



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



CARACTERIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE RESÍDUO PROVENIENTE DO TANQUE DE RECICLO DE CALEIRO DE UM CURTUME

Dannyelle da Silva e Silva

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Viana

Campo Grande - 2018



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



CARACTERIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE RESÍDUO PROVENIENTE DO TANQUE DE RECICLO DE CALEIRO DE UM CURTUME

Dannyelle da Silva e Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química).

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Viana

Campo Grande – 2018

DEDICATÓRIA

Agradeço a Deus e a todos os meus “amigos”,
estes que tenho o privilégio de compartilhar
momentos da vida.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao meu companheiro, Ricardo Coelho por estar comigo nesta grande etapa da vida, muito obrigada pelo apoio e compreensão.
- ✓ Ao professor Luiz Henrique Viana, por me aceitar, ensinar, orientar e apoiar.
- ✓ Aos meus amigos e companheiros de Laboratório (LABCOM), Osmar, Leandro, Laísa, Ranielle, Bruna, Amandha, Eduardo, Karla, Francisco, muito obrigada por toda ajuda, companheirismo e apoio.
- ✓ A Kristiane Fantin por todo apoio e a bela amizade que construímos, obrigada.
- ✓ Aos técnicos do laboratório de RMN, pelas análises de RMN ^1H , em especial ao doutorando Jefferson, muito obrigada por tudo.
- ✓ Aos alunos do laboratório (LP3), agradeço por todo apoio, principalmente a Kássia e Leandro, pela ajuda com as análises no aparelho de Absorção Atômica de Chama.
- ✓ A Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, aos professores, técnicos e funcionários que também contribuíram para concretização da minha formação, em especial ao Sr. Ademar, muito obrigada.
- ✓ Aos meus grandes amigos para todos os momentos e sempre presentes, Marcos e Ricardo, obrigada pela amizade e confiança.
- ✓ A todos os meus amigos de graduação, em especial as engenheiras químicas: Emily, Dessirér, Géssica e Fernanda.
- ✓ As minhas amigas Adara, Adriane e Laiana, sempre presentes na minha vida (quarteto).
- ✓ A minha avó Luzia da Silva Lúcio, pois sem sua ajuda não estaria onde estou hoje, muito obrigada minha avó por toda educação e ensinamentos, e ao meu irmão (futuro Engenheiro químico) Roberison Lúcio por toda ajuda.
- ✓ Meus sinceros agradecimentos ao Curtume que disponibilizou as amostras e autorizou a realização das análises, em especial ao Sr. Edson A. de Freitas, por todo apoio e incentivo.

RESUMO

Os curtumes geram uma quantidade muito elevada de resíduos com altas concentrações de produtos químicos e matéria orgânica durante o processo de curtimento de couro, sendo imprescindível o tratamento e controle adequado para minimização destes contaminantes no meio ambiente, um amplo conhecimento da composição de tais resíduos é fundamental na busca por alternativas viáveis para dispor ou reutiliza-los corretamente. Neste trabalho foram analisadas amostras de resíduo do tanque do reciclo do caleiro de um curtume localizado em Mato Grosso do Sul, ao qual se caracterizou a matéria orgânica (óleo) e metais extraídos das amostras quanto a sua composição por métodos analíticos como Ressonância Magnética Nuclear ^1H , Espectroscopia de Infravermelho, Espectrometria de Absorção Atômica e Cromatografia Gasosa. Como resultados, analisou-se o perfil de ácidos graxos por cromatografia gasosa e obteve-se concentrações de 49,40% de ésteres insaturados e 42,56% de ésteres saturados na composição química da amostra. Através das técnicas de espectroscopia por infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^1H pôde-se identificar prótons metilênicos de triacilglicerídeos, deslocamento químico na região de olefínicos, grupos ésteres, compostos alifáticos e grupos alcenos. A análise de espectrometria de absorção atômica possibilitou a detecção de concentrações de zinco, cálcio, ferro e magnésio, sendo o magnésio e o cálcio com as maiores concentrações de $3,7847 \text{ mg L}^{-1}$ e $164,53 \text{ mg L}^{-1}$, provenientes da etapa do caleiro que utiliza-se hidróxido de cálcio, sulfatos, ente outros produtos químicos para limpeza das peles. As técnicas analíticas foram fundamentais para compreensão da composição química, auxiliando na busca por mais informações sobre este resíduo, os resultados puderam comprovar a composição de sebo bovino presente na amostra e teores dos metais que podem ser reutilizados na agricultura ou como corretivo da acidez do solo.

Palavras – Chave: Composição; Curtume; Resíduo.

ABSTRACT

The tanneries generate a very high amount of residues with high concentrations of chemicals and organic matter during the leather tanning process, being necessary the appropriate treatment and control to minimize these contaminants in the environment, a wide knowledge of the composition of such residues is fundamentally in the search for viable alternatives to dispose of or reuse them correctly. In this work, samples of the tank of the recycle of the caleiro of a tannery located in Mato Grosso do Sul were analyzed, to which the organic matter (oils) and metals extracted from the samples were characterized by analytical methods such as Nuclear Magnetic Resonance ^1H , Infrared Spectroscopy, Atomic Absorption Spectrometry and Gas Chromatography. As results, the fatty acid profile was analyzed by gas chromatography and concentrations of 49.40% of unsaturated esters and 42.56% of saturated esters were obtained in the chemical composition of the sample. By means of infrared spectroscopy and ^1H nuclear magnetic resonance techniques, methylene protons of triacylglycerides, chemical displacement in the olefinic region, ester groups, aliphatic compounds and alkene groups could be identified. The analysis of atomic absorption spectrometry allowed the detection of zinc, calcium, iron and magnesium concentrations, with magnesium and calcium having the highest concentrations of 3.7847 mg L^{-1} and 164.53 mg L^{-1} , from the process of the tunnel using calcium hydroxide, sulphates and other skin cleaning chemicals. The analytical techniques were fundamental for the understanding of the chemical composition, aiding in the search for more information about this residue, the results could prove the composition of bovine tallow present in the sample and contents of the metals that can be reused in the agriculture or as corrective of the soil acidity.

Key words: Composition; Tannery; Residue.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Produção de Rebanho Bovino por Países – TOP 30 (Milhões de Cabeças).	20
Tabela 2: Parâmetros Instrumentais EAA para determinação dos metais.....	41
Tabela 3: Parâmetros do Injetor e detector.	42
Tabela 4: Parâmetros do Forno	43
Tabela 5: Resultados de pH e Condutividade Elétrica.	44
Tabela 6: Resultados das Concentrações de Metais na amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro.	47
Tabela 7: Resultados da análise de Metais em EAA.....	50
Tabela 8: Padrões para resíduos sólidos.	51
Tabela 9: Quantificação de metais na amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do Caleiro diluída 1:5.....	56
Tabela 10: Composição Química da amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro.	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ranking e variação anual da quantidade total de pele captado pelos curtumes – Unidades da Federação - 2º trimestres de 2015 e 2016.	22
Figura 2: Destinos das exportações de couros brasileiros em 2016.....	23
Figura 3: Fulões de Madeira.	24
Figura 4: Fluxograma do processo industrial de curtimento ao cromo.	25
Figura 5: Entrada de Peles Salgadas no Curtume.	26
Figura 6: Decantadores em Série da ETE.....	29
Figura 7: Regiões do Espectro Eletromagnético em Análises Espectroscópicas.	32
Figura 8: Lâmpada de Cátodo oco em imagem transversal.	35
Figura 9: Equipamento Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – RMN.	38
Figura 10: Fotômetro de Chama Analyser Instrumentação Analítica. Mod. 010.	39
Figura 11: Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA).....	40
Figura 12: Cromatógrafo Shimadzu CG – 2010.	42
Figura 13: Espectro de RMN ^1H da amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro.....	45
Figura 14: Espectro de Infravermelho da amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro.....	46
Figura 15: Curva analítica da Concentração de Sódio (Na) – Fotômetro de Chama.	48
Figura 16: Curva analítica da Concentração de potássio (K) - Fotômetro de Chama.	49
Figura 17: Curva analítica da Concentração de Cálcio (Ca) - Fotômetro de Chama.	49
Figura 18: Curva analítica do Cobre e Manganês.	52
Figura 19: Curva analítica do Zinco e Magnésio.	52

Figura 20: Curva analítica do Cádmio.....	53
Figura 21: Curva analítica do Cromo e Níquel.	53
Figura 22: Curva analítica do Ferro e Cálcio.....	54
Figura 23: Curva analítica do Chumbo.....	54
Figura 24: Curvas Analítica de cobre, manganês, ferro e magnésio.	56
Figura 25: Cromatograma da amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro.....	57

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

ARIP – Aterros Sanitário para Resíduos Industriais;

Ca – Cálcio;

CaO – Hidróxido de cálcio;

CCl₄ – Tetracloreto de Carbono;

Cd – Cádmio;

CDCl₃ – Clorofórmio;

CE – Condutividade Elétrica;

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo;

CG – Cromatografia Gasosa;

CICB – Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil;

Co – Cobalto;

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente;

Cr – Cromo;

Cu – Cobre;

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio;

DQO – Demanda Química de Oxigênio;

DIC – Detector de Ionização de Chama;

EAA com chama – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

EN – Norma Europeia;

Espectroscopia IV – Espectroscopia no Infravermelho

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes;

EUA – Estados Unidos da América;

Fe – Ferro;

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo;

H₂S – Gás Sulfídrico;

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;

IMASUL - Instituto de Meio Ambiente de Mato Grosso do Sul;

INQUI – Instituto de Química;

IV – Infravermelho;

K – Potássio;

LD – Limite de Detecção;

LQ – Limite de Quantificação;

mA – Miliampère;

m² – Metro quadrado;

Mg – Magnésio;

MHz – Mega-hertz;

mm – Milímetro;

Mn – Manganês;

Na – Sódio;

NaS – Sulfeto de sódio;

NBR – Norma Brasileira ;

Ni – Níquel;

nm – Nanômetro;

Pb – Chumbo;

pH – Potencial hidrogeniônico;

REM - Ressonância eletromagnética;

RF – Radiofrequência;

RMN ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio;

RMN ^1H e ^{13}C Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono;

Rpm – Rotação por minuto;

Torr – Unidade de Pressão Torricelli;

UF – Unidade de Federação;

USEPA – United States Environmental Protection Agency;

$\mu\text{S}/\text{cm}$ – Micro Siems por centímetro;

V – Volts;

Zn – Zinco;

ÍNDICE GERAL

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL:.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1	REBANHO BOVINO	19
3.2	SETOR COUREIRO	21
3.3	CONSERVAÇÃO DA PELE:.....	23
3.4	PROCESSO DE CURTIMENTO DE COUROS NO CURTUME.....	24
3.5	TRATAMENTO DOS EFLUENTES	27
3.6	MEIO AMBIENTE	29
3.7	TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E ESPECTROMÉTRICA	31
3.7.1	Ressonância Magnética Nuclear (rmn)	32
3.7.2	Espectroscopia de Infravermelho (IV)	33
3.7.3	Fotometria de Chama.....	34
3.7.4	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (EAA com chama)	34
3.7.5	Cromatografia Gasosa (CG)	36
4	METODOLOGIA.....	37
4.1	COLETA DE AMOSTRAS:	37
4.2	EXTRAÇÃO LÍQUIDO – SÓLIDO:	37
4.3	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO – RMN ¹ H:	37
4.4	ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO:	38
4.5	FOTOMETRIA DE CHAMA:	39
4.6	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA:.....	39
4.7	CROMATOLOGRAFIA GASOSA:	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	CARACTERIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO – RMN ¹ H:	45
5.2	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO	46
5.3	TÉCNICA DE FOTOMETRIA DE CHAMA:	47

5.4	TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA: ...	50
5.5	CROMATOGRAFIA GASOSA:	57
6	CONCLUSÃO	60
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	62

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores de rebanho bovino, juntamente com a Índia, China, EUA, entre outros. Somente no 3º trimestre de 2017, foram abatidas aproximadamente 7,9 milhões de cabeças bovinas, maior que ano de 2016 com cerca de 7,6 milhões. Os três maiores estados que lideram o ranking de abates são: Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás. No processo de abate além da carcaça também são gerados subprodutos como: a pele, o sebo, sangue, ossos, aparas de carne, tripas, entre outros. (BRASIL, 2017; BRASIL, 2016a).

O Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB) é uma entidade representante do setor coureiro no país, oferecendo produtos com qualidade e de forma sustentável, promovendo ações mundiais e agregando valor a industrialização deste setor junto a autoridades governamentais brasileiras (CICB, 2016a).

No início de 2016, a produção de couro no Brasil foi de aproximadamente 8,0 milhões de peças, maior em 5,6% que o trimestre do ano anterior. cerca de 75% da produção de couro bovino do Brasil são destinadas à exportação, tendo a China, EUA, Itália e o Vietnã como seus principais clientes de couro brasileiro. O mercado de couro é um grande contribuinte com a balança comercial brasileira, arrecadou em torno de 2,0 bilhões de dólares somente em 2016, mostrando assim ser um mercado rentável (CICB, 2017; BRASIL, 2016b).

Recentemente mais de 700 empresas estão ligadas a cadeia do couro no país, desde curtumes médios e grandes conglomerados corporativos, que empregam meios tecnológicos modernos para otimização industrial, gerando empregos e buscando o aperfeiçoamento adequado da reciclagem de águas e descarte de resíduos (CICB, 2017).

A transformação da pele bovina em material que não apodrece (imputrescível) e estável é também conhecida como processo de curtimento, que transforma a pele em couro, um material com características que são bastante atraentes para comercialização de estofamentos como a resistência, maciez, cor, toque, espessura e estampa.

