o esquema do processo de descromação.

Figura 3.10 - Processo de extração do cromo (Cr^{3+}) dos resíduos de couro *wet-blue*.



Fonte: Própria autoria (2019).

Após o término do processo dos três tempos, filtrou-se o material em um filtro de porcelana acoplado a uma bomba de vácuo com papel qualitativo. Lavou-se a fração sólida, 2 vezes, com uma solução de sulfato de sódio a 10%. Após a primeira lavagem iniciou-se a segunda lavagem com ácido sulfúrico a 1%. Lavou-se novamente 2 vezes com uma solução de ácido sulfúrico a 1% e iniciou-se a terceira lavagem. Por fim, foi realizada uma lavagem com uma solução de sulfato de sódio a 10% e uma solução de cloreto de sódio a 6% por 2 vezes.

Ao final do processo de lavagem o resíduo final foi denominado de colágeno, que em seguida foi armazenado em um recipiente com tampa e acondicionado na geladeira à temperatura de 8°C, a fim de evitar a oxidação devido à temperatura e o gás oxigênio (O₂). Os três ensaios realizados com 8, 12 e 18 horas, seguiram toda a sequência descrita acima, diferindo entre si apenas o tempo reacional com o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 3%.

3.2.5 Reúso do Sobrenadante do Processo de Descromação do Couro *Wet-blue*

Tendo em vista promover o reúso e/ou reciclagem dos resíduos gerados por um curtume, o cromo presente no sobrenadante da descromação na sua forma hexavalente (Cr⁶⁺) presente no cromato de sódio (Na₂CrO₄) foi convertido para sulfato de cromo (Cr₂(SO₄)₃) na sua forma menos tóxica Cr³⁺. O teor de basicidade do “licor” formado a partir da oxidação do Cr⁶⁺ a Cr³⁺ foi comparado com o teor de basicidade do efluente de curtimento coletado junto ao fulão no momento do esgotamento, garantindo que este efluente não fosse misturado com os outros tipos de efluentes gerados no curtume.

A obtenção do teor de basicidade seguiu a metodologia da ABNT NBR 13342. O teor de Cr₂O₃ foi quantificado de acordo com ABNT NBR 13341. O parâmetro foi determinado por meio da titulação da amostra em análise com hidróxido de sódio (NaOH), padronizado a 0,25 M.

3.2.6 Caracterização Termogravimétrica

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEM) da UFCG, *campus* Campina Grande–PB.

Para a caracterização termogravimétrica foram utilizadas 5 ± 0,1 mg da amostra do couro *wet-blue* e do colágeno do ensaio com 12 horas, separadamente, acondicionadas em um analisador termogravimétrico do tipo TA Instruments, TGA Q 500, utilizando atmosfera de ar sintético com fluxo de 60,0 mL min⁻¹, cadinho de alumínio e razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ da temperatura ambiente até 900°C.

3.2.7 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e EDS

Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), *campus* Campina Grande–PB e no Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Materiais Orgânicos (LEIMO) da Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF), *campus* Juazeiro-BA.

As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura, modelo Tescan Vega 3. A leitura em microscópio eletrônico foi realizada a partir da fixação das amostras de *wet-blue* e resíduo do colágeno do ensaio 12 horas em uma fita de carbono em *stubb* de alumínio. A análise microscópica foi realizada após metalização com pó de ouro por 30 segundos. Para verificação dos elementos presentes nas amostras, experimentos de EDS foram posteriormente realizados.

3.2.8 Análise de Espectrofotometria

As amostras de couro *wet-blue* e resíduo colágeno do ensaio com 12 horas foram analisados em espectrofotômetro FTIR IRTracer-100 da Shimadzu, na Central de análises de fármacos, medicamentos e alimentos da Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF), *campus* Petrolina-PE.

Foram preparadas pastilhas de brometo de potássio (KBr) foram preparadas para cada amostra, e os espectros obtidos com uma janela espectral entre 400 - 4000 cm^{-1} .

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Processo de Descromação do Resíduo de Couro Wet-blue

Para avaliar a eficácia da rota proposta para a reciclagem dos resíduos de couro *wet-blue* foi determinado o teor de óxido de cromo (Cr_2O_3) no couro *wet-blue* e no colágeno obtido após a descromagem. Essa quantificação seguiu a Norma da ABNT ISO 5398-1 e encontra-se descrita na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Quantificação do teor de Cr_2O_3 no resíduo de couro *wet-blue* e no colágeno.

AMOSTRAS	TEOR DE Cr_2O_3 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Resíduo de couro <i>wet-blue</i>	$3,428 \pm 0,089$
Ensaio 8 h	$0,660 \pm 0,066$
Ensaio 12 h	$0,183 \pm 0,252$
Ensaio 18 h	$0,137 \pm 0,012$

Fonte: Própria autoria (2019).

Os resultados obtidos para o teor de Cr_2O_3 nos resíduos de couro *wet-blue* são próximos aos valores encontrados por Malek et al. (2009); Ferreira et al. (2010); Garcia (2015) e Popiolski (2017). Visto que a concentração do agente curtente, CrOHSO_4 , é distinta para cada curtume pois o processo de curtimento segue as mesmas etapas, mas não os mesmos insumos químicos, quando avaliados em quantidade e tipificação.

Na Tabela 3.4 estão listados os valores obtidos para avaliar a eficácia do processo de descromação promovido nos resíduos de couro *wet-blue* nos tempos de 8, 12 e 18 horas de reação. A taxa de descromação foi calculada utilizando a Equação 3.1.

$$\text{Taxa de descromagem (\%)} = \frac{(\% \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ no resíduo } \textit{wet-blue}) - (\% \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ no colágeno}) \times 100}{(\% \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ no resíduo } \textit{wet-blue})} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Tabela 3.4 - Taxa de descromação nos tempos de reações 8, 12 e 18 horas.

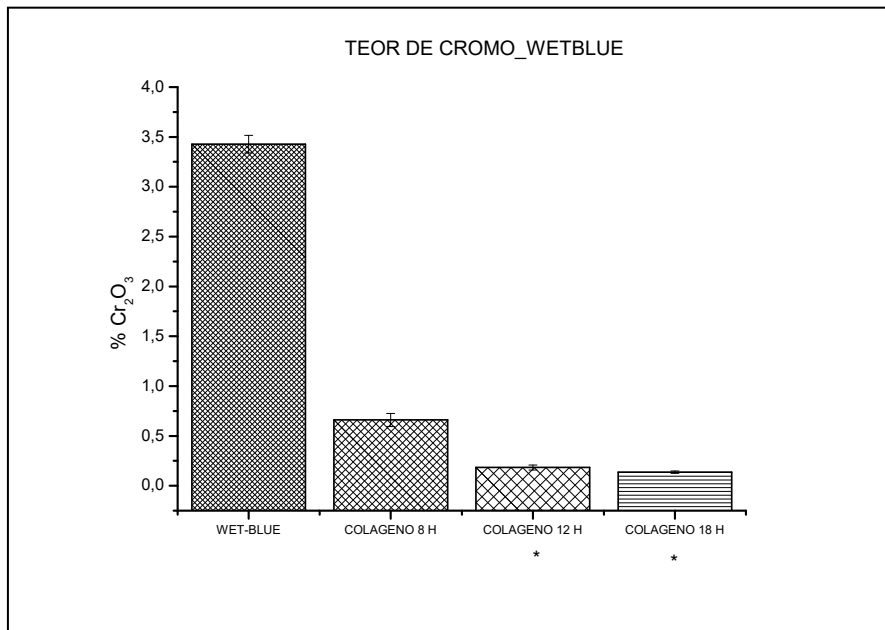
ENSAIOS	TAXA DE DESCROMAÇÃO(%)
8 h	$81,03 \pm 1,89$
12 h	$94,82 \pm 0,72$
18 h	$95,99 \pm 0,33$

Fonte: Própria autoria (2019).

O tempo reacional foi um parâmetro determinante na eficácia do processo de descromação, visto que, os valores obtidos nos ensaios com 12 e 18 horas não apresentaram diferença estatisticamente significativa, podendo-se concluir que o primeiro tempo de 8 h representa o processo mais favorável.

Na Figura 3.11 estão descritos os valores relativos às taxas de Cr_2O_3 .

Figura 3.11 - Valores expressos como média percentual de $\text{Cr}_2\text{O}_3 \pm$ desvio padrão (n = 3).



Barras assinaladas (*) não apresentam diferença estatisticamente significativa quando $p < 0,05$, segundo ANOVA one-way seguida de pós teste de Tukey.

Fonte: Própria autoria (2019).

A proposta de reciclagem do resíduo de couro *wet-blue* seguiu uma rota sem aquecimento. O parâmetro temperatura não mostrou-se determinante na pesquisa realizada por Popiolski (2017) que obteve a descromação por meio de uma complexação Cr:EDTA, em que seus resultados não se tornaram mais expressivos com o aumento da temperatura de 70 °C para 80 e 90 °C, respectivamente.

Malek et al. (2009) obtiveram 94% de extração do cromo, utilizando tartarato de potássio 0,5 M e NaOH 0,25M a uma temperatura de 30 °C . O incremento de 10 °C em seu processo causou a degradação do colágeno.

Catalina et al. (2007) promoveram a hidrólise ácida e básica para a extração

do cromo, com as variantes tempo (1, 2 e 3 horas) e temperaturas (25, 40, 50, 60, 70 e 80°C). Foram utilizados em sua rota de descromação o HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, NaOH e KOH, obtendo 98,8% de extração de cromo NaOH a 70 °C e 99,6% de extração do cromo com H₃PO₄ a 70°C.

A extração de cromo promovida obteve valores similares aos encontrados na literatura sem a utilização de calor e/ou agitação mecânica durante o processo de descromagem. A proposta para a reciclagem buscou minimizar os custos operacionais e a utilização de insumos químicos que fazem parte do processamento da pele em um curtume, tais como: CaO (caleiro) e NaCl (remolho).

3.3.2 Rota para Extração do Cromo

O processo para a extração do cromo da matriz colágena do couro é desencadeado por reações suscetíveis para inicialmente romper as ligações estáveis entre átomos de cromo e grupos carboxílicos (Figura 3.12). Estas rupturas são mais favoráveis em meios alcalinos. A adição de CaO à mistura e ao couro *wet-blue* terá a formação de grupos OH⁻ e o CaO por se tratar de óxido básico reage com a água formando bases, que por sua vez se dissociam em meio aquoso liberando OH⁻, conforme descrito nas reações a seguir.

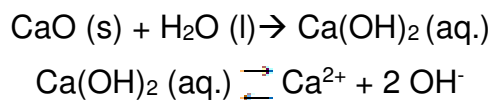
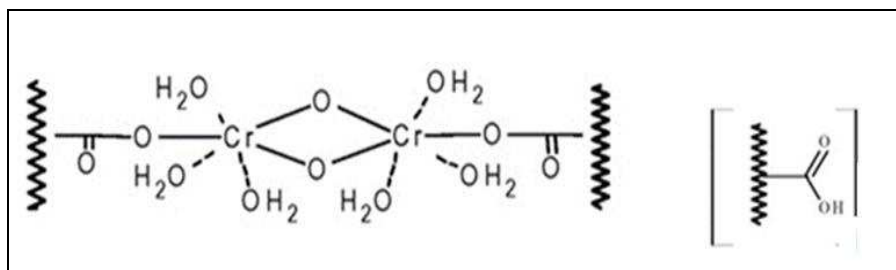


Figura 3.12 - Ruptura da ligação Cr–colágeno no couro *wet-blue*.



Fonte: Adaptado de MALEK et al. (2009).

O pH durante o processo deve ser controlado para se manter a estabilidade eletrônica do complexo Cr–colágeno. A coordenação da molécula de H₂O ao átomo de cromo gera uma polarização na mesma, altera sua estrutura no arranjo, desloca

o átomo de hidrogênio para mais próximo do átomo de oxigênio da carboxila, carregado negativamente devido a deslocalização dos elétrons pi no grupo carboxílico. Em seguida, enfraquece a região onde está ligado o átomo de cromo, favorecendo o ataque da hidroxila e a ruptura da ligação Cr–colágeno. Após a saída da molécula de água do cromo, o complexo Cr–colágeno torna-se mais solúvel liberando para o meio, cadeias polipeptídicas (colágeno) (MALEK et al., 2009).

A liberação do cromo da estrutura protéica do couro dar-se pela quebra das ligações O–Cr. A protonação do átomo de oxigênio que está coordenada ao átomo de cromo enfraquece a ligação O–Cr que por sua vez fica suscetível ao ataque do grupo sulfato (SO_4^{2-}) (GARCIA, 2015) (Figura 3.13). O sulfato de sódio (Na_2SO_4) também adicionado ao meio reacional se dissocia em água, por se tratar de um sal, conforme descrito na reação a seguir.

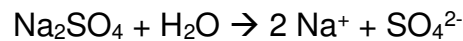
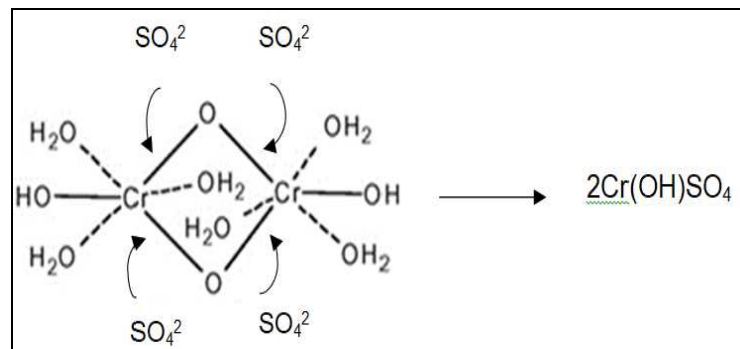


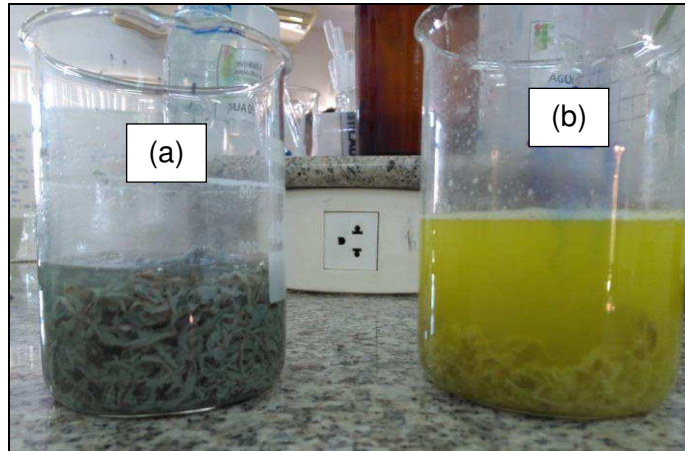
Figura 3.13 - Saída do átomo de cromo da matriz protéica do couro *wet-blue*.



Fonte: Adaptado de MALEK et al. (2009).

A rota é finalizada com a oxidação do Cr^{3+} a Cr^{6+} pelo agente oxidante H_2O_2 , formando o íon dicromato. Durante a reação é perceptível visualmente, pois acontece uma mudança de cor (Figura 3.14).

Figura 3.14 - Meio reacional antes da adição de H₂O₂ (a); meio reacional após a adição de H₂O₂ (b).



Fonte: Própria autoria (2019).

Após o final de cada ensaio procederam-se as lavagens e a redução do Cr⁶⁺ a Cr³⁺ com ácido sulfúrico H₂SO₄, conforme ilustrado nas Figuras 3.15 (a) e (b). A reação que ocorreu está descrita a seguir.

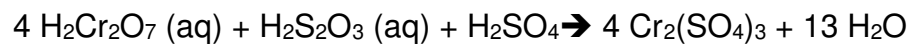
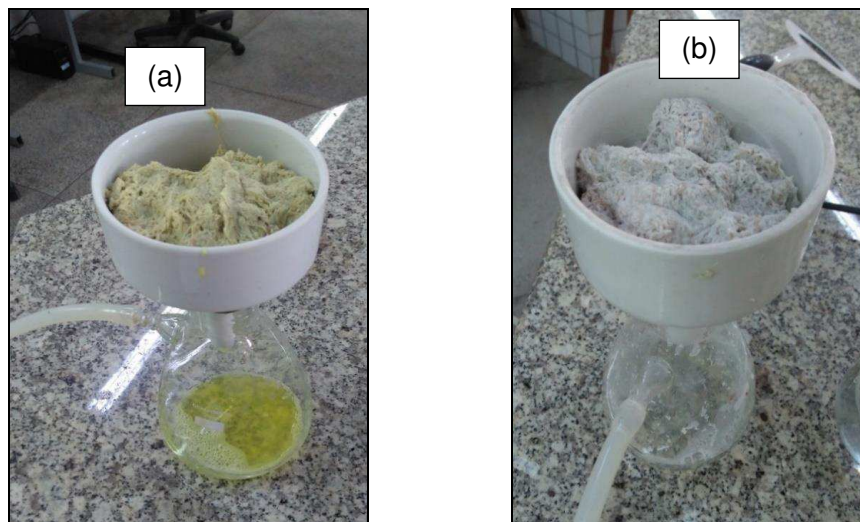


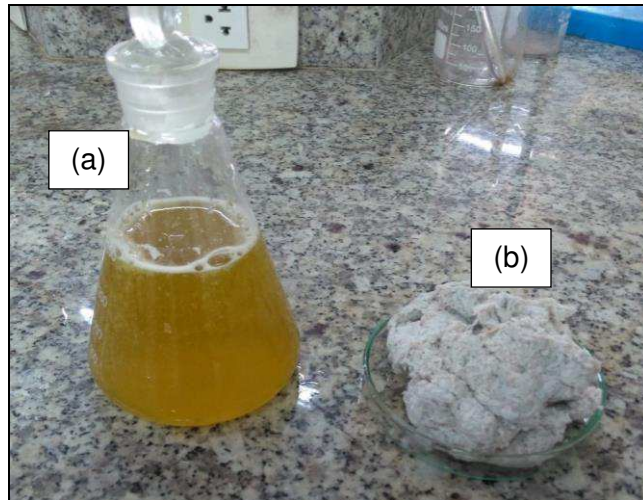
Figura 3.15 - Filtrado antes da lavagem com H₂SO₄ (a); Filtrado após a lavagem com H₂SO₄ (b).



Fonte: Própria autoria (2019).

Nas Figuras 3.16 (a) e (b) encontram-se ilustrados o resíduo final da descromação e o sobrenadante, respectivamente.

Figura 3.16 - Filtrado (a); Resíduo final da descromação (colagénio) (b).



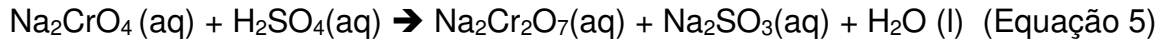
Fonte: Própria autoria (2019).

3.3.3 Reutilização do Sobrenadante para Etapa de Curtimento

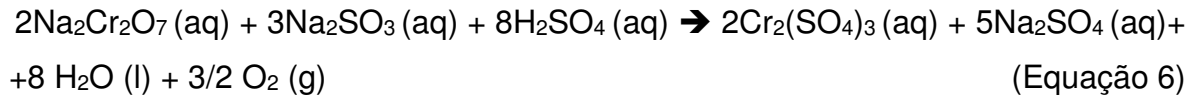
Uma produção mais limpa e o gerenciamento dos resíduos é um fator preponderante para o desenvolvimento sustentável de uma indústria de couro. (RAJAMANI et al., 2009). Gutterres et al. (2010) atestaram que a qualidade do couro *wet-blue* nos sistemas com água de reúso manteve-se dentro das especificações de qualidade da indústria. Seus estudos se concentraram nas etapas de ribeira, onde o reúso proporcionou uma redução de 72% no consumo de água requerida no processo.

O método de reúso consiste na separação de efluentes gerados, pois seus contaminantes e sua carga orgânica são diferentes. Ponce-Ortega et al. (2009) desenvolveram um modelo matemático para a reciclagem e reutilização dos efluentes de uma etapa para outra no processo de transformação da pele. A programação matemática é baseada nas restrições ambientais que devem alcançar parâmetros como: pH, DBO₅, DQO, teor de Cr³⁺ e Cr⁶⁺ e na reposição da dosagem de insumos químicos para que esse efluente volte a ser inserido nas etapas específicas dentro do processamento da pele, garantindo a qualidade do produto.

O sobrenadante da reação de descromação dos resíduos de couro *wet-blue* possui íons cromato dissolvidos. A partir da presença de um oxidante forte, o sulfito de sódio, os íons Cr⁶⁺ são reduzidos a Cr³⁺. O Na₂CrO₄ formado no processo de descromação foi acidificado na presença de um ácido forte (H₂SO₄) para a formação do dicromato de sódio (Na₂Cr₂O₇), Equação 5 (BRAZ, 2019).

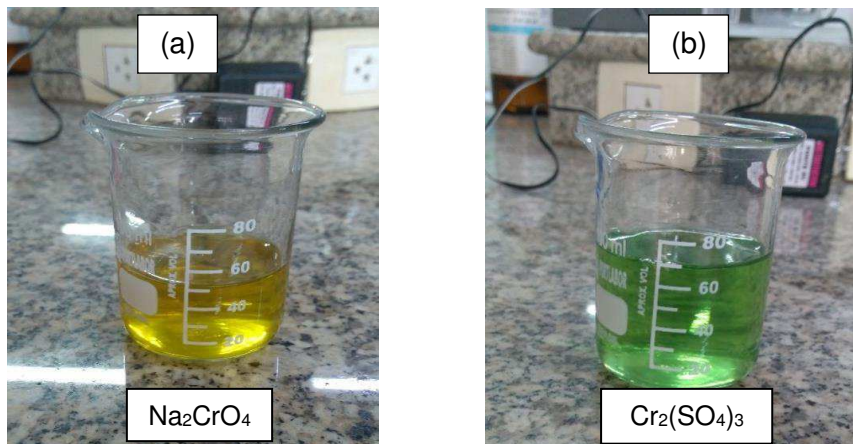


Em seguida na presença em excesso do agente oxidante, o sulfito de sódio (Na_2SO_3), ocorre a formação do sulfato de cromo, descrito na Equação 6.



O íon Cr^{6+} é reduzido para formação do sulfato de cromo aquoso. A formação do sulfato de cromo é observada pela mudança da coloração. A solução torna-se esverdeada, conforme ilustrado nas Figuras 3.17 (a) e (b).

Figura 3.17 - Sobrenadante do processo de descromação (a); Solução de sulfato de cromo reduzida a partir de Cr^{6+} a Cr^{3+} (b).



Fonte: Própria autoria (2019).

O teor de basicidade da solução de sulfato de cromo formada foi quantificado de acordo com a metodologia apresentada pela ABNT NBR 13342. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Valores do teor de óxido de cromo e teor de basicidade do efluente de curtimento e do sobrenadante do filtrado.

ENSAIOS	TEOR DE BASICIDADE (%)
Efluente de Curtimento	27,62
Sobrenadante	23,23

Fonte: Própria autoria (2019).

Através da quantificação do teor de basicidade do sobrenadante e fazendo-se o ajuste de cromo necessário, esse sobrenadante produzido na descromação dos resíduos de couro *wet-blue* volta a etapa de curtimento para servir de agente curtente no processamento da pele.

3.3.4 Caracterização do Resíduo de Couro *Wet-blue* e do Colágeno

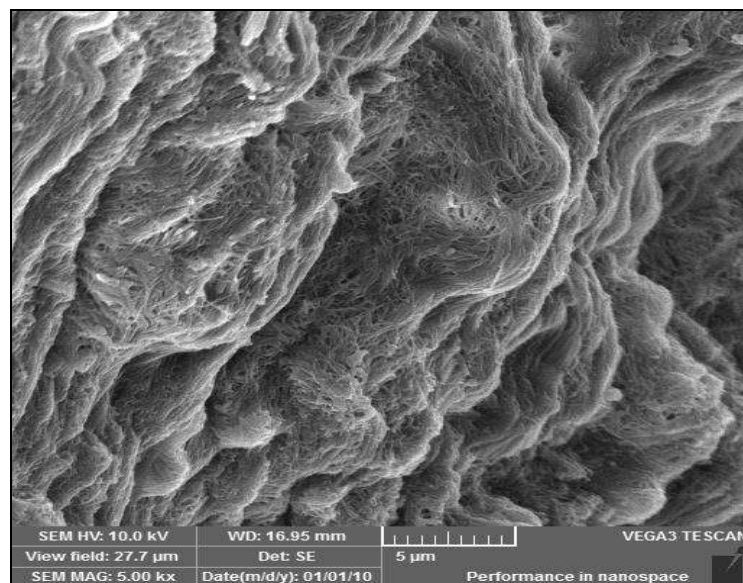
3.3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A espectroscopia eletrônica de varredura foi desenvolvida para verificação do grau de agressividade do processo de descromação no resíduo de couro *wet-blue* quando comparado com o couro *wet-blue*.

Jiang et al. (2016) e Sathish et al. (2019) destacaram que, em média, 90% da massa total das peles curtidas é proteína fibrosa de alto valor de mercado tendo em vista as suas possibilidades de aplicação na medicina, na odontologia e farmacologia.

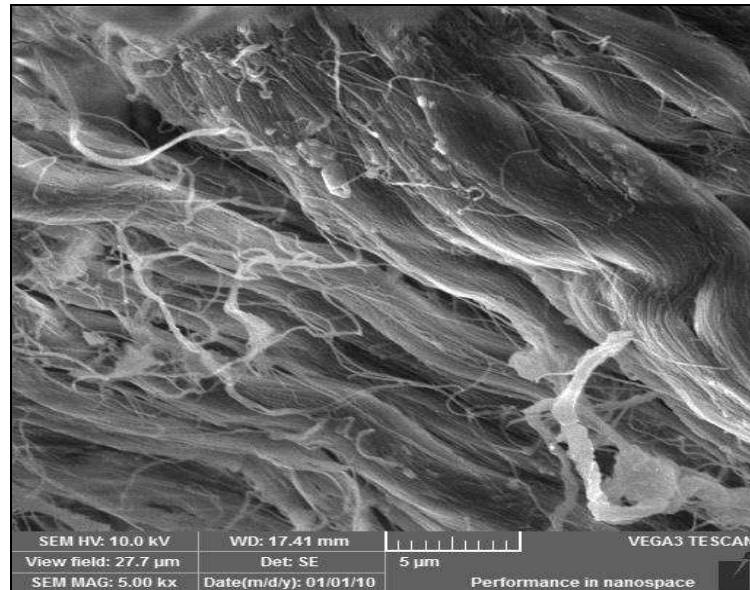
Nas Figuras 3.18 e 3.19 encontram-se ilustradas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o couro *wet-blue* e o colágeno, respectivamente.

Figura 3.18 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o couro *wet-blue*.



Fonte: Autoria própria.

Figura 3.19 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o colágeno no ensaio de 12 horas.



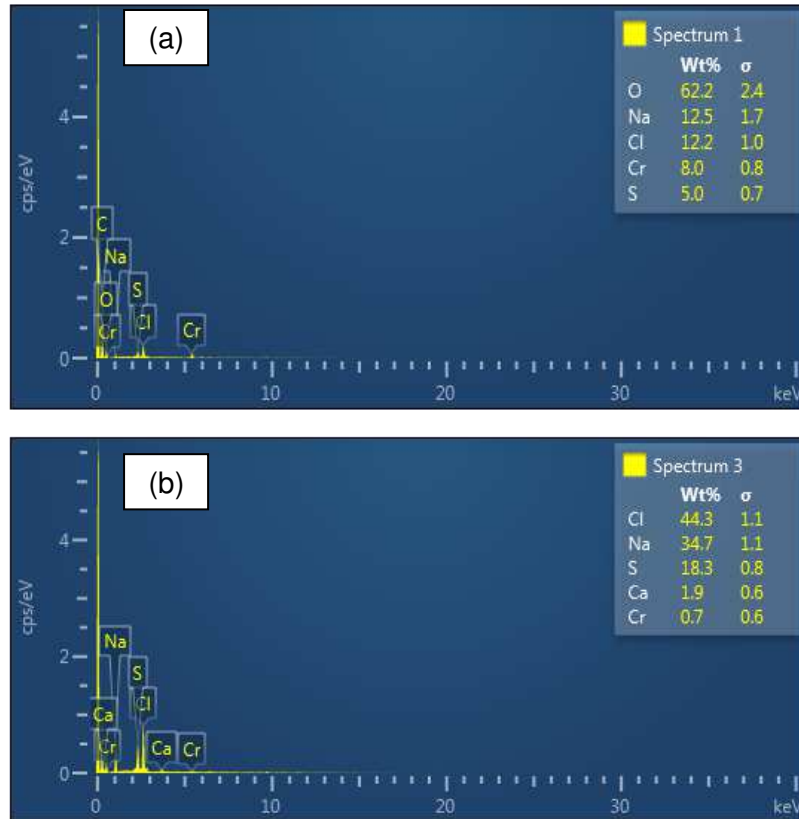
Fonte: Própria autoria (2019).

Observa-se que mesmo após o processo de descromação a estrutura fibrosa do colágeno foi mantida, o que permite sugerir que o método desenvolvido permite uma extração eficiente do agente curtente, o Cr^{3+} , sem danificar a matriz protéica do couro *wet-blue*, uma das matérias-primas utilizadas neste trabalho. Ainda sobre o MEV, é importante destacar que as análises quantitativas dos elementos constituintes dos materiais analisados foram desenvolvidas e estas, mostraram uma redução significativa nos teores de cromo no colágeno comparado ao resíduo de couro *wet-blue*. Para esta análise utilizou-se o mesmo aparelho de microscopia de varredura eletrônica.

3.3.4.2 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Nas Figuras 3.20 (a) e (b) estão ilustrados os espectros realizados no espectrofotômetro por energia dispersiva (EDS) para o resíduo de couro *wet-blue* e para o colágeno do ensaio com 12 horas, respectivamente.

Figura 3.20 - Espectro para o resíduo de couro *wet-blue* (a); Espectro para o colágeno do ensaio com 12 horas (b).



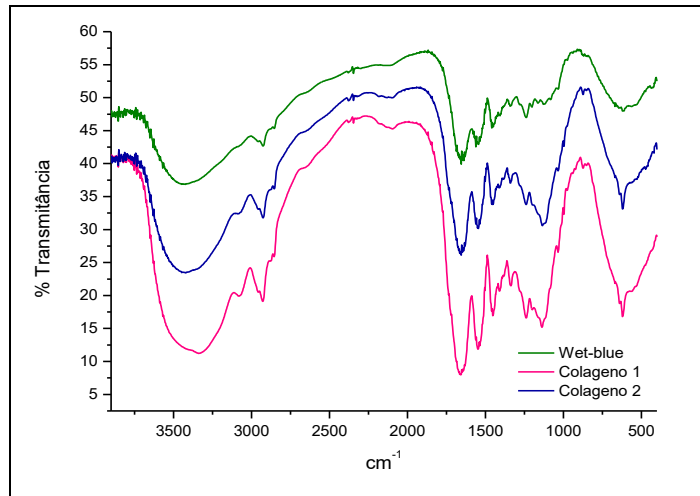
Fonte: Própria autoria (2019).

Conforme apresentado nas Figuras 3.20 (a) e (b) a redução da porcentagem de Cr entre os resíduos de couro e o colágeno após a extração do Cr foi maior que 90%. Houve um aumento na porcentagem dos íons Na e Cl no colágeno no ensaio de 12 horas, devido às exaustivas lavagens que os resíduos sofrem a fim de promover a redução dos íons Cr^{6+} a Cr^{3+} formados no processo da extração do cromo.

3.3.4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 3.21 estão ilustrados os espectros realizados no Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras de couro *wet-blue* e das duas replicatas de colágeno após descromação durante 12 horas.

Figura 3.21 - Espectros de FTIR das amostras de couro *wet-blue* e das duas replicatas de colágeno após descromação durante 12 horas.



Fonte: Própria autoria (2019).

Nos espectros de FTIR obtidos experimentalmente foram observadas similaridades e bandas características de grupamentos presentes nos blocos construtores das proteínas: os aminoácidos. Todos os espectros apresentam bandas de deformações axiais nas regiões de 3700 – 3084 cm^{-1} (grupamentos O-H), 3008 - 2856 cm^{-1} C-H_{sp3}, 1650 e 1550 cm^{-1} de grupamentos C=O e N-H de amidas, além de outras na região de deformações angulares e dobramentos fora do plano dos espectros (1400 – 400 cm^{-1}) (TONHI e PLEPIS, 2002; PAVIA et al., 2010; SATHISH et al., 2019).

Apesar das similaridades, o aparecimento/aumento na intensidade de bandas nas amostras dos resíduos descromados e colágenos, sugerem que as interações e/ou ligações inicialmente existentes entre o material inicial e o agente curtente (Cr^{3+}) foram desfeitas durante o novo processo de descromação descrito no presente trabalho. As maiores intensidades nas regiões de deformações axiais em 3074 cm^{-1} (C-H aromáticos), 2087 - 2118 cm^{-1} (harmônicas de ligações C=C em anéis aromáticos), bem como as deformações angulares em 994 cm^{-1} (C-O), 640 cm^{-1} (N-H) e 620 cm^{-1} (C-H aromáticos) permitem inferir ainda, que o cromo quando incorporado na pele interage também com porções aromáticas e grupamentos N-H dos resíduos de aminoácidos que constituem o colágeno presente no resíduo de couro *wet-blue*, e não somente com os grupos carboxila como afirmam alguns autores (TEIXEIRA et al., 2015; SATHISH et al., 2019).

Os espectros de FTIR também foram utilizados para o monitoramento da

integridade dos resíduos descromados seguindo o parâmetro descrito por Tonhi e Plepis (2002), em que valores de razões das absorvâncias $1235\text{ cm}^{-1}/1450\text{ cm}^{-1}$ da unidade indicam elevadas integridades da tripla hélice do colágeno. As bandas utilizadas para esta avaliação correspondem às vibrações de estiramento C-N de anéis pirrolidínicos e à banda de amida terciária (N-H) em 1235 e 1450 cm^{-1} , respectivamente.