A pele bovina em estado natural (também denominada “pele verde ou frescas”) é o revestimento externo que envolve o corpo do animal, é subdividido em 3 camadas: a epiderme que constitui a camada superior, a camada intermediária ou derme e a hipoderme que é a camada interior. A epiderme e os pelos são eliminados no processo de depilação, a

derme e hipoderme são as camadas que serão transformadas em material imputrescível (FREITAS, 2007).

Nas indústrias de curtume o material mais utilizado como agente curtente é o sal de cromo (sulfato de cromo e/ou sulfato básico de cromo), sendo o processo de curtimento do couro realizado em diversas etapas, tendo como um dos passos a etapa do Caleiro no qual é realizada antes do curtimento, com o objetivo da remoção dos pelos, a limpeza interna das peles através da abertura das fibras utilizando produtos químicos em pH alcalinos.

Os curtumes geram uma quantidade muito elevada de resíduos líquidos, gasosos e sólidos, estes em especial com altas concentrações de produtos químicos e matéria orgânica utilizados durante o processo de curtimento de couro, todos os efluentes gerados são direcionados para os tanques da estação de tratamento de efluente (ETE), sendo monitorados e controlados com produtos apropriados (ácido, cal, polímeros, entre outros), posteriormente direcionados para os decantadores onde são separados os sólidos do efluente líquido, ou seja, lodo e efluente através da decantação, em torno de 40% de matéria seca/tonelada de pele são de lodo da ETE, o que denota ser um impacto ambiental significativo (FREITAS, 2007).

As estações de tratamento são de grande importância nas indústrias, pois é através delas que as águas residuais de curtume são tratadas adequadamente e enviadas para despejo, tal despejo é fiscalizado regularmente por órgãos ambientais estaduais e federais. A falta de tratamentos ocasiona na poluição do meio, podendo inviabilizar regiões por décadas. Alguns resíduos são de difícil tratamento, tendo em suas composições grande quantidade de material putrescível (proteínas, fibras musculares) e substâncias tóxicas ou potencialmente tóxicas como: sais de cromo, sulfeto de sódio, cal livre, gerando H_2S , com facilidade, que pode tornar as águas receptoras impróprias para fins de abastecimento público, usos industriais, agrícolas e para recreação (SOUZA, 2007).

Os farelos, retalhos de couros curtidos ao cromo também são a preocupação para os curtumes, quando não são reutilizados obrigam muitas vezes as empresas a buscarem soluções mais baratas e práticas, como, por exemplo, os despejos em aterros, que apesar de apresentarem menor custo econômico, podem contaminar os solos e lençóis freáticos (FREITAS, 2007).

A crescente preocupação com o meio ambiente especialmente devido ao impacto causado pelas fábricas, com a emissão de poluentes e também resíduos gerados das indústrias químicas, por exemplo, tem sido uma grande impulsora na busca por alternativas viáveis para tratar, dispor ou reutilizar estes resíduos. A utilização desses resíduos para

produção de energias renováveis como o biogás e o biodiesel seria uma benéfica solução econômica, social e ambiental, sendo necessário primeiramente avaliar cada tipo de resíduo, para conhecimento de suas características e de tal modo adapta-los dentro das legislações ambientais cabíveis. Outros exemplos são a utilização na agricultura devido apresentarem uma importante fonte de nutriente, o cálcio, proveniente da etapa de retirada dos pelos. É de extrema importância à busca pela melhoria da qualidade de vida e do meio ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL:

Caracterizar o resíduo proveniente do tanque de reciclo do caleiro de uma unidade comum de curtume.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- ✓ Realizar separação de produtos orgânicos presentes nas amostras por técnica de extração de Soxhlet;
- ✓ Identificar os produtos orgânicos extraídos quanto a sua composição por técnicas de Ressonância Magnética Nuclear ^1H , Cromatografia Gasosa e Espectroscopia no Infravermelho;
- ✓ Caracterizar os metais presentes na amostra sólida utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 REBANHO BOVINO

Na década de 80, a criação de gado em países desenvolvidos correspondia por volta de 29,0% contra 71,0% nos países em desenvolvimento. Com o decorrer dos anos, devido a mudanças de hábitos e diminuição no consumo de carne, a redução de investimentos dos países desenvolvidos neste setor ocasionou uma queda de milhões de cabeças de bovinos. (CICB, 2007).

O Brasil é um dos maiores produtores de rebanho bovino, mantendo-se em segundo lugar no ranking mundial, atrás apenas da Índia que produz, mas a grande maioria de sua produção é destinada para o comércio de lácteos, e a produção de búfalos contribui para o comércio de carnes (Globo Rural, 2018). Em 2016, o rebanho brasileiro era de 218,23 milhões de cabeças bovinas, maior em 1,4% em relação ao ano de 2015. A região do centro-oeste ainda lidera com 34,4% da produção do gado bovino nacional (BRASIL, 2016b).

A pecuária bovina brasileira teve grandes avanços tecnológicos nas últimas quatro décadas, a modernização nos sistemas de produção garantiu um ganho no peso dos animais e diminuição da mortalidade. Com a evolução no método de alimentação, selecionando os capins nas pastagens, utilizando a suplementação mineral, proteica e com a introdução do semi-confinamento e confinamento do rebanho, acarretou uma maior produtividade e incremento na qualidade da carne brasileira (CHIARI *et al*, 2017).

O abate de bovinos no 3º trimestre de 2017 foi de aproximadamente 7,9 milhões de cabeças bovinas, maior que o trimestre anterior registrado com 7,3 milhões de cabeças e bem próximo ao ano de 2016 com cerca de 7,6 milhões. Os três maiores estados que lideram o ranking de abates são: Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás. Neste processo além da carcaça também são gerados subprodutos tais como o sebo, sangue, ossos, aparas de carne, tripas, entre outros (BRASIL, 2017; BRASIL, 2016a).

A tabela 1, ilustra o ranking da produção de rebanho bovinos por Países em 2013 a 2015.

Tabela 1: Produção de Rebanho Bovino por Países – TOP 30 (Milhões de Cabeças).

	PAÍS/COUNTRY	2013	2014	2015 prel.	Share/Part. % 2015
1	ÍNDIA*	324,116	324,781	334,318	20,0%
2	BRASIL	213,025	218,071	220,566	13,2%
3	CHINA	116,306	116,323	104,977	6,3%
4	EUA	89,300	86,977	88,176	5,3%
5	PAQUISTÃO	72,000	74,094	73,811	4,4%
6	ETIÓPIA	54,000	55,694	56,310	3,4%
7	ARGENTINA	51,095	51,545	48,318	2,9%
8	SUDÃO	41,917	41,917	42,107	2,5%
9	MÉXICO	32,000	30,688	31,927	1,9%
10	AUSTRÁLIA	29,291	29,661	29,027	1,7%
11	BANGLADESH	25,465	25,803	25,437	1,5%
12	COLOMBIA	23,141	21,360	22,657	1,4%
13	TANZANIA	21,500	21,701	21,701	1,3%
14	QUÊNIA	19,500	20,051	20,821	1,2%
15	NIGERIA	20,000	20,151	20,097	1,2%
16	RUSSIA	19,936	19,577	19,571	1,2%
17	INDONÉSIA	18,091	18,998	18,762	1,1%
18	FRANÇA	18,814	18,804	18,689	1,1%
19	MIANMAR	17,950	18,393	18,389	1,1%
20	UGANDA	13,000	13,500	14,390	0,9%
21	TURQUIA	14,024	15,423	14,089	0,8%
22	ÁFRICA DO SUL	14,000	14,246	14,053	0,8%
23	VENEZUELA	14,600	14,498	13,983	0,8%
24	PARAGUAI	13,376	13,512	13,893	0,8%
25	NEPAL	12,516	12,674	12,729	0,8%
26	ALEMANHA	12,453	12,446	12,370	0,7%
27	CANADA	12,215	12,200	11,763	0,7%
28	URUGUAI	11,500	12,029	11,560	0,7%
29	NIGER	10,200	10,263	10,590	0,6%
30	MALI	10,013	10,298	10,427	0,6%
-	DEMAIS PAÍSES	316,597	318,602	319,306	19,1%
-	MUNDO	1.661,941	1.674,283	1.674,814	-

*ÍNDIA: Exceção: Total inclui com Bovinos e Búfalos.

Fonte: Guia Brasileiro de Couro, 2017.

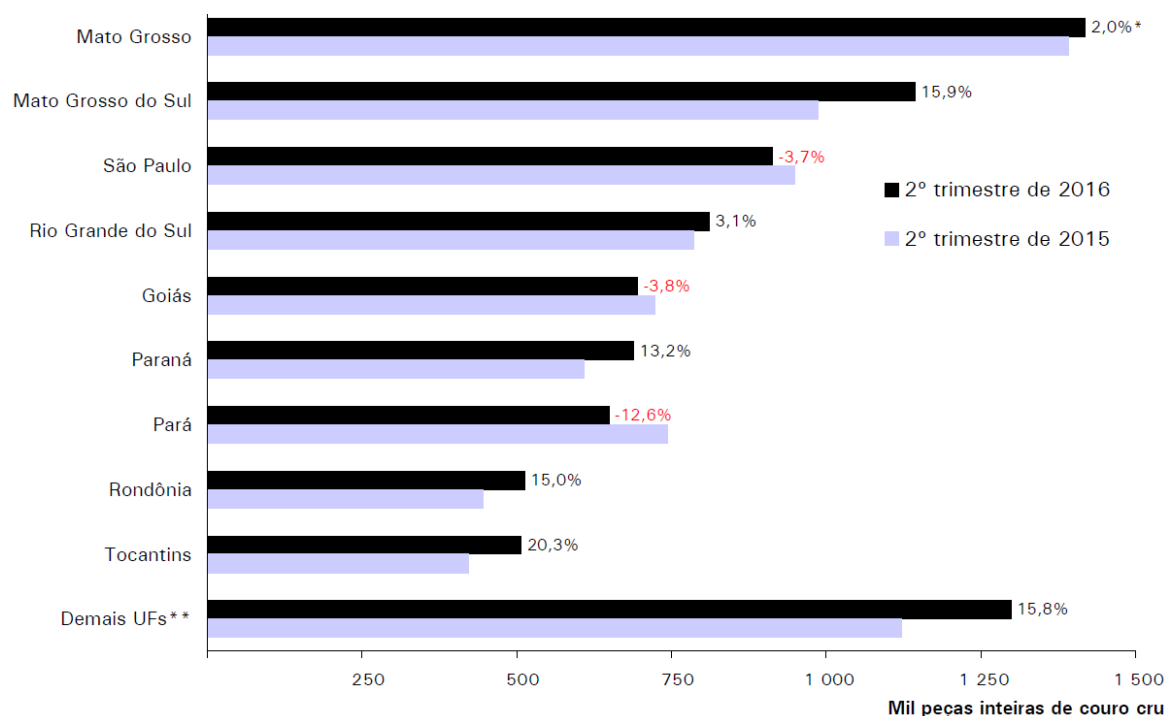
3.2 SETOR COUREIRO

O setor coureiro no Brasil surgiu no final do século XVII, iniciou no sul do país e com o decorrer do tempo expandiu-se por todo o território nacional, consolidou-se com o crescimento da oferta de matéria prima, devido a extensão territorial vantajosa e climas favoráveis ao rebanho bovino. O crescimento do mercado proporcionou um aumento na demanda de couro pelos setores calçadistas e moveleiro, o país importava e exportava para diversos clientes, atualmente o couro exportado pelo Brasil é principalmente para utilização em estofamento e automotivo (CICB, 2007).

O Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB) foi fundado em 1957 no estado do Rio de Janeiro como entidade privada representante do setor coureiro no país, agindo como centralizador dos interesses de todos os curtumes brasileiros, defendendo e promovendo o sucesso industrial do couro com qualidade e de forma sustentável perante as autoridades governamentais brasileiras. Levantamentos de dados recentes do CICB mostraram que mais de 700 empresas estão ligadas a cadeia do couro no país, desde curtumes médios e grandes conglomerados corporativos, que empregam meios tecnológicos modernos para otimização industrial, gerando empregos e buscando o aperfeiçoamento adequado da reciclagem de águas e descarte de resíduos (CICB, 2016a).

No primeiro trimestre de 2016, a produção de couro no Brasil foi de aproximadamente 8,0 milhões de peças, maior em 5,6% que o trimestre do ano anterior. No segundo trimestre de 2016 e 2015 houve um aumento na aquisição de peles para mais de 460,0 mil peças inteiras de pele, em nível nacional, mostrando ser um mercado rentável. Os maiores aumentos ocorreram em Mato Grosso do Sul (com mais de 156,0 mil peças), Tocantins (com mais de 85,0 mil peças), Paraná (com mais de 80,0 mil peças) e Rondônia (com mais de 66,0 mil peças) (BRASIL, 2016a).

Na Figura 1 podemos observar o ranking das Unidades de Federação (UF), tendo o estado de Mato Grosso liderando a recepção de peles pelos curtumes, seguido por Mato Grosso do Sul e São Paulo. Em 2017 o estado de Mato Grosso do Sul teve uma queda de 2,5% na aquisição de peles (couros crus) pelos curtumes comparando com o ano de 2016 (BRASIL, 2017; BRASIL, 2016a).



*Variação 2016/2015. **Agregado das Unidades da Federação com participação inferior a 5% do total nacional.

Figura 1: Ranking e variação anual da quantidade total de pele captado pelos curtumes – Unidades da Federação - 2º trimestres de 2015 e 2016.

Fonte: BRASIL, 2016a.