No presente trabalho, as razões para *wet-blue*, colágeno 1 e colágeno 2 foram de 1,03, 0,98 e 1,00, respectivamente. Deste modo, os valores das razões encontrados, juntamente com as análises do MEV, permitem confirmar que o processo de descromação desenvolvido apresenta um baixo potencial de desnaturação da matriz protéica do couro *wet-blue*.

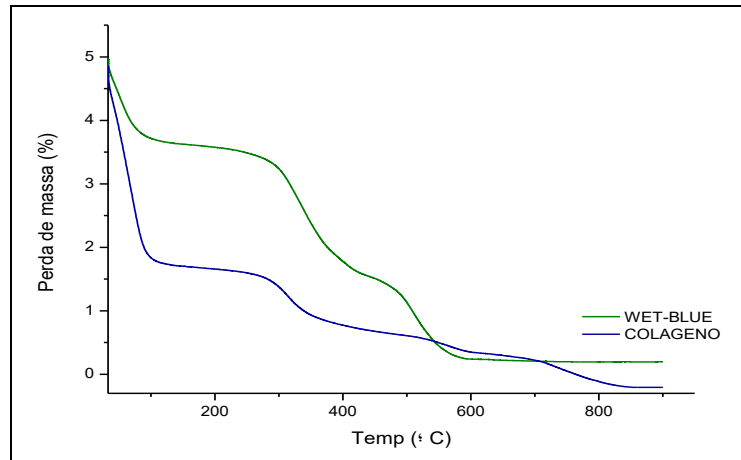
3.3.4.4 Análises termogravimétricas (TG e DSC)

O processo de curtimento via agentes orgânicos ou inorgânicos, como o cromo, estabiliza e dá maior resistência às peles. Estas características são refletidas na estabilidade térmica destas e desta forma, peles curtidas apresentam maior estabilidade térmica que peles *in natura* (MARCILLA et al., 2011; YAN et al., 2017). Ensaio termogravimétrico são frequentemente usados para avaliação da estabilidade e do perfil de decomposição térmica de materiais sólidos (BAÑÓN et al., 2016). Peles curtidas são formadas por inúmeros componentes que apresentam diferentes perfis de reatividade e diferentes taxas de decomposição, o que torna as análises termogravimétricas extremamente úteis para avaliação de processos de descromação (BAÑÓN et al., 2016). No presente trabalho, as técnicas termogravimétricas TG e DSC foram utilizadas para verificação dos perfis de estabilidade térmica das amostras antes e após o processo de descromação.

A Termogravimetria (TG) é a uma das técnicas mais utilizadas para estudos de decomposição térmica de sólidos em função da sua capacidade de fornecer informações acerca da composição do material e de verificação do número de estágios envolvidos nos processos de decomposição térmica (BAÑÓN et al., 2016).

Na Figura 3.22 estão ilustradas as curvas das análises termogravimétricas (TG) das amostras de couro *wet-blue* e colágeno.

Figura 3.22 - Curvas termogravimétricas (TG) das amostras de couro *wet-blue* e colágeno.



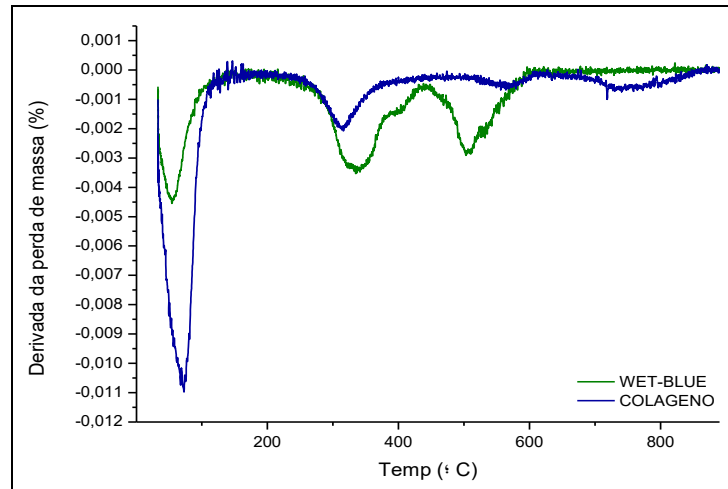
Fonte: Própria autoria (2019).

A partir dos dados de TG pode-se observar uma decomposição (% de perda de massa) mais acentuada para a amostra de colágeno quando comparada à decomposição do couro *wet-blue* sob as mesmas condições. Esse resultado corrobora com o previsto na literatura em que era esperada uma maior decomposição térmica em função do agente curtente.

De acordo com BAÑÓN et al. (2016) o processo de decomposição térmica de couros descromados acontece sob os seguintes estágios: ~64 °C referente à perda de umidade, 220 °C – 400 °C onde ocorrem quebras nas ligações do colágeno, decomposição de CO₂ e algumas espécies de NO_x e, entre 400 – 680 °C referente a degradação das cadeias poliméricas. No presente trabalho (Figura 3.22), para a amostra de colágeno, observa-se uma continuidade no processo de decomposição térmica entre 600 – 845 °C, reforçando que este material possui uma estabilidade menor que o couro *wet-blue* tendo em vista que o último estágio de decomposição não foi observado para esta última amostra.

Na Figura 3.23 estão ilustradas as curvas das análises de termogravimetria derivada (DTG) das amostras de couro *wet-blue* e colágeno.

Figura 3.23 - Curvas de termogravimetria derivada (DTG) das amostras de couro *wet-blue* e colágeno.

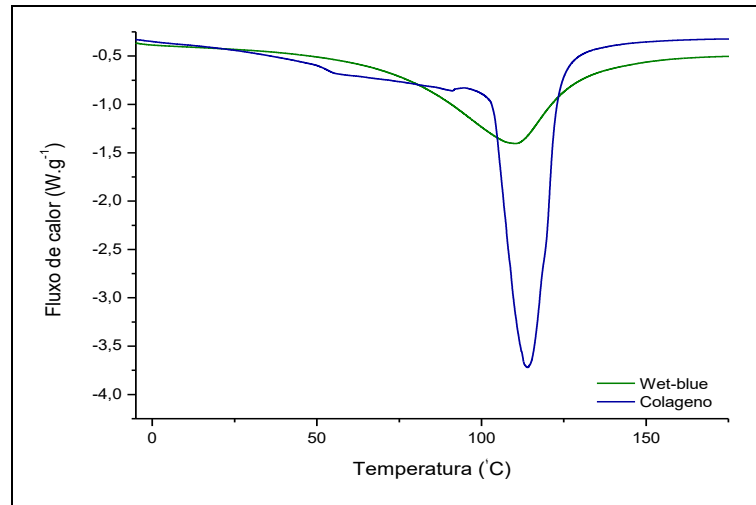


Fonte: Própria autoria (2019).

Os dados de DTG indicam que o primeiro estágio de decomposição ocorre em 54 e 72 °C para couro *wet-blue* e colágeno, respectivamente, em função da desidratação de ambos (BAÑÓN et al., 2016). Marcilla et al. (2011) afirmam que a temperatura máxima de decomposição do colágeno e da pele curtida com cromo acontece em 323,1 e 330,7 °C, respectivamente, e este aumento de temperatura é atribuído à estabilidade térmica adquirida após a incorporação do cromo à pele. No presente trabalho, a temperatura máxima de decomposição do colágeno e do couro *wet-blue* foram 315,0 e 337,6 °C, respectivamente, corroborando com os resultados dos autores supracitados. Os resultados de TG e DTG para as amostras de resíduo de couro *wet-blue* e colágeno indicam que as decomposições térmicas desses materiais ocorrem em três e quatro estágios, respectivamente.

Na Figura 3.24 estão ilustradas as curvas referentes às análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das amostras de couro *wet-blue* e colágeno.

Figura 3.24 – Curvas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das amostras de couro *wet-blue* e colágeno.



Fonte: Própria autoria (2019).

Nos ensaios de DSC (Figura 3.24), foram observados picos endotérmicos agudos e centrados em 109,9 e 114,0 °C para o couro *wet-blue* e colágeno, respectivamente, referente à perda de umidade. A notável diferença na intensidade dos picos permite sugerir que após a descromação o colágeno obtido torna-se um material mais higroscópico, tendo em vista que os grupos (-COOH) a priori coordenados com o agente curtente (Cr) encontram-se livres para a formação de ligações de hidrogênio com moléculas de água, que por sua vez, são responsáveis pela estabilização das estruturas em hélice do colágeno (CUCOS et al., 2014).

3.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

A rota de descromação desenvolvida nesse trabalho teve resultados satisfatórios para a extração do Cr³⁺ da matriz protéica do resíduo de couro *wet-blue*. A extração do cromo foi alcançada por meio de um processo sem gasto de energia e com insumos químicos de baixo custo, obtendo-se uma extração de mais de 94% do cromo da matriz do couro *wet-blue*. O produto resultado da descromação, o colágeno, teve sua caracterização termogravimétrica semelhante aos valores obtidos na literatura, dessa forma, deverá feito um estudo de viabilidade para o uso do colágeno como fonte de nitrogênio no cultivo da palma forrageira plantada na Escola Fazenda do IFSERTAO-PE, *campus* Floresta-PE.

CAPÍTULO 4



Potencial biotecnológico da palma forrageira (Opuntia spp.) como biossorvente para tratamento do efluente total de curtume

4.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1.1 Técnicas de Tratamento de Efluentes de Curtume

A relevância econômica da indústria de couro e sua cadeia produtiva poluidora trouxeram nos últimos anos muitas pesquisas acadêmicas no âmbito de novas tecnologias para a redução e/ou reciclagem de seus efluentes.

Propor medidas eficazes de destinação de resíduos, que minimizem os grandes impactos causados ao meio ambiente tem sido grande desafio para os curtumes (GODECKE et al., 2012). Os curtumes são indústrias transformadoras de couro, subproduto da produção de carne bovina, que após uma série de processos mecânicos e químicos torna o material final um produto estável e imputrescível (SANTOS et., 2015).

No processo de curtimento, 80 a 90% dos curtumes mundiais utilizam sais de cromo III. A grande maioria dos curtumes utiliza sais básicos de cromo, o agente curtente, na sua forma trivalente (Cr^{3+}) (MONTAÑÉS et al., 2014). Nesse estado de oxidação o cromo não é tóxico aos seres humanos, é um elemento essencial. No entanto, sob determinadas condições abrasivas o Cr^{3+} pode ser oxidado para Cr^{6+} , esse último é tóxico, tem efeito acumulativo nos tecidos do corpo, é um metal carcinogênico e mutagênico. Os efluentes líquidos, contendo metais tóxicos, quando dispostos de maneira inadequada, causam a contaminação de corpos receptores. Esses metais não são biodegradáveis e como resultado causam danos à saúde (WANNGAH e HANAFIAH, 2008). A Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece o limite máximo para descarte de efluente em corpos d'água em $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

A remoção de Cr^{3+} do efluente de um curtume é um processo oneroso dentro da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Normalmente, é feita por meio de uma precipitação do metal em forma de hidróxido, em que é necessário fazer uma filtração e por fim, o descarte do precipitado, assim, é gerado outro lodo. O processo da precipitação também é influenciado pela solubilidade do metal, ao qual a etapa para remoção e clarificação da água é outro ponto negativo.

As técnicas de tratamento convencionais de águas residuais, como os métodos físico-químicos (floculação, precipitação e troca iônica), muitas vezes são onerosas e requerem um período para a sua efetivação (JAIN et al., 2015). Uma alternativa de baixo custo e de boa eficiência consiste na aplicação do processo de

adsorção, que pode ser realizado utilizando biomassas de origem animal, vegetal ou microbiana como adsorventes (YU et al., 2013).

4.1.2 Processo de Adsorção

A adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de separações químicas. Processos de adsorção são largamente utilizados para remoção de cor, odores ou gosto no tratamento e purificação de águas, óleos, produtos farmacêuticos e efluentes de processo. O sucesso de um adsorvente industrial no campo das operações unitárias depende em grande parte da facilidade com que o adsorbato (espécie em solução) pode ser retirado, seja para fins de aproveitamento, como para regenerar o adsorvente (PIETROBELLI, 2007).

A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos de concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Como o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente (biossorvente), quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (SAMPAIO, 2014).

A natureza da interação adsorvente-adsorbato depende das espécies envolvidas. O processo de adsorção é classificado em: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Na quimissorção, as forças de atração química, geralmente ligações covalentes, agem entre a superfície do adsorvente e do adsorbato. Enquanto que na fisissorção, as forças físicas como forças de van der Waals ou eletrostáticas atuam entre a superfície do adsorvente e do adsorbato (CARDOSO, 2012).

Costa e Melo (2018) realizaram um estudo para verificar o pH em que a carga na superfície dos resíduos da casca do limão taiti era nula (pH_{PCZ}) e a capacidade de adsorção de azul de metileno, existente em sistemas aquosos artificiais, por essa biomassa, lavada com água destilada e modificada quimicamente com NaOH 0,10 M. Os ensaios foram realizados em triplicata, utilizando sistema em batelada e as determinações dos teores do azul de metileno, adsorvido pelas fibras, por

espectrofotometria em UV-Vis. Os autores concluíram que os pontos de carga zero (pH_{PCZ}) das duas formas da biomassa não diferiram estatisticamente, apresentando valor médio igual a 5,72. A taxa de adsorção máxima foi igual a 99,58% (49,691 mg.g⁻¹) na biomassa modificada, 17,79% superior que na biomassa lavada.

Quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um dado volume de um adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Assim, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Quando é atingido esse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q) é determinada. Podendo, assim, obter um gráfico de q versus C_e . Os valores de q são obtidos através da Equação 4.1.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

(Equação 4.1)

Os valores das variáveis C_e e q são obtidos após o equilíbrio ser atingido, através da separação do biossorvente da mistura utilizando-se um filtro de membrana, papel de filtro ou por centrifugação e através da análise do sobrenadante calcula-se a concentração do metal em estudo.

Algumas equações matemáticas foram propostas para representar as isotermas de adsorção. Dentre os vários modelos destacam-se os modelos: de Langmuir e de Freundlich (NASCIMENTO et al., 2014; JORGE et al., 2015).

A Equação 4.2 representa o modelo de Langmuir e é uma das equações mais utilizadas para a representação de processos de adsorção. Nesse modelo a adsorção ocorre em uma monocamada, os sítios de adsorção possuem energias idênticas e não existe interações entre as partículas adsorvidas.

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

(Equação 4.2)

Em que: q é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹); q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹); K_L é a constante de

interação adsorvato/adsorvente ($L \cdot mg^{-1}$) e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$).

O outro modelo que pode ser utilizado é o modelo matemático de Freundlich, representado pela Equação 4.3. Este modelo admite a possibilidade de formação de mais de uma camada de adsorvato.

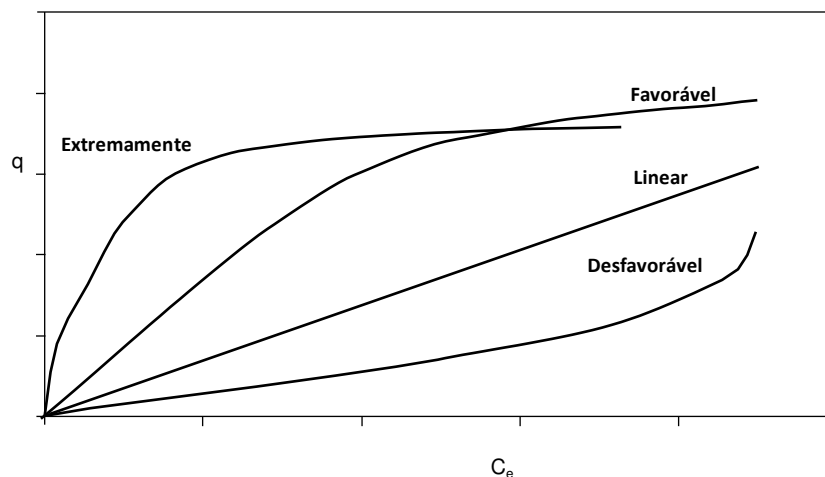
$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{e,q}$$

(Equação 4.3)

Em que: q_e é a quantidade de soluto adsorvido ($mg \cdot g^{-1}$); C_e é concentração de equilíbrio em solução ($mg \cdot L^{-1}$); $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_f : constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

As isotermas são representadas através de gráficos que envolvem a capacidade de adsorção (q) *versus* a concentração em equilíbrio na fase líquida (C_e) e podem ser obtidas a partir de dados experimentais (NASCIMENTO et al., 2014; GOETTEMS, 2019). Na construção das isotermas utiliza-se uma massa fixa de adsorvente e várias concentrações de adsorvato. Na Figura 4.1 são apresentadas as formas possíveis de isotermas de adsorção.

Figura 4.1 – Formas possíveis de isoterma de adsorção.



Fonte: Adaptado de MOREIRA (2008).

4.1.3 Biossorção

Segundo Fu e Wang (2011) a biossorção é definida como a propriedade que certas biomoléculas de biomassas possuem em se ligar e concentrar íons ou outras moléculas a partir de soluções aquosas, diferentemente do processo de bioacumulação, que tem por base o transporte metabólico ativo. Os biossorbentes são de origem biológica e têm se apresentando como uma alternativa por ser renováveis, possuírem baixos custos e apresentarem elevada eficácia na remoção de metais.

Várias pesquisas realizadas nos últimos anos obtiveram resultados satisfatórios da adsorção com diferentes biossorbentes, como algas, fungos, bactérias, resíduos agroindustriais, subprodutos agrícolas, macrófitas aquáticas, entre outros (MIMURA et al., 2010; GEROLA et al., 2013; MAGRO et al., 2013). A biossorção é uma proposta inovadora, renovável e de baixo custo. A aplicação dos biossorbentes no tratamento de efluentes líquidos industriais ainda é restrita, apesar de serem amplamente testados na remoção de íons metálicos presentes em soluções sintéticas. Um dos problemas para a adsorção de metais é a variedade de contaminantes presentes nos efluentes, que podem interferir na eficácia do biossorbente. Por isso, faz-se necessário verificar a capacidade das biomassas na remoção de metais presentes em efluentes (ROCKET et al., 2019).

O potencial biotecnológico do emprego de biomassas na remoção de metais pesados tem sido difundido nas duas últimas décadas. As biomassas são de baixo ou nenhum custo econômico e muito abundante. Muitas vezes são subprodutos agrícolas que não tem nenhum valor comercial (NOGUEIRA et al., 2019).

Dentre as biomassas possíveis de serem utilizadas, destaca-se a palma forrageira devido a mecanismos fisiológicos intrínsecos da espécie (metabolismo ácido das crassuláceas, o que confere maior eficiência na utilização da água) quando comparada a outros tipos de culturas (AMORIM, 2011).

Diante desse contexto optou-se para o desenvolvimento dessa pesquisa usar a palma forrageira (*Opuntia* spp.) sem tratamento prévio, como biomassa para adsorção dos íons cromo (Cr^{3+}) presentes no efluente total de uma indústria de couro localizada no Sertão Pernambucano. Acredita-se que este estudo constitui uma abordagem eco-inovadora para a redução da carga de Cr^{3+} e valorização do uso de uma biomassa abundante no semiárido do Nordeste brasileiro.

4.1.4 Biossorvente

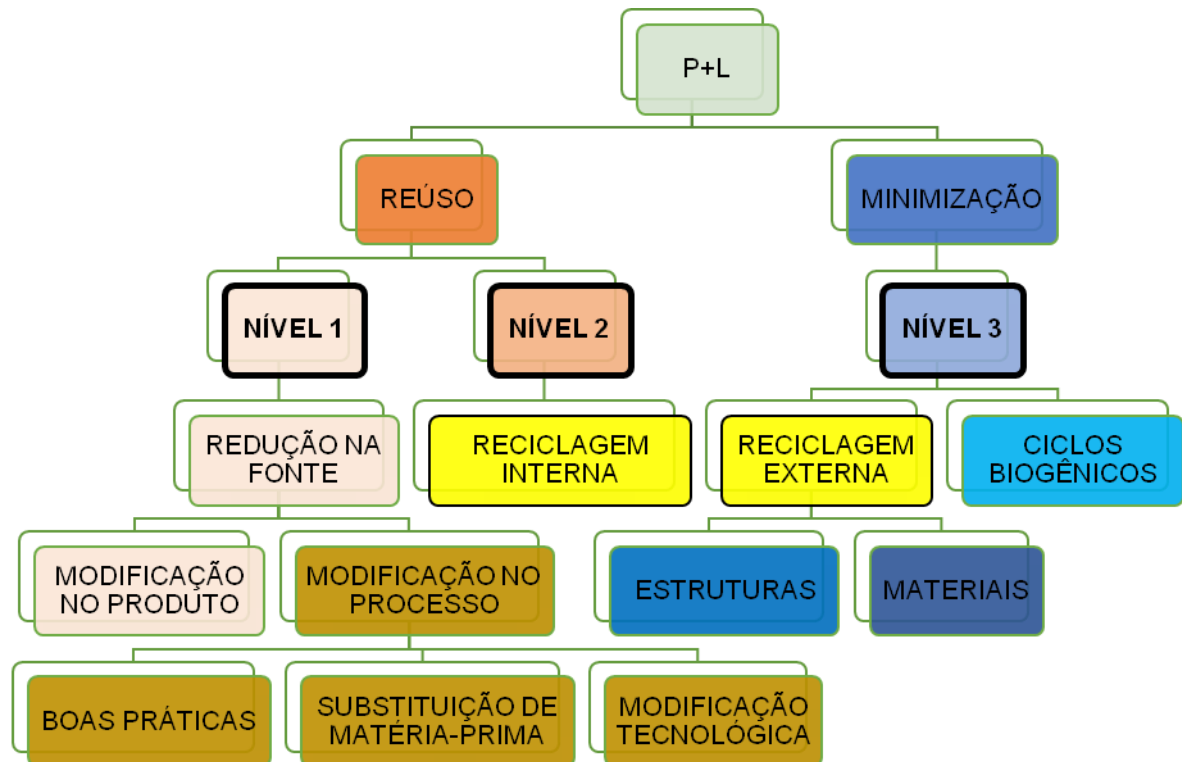
Os processos industriais transformam energia, mão de obra e insumos em produtos com valor agregado. Inerente ao processo tem-se a emissão de poluentes: resíduos sólidos, efluentes e/ou emissões gasosas. O ciclo produtivo industrial requer o uso demasiado de energia e água, tendo nos últimos anos a aplicabilidade das leis ambientais buscando uma produção menos agressiva aos biossistemas, implementando mudanças na linha de produção, conscientização dos gestores e, principalmente, a redução de matérias-primas não renováveis (KIPERSTOK et al., 2013).

A metodologia de Produção Mais Limpa (P+L) consiste na aplicação de uma estratégia econômica-ambiental integrada aos processos e produtos acabados, a fim de aumentar a eco-eficiência no uso de insumos, água e energia, por meio da não geração, minimização ou reciclagem dos resíduos, efluentes e emissões atmosféricas, ambientais, de saúde ocupacional e econômica (UNEP, 1990; CNTL, 2003). A P+L foi concebida pela Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial (UNIDO) e pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA).

A P+L tem como meta gerenciar os resíduos produzidos como matérias-primas. A geração de resíduos e efluentes é onerosa em uma indústria, sendo necessários gastos elevados de energia, água e matéria-prima para sua produção, gerando um custo alto. Evitar sua geração e/ou minimizar serve de alicerce para uma produção eco-eficiente. Essa metodologia segue um nível de prioridade para sua implementação dentro de um setor produtivo.

Na Figura 4.2 encontra-se descrito o fluxograma ilustrativo da metodologia da Produção Mais Limpa (P+L).

Figura 4.2 - Fluxograma da metodologia da Produção Mais Limpa (P+L).



Fonte: Adaptado de CNTL (2003).

O nível 1 visa a redução na geração de resíduos e emissões diretamente na fonte, seja modificando produtos ou o processo de fabricação. Caso não seja possível, a redução inicia-se no nível 2 com a reciclagem interna, em que reintegra-se o resíduo no processo original de produção, em outro processo ou realizando recuperação parcial. Caso, nenhuma das atividades descritas sejam suficientes segue-se para o nível 3, o reúso de resíduos e emissões por meio de reciclagem externa ou reintegração ao ciclo biogênico.

O potencial biotecnológico do emprego de biomassas na remoção de metais pesados tem sido difundido nas duas últimas décadas. As biomassas são de baixo ou nenhum custo econômico e são encontradas em abundância na região Nordeste. Muitas vezes são subprodutos agrícolas que não tem nenhum valor comercial (NOGUEIRA et al., 2019).

Na Tabela 4.1 estão descritos alguns tipos de bioissorventes e sua aplicabilidade para remoção de metais. Pode-se observar que as biomassas lignocelulósicas possuem em sua estrutura vários grupos funcionais: carboxilas, hidroxilas, sulfatos, fosfatos, éter e aminos, sítios de locação para os metais pesados (WANNGAH; HANAFIAH, 2018).

Tabela 4.1 – Tipos de biossorventes e sua aplicabilidade na remoção de metais.

BIOSSORVENTES	METAIS	APLICAÇÃO	AUTORES
Casca do maracujá	Pb ²⁺	Adsorção de íons de Pb ²⁺ da pele <i>in natura</i> , modificada com NaOH e ácido cítrico.	GEROLA et al., 2013
Serragem de <i>Pinus</i>	Cr ³⁺	Adsorção de íons de Cr ³⁺ através de uma coluna de leito fixo.	DEBSKIN et al., 2019
Palha de trigo	Cu ²⁺ e corante azul de metileno	Adsorção de íons de Cu ²⁺ e azul de metileno em soluções com concentrações pré-determinadas.	HAN et al., 2011
Espoja vegetal (<i>Luffacylindrica</i>)	Cd ²⁺	Adsorção dos íons Cd ²⁺ em soluções com concentrações pré-determinadas.	LINDINO et. al., 2014
Casca da <i>quilajabark</i> saponina	Cr ³⁺	Adsorção dos íons de Cr ³⁺ do lodo de uma ETE de curtume.	KLIC et al., 2015

Fonte: Própria autoria (2019).

A fim de diminuir os impactos ambientais causados pela presença de compostos dissolvidos nos efluentes industriais, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, a separação destes elementos pode ser realizada por meio de uma operação denominada de adsorção (ROCKET et al. 2019). A adsorção tornou-se mais atrativa para tratamento de águas residuárias, pois elimina a precipitação dos metais que ocorrem em condições extremamente alcalinas (PERILLI et al., 2014). Segundo Muranaka (2010) a adsorção é um processo de remoção de partículas em líquidos ou gases a partir de um material sólido designado adsorvente, podendo ser química ou física, dependendo das interações produzidas entre adsorvente e o adsorvato. A sustentabilidade de materiais biológicos prosperou os processos convencionais de adsorção, em que a biossorção tem sido amplamente empregada no tratamento de efluentes.

A possibilidade do reaproveitamento de materiais biológicos de maneira econômica e sustentável instigou o desenvolvimento de inovações nos processos convencionais de adsorção, sendo que atualmente, a biossorção vem sendo principalmente empregada no tratamento de efluentes assim como em processos de extração e recuperação de metais e elementos metálicos incluindo-se metais preciosos e terras raras (HEIDELMANN et al., 2017).

4.1.4.1 *Palma forrageira*

Com uma área de aproximadamente um milhão de quilômetros quadrados, o semiárido brasileiro está localizado entre os estados da Bahia, Sergipe, Alagoas, Pernambuco, Paraíba, Rio Grande do Norte, Ceará e Piauí e em parte dos estados de Minas Gerais e Espírito Santo. Apresenta curtos períodos de chuvas sazonais caracterizadas pela distribuição irregular das chuvas que podem variar de 250 a 500 mm por ano e uma taxa de evaporação superior à precipitação, ocasionando prejuízos nas pastagens e baixo desempenho produtivo (COUTINHO et al., 2013).

A Caatinga é o ecossistema que prepondera nessa região, sua flora é constituída por árvores e arbustos que se caracterizam pela sua rusticidade, tolerância e capacidade de se adaptar às extremas condições climáticas do semiárido do Nordeste. Introduzida no Brasil em meados de 1800, a palma forrageira (*Opuntia ficus*), natural do continente Americano, foi trazida por empresários do setor têxtil do sertão Alagoano para servir como hospedeira do inseto cochonilha-do-carmim (*Dactylopius coccus* Costa). A fêmea desse inseto produz o ácido carmínico, base para produção do corante vermelho (carmim). Ao longo dos anos, agricultores perceberam a resistência da palma as condições climáticas impostas pelo semiárido nordestino e passaram a cultivá-la para produção de um alimento para períodos de baixos índices pluviométricos (MOURA, 2011).

A palma passou a ser cultivada no Nordeste devido as suas características morfofisiológicas. Estima-se existirem nessa Região aproximadamente 600 mil hectares distribuídos nos estados de Alagoas, Pernambuco, Paraíba, Ceará, Rio Grande do Norte, Sergipe, Piauí e Bahia, representando 90% da área plantada com esta cultura no Brasil (LOPES et al., 2012; FARIAS, 2013).

Na Figura 4.3 está ilustrado o plantio de variedades da palma forrageira na Fazenda do Instituto Federal do Sertão Pernambucano – IFSERTAO.

Figura 4.3 - Plantio de variedades da palma forrageira na Fazenda do Instituto Federal do Sertão Pernambucano – IFSERTAO.



Fonte: Própria autoria (2019).

A palma forrageira pertence à divisão dos *Embryophyta*, com uma subdivisão em: *angiospermea*, pertencente à classe *dicotyledoneae*, à subclasse *archiclamideae*, da ordem *Opuntiales* e família das Cactáceas (SILVA; SANTOS, 2006). Na região Nordeste do país, basicamente, são cultivadas duas espécies de palma: a *Opuntia ficus-indica* (L.) Mill e *Nopalea cochenilifera* (L.) (FARIAS et al., 2005).

Entre as variedades mais cultivadas, destacam-se a ‘Gigante’, a ‘Redonda’, a ‘Orelha de elefante’ (todas do gênero *Opuntia*) e a ‘Miúda’ (gênero *Nopalea*). A ‘orelha de elefante’ (*Opuntia* spp.) é um clone importado do México e da África. Tem como vantagem a resistência à cochonilha-do-carmin e a menor exigência em fertilidade do solo. A presença de espinhos dificulta o manejo como forrageira, no entanto essa característica, apesar de indesejável na alimentação animal, garante a esse material uma maior resistência à seca, pois os espinhos servem para reduzir a temperatura do caule durante o dia (RAO et al., 2006; CAVALCANTI et al., 2008).

A palma forrageira tornou-se uma planta de grande importância para os sistemas produtivos do semiárido nordestino. Essa cactácea apresenta menor estacionalidade de produção, principalmente se comparada a outras plantas forrageiras cultivadas, tornando-se uma alternativa para suprir as exigências

nutricionais e hídricas dos animais na época de maior escassez de forragem (AMORIM, 2011).

A palma forrageira é cultivada em todo o mundo, principalmente para produção de forragem, fármacos, alimentação humana e tratamento de água (VOLPE et al., 2018).

A sua resistência aos tempos de estiagem e fácil cultivo no semiárido nordestino, confere a palma forrageira uma alternativa sustentável para a produção de uma biomassa para o processo de adsorção de metais pesados. Assim, buscou-se investigar o potencial biotecnológico para minimizar os impactos da contaminação por Cr^{3+} do efluente total do curtume.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

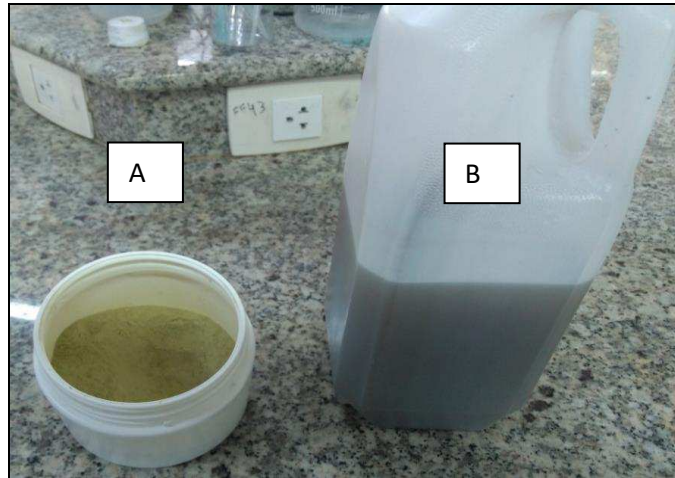
4.2.1 Matéria-Prima

A palma forrageira (*Opuntia* spp.), da variedade “Orelha de Elefante”, foi coletada em junho de 2019 no campo experimental do IFSEPTAO-PE, localizado na zona rural do município de Floresta-PE. Após seleção e lavagem dos cladódios para a remoção de areia e outras impurezas provenientes das colheitas e transporte, foram cortados em pedaços de aproximadamente 3 x 3 x 1 cm e acondicionados em uma estufa da marca De Leo modelo AESRSE, onde ficaram mantidos a $55\text{ °C} \pm 1$ por 72 horas. O material seco foi triturado em um moinho de facas da marca Fortinox modelo STAR FT 50 e peneirado em peneira com abertura de 1 mm, para obtenção de partículas homogêneas. O material foi armazenado em um recipiente fechado e guardado em local seco a temperatura ambiente.

O efluente total foi coletado na lagoa de estabilização do curtume, localizado no Sertão Pernambucano. Este efluente não foi submetido a nenhum tipo de tratamento na ETE. Foram coletados 2 L da amostra e armazenados em embalagens de polietileno.

Na Figura 4.4 encontram-se ilustrados o pó da palma forrageira e o efluente total da ETE do curtume.

Figura 4.4 - Pó da palma forrageira (a); Efluente total do curtume (b).



Fonte: Própria autoria (2019).