As exportações de couros referentes ao mês de dezembro de 2016 registraram valor de US\$ 180,9 milhões, um aumento de 16,2% comparado com o exportado no mês anterior. O ano de 2016 encerrou com o total de aproximadamente US\$ 2,0 bilhões de couro exportado, sendo 38,3% de couros curtidos (wet-blue), 8,1% de couros semi – acabados (crust) 53,6% de couros acabados. Através da figura 2 observam-se os principais destinos das exportações de couros brasileiros em 2016 (CICB, 2016b).

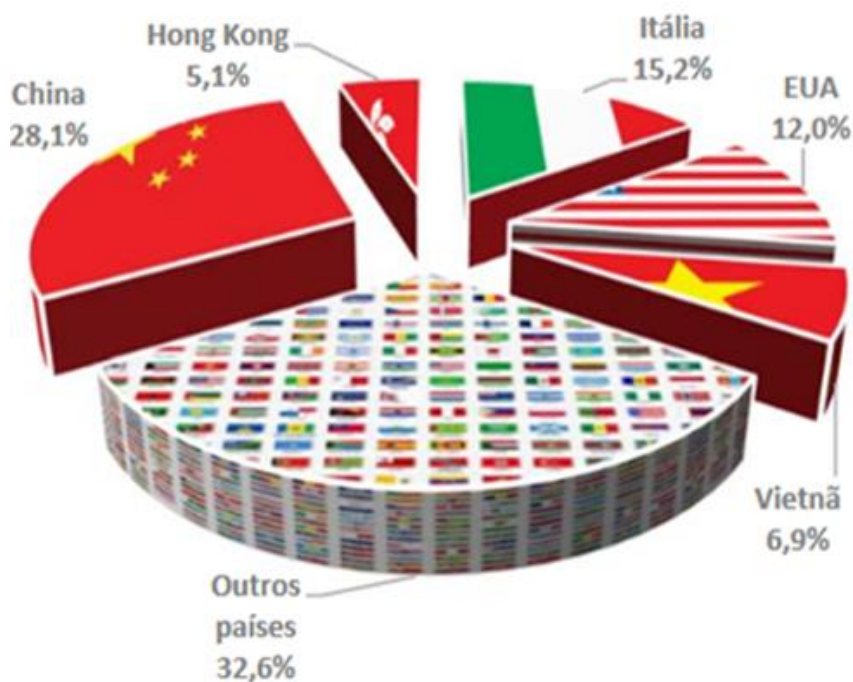


Figura 2: Destinos das exportações de couros brasileiros em 2016.

Fonte: Exportações de couros e peles, (CICB, 2016b).

3.3 CONSERVAÇÃO DA PELE:

O processo de conservação das peles verde (frescas) inicia-se logo após a esfola nos frigoríficos, sendo realizado através da desidratação e dispendo de condições que inibem o desenvolvimento de microrganismos e ação enzimática.

O agente mais empregado como conservante é o cloreto de sódio (sal), devido ao seu potencial de conservação, quando utilizado em boas condições possibilita o amparo das peles por meses, outro método que também pode ser utilizado é por aplicação de fungicida ou até mesmo o transporte das peles em sistemas refrigerados (CETESB, 2015; FUGA, 2013).

A conservação com cloreto de sódio (sal) é o processo no qual são efetuadas pilhas de peles com alturas máximas de aproximadamente 1,50 m e alternando camada de pele com camadas de sal, as camadas da pele sempre montadas com o pelo voltado para baixo (CETESB, 2015).

A conservação com fungicidas é realizado com a aplicação ou imersão em banhos de biocidas (geralmente de origem vegetal) no carnal das peles sendo realizado logo após o abate. (FREITAS, 2007; CETESB, 2015).

A conservação por sistema de resfriamento é baseada no resfriamento das peles em até aproximadamente $+3^{\circ}\text{C}$, na qual são enroladas com o carnal voltado para dentro, sendo posteriormente armazenado em temperatura uniforme de aproximadamente -1°C (FREITAS, 2007; CETESB, 2015).

3.4 PROCESSO DE CURTIMENTO DE COUROS NO CURTUME

O processo de curtimento é geralmente realizado em equipamentos que favorecem o contato das peles com as soluções de produtos químicos em diferentes proporções, como por exemplo: molinetas, misturadores ou fulões. A figura 3 ilustra fulões de madeira utilizados em alguns curtumes.



Figura 3: Fulões de Madeira.

Fonte: Própria.

O curtimento das peles bovinas consiste em três processos conhecidos como: ribeira, curtimento e acabamento. O processo de ribeira é dividido em diversas etapas, desde a entrada das peles no curtume até a etapa de piquelagem, posteriormente inicia-se o processo de curtimento para em seguida efetuar o acabamento. Abaixo um fluxograma esquematizando as principais etapas.

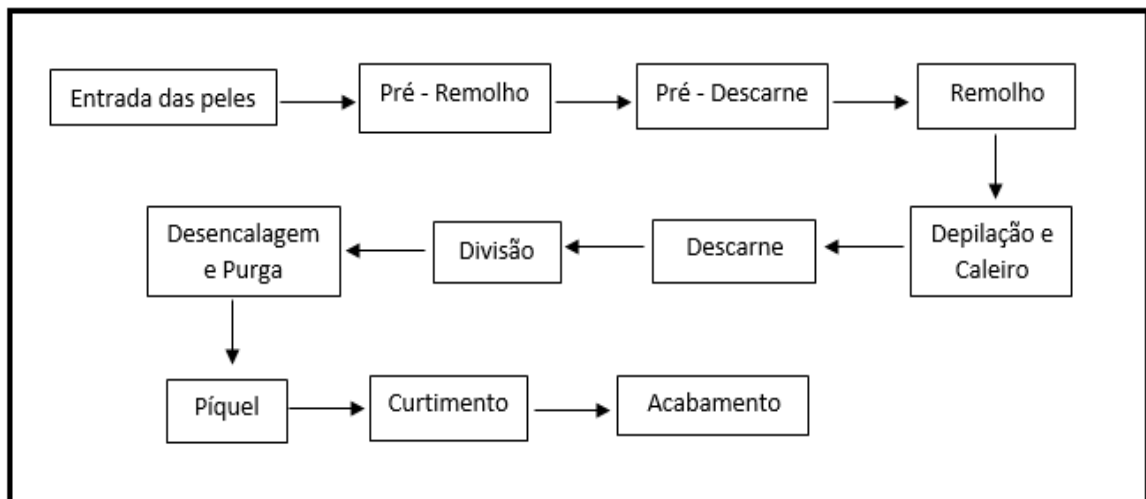


Figura 4: Fluxograma do processo industrial de curtimento ao cromo.

Fonte: Própria.

As etapas do processo industrial de curtimento ao cromo são descritas abaixo:

O pré – remolho é a etapa utilizada quando o curtume recebe peles que foram conservadas com sal, sendo necessário a reposição de parte da água nas peles. São realizadas lavagens nas peles, o volume de água utilizado depende do estado de conservação que foi empregado, a etapa pode durar até aproximadamente 1 hora (FREITAS, 2007).

O pré - descarte é iniciado após a entrada e pesagem das peles no curtume, são retiradas as patas, rabo, tetas (em caso de vacas), prepúcio (em caso de boi), e encaminhadas para uma máquina de descarte no qual são retiradas por ação mecânica resíduos de triacilglicerídeos, restos de carne ou fibras ainda presentes nas peles. (FREITAS, 2007).



Figura 5: Entrada de Peles Salgadas no Curtume.

Fonte: Própria

O remolho é o processo que visa a limpeza, remoção de impurezas aderidas aos pelos e reposição do teor de água nas peles, esta etapa pode ter duração de até 48 horas, dependendo do tipo de conservação utilizado (CETESB, 2015).

A depilação e o caleiro consiste na limpeza e eliminação dos pelos e o sistema epidérmico por ação química. Utiliza-se altas concentrações de produtos alcalinos, como por exemplo: sulfeto de sódio e hidróxido de cálcio (cal), utilizados na degradação e remoção dos pelos, etapa que tem como duração de aproximadamente 20 horas, sendo realizado geralmente em fulões. Nesta etapa são utilizados em torno de 2,0 a 3,0 % de sulfeto de sódio e 2,0 a 4,0 % de hidróxido de cálcio em relação a massa das peles, podendo também variar de 200,0 a 300,0% na quantidade de água (FREITAS, 2007; MOREIRA, 2012; CETESB, 2015).

Etapa de descarne é similar ao Pré - descarne, pois também se utiliza a máquina de descarnar para eliminação dos resíduos de triacilglicerídeos que ainda possam estar presentes nas peles. A importância da eliminação destes triacilglicerídeos é para minimizar o máximo possível a proliferação de microrganismos que possam causar o apodrecimento das peles.

A divisão é a etapa que consiste na divisão da pele em duas camadas: A camada superficial denominada de flor e a camada inferior, denominada raspa. Etapa realizada por ação mecânica na máquina de divisão, podendo também ser ajustada a espessura que pretende -se dividir cada camada (MOREIRA, 2012; CETESB, 2015).

A etapa de desencalagem é realizada para eliminação das substâncias alcalinas que se encontram depositadas ou quimicamente combinadas que foram utilizadas no processo de caleiro, com função também de diminuir o pH para um fácil acesso dos agentes curtentes nas próximas etapas. Na etapa da purga ocorre a limpeza da estrutura fibrosa das peles com auxílio de enzima proteolítica (denominada purga), que destrói e eliminam materiais queratinosos, resíduos de triacilglicerídeos ainda presentes entre as fibras e o colágeno, a enzima é proveniente de culturas de bactérias ou fungos (FREITAS, 2007; CETESB, 2015).

Na etapa denominada píquel é realizada a preparação das fibras das peles para um fácil acesso dos agentes curtente nas próximas etapas. Ocorre a diminuição da alcalinidade da pele utilizando cloreto de sódio e ácidos (MOREIRA, 2012; CETESB, 2015).

O processo de curtimento consiste na utilização do cromo como agente curtente, para revestir a pele e impedir a proliferação de microrganismos. Etapa realizada em pH entre 3,0 e 4,0, com duração de aproximadamente 24 horas. O curtimento visa transformar a pele em couro, e proporcionar características como por exemplo: maior resistência a temperaturas altas, estabilização a ação de microrganismos e leve aumento de espessura, após o curtimento o couro é denominado couro wet-blue (FREITAS, 2007; CETESB, 2015).

Muitos curtumes ainda utilizam o cromo como agente curtente, preferência esta devido ao seu custo e eficiência. A preocupação com o meio ambiente é alta, devido a sua oxidação e possibilidade de transformar-se em cromo hexavalente (composto tóxico e prejudicial à saúde em grandes quantidades, cancerígeno). Alguns curtumes iniciaram a substituição do cromo por agentes curtentes minerais, originados de plantas, no entanto tais agentes ainda não são utilizados em grande escala (FREITAS, 2007; CETESB, 2015).

O processo de acabamento visa à complementação das etapas anteriores, como por exemplo: tingimento, secagem, amaciamento, lixamento, entre outros. Tais etapas que proporcionam um produto com propriedades definidas como cor, brilho, maciez, estampa, e outras características físico-mecânicas como a resistência a fricção e impermeabilidade a água, após esta etapa o couro é denominado couro crust (CETESB, 2015).

3.5 TRATAMENTO DOS EFLUENTES

O processo de curtimento de peles gera quantidades significativas de resíduos: sólidos, líquidos e gasosos. Sendo necessário um tratamento adequado que minimize a quantidade dos contaminantes presentes nos resíduos e assim possam ser destinados apropriadamente ao meio ambiente.

As estações de tratamento nestas empresas são de alta relevância, pois auxiliam na remoção de impurezas, diminuição da toxidade dos efluentes e redução de resíduos. O processo consiste inicialmente na etapa preliminar na qual os resíduos são agregados em peneira estática, onde ocorre a separação dos resíduos sólidos com maiores granulometrias, minimizando grande parte da carga poluidora, passando depois por tratamentos primários, secundários e terciários.

O tratamento primário consiste na homogeneização, que proporciona uma grande redução na toxidez do efluente bruto, sendo necessário o emprego de um mecanismo de agitação para que ocorra um melhor contato do oxigênio presente no ar com o efluente. O ajuste do pH é realizado (geralmente utiliza-se ácidos e hidróxido de cálcio) para o tratamento físico-químico com o processo de coagulação e floculação (SOUZA, 2007; METCALF e EDDY, 2016)

A coagulação visa à formação de flocos e clarificado límpido em um tempo curto. O pH ideal deve atuar na faixa entre 8,1 a 8,5, alguns exemplos de coagulantes são: Sulfato de alumínio, coagulantes férricos e sulfato ferroso (SOUZA, 2007).

A floculação é o processo complementar da coagulação que tem como finalidade agregar as partículas coloidais neutralizadas, tornando-as maiores e de maior peso, são utilizados polímeros para neutralizar a carga da matéria em suspensão na água (SOUZA, 2007).

A clarificação ocorre após a floculação e coagulação, que visa à redução das substâncias sólidas abundantes, geralmente realizadas por decantação dos flocos formados, sendo removidos do líquido por sedimentação (SOUZA, 2007; METCALF e EDDY, 2016).

A figura 6 ilustra decantadores em série de uma estação de Tratamento.



Figura 6: Decantadores em Série da ETE.

Fonte: Própria.