4.2.2 Caracterização da Biomassa

Os ensaios foram realizados com a biomassa. Esta foi caracterizada com relação ao seu teor de umidade, cinzas sulfatadas, cinzas totais, teor de substâncias extraíveis em álcool etílico, teste de umidade por perda por dissecação e índice de espumas. As análises foram realizadas no Laboratório de Química do Instituto Federal do Sertão Pernambucano – IFSERTAO-PE, *campus* Floresta, localizado no município de Floresta-PE.

4.2.3 Cinética de Adsorção

Os experimentos para obtenção das curvas cinéticas de adsorção foram realizados no Laboratório de Ensino e Tecnologia Química (LETEQ) no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), *campus* Campina Grande-PB. Os ensaios de adsorção ocorreram em 2 (duas) bateladas com o efluente total do curtume em contato com a biomassa palma forrageira na forma de pó, em tempos variando de 5 a 60 minutos, com intervalos de 5 minutos para a adição da biomassa em cada erlenmeyer, totalizando doze amostras. A biomassa foi pesada numa balança analítica da marca Marte com precisão de $0,0001\text{g} \pm 0,001\text{g}$. Os doze frascos erlenmeyer foram colocados na mesa agitadora a marca Novatecnica com a velocidade de reação de 130 rpm, cada um dos frascos continha 40,0 mL do efluente total do curtume.

Na Figura 4.5 está ilustrada a mesa agitadora para os ensaios de adsorção com 12 frascos erlenmeyer.

Figura 4.5 - Mesa agitadora para obtenção das curvas cinéticas de adsorção.



Fonte: Própria autoria (2019).

Após a estabilização do aparelho com 5 minutos de agitação com os doze frascos erlenmeyer, foram adicionados 2 g do pó de palma forrageira para o ensaio 1 e 4 g para o ensaio 2 de acordo com a variação de tempo (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 - Tempo de agitação de cada ensaio na adsorção.

ENSAIOS (1 e 2)	TEMPO SOB AGITAÇÃO DE 130 RPM (minutos)
1	5
2	10
3	15
4	20
5	25
6	30
7	35
8	40
9	45
10	50
11	55
12	60

Fonte: Própria autoria (2019).

Decorrido o tempo de agitação de cada erlenmeyer, a mistura foi submetida a uma filtração com uma tela de *nylon* com abertura de 0,3 x 0,87 mm, em que os filtrados foram coletados em garrafas para posterior quantificação do teor de Cr^{3+} , conforme ilustrado na Figura 4.6.

Figura 4.6 - Filtrados resultantes da cinética de adsorção.



Fonte: Própria autoria (2019).

Posteriormente, outra batelada nas mesmas condições de tempo, quantidade de efluente e velocidade de agitação foi realizada com a massa da biomassa igual a 4 g, também de acordo com a Tabela 4.2.

4.2.4 Isoterma de Adsorção

A obtenção da isoterma de adsorção foi realizada no Laboratório de Ensino e Tecnologia Química (LETEQ) no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), *campus* Campina Grande-PB. Para obtenção da isoterma de adsorção para o sistema água/efluente total/pó de palma forrageira foi utilizada a mesa agitadora da marca Novatecnica. Foram acondicionados dez frascos erlenmeyer de 125 mL. Posteriormente, pesou-se 2 g de biomassa para cada frasco e adicionou-se uma proporção de água/efluente variante, (Tabela 4.3). Os doze frascos erlenmeyer com água/efluente total/pó de palma forrageira permaneceu sob agitação de 130 rpm por 60 minutos. Ao final do tempo, esse sistema foi submetido a uma filtração com uma tela de 0,3 x 0,87 mm de abertura. O sobrenadante de cada ponto foi armazenado em garrafas de plástico para posterior quantificação do Cr^{3+} .

Tabela 4.3 - Variação dos parâmetros efluente/água para a cinética de adsorção.

ENSAIOS	VOLUME DE EFLUENTE (mL)	VOLUME DE ÁGUA (mL)
1	4	36
2	8	32
3	12	28
4	16	24
5	20	20
6	24	16
7	28	12
8	32	8
9	36	4
10	40	0

Fonte: Própria autoria (2019).

4.2.5 Quantificação do Teor de Cr_2O_3 ($g.L^{-1}$)

As quantificações de Cr^{3+} foram realizadas no Laboratório de Química do Instituto Federal do Sertão Pernambucano – IFSERTAO-PE, *campus* Floresta, localizado no município de Floresta-PE. A quantificação do teor de Cr_2O_3 foi realizada através de uma digestão ácida nítrico/perclórico e em seguida uma titulação com tiosulfato de sódio, de acordo com a ABNT NBR ISSO 5398-1.

4.2.6 Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

Essas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), *campus* Campina Grande-PB. As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura, modelo Tescan Vega3. A leitura em microscópio eletrônico foi realizada a partir da fixação das amostras de palma na forma de pó, após o melhor resultado de adsorção, em uma fita de carbono em *stubb* de alumínio. A análise microscópica, propriamente dita, foi realizada após metalização com pó de ouro por 30 segundos. Para verificação dos elementos presentes na amostra após a adsorção foram realizados, posteriormente, experimentos de EDS.

4.2.7 Análise de Espectrofotometria

As amostras de biomassa de pó de palma antes da bioadsorção e após 5 minutos de contato (ensaio 1) com o efluente total foram analisados em espectrofotômetro FTIR IRTracer-100 da Shimadzu, na Central de análises de fármacos, medicamentos e alimentos da Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF), *campus* Petrolina-PE.

Foram preparadas pastilhas de brometo de potássio (KBr) foram preparadas para cada amostra, e os espectros obtidos com uma janela espectral entre 400 - 4000 cm^{-1} .

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Análise Físico-Química da Biomassa

Na Tabela 4.4 estão apresentados os resultados referentes a caracterização da biomassa da palma forrageira aos quais foram avaliados os parâmetros: matéria seca, cinzas totais e sulfatadas e índice de espuma.

Tabela 4.4 - Caracterização da biomassa palma forrageira (*Opuntia* spp.).

PARÂMETROS ANALISADOS	VALORES (%)
Matéria seca	7,44
Cinzas totais	20,423±0,206
Cinzas sulfatadas	24,310 ± 0,132
Índice de espuma	<100

Fonte: Própria autoria (2019).

Como observado na Tabela 4.4, a biomassa palma forrageira na forma de pó apresenta baixa porcentagem de matéria seca, conseqüentemente, altos teores de água, valores semelhantes aos encontrados por Silva et al. (2013), Cavalcante et al. (2014) e Pessoa et al. (2013). Observou-se que o teor de matéria seca pode variar de acordo com a região do plantio, variedade e a idade do cladódio. Enquanto que, o valor das cinzas totais que foi de 20,423% indica a presença de

uma porção inorgânica na palma. Segundo Wanderley et al. (2002) e Teles et al. (2004) a palma forrageira é rica em minerais, sobretudo cálcio, potássio e magnésio.

4.3.2 Cinética de Adsorção do Cr^{3+}

Com o intuito de avaliar o melhor desempenho do biossorvente, os experimentos de biossorção do Cr^{3+} foram realizados utilizando o efluente total coletado na 4ª semana de julho de 2019.

Na Tabela 4.5 encontram-se os valores dos teores de óxido de cromo em $g.L^{-1}$ do efluente total das amostras coletadas na 1ª semana de julho de 2019 e na 4ª semana de julho de 2019.

Tabela 4.5 - Teor de óxido de cromo em $g.L^{-1}$ do efluente total das amostras coletadas na 1ª semana de julho de 2019 e na 4ª semana de julho de 2019.

EFLUENTE COLETADO	TEOR DE ÓXIDO DE CROMO ($g.L^{-1}$)
1ª SEMANA DE JULHO	1,55 ± 0,150
4ª SEMANA DE JULHO	1,72 ± 0,173

Média de Cr_2O_3 ± desvio padrão (n = 3); Os valores não apresentam diferença estatisticamente significativa quando $p < 0,05$ segundo test-T não pareado.

Fonte: Própria autoria (2019).

De acordo com a Tabela 4.5 o efluente coletado na 4ª semana de julho de 2019 apresentou um teor de Cr^{3+} ligeiramente superior ao efluente coletado na 1ª semana. A concentração de Cr^{3+} no efluente total, nas duas coletas, estão muito acima do que preconiza a Resolução nº 430/2011 do CONAMA que estabelece uma quantidade máxima de $1 mg.L^{-1}$. Sendo imprescindível a minimização desse contaminante.

Os fatores tempo de contato entre o biossorvente e o efluente total e a quantidade de biomassa foram analisados em relação a sua capacidade adsortiva. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, e ao término das bateladas o teor de óxido de cromo no efluente foi novamente quantificado para avaliação da eficiência do processo. O percentual de eficiência de remoção do Cr^{3+} foi obtido

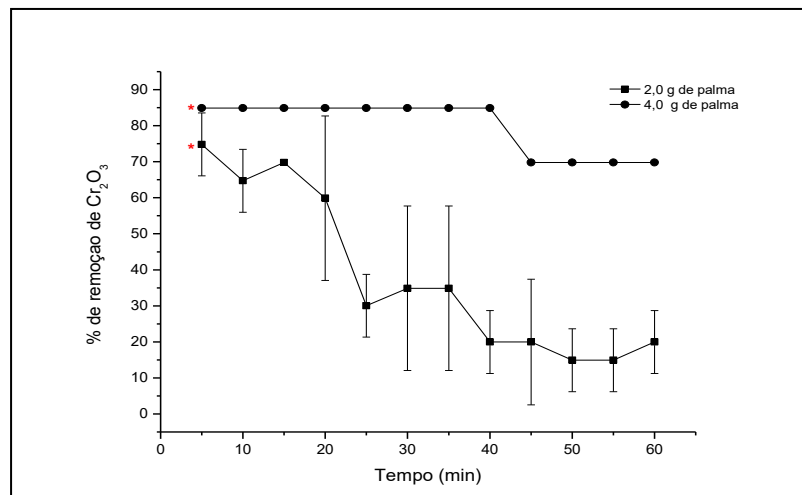
utilizando a Equação 4.4.

$$\% \text{ remoção de } \text{Cr}^{3+} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (\text{Equação 4.4})$$

Em que: C_o é a concentração inicial de óxido de cromo no efluente antes do processo de biossorção; C_f é a concentração de óxido de cromo da solução no equilíbrio.

No estudo cinético o tempo de contato entre o biossorbente e a solução variou de 5 a 60 minutos. Os níveis de remoção de Cr^{3+} ao longo do tempo estão representados na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Curvas das cinéticas de adsorção no tempo de ensaio de 60 minutos para quantidades de biomassa de 2 e 4 g.



Valores expressos como média percentual de remoção de cromo \pm desvio padrão; ensaios realizados em triplicata para cada tempo e massa de bioadsorbente.

(*) Dados assinalados não apresentaram diferença estatisticamente significativa, em test-T intervalo de 95% de confiança.

Fonte: Própria autoria (2019).

Para ambos os ensaios a eficiência da remoção diminui ao longo do tempo de contato. Para o ensaio com 2 g de biomassa palma forrageira, o tempo de 5 minutos foi suficiente para remoção de 74,8% do Cr^{3+} . No ensaio com 4 g de biomassa obteve-se 84,88% de remoção até o tempo de 40 minutos de contato. A partir desse tempo observa-se uma saturação da biomassa, não sendo mais observado remoção de Cr^{3+} no efluente.

A diminuição na remoção pode ser justificada por meio da complexidade do efluente total. No adsorbato, o efluente total, encontram-se outros íons provenientes das próprias etapas de curtimento do couro. Nos processos da ribeira, a limpeza e

preparação da pele “verde”, insumos químicos como: CaO, Na₂S, NaCl, tensoativos, H₂SO₄ são adicionados ao processamento da pele, e conseqüentemente, estão presentes no efluente. Dessa forma, a capacidade de adsorção da palma é reduzida, visto que, os seus sítios passaram a alocar não somente os íons de Cr³⁺ mas adsorveram outros metais presentes.

Resultado semelhante foi obtido por Lima et al. (2016) que realizou a biossorção com a biomassa da palma forrageira da variedade “Orelha de Elefante” para a remoção do contaminante gasolina em efluente simulado. Em seus resultados foi possível observar que a cinética de adsorção foi rápida, com a eficiência adsortiva sendo maior nos primeiros minutos do experimento. A maior quantidade de óleo adsorvido ocorreu no tempo de 15 minutos. A partir deste tempo, a capacidade adsortiva da palma forrageira apresentou decréscimos significativos. A mesma atribuiu à diminuição da eficiência adsortiva da biomassa à possível saturação da palma devido ao maior tempo de contato.

VINODINHI e DAS (2010) em seus estudos realizaram a adsorção dos íons de Cr⁶⁺ utilizando como biomassa pó de folhas de nim (*Azadirachta indica*). As cinéticas de adsorção foram realizadas com uma solução sintética de Cr⁶⁺ previamente preparada com K₂Cr₂O₇ (1 mg.L⁻¹) e com o efluente bruto coletado em um curtume da Índia. E percebem que a capacidade adsortiva dos íons de Cr⁶⁺ pela biomassa de nim foi inferior quando comparada a quantidade adsorvida utilizando a solução de Cr⁶⁺. Tal feito foi atribuído a presença de vários íons metálicos presentes no efluente bruto coletado. A biossorção se torna competitiva, os íons competem por um número limitado de sítios de adsorção.

Segundo Altundogan (2005) em processos de tratamentos de efluentes com biossorventes orgânicos, alguns compostos podem ser solubilizados da fase sólida e ocasionar influência negativa, por exemplo, aumento da carga orgânica do efluente. Isso mostra que o adsorvente também foi capaz de adsorver boa parte da matéria orgânica presente, inviabilizando os sítios da biomassa tornando-os não satisfatória a adsorção do metal.

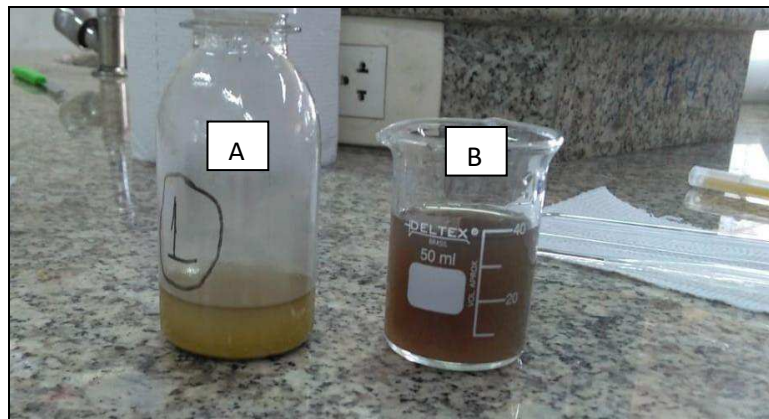
Uma forma de minimizar esses efeitos é provocar a modificação química do biossorvente. Nesse tratamento prévio da biomassa, aumentar a capacidade de biossorção de íons Cr³⁺ pelos grupos funcionais presentes na biomassa é alcançado por meio de uma modificação química na estrutura do biossorvente, seja pela retirada ou anulação dos grupos que inviabilizam ou reduzem a capacidade de adsorção.

Entretanto, a modificação química da biomassa gera custos operacionais e dará origem a água residual que poderá se tornar outro agente contaminante dentro da indústria de curtume (SILVA et al., 2013).

O fator tempo de contato para a biossorção gerou um impacto negativo para os dois ensaios.

A Figura 4.8 evidencia o poder de adsorção da biomassa ilustrando o efluente antes e após a biossorção.

Figura 4.8 - Efluente após a biossorção (a); Efluente do curtume antes da biossorção (b).



Fonte: Própria autoria (2019).

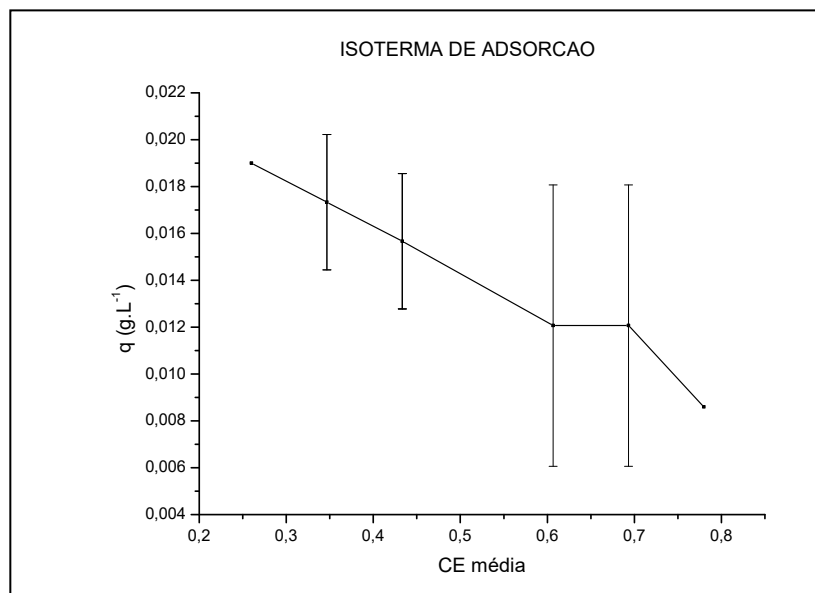
A aparência do efluente muda com apenas 5 minutos de contato com o biossorvente. Volzone e Garrido (2008), utilizando bentonita modificada com $\text{Al}(\text{OH})_3$, realizaram a adsorções em bateladas com efluente sintético e efluente real de curtume. Os valores para a remoção do Cr^{3+} foram de 120 mg.g^{-1} para o efluente sintético e de 24 mg.g^{-1} para o efluente real. Os autores concluíram que a diferença, provavelmente, ocorre em razão da existência de outros poluentes.

Os valores máximos de remoção dos íons de Cr^{3+} para os ensaios com 2 g e 4 g foram, respectivamente, 74, 80% e 84,88%, nos primeiros 5 minutos de contato. Observa-se que o aumento da quantidade de biomassa não causou um impacto significativo na remoção do Cr^{3+} , sendo assim, o ensaio com 2 g mostrou-se economicamente mais viável, visto que o quantitativo do biossorvente utilizado foi menor. Os dois ensaios com quantidades distintas de adsorventes foram realizados a temperatura ambiente e sem modificação química da biomassa.

4.3.3 Isoterma de Adsorção

A isoterma de adsorção correlaciona-se com o consumo do metal, neste caso, do Cr^{3+} pela massa (g) do bioissorvente. É definido por diferentes parâmetros tais como: concentração inicial do adsorvato na solução, quantidade de bioissorvente, as capacidades de adsorção e a competição entre os solutos (PRADHAN et al., 2018). A partir dos resultados obtidos experimentalmente através da cinética de adsorção para o ensaio com 2 g de biomassa pois foi atingiu a saturação em um espaço de tempo maior. Na Figura 4.9 é apresentado um gráfico de q versus C_e .

Figura 4.9 – Gráfico da isoterma de adsorção do Cr^{3+} .



Fonte: Própria autoria (2019).

O gráfico obtido não se ajusta a nenhum modelo cinético que previsto para as isotermas de adsorção. Os altos valores encontrado para DBQ ($2243,6 \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$) e DBO_5 ($450 \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$) foram parâmetros que influenciaram negativamente a adsorção do Cr^{3+} pelo pó de palma. Os sítios presentes na biomassa de estrutura lignocelulósica foram saturados rapidamente por essa carga orgânica elevada. Fato que foi corroborado pela Figura 4.7 que mostra a mudança da tonalidade do efluente total após 5 minutos de adsorção com a biomassa.

O outro fator preponderante para o não ajuste a um modelo matemático se deu pela presença de outros íons no efluente. Visto que, o efluente não sofreu nenhum tipo de tratamento prévio, sendo assim, carrega íons oriundos das etapas de processamento da pele, tais como: Na^+ , Ca^{2+} , S^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , etc. Esses íons

competem com os íons de Cr^{3+} na adsorção pelos sítios da biomassa. Os melhores coeficientes de correlação R^2 são obtidos para condições controladas nos ensaios das cinéticas de adsorção.

Rocker et al. (2019) realizou a biossorção dos íons de Cr^{3+} de uma solução preparada com concentrações de 10 a 1.500 mg.L^{-1} através macrófita aquática *Pistia stratiotes* onde os resultados experimentais se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, obtendo valores de R^2 próximo de 1. Goettmes (2019) no estudo da cinética biossorção de Cr^{3+} utilizando como biomassa a microalga *Scenedesmus sp*, teve a isoterma ajustada ao modelo de Freundlich para adsorção dos Cr^{3+} e Cr^{6+} . As soluções foram preparadas utilizando como reagente o sulfato básico de cromo, dicromato de potássio e água destilada. Tem-se ainda o estudo realizado por Ngah e Hanafiah (2008) para a biossorção de íons de Cu^{2+} através do pó das folhas da seringueira (*Heave brasilienses*). Solução previamente preparada de concentração conhecida ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) foi capaz de adsorver 91% dos íons de Cu^{2+} e a isoterma ajustou-se ao modelo matemático de pseudo-segunda ordem.

As inúmeras variáveis de um efluente que não passou por nenhum tipo de tratamento químico ou biológico inviabiliza o ajuste matemático pois as equações não são capazes de englobar tantos parâmetros.

4.3.4 Caracterização da biomassa antes e após a biossorção

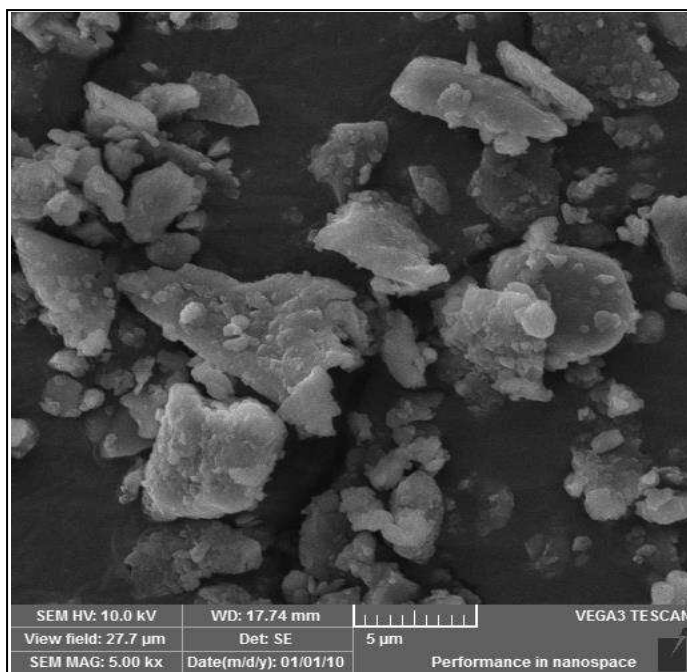
4.3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A espectroscopia eletrônica de varredura foi desenvolvida com o propósito de conhecer a morfologia do biossorvente. Nas Figuras 4.10 (a) e (b) encontram-se ilustradas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da biomassa antes da biossorção dos íons de Cr^{3+} .

Observa-se uma morfologia fibrosa irregular e heterogênea, característica de materiais lignocelulósicos. De acordo com a Figura 4.10 (a) percebe-se a presença de uma mistura de partículas agregadas e de estruturas irregulares que representa a morfologia da hemicelulose. Por outro lado, na Figura 4.10 (b) tem-se a morfologia encontrada na celulose, caracterizada por estruturas individualizadas, alongadas e interconectadas formando arranjos com rugosidade suave ao longo da fibra. Tais

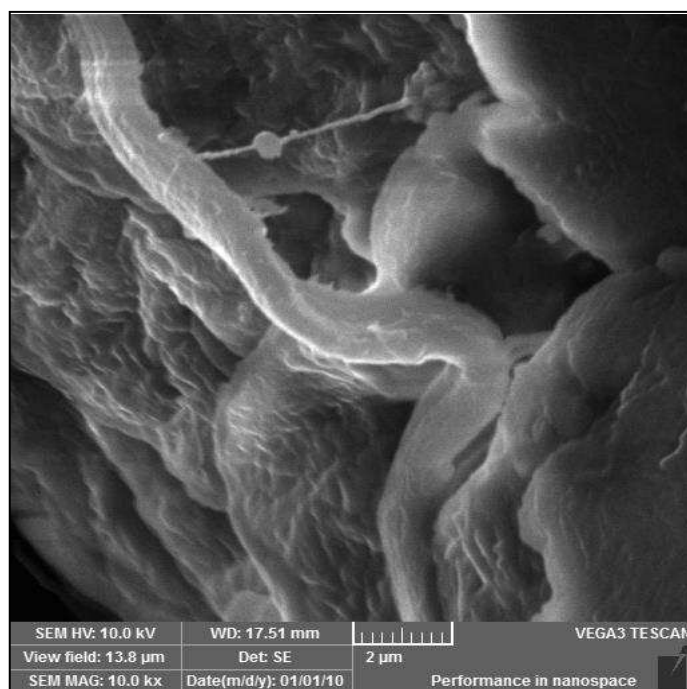
características são favoráveis para a adsorção (ASSIS et al., 2019; ROCKER et al., 2019).

Figura 4.10 (a) - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a biomassa.



Fonte: Própria autoria (2019).

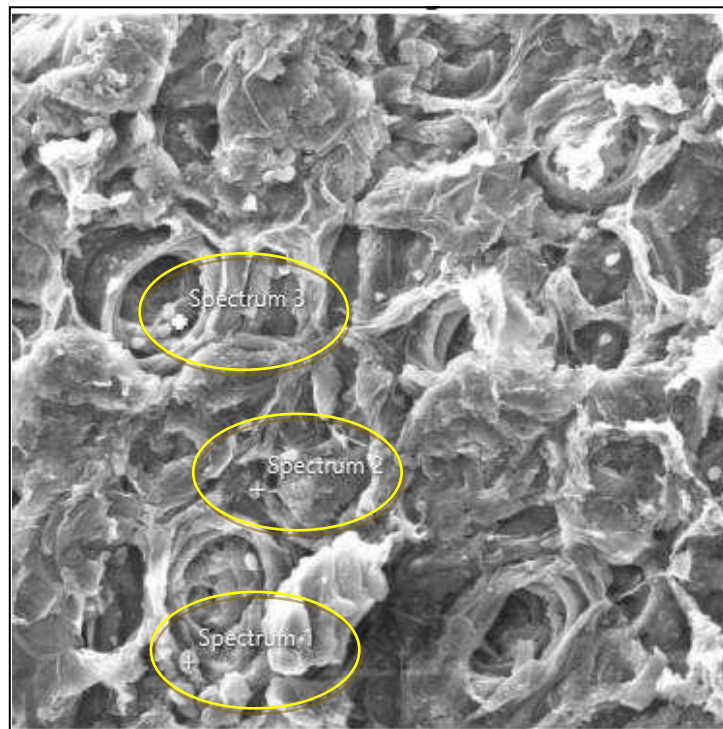
Figura 4.10 (b) - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a biomassa.



Fonte: Própria autoria (2019).

A Figura 4.11 representa a espectroscopia eletrônica de varredura para a biomassa após 5 de contato da biomassa com o efluente total. Percebe-se a presença de alguns corpúsculos dentro das estruturas porosas da biomassa. Foram desenvolvidas análises quantitativas sobre o material após a bioissorção. Para esta análise utilizou-se o mesmo aparelho de microscopia de varredura eletrônica.

Figura 4.11 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a biomassa após 5 minutos de contato com efluente total.

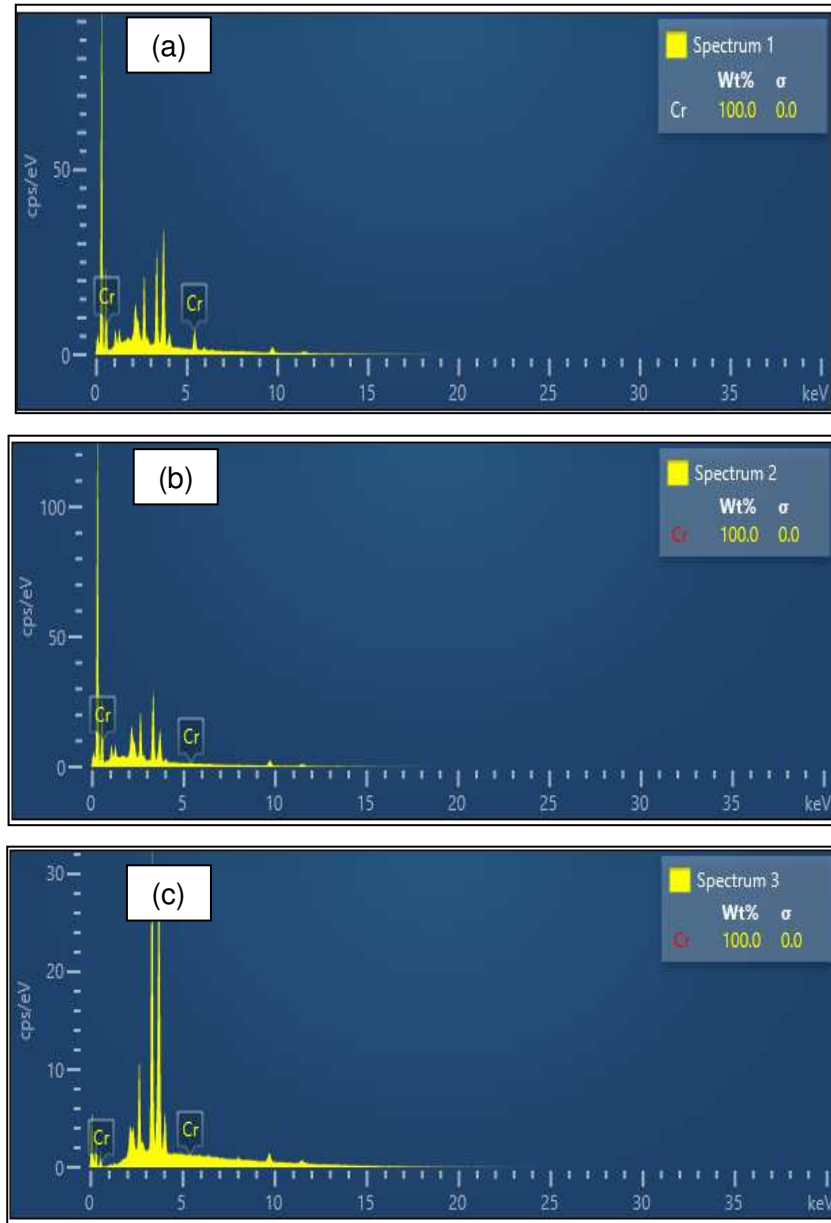


Fonte: Própria autoria (2019).

4.3.4.2 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Nas Figuras 4.12 (a), (b) e (c) estão ilustrados os espectros realizados no espectrofotômetro por energia dispersiva (EDS) para a biomassa após 5 minutos de contato com o efluente total.

Figura 4.12 - Espectro para ponto 1 de análise (a); Espectro para ponto 2 de análise (b); Espectro para ponto 3 de análise (c).



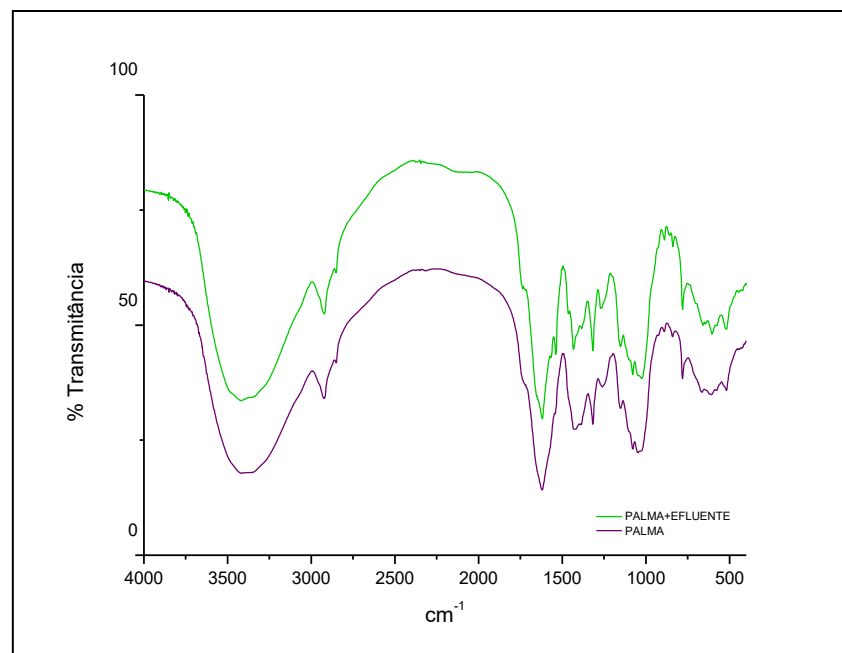
Fonte: Própria autoria (2019).

Conforme apresentado na Figura 4.12 (a), (b) e (c) foi confirmado a presença de cromo aderido aos poros em três pontos distintos de análise ao longo da biomassa.

4.2.4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 4.13 estão ilustrados os espectros realizados no Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras de biomassa antes da bioadsorção e após 5 minutos de contato com o efluente total.

Figura 4.13 - Espectros de FTIR das amostras de biomassa antes da bioadsorção e após 5 minutos de contato com o efluente total.



Fonte: Própria autoria (2019).

Nos espectros de FTIR foram observadas bandas de deformações axiais nas regiões de 3700 – 3084 cm^{-1} (grupamentos O-H), 3008 - 2856 cm^{-1} C-H_{sp3}, 1650 e 1550 cm^{-1} de grupamentos C=O e N-H de amidas além de outras na região de deformações angulares e dobramentos fora do plano dos espectros (1400 – 400 cm^{-1}) como pode ser observado na Figura 4.13 (TONHI e PLEPIS, 2002; PAVIA et al., 2010; SATHISH et al., 2019). Foram observados ainda, diminuição na intensidades das bandas em 1079 e 1049 cm^{-1} , referentes a deformações angulares de grupamentos C-O dos componentes lignocelulósicos contidos na palma (ASSIS et al., 2019) e um sutil aumento na intensidade das bandas na região da 1732 – 1576 cm^{-1} .