O tratamento secundário tem como finalidade reduzir o teor de matéria orgânica biodegradável, estas que não são removidas nos tratamentos anteriores. Neste processo é geralmente utilizado culturas de microrganismos aeróbicos que degradam a matéria orgânica do efluente, transformando-a em massa celular e produtos metabólicos (lodo biológico e metano). O lodo ativado é o processo que ocorre em um reator com aeração mantendo o efluente em contato com lodo biológico, fornecendo oxigênio para a cultura microbiana e um sedimentador onde ocorre a sedimentação dos flocos biológicos (SOUZA, 2007; ANDREOLI *et al.*, 2001).

O tratamento terciário visa na remoção de determinadas substâncias que não são removidas nos sistemas de tratamento convencionais, como por exemplo, cloretos, nitrogênio, fósforo entre outros. O tratamento químico pode ser utilizado para auxiliar esta etapa, que consiste na precipitação química junto à sedimentação secundária sem adição de coagulantes e floculantes, resultando em um processo natural no qual não há aumento na oferta de sulfatos e íons metálicos e um bom controle na acumulação desses contaminantes no efluente em tratamento biológico, alguns curtumes utilizam tal processo em casos onde o lodo biológico não é reciclado, o resultado é um efluente final com melhor qualidade (SOUZA, 2007; METCALF e EDDY, 2016).

3.6 MEIO AMBIENTE

As empresas curtidoras geralmente utilizam segregação de grande parte de resíduos sólidos (couros curtidos) em aterros sanitários. Tais resíduos são considerados perigosos

devido à utilização de sais de cromo durante o curtimento. No entanto estes aterros sanitários para resíduos industriais perigosos (ARIP) devem ser construídos adequadamente para que não tenha contato direto dos resíduos com o meio ao redor, impedindo assim a contaminação do solo, lençol freático e todo o meio ambiente.

A NBR 10.004 prevê disposição destes resíduos em ARIP, desde que o projeto de construção seja elaborado cuidadosamente e dentro das legislações aplicáveis estaduais, no caso de Mato Grosso do Sul o órgão que visa o licenciamento ambiental é o Instituto de Meio Ambiente de Mato Grosso do Sul (Imasul), e ainda informa que estes ARIP tenham vida útil determinada e específica para cada estabelecimento, bem como seu monitoramento para que não ocorra a contaminação dos solos (FUGA, 2013). A região do centro – oeste dispõe de um maior número de empresas com aterro industrial, cerca de 70%, na região sudeste o percentual é de 11% pois esta região realiza o reaproveitamento de resíduos de couro em artesanato e fabricação de solados, pesquisadores tem estudado a possibilidade do uso deste resíduo na pavimentação asfáltica ou construção civil (CICB, 2016; BARRETO, 2016; COMÉRCIO DO JAU, 2003).

Os resíduos gerados no processo de curtimento de couro contaminados com cromo são classificados em Classe I – perigosos conforme NBR 10.004 da ABNT, a mesma NBR classifica os lodos das estações de tratamento que possuírem baixos teores de cromo e altos teores de nitrogênio, fósforo e matéria orgânica como Classe II A – Não perigoso e Não Inerte, podendo ser aplicado para regular a acidez dos solos, seguindo limites da legislação NBR 10.004 e legislações Estaduais como o Imasul (ABNT, NBR10.004, 2004).

A CONAMA 357/05 defini parâmetros para contaminantes de efluentes das estações de tratamento, para que não ocorra descarte inapropriado, é de suma importância monitorar tais parâmetros como, por exemplo, o pH, a quantidade de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), teor de cromo, óleo e graxas, entre outros, pois quantidades significativas de contaminantes podem acarretar na destruição da biota.

Devido ao alto potencial poluidor, diversas pesquisas são realizadas em busca de alternativas viáveis para o tratamento dos resíduos gerados pelos curtumes. Teixeira (*et al*, 2011), analisou através de caracterização química o potencial de impacto ambiental da utilização de quatro resíduos da indústria curtente: dentre eles o lodo do caleiro, águas gerais da indústria (exceto do curtimento), lodo do decantador primário e lodo do processo de refluxo, e obteve resultados satisfatórios para o lodo do caleiro, por apresentar altos valores de pH, baixa condutividade elétrica e teores de água e elementos traços abaixo dos

limites estabelecidos pela legislação, os demais resíduos estudados apresentaram problemas para disposição agrícola.

Silva (2016), avaliou o impacto da adição de lodo de curtume em diferentes doses (5, 10, 15, 20, e 25%) ao substrato comercial para o crescimento e fitoextração em espécies florestais. Foi acompanhado o desenvolvimento das mudas durante 120 dias, avaliando a produção de biomassa no sistema radicular e teores de macro e micronutrientes no substrato, tendo como melhores resultados as mudas com dose de 25% de lodo de curtume no substrato comercial, apresentando boa capacidade de absorção dos nutrientes.

Krause (2008), desenvolveu um projeto em laboratório e em escala semi - industrial de produção de biodiesel (com metanol e hidróxido de potássio) utilizando sebo bovino e gordura de frango, caracterizando segundo as normas aprovadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o sebo bovino apresentou maiores teores de ácidos carboxílicos saturados em relação ao óleo de frango, o autor alcançou em suas análises resultados significantes demonstrando que as duas matérias – primas atingiram os principais parâmetros de qualidade (com pequenas exceções que poderiam ser ajustadas com o decorrer do processo) pela ANP, viabilizando a utilização na produção de biodiesel.

3.7 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E ESPECTROMÉTRICA

Os métodos espectroscópicos de análise são baseados na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse. Tais métodos têm sido ótimas ferramentas para determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos.

A espectroscopia é um termo geral empregado para designar a ciência que trata das interações dos diversos tipos de radiação com a matéria. Historicamente, as interações de interesse eram aquelas entre a radiação eletromagnética e a matéria, mas atualmente a espectroscopia tem sido ampliada e inclui as interações entre a matéria e outras formas de energia (PAIVA *et al.*, 2015).

Os tipos de interação mais utilizados na espectroscopia envolvem transições entre diferentes níveis energéticos das espécies químicas. A figura 7 apresenta as regiões do espectro eletromagnético que são empregadas em análises espectroscópicas, juntamente com seus respectivos tipos de transições atômicas e moleculares, resultante das interações da radiação com a amostras (HOLLER *et al.*, 2009).

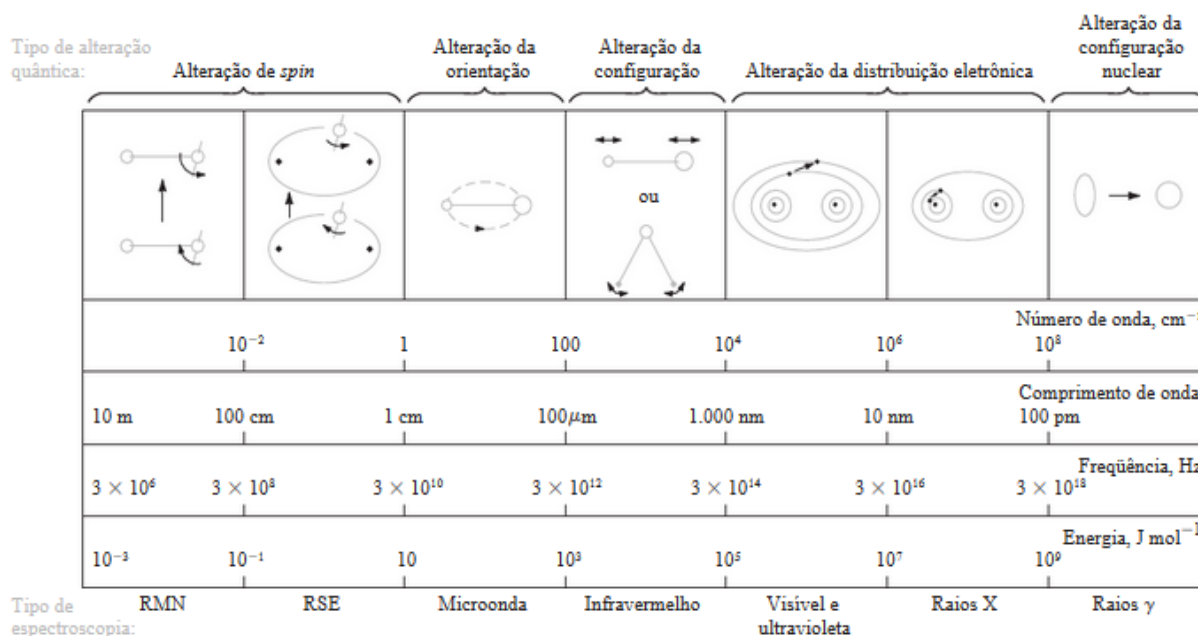


Figura 7: Regiões do Espectro Eletromagnético em Análises Espectroscópicas.

Fonte: (HOLLER *et al.*, 2009).

O princípio da técnica baseia-se na aplicação de uma energia na forma de calor, energia elétrica, luz, partículas ou por reação química na amostra que estava em seu estado de baixa energia (estado fundamental), esta energia resulta que algumas das espécies do analito sofrem uma transição para um estado de maior energia (estado excitado). A obtenção das informações do analito é feita medindo-se a radiação eletromagnética emitida quando este retorna ao estado fundamental ou a quantidade de radiação eletromagnética absorvida decorrente da excitação, os resultados dessas medidas são frequentemente expressos por meio de espectro, um gráfico da radiação emitida em função da frequência ou do comprimento de onda (HOLLER *et al.*, 2009).

Existem diversos métodos de análises espectroscópicas, como por exemplo: Espectroscopia rotacional, UV/visível, de infravermelho, Raman, fluorescência, ressonância magnética nuclear, entre outras. Neste projeto serão destacadas apenas as técnicas que foram utilizadas para caracterização e obtenção de informações sobre a composição química da amostra.

3.7.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância magnética nuclear (RMN) é a interação entre o campo magnético (da ressonância eletromagnética - REM) com a matéria.

A espectroscopia de Ressonância magnética nuclear mede a absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência entre 4 e 750 MHz, nesta técnica os núcleos de átomos, estão envolvidos no processo de absorção de energia. A amostra é dissolvida em um solvente que não contém nenhum próton que possa interferir no processo, geralmente utiliza-se tetracloreto de carbono (CCl_4) ou clorofórmio (CDCl_3), (PAIVA *et al.*, 2015).

A cela de amostra é um pequeno tubo de ensaio cilíndrico suspenso no espaço entre as faces dos polos do ímã, o princípio da técnica baseia-se na aplicação de um campo magnético ao núcleo presente na molécula com eixo x (por exemplo), em seguida é girada sobre seu eixo para garantir que todas as partes da solução experimentem um campo magnético relativamente uniforme. Uma bobina ligada (também ao espaço do ímã) a um gerador de radiofrequência (RF), geralmente de 60 MHz, fornece energia eletromagnética neste momento os prótons da molécula absorvem energia e induz um sinal de RF no plano da bobina detectora, assim o instrumento responde registrando um sinal de ressonância ou sinal (PAIVA *et al.*, 2015; VOGEL, 2008).

3.7.2 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

A técnica de espectroscopia de infravermelho surgiu no século XVII, os primeiros aparelhos eram de duplo feixe e dispersivos, a radiação infravermelha, em contraste, não era suficientemente energética para causar a foto decomposição. Com o passar do tempo foram construídos os espectrômetros com transformada de Fourier, estes detectam todos os comprimentos de onda ao mesmo tempo, apresentam maior aproveitamento da potência luminosa e fornecessem limites de detecção em magnitudes melhores do que os instrumentos dispersivos e consequentemente de melhor precisão (HOLLER *et al.*, 2009; PAIVA *et al.*, 2015).

Os instrumentos de absorção, emissão e reflexão no infravermelho de espécies moleculares podem ser racionalizados assumindo-se que todos se originam de numerosas variações de energia produzidas por transmissões de moléculas de um estado de energia vibracional.

A maioria dos espectrômetros de bancada (IV) é do tipo de feixe único. Para obtenção do espectro da amostra, primeiramente obtém-se um espectro do fundo chamado de background (solvente, água, presente no ambiente e dióxido de carbono). Depois consegue-se o espectro da amostra, a razão entre o espectro de feixe único da amostra e o espectro do fundo é calculada e a absorbância ou transmitância versus o comprimento de onda é

registrada. As vantagens dos instrumentos (IV) sobre os espectrômetros dispersivos incluem uma maior velocidade e sensibilidade, melhor aproveitamento da potência luminosa, calibração do comprimento de onda mais exata, desenho mecânico simples e a eliminação virtual de problemas de emissão IV (PAIVA *et al.*, 2015).

3.7.3 Fotometria de Chama

A fotometria de chama é uma técnica de medição da concentração de um determinado produto químico, alcalino e alcalino terroso, quando este é introduzido em uma chama na forma de aerossol. Tais equipamentos oferecem vantagem da simplicidade, robustez e baixo custo, esta técnica é utilizada largamente em análises clínicas, controle de qualidade de alimentos, além de inúmeras outras aplicações, para averiguar a quantidade de íons de alguns metais alcalinos e alcalino-terrosos, como sódio, potássio, lítio e cálcio. Esses elementos emitem radiação eletromagnética na região do visível em uma chama ar-gás combustível gás liquefeito de petróleo (GLP), que opera em uma temperatura entre 1700 e 1900 °C (VOGEL, 2008).

A fotometria de chama é uma técnica analíticas simples baseada em espectroscopia atômica. O princípio da técnica baseia-se na amostra contendo cátions metálicos sendo inserida em uma chama, e ao receber energia dessa chama geram espécies excitadas que ao retornarem para o estado fundamental, liberam parte da energia recebida na forma de radiação, em comprimentos de onda característicos para cada elemento químico (HOLLER *et al.*, 2009; PAIVA *et al.*, 2015).

Átomos na fase gasosa podem ser excitados pela própria chama ou por uma fonte externa. Se forem excitados pela chama, ao retornarem para o estado fundamental, liberam a energia na forma de radiação eletromagnética.

3.7.4 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (EAA com chama)

A espectrometria é um método vastamente utilizado para determinação qualitativa e quantitativa de inúmeros elementos, esta técnica pode detectar quantidade de partes por milhão a partes por bilhão e, em alguns casos, concentrações ainda menores, além de serem rápidos, convenientes e de alta seletividade (HOLLER *et al.*, 2009).

A técnica foi descoberta em 1955 por Walsh na Austrália e por Alkemade e Milatz na Holanda. O primeiro aparelho surgiu em 1959 e, depois disso, o uso da técnica cresceu. O princípio da técnica consiste na nebulização de uma amostra por um fluxo de oxidante gasoso, misturado com um combustível também gasoso, no qual são levados à chama em

um atomizador. A dessolvatação ocorre com a evaporação do solvente para produzir um aerossol molecular de partículas sólidas finamente divididas, este aerossol é volatilizado para formação de moléculas gasosas. A dissociação de grande parte das moléculas gasosas produz um gás atômico, alguns átomos desse gás se ionizam e formam cátions e elétrons, outras moléculas e átomos são produzidos na chama como resultado de interações do combustível com o oxidante e com várias espécies presentes na amostra, assim como uma fração das moléculas, átomos e íons também são excitados pelo calor da chama, resultando em espectros de emissão atômico, iônico e molecular. (HOLLER *et al.*, 2009).

A fonte de radiação mais útil para medições de absorção atômica é a lâmpada de cátodo oco, consiste em um ânodo de tungstênio e de um cátodo cilíndrico selado em um tubo de vidro, contendo um gás inerte, como o argônio ou neônio à pressões de 1 a 5 torr. O cátodo é fabricado com metal que desejasse analisar na amostra ou serve para suportar uma camada desse metal (HOLLER *et al.*, 2009).

Aplicando-se cerca de 300 V através dos eletrodos produz-se a ionização do argônio e a geração de uma corrente de 5 a 10 mA, quando os íons e os elétrons migram para os eletrodos. Se o potencial for suficientemente alto, os cátions de argônio adquirem energia cinética suficiente para desalojar alguns átomos do metal da superfície do cátodo e assim produzir uma nuvem atômica, esse processo é denominado “sputtering”. Alguns átomos metálicos removidos do cátodo encontram-se no estado excitado e emitem a radiação característica quando retornam ao estado fundamental. Casualmente, os átomos metálicos se difundem e retornam para a superfície do cátodo ou para as paredes de vidro do tubo e são depositados (HOLLER *et al.*, 2009).

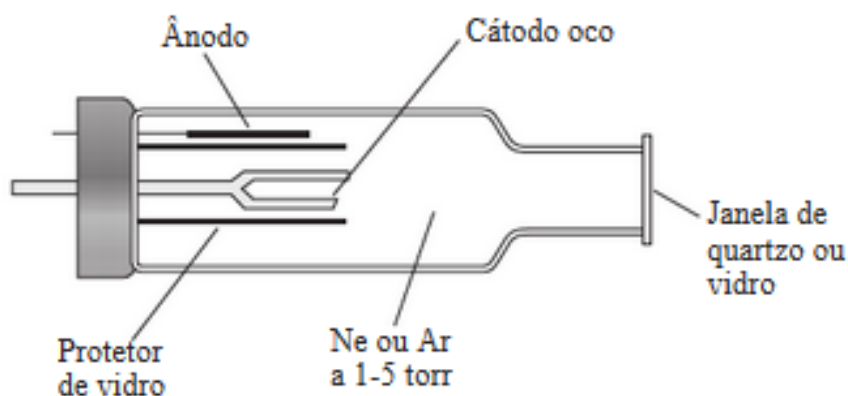


Figura 8: Lâmpada de Cátodo oco em imagem transversal.

Fonte: (HOLLER *et al.*, 2009).

3.7.5 Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia gasosa é um método físico de separação dos componentes de uma mistura, iniciou-se na década de 50 por James e Martin, em um trabalho pioneiro mostraram a separação de ácidos carboxílicos em 1 a 12 átomos de carbono, através da partição contínua entre um filme líquido espalhado sobre um suporte sólido (fase estacionária) e um gás (fase móvel) (COLLINS *et al.*, 2017).

A cromatografia gasosa é uma técnica utilizada para separação de compostos volatilizáveis e/ou semi – voláteis e estáveis termicamente, é rápida com poder de resolução excelente, proporciona a detecção de baixos limites, cerca de 10^{-12} g (COLLINS *et al.*, 2017). Baseada no equilíbrio e/ou distribuição dos analitos entre duas fases uma estacionária e outra móvel, a distribuição pode ocorrer por exemplo por partição ou adsorção seletiva (fase estacionária). A separação entre dois ou mais componentes, resultará da diferença de suas constantes de equilíbrio de distribuição entre as duas fases, ou seja, quando mais um componente interage com a fase estacionária, mais alta é a porcentagem das moléculas daquele componente que nela ficam retidas provocando um retardamento na migração das mesmas (AQUINO NETO e NUNES, 2003).

Resumidamente este método consiste na entrada do gás de arraste no cromatógrafo, passando pelo injetor previamente aquecido de modo a promover a rápida vaporização da amostra, e chega à coluna arrastando consigo o aerossol da amostra, após separados na coluna, os componentes atravessam o detector e o sinal é então enviado e registrado na forma de um cromatograma (AQUINO NETO e NUNES, 2003).

4 METODOLOGIA

As análises foram realizadas no laboratório de Combustíveis do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

4.1 COLETA DE AMOSTRAS:

Coletou-se a amostra de resíduo do tanque do reciclo do Caleiro de um Curtume, localizado na cidade de Campo Grande em Mato Grosso do Sul.

Após a coleta e medição de alguns parâmetros como o pH e a condutividade elétrica da amostra, realizou-se filtrações simples da mesma, sendo extraída pelo método de extração de Soxhlet para separação de produtos orgânicos presentes nas amostras e posteriormente caracterização quanto a sua composição por métodos analíticos: Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , Espectroscopia por Infravermelho, Fotometria de Chama, Espectrometria de Absorção Atômica com Chama e Cromatografia Gasosa.

4.2 EXTRAÇÃO LÍQUIDO – SÓLIDO:

Realizou-se uma extração contínua por 36 horas pelo método Soxhlet para separação de produtos orgânicos presentes na amostra sólida, a temperatura aproximada do ponto de ebulição do solvente (n-hexano), com auxílio de uma manta aquecedora FISATOM, modelo 102, e um balão de fundo redondo, utilizando o n-Hexano como solvente (Ponto de ebulição aproximadamente 68,0 °C).

Após as 36 horas de extração, obteve-se a matéria orgânica (óleo) extraído da amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro e evaporou - se o solvente (n-hexano) contido na amostra com o auxílio de um evaporador rotatório a 26,0 rpm, em aproximadamente 68,0 °C.

4.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO – RMN ^1H :

A análise foi realizada utilizando o equipamento Varian de 300 MHz, com a amostra dissolvida em aproximadamente 0,5 mL de CDCl_3 (Clorofórmio), empregando trimetilsilano como referência, para analisar a composição dos produtos orgânicos extraídos.



Figura 9: Equipamento Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – RMN.

Fonte: Própria.

4.4 ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO:

Para caracterização dos produtos orgânicos presentes na amostra (óleo) extraída por Soxhlet, utilizou-se a técnica de espectroscopia por infravermelho para identificação dos grupos funcionais presentes na composição química desta amostra. Seguiu-se a metodologia da ASTM, utilizando o equipamento Espectrômetro modelo NICOLET iS5 da Marca THERMO SCIENTIFIC do Laboratório de Combustíveis do Instituto de Química (INQUI) da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS).

Após a célula limpa, inseriu-se uma alíquota da amostra na célula do equipamento para obtenção do espectro de infravermelho da mesma.

4.5 FOTOMETRIA DE CHAMA:

Foram realizadas análises preliminares para verificação da presença de metais na amostra líquida (decorrente da filtração simples) do resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro.

Preparou-se soluções padrão de Na, Ca, K nas respectivas concentrações: 0,5 ppm, 1,0 ppm, 5,0 ppm e 10,0 ppm e com auxílio de um fotômetro de chama da marca Analyser Instrumentação Analítica, Modelo 010, mediu-se as concentrações dos metais da amostra. Foram adicionadas alíquotas de 5,0 mL da solução de ácido nítrico 1% nos balões das soluções padrão para minimização de interferentes.

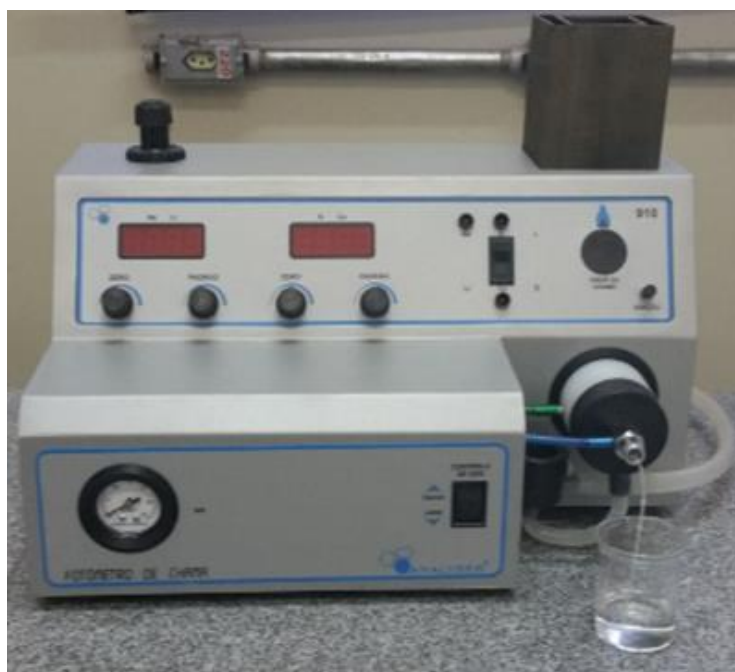


Figura 10: Fotômetro de Chama Analyser Instrumentação Analítica. Mod. 010.

Fonte Própria.

4.6 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA:

As análises foram realizadas com o auxílio de um Equipamento de Absorção Atômica com chama de modelo SpectrAA 220FS da Marca VARIAN, seguindo metodologia United States Environmental Protection Agency (USEPA).



Figura 11: Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA).

Fonte: Própria.

Para analisar os teores metais (tóxicos e não tóxicos): Cádmi (Cd), Cromo (Cr), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Cálcio (Ca), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Magnésio (Mg) e Zinco (Zn), primeiramente realizou-se a abertura das amostras sólidas do resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro baseando-se na norma EPA 3050B, na qual foram preparadas em digestão ácida a partir da adição de 10,0 mL de ácido clorídrico e 2,5 mL de ácido nítrico em sistema fechado (refluxo), aquecido com auxílio de uma manta aquecedora. As amostras foram realizadas em triplicata assim como seus respectivos brancos, posteriormente foram filtradas com papel filtro Whatman nº 41, diluídas em balões volumétricos de 100 mL e armazenadas até o início da análise.

Preparou-se soluções padrões para obtenção das curvas analíticas por regressão linear, com adição de solução ácido nítrico 1% (100,0 μL) para cada respectivo metal através de diluições de soluções estoque de 1000,0 mg.L^{-1} , as concentrações preparadas foram:

- Para Ca, Cd, Cu, Mn, Mg, e Zn foram 0,00, 0,05, 0,10, 0,50, 1,00 e 2,00 mg.L^{-1} ;
- Para o Cr, Fe e Ni foram 0,00, 0,10, 0,25, 0,50, 1,00 e 2,00 mg.L^{-1} ;
- Para o Pb foi 0,00, 0,10, 0,50, 1,50 e 2,00 mg.L^{-1} ;

Os parâmetros instrumentais utilizados para cada metal analisado por Absorção Atômica seguiram as recomendações do fabricante e encontram-se descritos na tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros Instrumentais EAA para determinação dos metais.

Metais analisados	Comprimento de onda (nm)	Chama (gás)	Corrente da lâmpada (mA)	Largura da fenda (mm)	Faixa Linear (mg L⁻¹)
Cálcio	422,7	Ar/Acetileno	10,0	0,5	0,01 – 3,00
Cádmio	228,8	Ar/Acetileno	4,0	0,5	0,02 – 3,00
Cromo	357,9	Ar/Acetileno	7,0	0,2	0,06 – 15,00
Cobre	324,7	Ar/Acetileno	4,0	0,5	0,03 – 10,00
Ferro	248,3	Ar/Acetileno	5,0	0,2	0,06 – 15,00
Magnésio	285,2	Ar/Acetileno	4,0	0,5	0,003 – 1,00
Manganês	279,5	Ar/Acetileno	5,0	0,2	0,02 – 5,00
Níquel	232,0	Ar/Acetileno	4,0	0,2	0,1 – 20,00
Chumbo	217,0	Ar/Acetileno	5,0	1,0	0,1 – 30,00
Zinco	213,9	Ar/Acetileno	5,0	1,0	0,01 – 2,00

4.7 CROMATOGRAFIA GASOSA:

Para determinação do perfil dos ácidos graxos presentes na amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro, utilizou-se a técnica de GC - DIC, utilizando um padrão de 37 FAMES (Supelco®) para identificação dos constituintes na amostra.