O cromo (VI) é uma espécie altamente oxidante e o aumento na intensidade da banda de carbonila indica a ocorrência de oxidação de alcoóis primários e secundários na estrutura lignocelulósica a seus correspondentes aldeídos e cetonas. Além disso, as modificações espectrais permitem sugerir o que o ponto de interação entre o cromo e o biossorvente acontece em grupamentos C-O por meio da doação de pares de elétrons do oxigênio para o referido metal sob a sua forma reduzida (Cr^{3+}) (MEDEIROS et al., 2013).

4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

O estudo da biossorção com a palma constatou-se ser eficiente e promissor. Nos ensaios cinéticos, o equilíbrio foi alcançado em pouco tempo e com altas taxas de remoção de Cr^{3+} . Atualmente, a maioria dos curtumes utiliza apenas a precipitação do cromo, o que demanda considerável quantidade de NaOH. Essa metodologia pode ser substituída pelo processo sustentável do presente estudo, de modo a reduzir os custos operacionais do tratamento do efluente, os impactos ambientais e o reaproveitamento do cromo adsorvido como biofertilizante.

4.5 CONCLUSÕES FINAIS

O desenvolvimento desse trabalho permitiu concluir que a rota proposta para extração do Cr^{3+} do couro *wet-blue* é viável, eficiente e de baixo custo. O colágeno obtido após a descromação foi caracterizado para comprovação da estrutura protéica que forma o couro, atestando que a rota não degradou as fibras que formam o colágeno. O baixo teor de Cr^{3+} remanescente no colágeno permite que mesmo possa ser utilizado como substrato para plantas agindo com fertilizantes minerais. A rota para extração do Cr^{3+} apresenta um caráter inovador, permitindo o reúso do sulfato básico de cromo extraído do sobrenadante após a descromação que retorna ao processo de curtimento.

De acordo com a metodologia empregada foi possível determinar a capacidade de remoção da concentração de Cr^{3+} do efluente total do curtume em apenas 5 minutos de contato entre a biomassa e o adsorvato. A palma forrageira um elevado potencial biotecnológico na adsorção do íon de cromo. A redução não foi suficiente para para o valor estipulado pelo CONAMA (1 mg.L^{-1}) mas a redução de,

aproximadamente, 75% com o uso de 2 g de biomassa mostrou que adsorções sucessivas com o renovamento da biomassa será capaz de remover os íons de Cr^{3+} ao nível que é preconizado pela Legislação.

Diante do exposto foi possível a implementação de uma P+L dentro do curtume com tratamentos sustentáveis que visam a reciclagem interna de seus rejeitos, reúso da matéria-prima e um tratamento alternativo para a redução do Cr^{3+} presente no efluente total, evitando o uso de mais insumos químicos para a precipitação do metal por meio de adição em excesso de um alcalis e a formação de lodo.

CAPÍTULO 5

REFERÊNCIAS



REFERÊNCIAS

- ABER, S.; SALARI, D.; PARSA, M. Employing the Taguchi method to obtain the optimum conditions of coagulation–flocculation process in tannery wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 162, n. 1, p. 127-134, 2010.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS- **NBR 13.341: Couro – Banho residual de curtimento e recurtimento – Determinação do teor de óxido de cromo (III)**. São Paulo: ABNT, 2010.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10.004. Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR/ISO 5398-1: Couro determinação química do teor de óxido crômico**. Rio de Janeiro: ABNT: 2014.
- ADZET, J. M.; MOLINARI, R.; BUONOMENNA, M. G.; ROIG, J. G. Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry. *Water Research*, v. 37, n. 10, p. 2426-2434, 2003.
- ALTUNDOGAN, H. S. Cr(VI) Removal from aqueous solution by iron (III) hydroxide-loaded sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 3, p. 1443-1452, 2005.
- ALVES, V. C.; BARBOSA, A. S. Práticas de gestão ambiental das indústrias coureiras de Franca-SP. *Revista Gestão & Produção*, v. 20, n. 4, p. 883-898. São Carlos, SP, 2013.
- AMARAL, L. A. **Alternativas para o tratamento de resíduos de couro curtido ao cromo – Hidrólise Enzimática e ação bacteriana**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de mestrado para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Porto Alegre – RS. 2008. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/21255/000735085.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em outubro de 2019.
- AMORIM, P. L. **Caracterização morfológica e produtiva em variedades de palma forrageira**. Universidade Federal de Alagoas. Dissertação de mestrado para obtenção do título de Mestre em Zootecnia. Rio Largo – Al. 2011. Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/bitstream/riufal/1133/1/Caracteriza%20a7%20a3o%20morfol%20b3gica%20e%20produtiva%20em%20variedades%20de%20palma%20forrageira.pdf>. Acesso em outubro de 2019.
- ASSIS, A. C. LIMA de; ALVES, L. P.; MALHEIRO, J. P. T.; BARROS, A. R. A.; PINHEIRO-SANTOS, E. E.; AZEVEDO, E. P. de; ALVES, H. da S.; OSHIRO-JUNIOR, J. A.; DAMASCENO, B. P. C. de L. *Opuntia Ficus-Indica* L. Miller (Palma Forrageira) as an Alternative Source of Cellulose for Production of Pharmaceutical Dosage Forms and Biomaterials: Extraction and Characterization. *Polymers*, v. 11, n. 7, p. 1124, 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **ABNT/MB 2968: Peles e couros - Determinação do teor de matéria volátil**. Rio de Janeiro: ABNT, 2001. 3p. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=002070>. Acesso em: 18 set. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10561: Determinação de resíduo sedimentável - método do cone de Imhoff.** Rio de Janeiro: ABNT, 1988.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12.713: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda** – Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Crustacea, Cladocera), São Paulo: ABNT, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13.341: Couro – Banho residual de curtimento e recurtimento – Determinação do teor de óxido de cromo (III)**, São Paulo: ABNT, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 16530: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda** - Método de ensaio com *Artemia sp* (Crustacea, Brachiopoda). São Paulo: ABNT, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 9897: Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores.** Rio de Janeiro: ABNT, 1987. Disponível em: <<http://licenciador.ambiental.com.br/wp-content/uploads/2015/01/NBR-9.897-Planejamento-de-amostras.pdf>>. Acesso em: 18 set. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. **NBR 14550: Couro — Banho residual e efluente líquido — Determinação do teor de sólidos dissolvidos totais, fixos e voláteis.** São Paulo: ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.** 2. ed. Rio de Janeiro, 31 p., 2005.

AYOUB, G.; HAMZEH, A.; SEMERJIAN, L. Post treatment of tannery wastewater using lime/bittern coagulation and activated carbon adsorption. *Desalination*, v. 273, n. 2-3, p. 359–365, 2011.

BAIN; COMPANY. **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira – Relatório**, 34 p. São Paulo, 2014.

BAÑÓN, E.; GOMIS, A. M.; GARCIA, A. N.; LEÓN, M.; MARTÍNEZ, P. Kinetic model of the thermal pyrolysis of chrome tanned leather treated with NaOH under different conditions using thermogravimetric analysis. *Waste management*, v. 48, p. 285-299, 2016.

BERTOLDI, C. F.; BENVENUTI, J.; FORTINO, P. C.; GUTTERRES, M. S. **Métodos analíticos para determinação de compostos em efluentes de curtume.** In: Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2016, Porto Alegre. Porto Alegre: PUCRS. Disponível em <http://www.abesrs.uni5.net/centraldeeventos/_arqTrabalhos/trab_20160921124057000000695.pdf>. Acesso em julho de 2019.

BRASIL. **Lei nº12.305, de 2 de agosto de 2010.** Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em julho de 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de

17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso junho 2019.

BRAZ, C. E. M. **Avaliação química da qualidade de couros e efluentes de curtume**. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo. Tese de doutorado apresentada para a obtenção do título de Doutor em Química Analítica, São Carlos, SP, 2019. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/11614/BRAZ%2c%20CEM.pdf?sequence=3&isAllowed=y>>. Acesso em agosto de 2019.

CARDOSO, N. F. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Tese de Doutorado apresentada para a obtenção do título de Doutora em Química, Porto Alegre, RS, 2012.

CATALINA, M.; ANTUNES, P.; ATTENBURROW, G.; COT, J.; COVINGTON, A. D.; PHILIPS, P. S. Sustainable management of waste-reduction of the chromium content of tannery solid waste as a step in the cleaner production of gelatin. *Journal of Solid Waste Technology and Management*, v. 33, p 173-181, 2007.

CAVALCANTE, L. A. D.; SANTOS, G. R. A.; SILVA, L. M.; FAGUNDES, J. L.; SILVA, M. A. Respostas de genótipos de palma forrageira a diferentes densidades de cultivo. *Pesquisa Agropecuária nos Trópicos*, v. 44, n. 4, p. 424-433. Goiânia, GO, 2014.

CAVALCANTI, M. C. A. C.; BATISTA, A. M. V.; GUIM, A.; LIRA, M. A.; RIBEIRO, V. L.; RIBEIRO NETO, A. C. Consumo e comportamento ingestivo de caprinos e ovinos alimentados com palma gigante (*Opuntia ficus indica Mill*) e palma orelha de elefante (*Opuntia sp*). *Acta Scientiarum. Animal Sciences*, v. 30, n. 2, p. 173-179, 2008.

CHAGURI, M. P. **Utilização de escamas e *Eichhornia crassipes* no tratamento de efluente de curtume de peles de tilápias**. Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal. Dissertação de mestrado apresentada para obtenção do título de Mestre em Aquicultura. Jaboticabal-SP, 2010. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/86744/chaguri_mp_me_jabo.pdf?sequence=1>. Acesso em agosto de 2019.

CICB – CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL. **O couro e o curtume brasileiro**. 2016. Disponível em: <<http://cicb.org.br/cicb/sobre-couro>>. Acesso em julho de 2019.

CNTL – Centro Nacional de Tecnologias Limpas. **Implementação de Programas de Produção mais limpa**. Porto Alegre: SENA-RS/UNIDO/INEP, 2003.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Guia Técnico Ambiental de Curtumes**. São Paulo, 2015. Disponível em: <http://camarasambientais.cetesb.sp.gov.br/wpcontent/uploads/sites/49/2015/05/GuiaT%C3%A9cnico-Ambiental-de-Curtumes-S%C3%A9rie-Produ%C3%A7%C3%A3o-Mais-Limpa-_-2%C2%AA-Edi%C3%A7%C3%A3o.pdf>. Acesso em julho de 2019.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 313, de 29 de outubro de 2002**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=335>>. Acesso em julho de 2019.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). 2011. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011.** Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em agosto de 2019.

COOPER, M.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N. Environmental Development sand Researches in Brazilian Leather Sector. **SLTC Journal**, v. 95, n. 6, p. 243-249, 2011.

COSTA, W. S. **Avaliação da viabilidade técnica de coprocessamento de resíduos sólidos de curtumes contaminados com cromo em fornos de cimenteira.** Universidade Federal de Goiás, Dissertação de mestrado apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, Goiás, GO, 2009. Disponível em: <<https://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tde/641>>. Acesso em julho de 2019.

COSTA, D. M. A; MELO, J. J. S. **Estudo da capacidade de remoção de azul de metileno pela biomassa da casca do limão taiti (*Citrus Latifolia*).** *Holos Environment (2018), 18 (2): 271-282.* Disponível em: <<https://www.cea-unesp.org.br/holos/article/view/12285>>. Acesso em julho de 2019.

COUTINHO, M. J. F.; CARNEIRO, M. S. S.; EDVAN, R. L.; PINTO, A. P. A pecuária como atividade estabilizadora no semiárido Brasileiro. **Veterinária e Zootécnia**, v. 20, n.3,2013.

CUCOS, A.; BUDRUGEAC, P. Simultaneous TG/DTG–DSC–FTIR characterization of collagen in inert and oxidative atmospheres. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 3, p. 2079-2087, 2014.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. Solid waste from tanneries as adsorbent for the removal of dyes in aqueous medium. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DENBINSKI, L. G.; OLIVEIRA, L. H.; AZZOLINI, J. C.; DEON, A. M. Tratamento do efluente da indústria de couro utilizando coluna de adsorção em leito fixo. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 9, p. 14059-14073, 2019.

DIAS, S. E. V.; CARLONI, A. R.; MELO JÚNIOR, T. A. Resíduos e efluentes gerados pelos curtumes de franca: uma análise considerando as novas exigências internacionais. **Diálogos Acadêmicos**, v. 2, n. 7, p.49-66. 2014.

ESCOBAR, Natália. Exportação de couro cresce. **Revista Pecuária Brasil**. 2014. Disponível em: <<http://www.revistapecuariabrasil.com.br/noticia/60-exportao-de-couro-cresce>>. Acesso em julho de 201, V. F. S. **Avaliação do desenvolvimento, qualidade e capacidade antioxidante em brotos de palma (*Opuntia sp.*) para o consumo humano.** Universidade Federal de Campina Grande. Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Ciências Agroindustriais, Pombal, PB, 2013. Disponível em: <<http://periodicos.ccta.ufcg.edu.br/index.php/PPSA/article/viewFile/42/10>>. Acesso em setembro de 2019.

FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente. **Guia Técnico Ambiental do Setor de Curtumes.** 2018. Disponível em: <http://www.feam.br/images/stories/2018/PRODUCAO_SUSTENTAVEL/GUIAS_TE_CNICOS_AMBIENTAIS/Guia_Curtume_Final_logo_Governo.pdf>. Acesso em julho 2019.

FERRARI, W. A.; PACHECO, J. W. F. **Guia Técnico Ambiental de Curtumes**. 2ª Edição, São Paulo: CETESB, 2015. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/camaras-ambientais/wp-content/uploads/sites/21/2013/12/Guia-T%C3%A9cnico-Ambiental-de-Curtumes-v2015.pdf>>. Acesso em setembro de 2019.

FERREIRA, M. J.; ALMEIDA, M. F.; PINHO, S.; SANTOS, I. C. Finished Leather Waste Chromium Acid Extraction and Anaerobic Biodegradation of the Products. **Waste Management**, v. 30, n. 6, p. 1091-1100, 2010.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

FUCK, W. F. **Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de mestrado apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Porto Alegre – RS, 2008. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/14400/000665642.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em julho de 2019.

GARCIA, N. G. **Descontaminação do resíduo industrial de couro, uma proposta para o desenvolvimento sustentável nos curtumes**. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São Paulo. Dissertação de mestrado apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais. Presidente Prudente-SP, 2015. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/126511/000844529.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em setembro de 2019.

GEROLA, G. P.; VILAS BOAS, N.; CAETANO, J.; TARLEY, C. R. T.; GONÇALVES JR., A. C.; DRAGUNSKI, D. C. Utilization of passion fruit skin by-product as lead(II) ion biosorbent. **Water Air Soil Pollution**, v. 224, p. 1446, 2013.

GEROMEL, C. G. A. **Tratamento Físico-Químico De Efluentes De Curtume Por Meio De Filtros De Membrana Seletiva**. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Dissertação de mestrado apresentada para a obtenção do título de mestre em Engenharia Civil, Ilha Solteira-SP, 2012. Disponível em: <[file:///C:/Users/c20s/Downloads/geromel_cga_me_ilha%20\(4\).pdf](file:///C:/Users/c20s/Downloads/geromel_cga_me_ilha%20(4).pdf)>. Acesso em outubro de 2019.

GODECKE, M. V.; RODRIGUES, M. A. S.; NAIME, R. H. Resíduos de curtumes: estudo das tendências de pesquisa. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 7, n.7, p. 1357-1378, 2012.

GOERLICH, W. **Artigo**. 2016. Disponível em: <<https://www.dinheirorural.com.br/secao/artigo/desafios-do-mercado-para-o-couro-brasileiro>>. Acesso em julho de 2019.

GOETTEMS, A. M. V. **Biossorção do cromo trivalente e hexavalente proveniente do curtume utilizando a microalga *Scenedesmus* sp**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste. Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Ciências Ambientais, Toledo-PR, 2019. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/bitstream/tede/4353/2/Alexsandro_Goettesms_2019.pdf>. Acesso em outubro de 2019.

GUTTERRES, M.; AQUIM, P. M.; PASSOS, J. B. TRIERWEILER, J. O. Water reuse in tannery beam house process. *Journal of Cleaner Production*, v.18, n. 15, p. 1545 – 1552, 2010.

GUTTERRES, M.; BENVENUTI, J.; FONTOURA, J. T.; ORTIZ-MONSALVE, S. Characterization of raw waste water from tanneries. *Journal- Society of Leather Technologists and Chemists*, v. 99, n. 6, p. 280-287, 2015.

HAN, R.; ZHANG, L.; SONG, C.; ZHANG, M.; ZHU, H.; ZHANG, L. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers*, v. 79, n. 4, p. 1140-1149, 2010.

HEIDELMANN, G. P.; ROLDÃO, T. M.; EGLER, S. G.; NASCIMENTO, M.; GIESE, E. C. Uso de biomassa de microalga para biossorção de lantanídeos. *Holos*, v. 6, p. 170-179, 2017.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Cidades e Estados**. 2018. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/pe/floresta.html>>. Acesso em julho de 2019.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA – INMETRO. **Portaria n.º 314, de 30 de junho de 2015**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/legislacao/rtac/pdf/RTAC002268.pdf>>. Acesso em julho de 2019.