Pesou-se aproximadamente 150,0000 mg amostra e realizou-se uma derivatização, a transesterificação alcalina foi feita utilizando uma solução de 0,5M de NaOH em metanol, após total solubilização realizou-se uma esterificação ácida com solução esterificante de (H₂SO₄, metanol e NH₄Cl), posteriormente retirou-se uma alíquota de sobrenadante contendo FAMES (fatty acids methyl esters) e inseriu-se no cromatógrafo gasoso para obtenção dos resultados. Baseou-se na metodologia de (MAIA e RODRIGUES, 1993) em conjunto com o Method Official (Ce 1-62) descrito pela American Oil Chemists' Society (AOCS).

Com auxílio do cromatógrafo Shimadzu GC-2010 com injetor automático e detector por ionização de chama (DIC). A figura 12 ilustra o aparelho cromatógrafo utilizado e os parâmetros cromatográficos estão descritos na tabela 3 e 4.



Figura 12: Cromatógrafo Shimadzu CG – 2010.

Fonte: Própria.

Tabela 3: Parâmetros do Injetor e detector.

PARÂMETROS DO INJETOR E DETECTOR	
Volume de Injeção (µL)	1,0
Temperatura do Injetor (°C)	250
Detector	DIC
Modo de Injeção	Split
Razão de Split	50:1
Temperatura do Detector (°C)	250 °C

Tabela 4: Parâmetros do Forno

PARÂMETROS DO FORNO					
Temperatura (°C)	80	140	240	Tempo de Corrida Total (min.)	34
Taxa de Aquecimento (°C/min)	-	10	5	Gás de arraste	Hélio
Tempo (min.)	3	-	5	Fluxo (mL/min.)	1,0

A coluna utilizada foi a BPX 70 (SGE) com as dimensões 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme. Como fase móvel foi utilizado o gás Hélio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em busca por mais informações sobre a composição da matéria-prima, realizou-se a caracterização das amostras por métodos analíticos.

Foram medidos o pH e a condutividade elétrica (CE) diretamente na amostra do resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro gerado no processamento do couro, tendo pouca variação nos resultados que estão descritos na tabela 5.

Os valores de pH e condutividade das amostras pode-se observar na tabela 5.

Tabela 5: Resultados de pH e Condutividade Elétrica.

pH	Condutividade Elétrica (dSm ⁻¹)
12,16	3,08
12,27	3,14
12,32	3,29

Os valores encontrados podem ser explicados provavelmente devido à grande adição de hidróxido de cálcio (cal) e sulfeto de sódio (Na₂S) durante a etapa do Caleiro. Esta etapa é responsável pela preparação das peles para o curtimento, ocorrendo uma forte ação sobre o colágeno e outras proteínas, proporcionando a limpeza interna das fibras e ação sobre os triacilglicerídeos.

Martines (2005) analisou o impacto decorrente da utilização de diferentes doses de lodo de curtume em áreas agrícolas, como alternativa de disposição e reciclagem desses resíduos e obteve resultados semelhantes quanto ao pH e a condutividade elétrica, no entanto vale ressaltar que Martines utilizou mistura de proporção 1:1 de lodo primário da estação de tratamento de efluentes e lodo do caleiro e suas análises apresentaram nesta mistura concentrações de sódio, nitrogênio e cromo, viabilizando a reciclagem destes resíduos na agricultura.

Teixeira (2011), analisou os impactos do uso de resíduos de curtume localizado no Acre, obteve como resultados que o lodo de caleiro pode ser usado em solo para fins agrônômico por apresentar altos valores de pH, baixa condutividade elétrica, teor de água e teor de elementos traços abaixo dos limites estabelecidos por legislações.

A norma P4.233 da Cetesb (SÃO PAULO, 1999), estabelece critérios e requisitos para a aplicação de lodos de curtume na agricultura, visando o atendimento das exigências ambientais, pois quantidades altas de nutrientes podem provocar a salinização e prejudicar o desenvolvimento das plantas.

5.1 CARACTERIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO – RMN ^1H :

O espectro de RMN de ^1H da amostra de resíduo do lodo do caleiro foi realizado em busca de grupos de éster ou ácidos carboxílicos, devido a composição inicial da amostra possuir traços de triacilglicerídeos, caracterizando serem resultantes de indústrias de curtume, no entanto não foi possível detectar com precisão os sinais que correspondem a estes compostos.

Por meio do espectro demonstrado na figura 13, pode-se verificar a presença de sinais (prótons) nas regiões de $\delta = 5,30$ ppm correspondentes ao grupo olefínico, que aparecem entre $\delta = 5,24$ a $5,34$ ppm, a região entre $\delta = 4,11$ a $4,27$ ppm pertencente a prótons metilênicos de triacilglicerídeos, o sinal $\delta = 3,6156$ ppm referente a prótons metílicos de grupos ésteres, os prótons metilênicos α -carbonila podem ser observados em $\delta = 2,24$ a $2,29$ ppm e grupos metílicos na região entre $\delta = 0,7 - 1,3$ ppm.

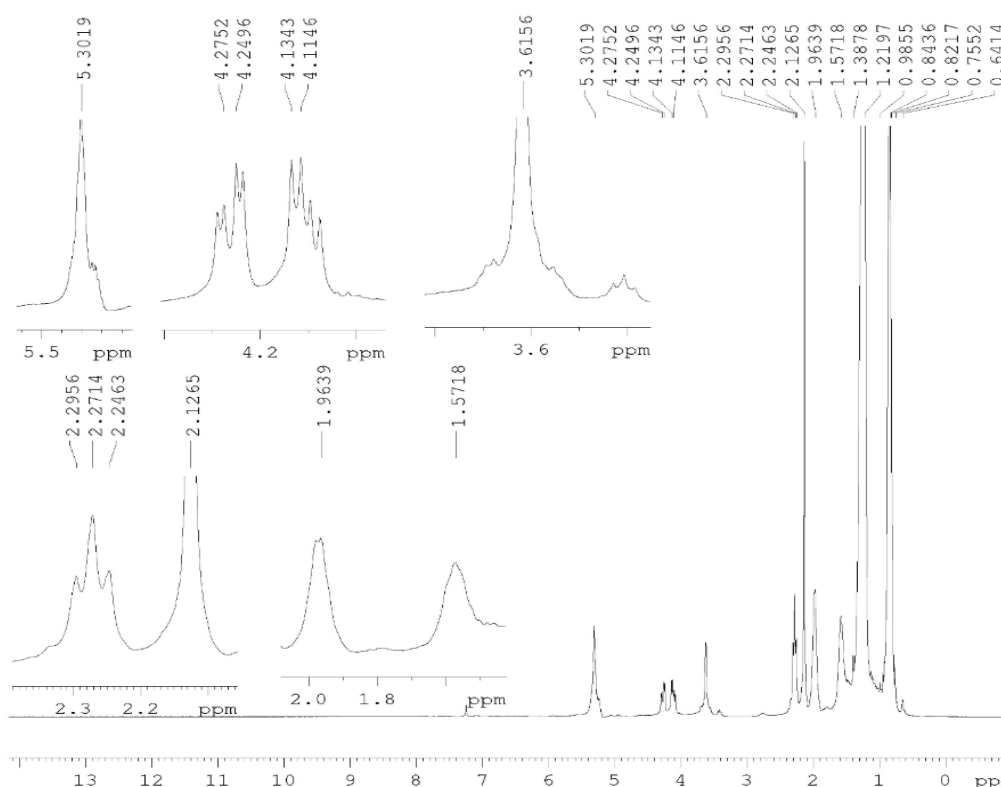


Figura 13: Espectro de RMN ^1H da amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro.

De acordo com Freitas (2015), que caracterizou e avaliou misturas de biodiesel metílico de óleo de soja com biodiesel metílico de sebo bovino, observou espectros de RMN prótons olefínicos de triacilglicerídeos e ésteres, também esperava-se obter resultados semelhantes, ressaltando a existência de triacilglicerídeos presentes nas amostras de lodos do curtume. No entanto, vale ressaltar que as amostras analisadas são provenientes de reciclo de uma etapa do processo industrial de curtume, onde as peles já haviam sido previamente limpas de impureza e restos de carne e sebo, logo, a quantidade de triacilglicerídeos presentes nestas amostras são inferiores quando comparado com os resultados desta literatura.

5.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO

Os produtos orgânicos extraídos foram caracterizados pela técnica de espectroscopia por infravermelho e obteve-se como resultados de bandas na faixa entre 2.800-3.000 cm^{-1} indicando a presença de compostos alifáticos ($\nu\text{C-H}$).

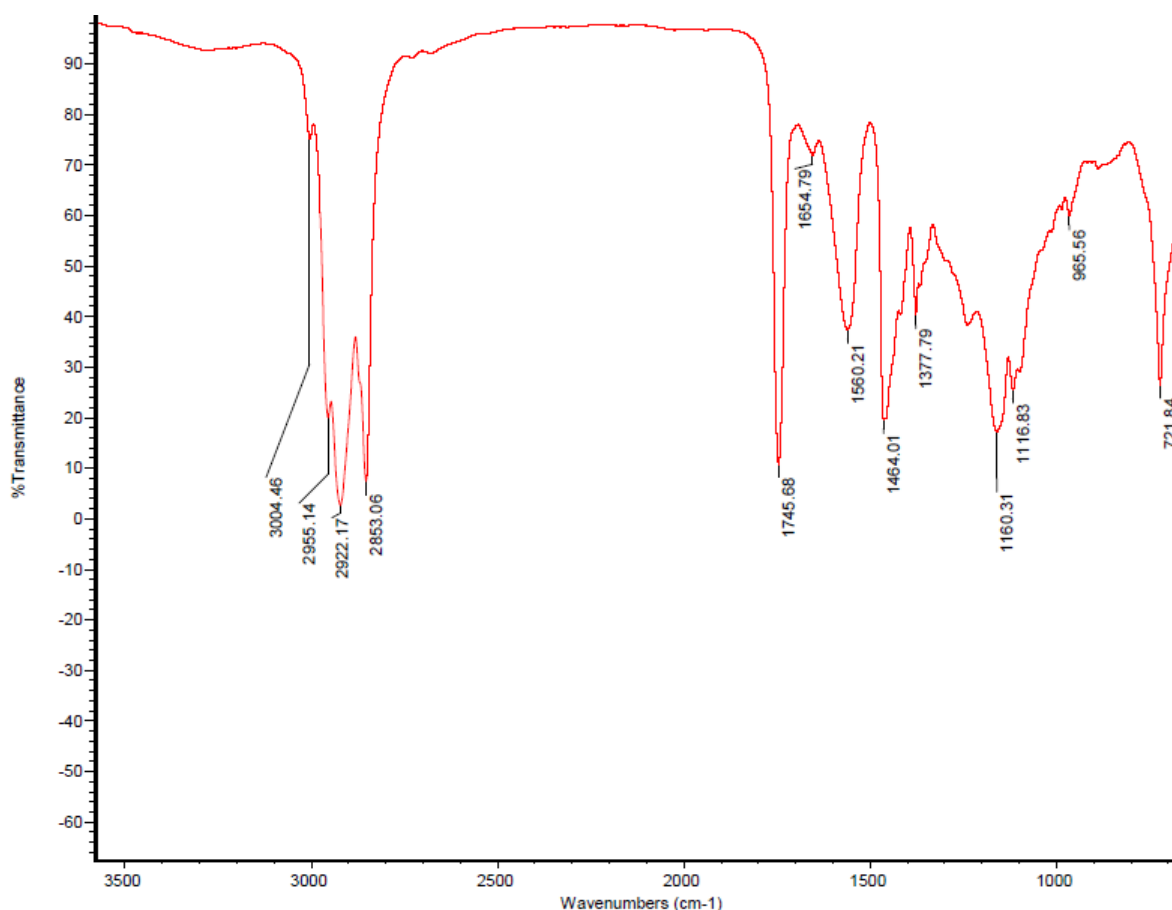


Figura 14: Espectro de Infravermelho da amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro

Observa-se uma banda na região de 1.745 cm^{-1} correspondente ao ($\nu\text{C=O}$) do grupo da carbonila de ésteres, bandas das regiões entre $1.300 - 1.100\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C-O}$) de grupos ésteres, na faixa entre $721 - 965\text{ cm}^{-1}$ referentes a ($\delta=\text{C-H}$) de alcenos.

Oliveira (*et al.*, 2008) estudou a possibilidade de extração de cromo do rejeito de couro curtido em cromo (wet blue) por meio de processos ácidos e básico para serem utilizados como fonte nitrogenada para plantas de capim-elefante, analisou e identificou por infravermelho e teve como resultados bandas de 1655 cm^{-1} típicas de proteínas presentes no couro, grupamentos C=O e N-H referentes a material colagênico das peles.

Oliveira (2008), analisou a composição química de resíduos de curtume avaliando a degradação dos mesmos quando adicionado aos solos em condições ambientes e controladas, e alcançou como resultados estiramentos de grupos O-H e/ou N-H na região entre $3.400 - 3.200\text{ cm}^{-1}$, assim como estiramentos de grupos alifáticos ($\nu\text{C-H}$), carbonila ($\nu\text{C=O}$).

Os resultados indicaram a presença de grupos ésteres e compostos alifáticos provenientes dos processos de depilação das peles e da camada epidérmica da pele bovina que apresenta em sua composição traços de aminoácidos, proteínas e triacilglicerídeos.

5.3 TÉCNICA DE FOTOMETRIA DE CHAMA:

Primeiramente determinou-se a concentração dos metais: sódio, potássio e cálcio no fotômetro de chama, com finalidade de detectar a presença destes metais na amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro. Os resultados obtidos podem ser visualizados na tabela 6.