JAIN, R.; JORDAN, N.; SCHILD, D.; HULLEBUSCH, E. D.; WEISS, S.; FRANZEN, C.; FARGES, F.; HÜBNER, R.; LENS, P. N. L. Adsorption of zinc by biogenic elemental selenium nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. v. 260, p. 855-863, 2015.

JEROMINO, G. J.; LIMA, G. M. L.; LUZ, A. M.; FERREIRA, D. C. Remoção de cromo por biossólido: tratamento de efluente de curtume. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, v. 8, n.1, p. 730-752. Florianópolis, SC, 2019.

JIANG, H.; LIU, J.; HAN, W. The status and developments of leather solid waste treatment: A mini-review. *Waste Management & Research*, v. 34, n. 5, p. 399-408, 2016.

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. **Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar**. Congresso brasileiro de sistemas particulados, São Carlos, 2015

KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K.; KALID, R. A.; SALES, E. A. Rationalizing the Use of Water in Industry. Part 1: summary of the instruments Developed by the Clean Technology Network in the State of Bahia and Main Results Obtained. *Journal of Environmental Protection*, v.4, n.5, p. 486-496, 2003.

KIZILKAYA, B.; TURKER, G.; AKGUL, R.; DOGAN, F. Comparative study of biosorption of heavy metals using living green algae *Scenedesmus quadricauda* and *Neochlorispseudoalveolaris*: Equilibrium and kinetics. *Journal of Dispersion Science and technology*, v. 33, n. 3, p. 410–419, 2012.

KLIÇ, N.; KÜRKÇÜ, G.; KUMRUOĞLU, D.; DÖNMEZ, G. EPS production and bioremoval of heavy metals by mixed and pure bacterial cultures isolated from Ankara Stream. *Water Science and Technology*, v. 72, n. 9, p. 1488- 1494, 2015.

- LANGARD, Sverre.; COSTA, Max. Chromium. In: NORBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORBERG, M.; FRIBERG, L. (Ed.). **Handbook on the Toxicology of Metals**. Academic Press, p. 487-510, 2007.
- LIMA, M. S.; CARNEIRO, J. E. S.; CARNEIRO, P. C. S. C.; PEREIRA, C. S.; VIEIRA, R. F.; CECON, P. R. Characterization of genetic variability among common bean genotypes by morphological descriptors. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, v. 12, n. 1, p. 76- 84, 2012.
- LINDINO, C. A.; MARCINIAK, A. A.; GONÇALVES JR., A. C.; STREY, L. Adsorption of cadmium in vegetable sponge (*Luffa cylindrica*). **Ambiente e Água**, v. 9, n. 2, p. 212-223, 2014.
- LOFRANO, G.; MERIÇ, S.; ZENGİN, G. E.; O., D. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: a review. **The Science of the Total Environment**, v. 461-462, p. 265–281, 2013.
- LOPES, E. B.; SANTOS, D.; VASCONCELOS, M. F. V. Cultivo da palma forrageira. In: LOPES, E. B. (Ed.). *Palma forrageira: cultivo, uso atual e perspectivas de utilização no Semiárido nordestino*. João Pessoa: EMEPAPB, 2012. p. 21-60.
- MAGRO, C. D.; DEON, M. C.; THOMÉ, A.; PICCIN, J. S. P.; COLLA, L. M. Biossorção passiva de Cromo (VI) através da microalga *Spirulina platensis*. **Revista Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1139-1145, 2013.
- MALEK, A.; HACHEMI, M.; DIDIER, V. New approach of depollution of solid chromium leather waste by the use of organic chelates: economic and environmental impacts. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 156-162. Amsterdam, 2009.
- MARCILLA, A.; GARCÍA, A. N.; LEÓN, M.; MARTÍNEZ, P.; BAÑÓN, E. Analytical pyrolysis as a method to characterize tannery wastes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 15, p. 8994-9002, 2011.
- MEDEIROS, T.C.; MARTINS, F. I. C. C.; NASCIMENTO, R. F. do; GOMES, M. das G. Estudo das propriedades do pseudofruto do cajueiro na adsorção de Cr (VI). **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 192-205, 2010.
- MELLA, B.; GLANERT, A. C.; GUTTERRES, M. Removal of chromium from tanning waste water and its reuse. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 195–201, 2015.
- MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Utilization of rice husk to remove Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} from waste water. **Revista Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-4042201000060001>>. Acesso em setembro de 2019.
- MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; LAVARDA, F. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E.; LEICHTWEIS, W. A.; MORA, N. D. Remoção dos metais pesados Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pelo processo de biossorção utilizando a macrófita *Eichhornia crassipes*. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 3, p.355-362, Ouro Preto, MG, 2013.
- MONTAÑÉS, T.; SÁNCHEZ-TOVAR, R.; ROUX, M. S. The effectiveness of the stabilization/solidification process on the leachability and toxicity of the tannery sludge chromium. **Journal of Environmental Management**, v. 143, p. 71-79, 2014.

MOURA, M. S. B.; SOUZA, L. S. B.; SÁ, I. I. S.; SILVA, T. G. F. S. **Aptidão do Nordeste brasileiro ao cultivo da palma forrageira sob cenários de mudanças climáticas**. In: SIMPÓSIO DE MUDANÇAS CLIMÁTICAS E DESERTIFICAÇÃO NO SEMIÁRIDO BRASILEIRO, 3., 2011, Juazeiro. Experiências para mitigação e adaptação. Petrolina: Embrapa Semiárido, 2011. 1 CD-ROM. (Embrapa Semiárido. Documentos, 239). Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/51605/1/Magna4.pdf>> Acessado em outubro de 2019.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. Universidade Federal do Ceará, UFC. Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2008. Disponível em: <http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1383>. Acesso em outubro de 2019.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 2010. Tese apresentada para obtenção do título de doutor em Engenharia, São Paulo-SP. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-20082010-145336/publico/Tese_Cinthia_Tiemi_Muranaka.pdf>. Acesso em setembro de 2019.

NASCIMENTO, R. F do; LIMA, A. C. A de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C.; **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASHY, E. S.; AL-ASHKAR, E.; MOEZ, A. B. Optical and spectroscopic studies on tannery wastes as a possible source of organic semiconductors. *Spectrochimica Acta Part a Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 86, p. 33-38, 2012.

NEPOMUCENO, N. A.; SOBRINHO, M.; PEREIRA, A. L. F.; SALES, J. M. S. S. **Diagnóstico do gerenciamento dos resíduos sólidos nos curtumes do Ceará**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 7. Campina Grande. Anais... Campina Grande, PB: IBEAS, 2019.

NOGUEIRA, G. E. S.; SILVA, K. H.; SACZK, A. A.; RIBEIRO, A. G. C. A geração de resíduos sólidos por curtumes e alternativas tratamento e reúso. *Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais (GESTA)*, v.6, n.1, p. 51-70, 2019.

NORDESTE DO BRASIL: conhecimento atual e novas perspectivas de uso. Recife: Editora Universitária da UFPE, p. 81- 103, 2005.

Norma Técnica Nº 2001 da CPRH – **Controle de carga orgânica em efluentes líquidos industriais**.

NORMA TÉCNICA Nº 2002 da CPRH – **Controle de carga orgânica não industrial**.

OLIVEIRA, A. R.; ARCANJO, A. H. M.; PEREIRA, K. A.; NASCIMENTO, A. A.; NOGUEIRA, M. A. R. Manejo do *Pennisetumpurpureum* para o pastejo: revisão de literatura. *Nutri time Revista Eletrônica*, on-line, v.13, n.5, p.4840-4853, Viçosa, MG, 2016.

OLIVEIRA, D. Q. L.; CARVALHO, K. T. G.; BASTOS, A. R. R.; OLIVEIRA, L. C. A.; MARQUES, J. J. G. S. M.; NASCIMENTO, R. S. M. P. Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim-elefante. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, n.1, p. 417-424, 2008.

OLIVEIRA, R. J. F.; COSTA, R. G.; SOUSA, W. H.; MEDEIROS, A. N.; FURLANETTO, E. L.; AQUINO, D. S. Características físico-mecânicas de couros caprinos e ovinos no Cariri Paraibano. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v.37, n.1, p.129-133, 2008.

PACHECO, J. W. F. **Gestão de água na indústria de curtumes do estado de São Paulo**. Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, Dissertação de mestrado apresentada para obtenção do título de Mestre em Tecnologia, São Paulo – SP, 2010. Disponível em: <<https://www.cps.sp.gov.br/pos-graduacao/wp-content/uploads/sites/4/2018/11/jose-wagner-pacheco.pdf>>. Acesso em julho de 2019.

PATI, A.; CHAUDHARY, R.; SUBRAMANI, S. A review on management of chrome-tanned leather shavings: a holistic paradigm to combat the environmental issues. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 19, p. 11266-11282, 2014.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**, 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PERALTA, M. M. C. **Uso de um lodo de cromo proveniente da indústria de curtume na fabricação de vidros sócio-cálcicos**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Tese de doutorado apresentada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, São Paulo – SP, 2014. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-24042015153102/pt-br.php>>. Acesso em julho de 2019.

PERILLI, T. A.; SICUPIRA, D. C.; MANSUR, M. B.; LADEIRA, A. C. Q. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado para a remoção de manganês. *Holos*, v. 3, n. 30, p. 264-271. 2014.

PESSOA, R. A.; FERREIRA, M. A.; FERREIRA, M. A.; SILVA, F. M.; BISPO, S. V.; WANDERLAY, W. L.; VASCONCELOS, P. C. Diferentes suplementos associados à palma forrageira em dietas para ovinos: consumo, digestibilidade aparente e parâmetros ruminais. *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal*, v. 14, n. 3, p. 508-517. Salvador, BA, 2013.

PONCE-ORTEGA, J. M.; EL-HALWAGI, M.; JIMENEZ-GUTIERREZ, A. Global optimization for the synthesis of property-based recycle and reuse networks including environmental constraints. *Chemical Engineering Science*, v. 65, n 15, p. 4363-4377, ago. 2010.

POPIOLSKI, A. S. **Extração de cromo (Cr) presente em couro “wet-blue” residual com recuperação dos princípios ativos**. Engenharia de Alimentos da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI. Tese de doutorado para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos, Erechim-RS, 2017. Disponível em: <http://www.uricer.edu.br/cursos/arq_trabalhos_usuario/3426.pdf>. Acesso em agosto de 2019.

PRADHAN, D.; SUKLA, L. B.; MISHRA, B. B.; DEVI, N. Biosorption for removal of hexavalent chromium using microalgae *Scenedesmus sp.* **Journal of Cleaner Production**, v. 209, p. 617-629, 2018.

RAJAMANI, S.; CHEN, Z.; SHUHUA, S. Recent developments in cleaner production and environment protection in world leather sector. In: XXX Congress Int. Union Leather Technol. **Chemistry Society**, p. 69 e 73, 2009.

RAO, K. V. M.; RAGHAVENDRA, A. S.; REDDY, K. J. **Physiology and molecular biology of stress tolerance in plants**. Dordrecht: Springer, 2006. 351 p.

ROCKER, C.; CAETANO, J.; GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; MEES, J. B. R. DRAGUNSKI, Douglas Cardoso. Biossorção de íons Cr (III) de soluções aquosas sintéticas e efluente. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 24, n. 2, p. 335-346, 2019.

RODRIGUES, M. A. S.; AMADO, F. D. R.; XAVIER, J. L. N.; STREIT, K. F.; BERNARDES, A.; FERREIRA, J. Z. Application of photoelectrochemical-electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, n. 5, p. 605-611, 2008.

SANTOS, G. S.; SEHNEM, S.; FREITAS, M. S. Avaliação do Nível de Sustentabilidade de um Curtume Gaúcho à Luz do Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, São Paulo, v. 4, n. 2, p.102-117, 2015.

SATHISHI, M.; MADHAN, B.; RAO, J. R. Leather solid waste: An eco-benign raw material for leather chemical preparation – A circular economy example. **Waste Management**, v. 87, p. 357-367, 2019.

SHANTHI, C.; BANERJEE, P.; BABU, N. K. C. Recovery and Characterization of protein hydrolysate from chrome shavings by microbial degradation. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 108, p. 231-239, 2013.

SHANTHI, C.; BANERJEE, P.; BABU, N. K. C. Recovery and Characterization of protein hydrolysate from chrome shavings by microbial degradation. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 108, p. 231-239, 2013.

SILVA, C. C. F.; SANTOS, L. C. Palma forrageira (*Opuntia ficus-indica* Mill) como alternativa na alimentação de ruminantes. **Revista Eletrônica de Veterinária**, v. 7, n. 10, p. 1-13, 2006.

SILVA, J. L. B. C.; PEQUENO, O. T. B. L.; ROCHA, L. K. S.; ARAÚJO, E. C. O.; MARCIEL, T. A. R.; BARROS, A. J. M. Biossorção de metais pesados: uma revisão. **Revista Saúde & Ciência Online**, Campina Grande, v.3, n. 3, p. 137-149, 2014.

SILVA, J. A.; BONOMO, P.; DONATO, S. L. R.; PIRES, A. J. V.; SILVA, F. F.; DONATO, P. E. R. Composição bromatológica de palma forrageira cultivada em diferentes espaçamentos e adubações químicas. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 8, n.2, p. 342-350, 2013.

SILVA, M. S. P.; RAULINO, G. S. C.; VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A.; NASCIMENTO, R. F. Influência do método de preparo da casca do coco verde como biossorvente para aplicação na remoção de metais em soluções aquosas. **Revista DAE**, n. 193, p. 66-73, 2013.

- SISAN, I.; VARNALI, T. Modeling Chromium sulfate complex in relation to chromium tannage in leather technology: a computer study. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 14, p. 660-669, 2000.
- SOPHIA, C. A.; SAIKANT, S. Reduction of chromium (VI) with energy recovery using microbial fuel cell technology. **Journal of Water Process Engineering**, v. 11, p. 39–45, 2016.
- TEIXEIRA, D. L.; MATOS, A. T.; MIRANDA, S. T.; CORRADI, I. C.; SARAIVA, C. B. Caracterização e extração de cromo de resíduos sólidos da indústria do couro. **Revista Engenharia na Agricultura-Reveng**, v. 23, n. 4, p. 326-335, 2015.
- TEIXEIRA, D. L.; MATOS, A. T.; MIRANDA, S. T.; CORRADI, I. C.; SARAIVA, C. B. Caracterização e extração de cromo de resíduos sólidos da indústria do couro. **Revista Engenharia na Agricultura-Reveng**, v. 23, n. 4, p. 326-335, 2015.
- TELES, M. M.; SANTOS, M. V. F.; DUBEUX JUNIOR, J. C. B.; FERREIRA, R. L. C.; LUCENA, J. E. C.; LIRA, M. A. Efeito da adubação e uso de nematicida na composição química da palma forrageira (*Opuntia ficus indica* Mill). **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 33, n. 6, supl., 2, p. 1992-1998. Viçosa, MG, 2004.
- TONHI, E.; PEPLIS, A. M. G. Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 943-948. 2002.
- United Nations Environment Programme – UNEP. (2000). **Cleaner Production assessment in dairy processing**. UNEP.
- VIG, A. P.; SINGH, J.; WANI, S. H.; DHALIWAI, S. S. Vermicomposting of tannery sludge mixed with cattle dung into valuable manure using earthworm *Eisenia fetida* (Savigny). **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 7941-7945, 2011.
- VINODHINI, V.; DAS, N. Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust. **Desalination**, v. 264, p. 9-14, 2010.
- VOLPE, M.; GOLDFARB, J.; FIORI, L. Hydrothermal carbonization of *Opuntia ficus-indica* cladodes: Role of process parameter on hydrochar properties. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 310-318, 2018.
- VOLZONE, Cristina; GARRIDO, Lilliana Beatriz. Use of modified hydroxyaluminum bentonites for chromium (III) removal from solutions. **Journal of Environmental Management**, v. 88, n. 4, p. 1640-1648, 2008.
- WANDERLEY, W. L.; FERREIRA, M. A.; ANDRADE, D. K. B.; VÉRAS, A. S. C.; FARIAS, I.; LIMA, L. E.; DIAS, A. M. A. Palma forrageira (*Opuntia ficus indica* Mill) em substituição à silagem de sorgo (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) na alimentação de vacas leiteiras. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 31, n. 1, p. 273-281, Viçosa, MG, 2002.
- WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 195-226, 2009.
- WANNGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. H. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 3935-3948, 2008.
- WANNGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. Optimization of enzymatic extraction of pectin from *Opuntia ficus indica* cladodes after mucilage removal. **Food Chemistry**, v. 241, p. 127-134, 2018.

YAN, T.; LUO, X.; LIN, X.; YANG, J. Preparation, characterization and adsorption properties for lead (ii) of alkali-activated porous leather particles. ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, v. 512, p. 7-16, 2017.

YU, K.; HO, J.; McCANDISH, E.; BUCKLEY, B.; PATEL, R.; LI, S.; SHAPPLEY, N. Copper ion adsorption by chitosan nanoparticles and alginate microparticles for water purification applications. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 425, p. 31-41, 2013.