Tabela 6: Resultados das Concentrações de Metais na amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro.

Concentração (mg Kg ⁻¹)	Concentração de Metais (mg Kg ⁻¹)		
Solução Padrão	Na	Ca	K
10,0	154,0	178,0	26,0
5,0	103,0	63,0	13,0

Continuação da tabela 6.			
Concentração (mg Kg ⁻¹)	Concentração de Metais (mg Kg ⁻¹)		
Solução Padrão	Na	Ca	K
1,0	53,0	9,0	4,0
0,5	45,0	5,0	2,0

A detecção dos metais Ca e K na amostra são provavelmente provenientes das etapas de limpeza das peles, no qual são utilizadas grandes quantidades de produtos químicos e a presença de Na, originário da conservação da pele que são realizadas com cloreto de sódio. Foram construídas curvas analíticas linear das concentrações dos metais presentes na amostra de resíduo do lodo do caleiro para obtenção da regressão linear.

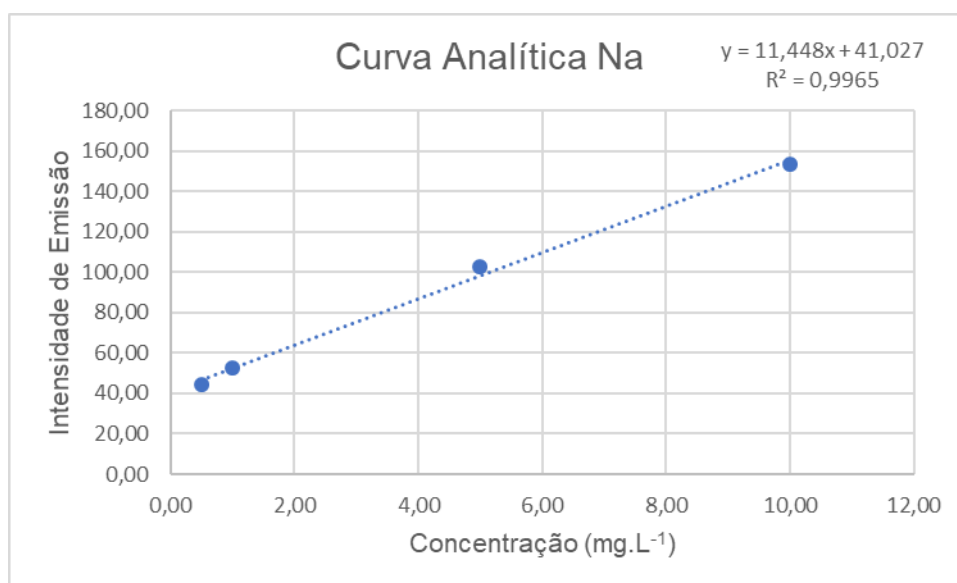


Figura 15: Curva analítica da Concentração de Sódio (Na) – Fotômetro de Chama.

A partir da curva determinou-se a relação entre duas variáveis, a variável independente (X) e a variável dependente (Y), na figura 15 pode-se observar que a equação da reta obtida foi de $Y = 11,448X + 41,027$ e respectivo coeficiente de determinação (R^2) para os resultados das concentrações do sódio (Na), na figura 16 pode – se observar que a equação da reta obtida para as concentrações de potássio foi de $Y = 2,5048X - 0,6676$ juntamente com seu respectivo coeficiente de determinação (R^2).

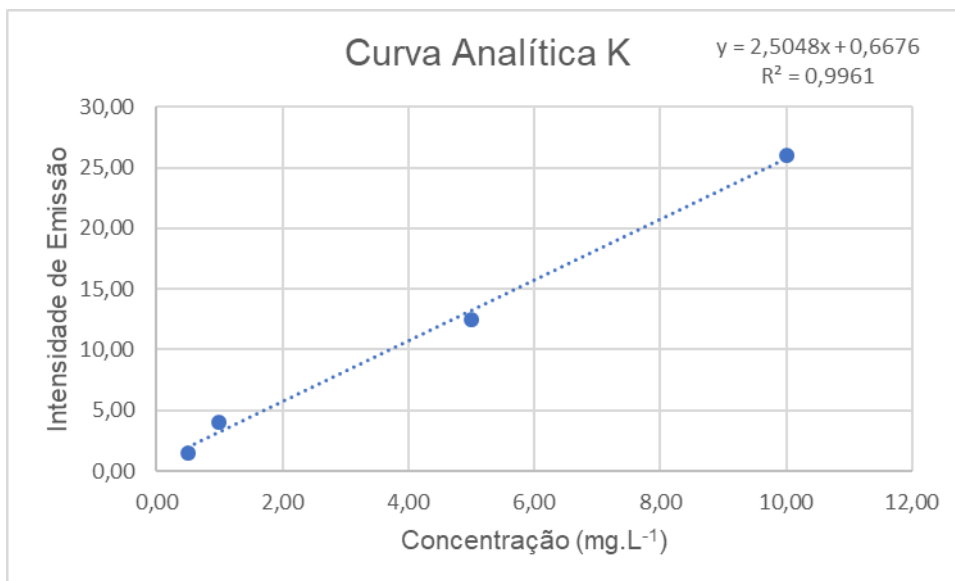


Figura 16: Curva analítica da Concentração de potássio (K) - Fotômetro de Chama.

A figura 17 apresentou como resultados para as concentrações de cálcio a equação da reta $Y = 18,183X - 11,503$ e coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9807$). Tendo em vista que todos os valores encontrados para o coeficiente de correlação (R) foram maiores que 0,99, proporcionando assim resultados satisfatórios pois valores acima de 0,99 indicam minimização de erros durante o experimento.

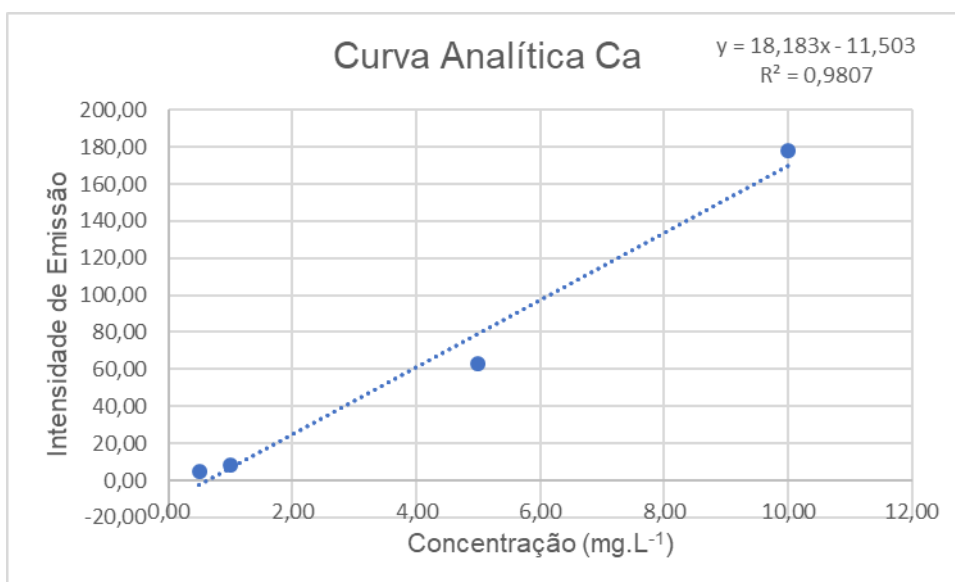


Figura 17: Curva analítica da Concentração de Cálcio (Ca) - Fotômetro de Chama.

Neiva (*et al.*, 2012) analisou e caracterizou resíduos provenientes de curtumes do Estado de Mato Grosso do Sul por técnica de Fotometria de Chama e obteve valores de aproximadamente 291 mg Kg⁻¹ de Potássio (K), 2633 mg Kg⁻¹ de Sódio (Na) em amostras de

lodo do caleiro in natura e valores de 2273 mg Kg⁻¹ de Cálcio (Ca), sendo este último detectado por espectrometria de absorção atômica.

Os resultados obtidos nas amostras de resíduo do (lodo) do tanque de reciclo do caleiro encontram-se inferiores quando comparados com os resultados encontrados por Neiva (*et al.*, 2012), podendo-se justificar que as amostras utilizadas no fotômetro de chama deste trabalho foram diluídas na proporção 5:100, diferente da referência comparada que foram analisadas in natura.

5.4 TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA:

Os resultados obtidos dos metais analisados nas amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro, o Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ) e o coeficiente de correlação linear da curva de calibração estão descritos na tabela 7.

Tabela 7: Resultados da análise de Metais em EAA.

Metais	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)	R	Resultados Concentração (mg L ⁻¹)
Ca	0,0073	0,0222	0,9797	164,53 ±0,1195
Cd	0,0805	0,2439	0,9985	<ND
Cr	0,7040	2,1333	0,9930	<ND
Cu	0,0619	0,1877	0,9998	<ND
Fe	0,6309	1,9118	0,9876	1,9743 ±0,0013
Mg	0,0172	0,0521	0,9971	3,7847 ±0,0574
Mn	0,0892	0,2703	0,9996	<ND
Ni	0,1590	0,4817	0,9933	<ND
Pb	2,3952	7,7581	0,9758	<ND
Zn	0,0028	0,0084	0,9996	0,3730 ±0,0193

Os resultados apresentados na tabela 7 mostram que os metais Ca, Fe, Mg e Zn foram detectados, a grande quantidade de cálcio era esperada devido a utilização de hidróxido de cálcio na etapa do caleiro, o ferro e o zinco podem ser justificados pelo transporte dos produtos químicos através das tubulações até o fulão e o magnésio é justificável devido a utilização de outros produtos no processo como sulfatos, aminas, entre outros.

Os valores de LD para as análises dos metais apresentaram valores entre 0,0028 – 2,3952 mg L⁻¹ e para LQ foram encontrados resultados entre 0,0084 – 7,7581 mg L⁻¹. Alguns metais apresentaram resultados altos para LD e LQ, isto pode ter acontecido devido a impurezas contidas nas amostras ou devido à baixa intensidade das lâmpadas.

A Associação de normas brasileira com a NBR 10.004, determina parâmetros para resíduos sólido, podendo ser visualizado na tabela 8 que especifica o limite máximo de solubilização de resíduos.

Tabela 8: Padrões para resíduos sólidos.

Metais	Limite máximo (ppm)
Alumínio	0,200
Arsênio	0,010
Bário	0,70
Cádmio	0,005
Chumbo	0,010
Cobre	2,000
Cromo total	0,05
Ferro	0,300
Manganês	0,100
Prata	0,05
Mercúrio	0,001
Selênio	0,010
Sódio	200,000
Zinco	5,000

Fonte: ABNT: NBR 10.004:2004.

Para lodos provenientes de indústrias de curtumes ainda não existem legislações específicas que controlam tais resíduos no estado de Mato Grosso do Sul, ainda são

fiscalizados com normas brasileiras ou legislações da CONAMA, sobre disposições e lançamentos destes resíduos nos efluentes e lodos de esgoto.

As curvas analíticas obtidas apresentaram linearidade nos resultados para os metais: cobre, zinco, magnésio, manganês. Seus coeficientes de correlação apresentaram valores entre 0,9966 – 0,9998 estes que se encontram dentro do critério aceitável $>0,99$. Tais curvas podem ser observadas nas figuras 18 e 19.

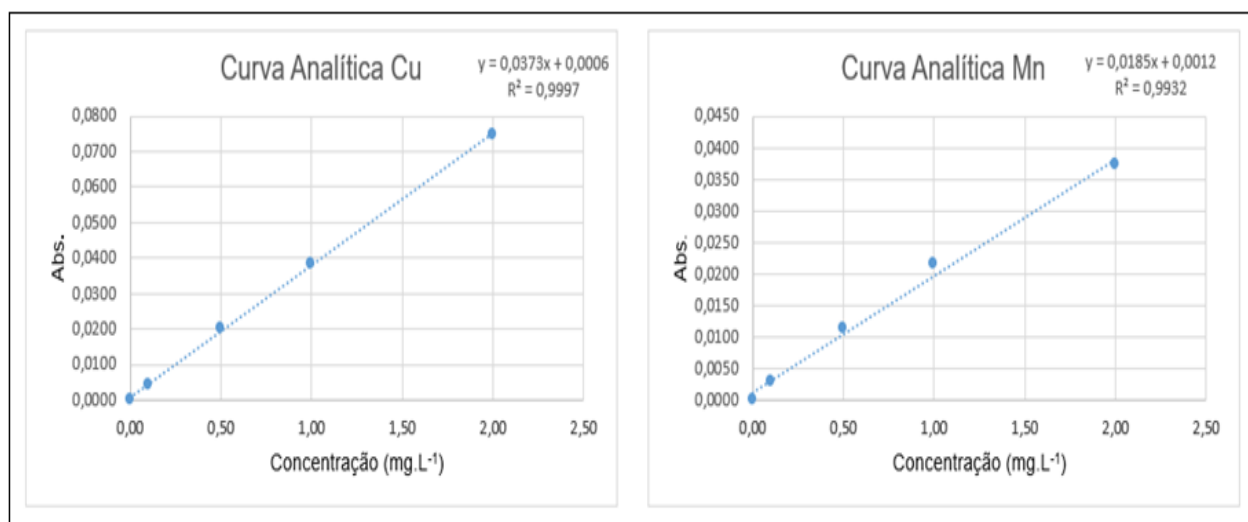


Figura 18: Curva analítica do Cobre e Manganês.

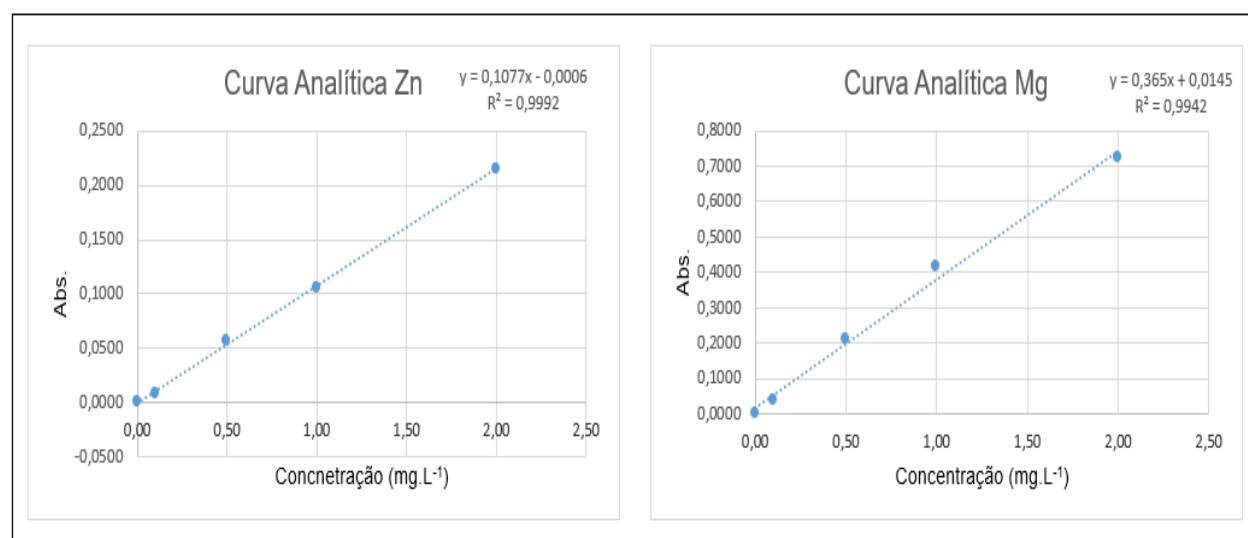


Figura 19: Curva analítica do Zinco e Magnésio.

Os resultados apresentados na tabela 7 mostraram que não foram detectados nenhum metal tóxico (Cd, Cr, Ni ou Pb) na amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo de caleiro.

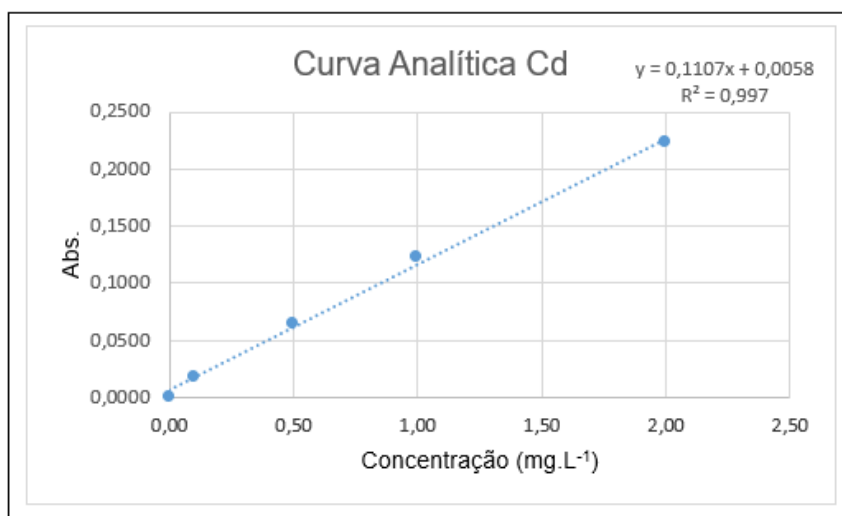


Figura 20: Curva analítica do Cádmiu.

As curvas do cádmio, cromo e níquel representadas nas figuras 20 e 21, também apresentaram resultados de coeficientes de correlação dentro do critério aceitável $>0,99$, apesar das lâmpadas de cromo e níquel não terem apresentado intensidades boas no momento das análises.

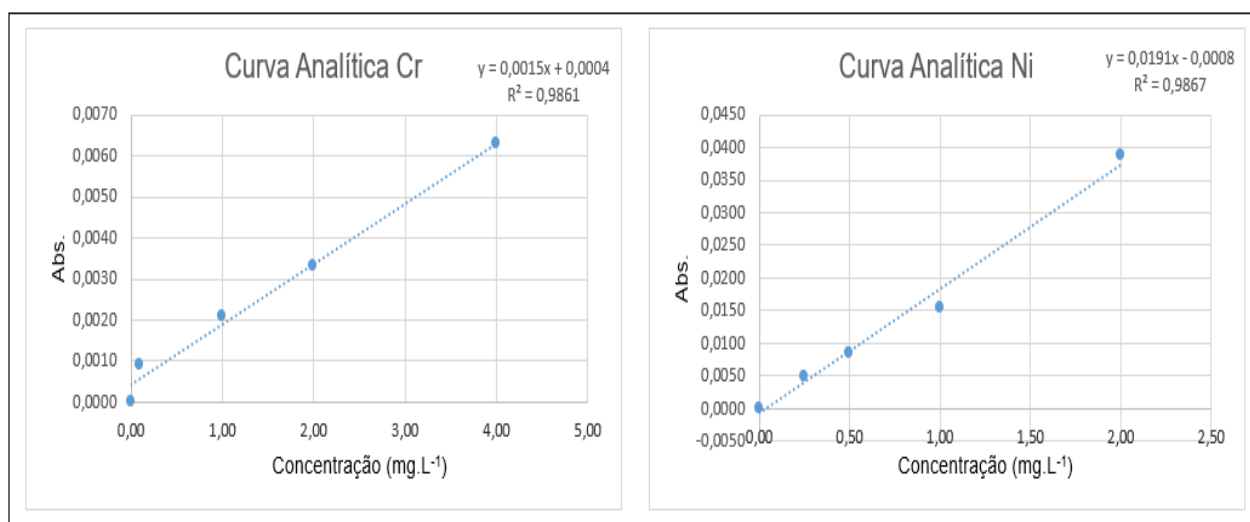


Figura 21: Curva analítica do Cromo e Níquel.

As curvas analíticas dos demais metais analisados, não apresentaram resultados lineares. Provavelmente devido a intensidade baixa da lâmpada do respectivo metal no equipamento de absorção proveniente do tempo de utilização da mesma ocasionando em

uma eficiência baixa ou possível contaminação de algum interferente nas águas destiladas utilizadas para preparo das soluções padrão e digestão da amostra.

As curvas do ferro, cálcio e chumbo podem ser observadas nas figuras 22 e 23.

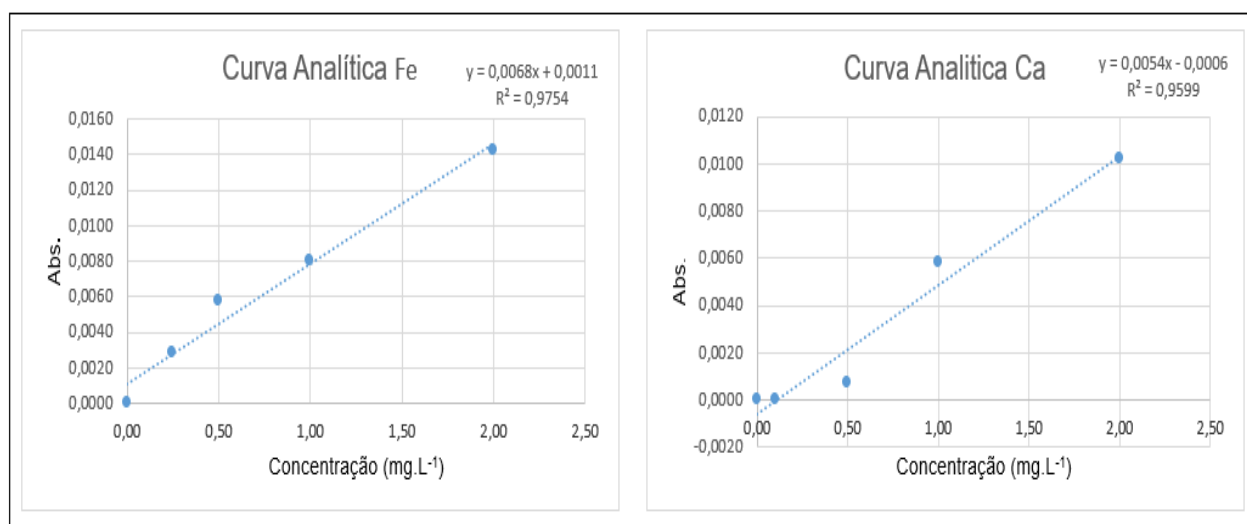


Figura 22: Curva analítica do Ferro e Cálcio.

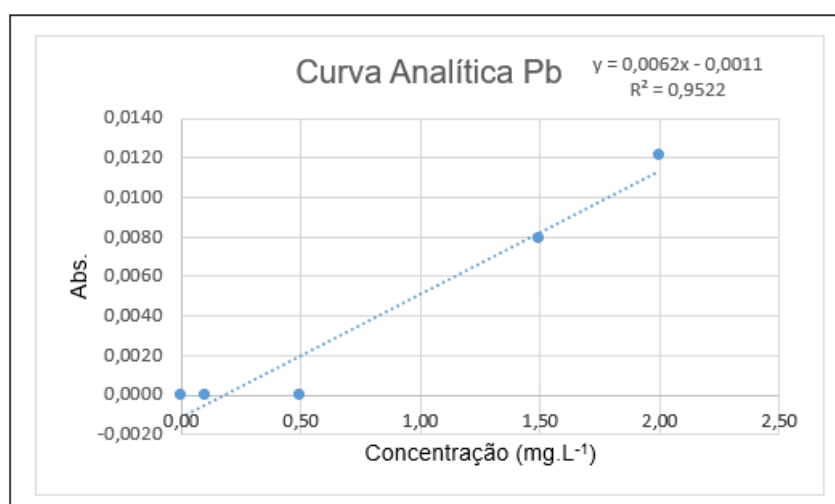


Figura 23: Curva analítica do Chumbo.

Silva (2016), avaliou o impacto da adição de lodo de curtume em diferentes doses (5, 10, 15, 20, e 25%) ao substrato comercial para o crescimento e fitoextração em espécies florestais. Realizou análise química do resíduo no espectrômetro de absorção atômica e obteve concentrações de 6,1 g Kg⁻¹ de fósforo, 0,6 g Kg⁻¹ de potássio, 128,5 g Kg⁻¹ de cálcio, 10,8 g Kg⁻¹ de magnésio, 13,0 g Kg⁻¹ de enxofre e 1,9 g Kg⁻¹ de cromo. Avaliou a produção

de biomassa no sistema radicular e teores de macro e micronutrientes no substrato, tendo como melhores resultados as mudas com dose de 25% de lodo de curtume no substrato comercial, apresentando boa capacidade de absorção dos nutrientes.

Gamba (2012) caracterizou o lodo compostado e lodo do caleiro para avaliar o desenvolvimento de híbrido de espécies de Eucalipto utilizando este subproduto, e obteve para base úmida do lodo do caleiro concentrações de 0,28 mg Kg⁻¹ de magnésio, 14,64 mg Kg⁻¹ de cálcio, 6633 mg Kg⁻¹ de sódio, 14,0 mg Kg⁻¹ de cobre, 2784 mg Kg⁻¹ de ferro e aproximadamente 51,0 mg Kg⁻¹ de manganês e zinco. Em sua avaliação, os resíduos do caleiro e compostado melhoraram a fertilidade do solo, aumento de teores de cálcio e matéria orgânica, proporcionaram melhores condições e crescimento para as plantas.

Os resultados obtidos mostraram concentrações de cálcio, ferro, magnésio, zinco e ausência de metais tóxicos na amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro. Tais resultados mostram a possibilidade de reutilização do resíduo na agricultura, pois tem em sua composição química teores de nutrientes classificados como macro nutrientes (cálcio, magnésio e provável nitrogênio presente na matéria orgânica) e micronutrientes (zinco, ferro) que favorecem o crescimento das plantas, tendo somente cuidados com a quantidade deste resíduo pois também existem concentrações de sódio que é potencialmente tóxico na agricultura.

Devido a um vazamento encontrado no cilindro do gás óxido nitroso, não foi possível repetir as análises utilizando respectivo gás. As análises de absorção atômica que apresentaram resultados altos para o LD e LQ, podem ser justificados por alguma interferência na amostra devido à alta quantidade de matéria orgânica presente, pois a combustão incompleta da matriz orgânica pode deixar partículas carbonáceas que podem interferir no espalhamento da luz. Não foi possível também realizar análise do sódio e potássio, pois a lâmpada destes metais não apresentaram intensidade.

Foram realizadas análises com a água deionizada utilizada no preparo das soluções padrões e digestão da amostra, no intuito de obter informações que justificassem os limites altos de detecção e quantificação, encontrou-se como resultados presença de alguns metais como por exemplo o manganês, zinco, ferro, cobre e até mesmo teores de chumbo, verificou-se também que alguns laboratórios do instituto de química não haviam trocado os filtros dos equipamentos deionizadores de água regularmente.

Foram ainda repetidas algumas análises dos metais: cobre, manganês, ferro e magnésio com diluição da amostra em 1:5, os resultados encontram-se na tabela 9.

Tabela 9: Quantificação de metais na amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do Caleiro diluída 1:5

Metais	Cu	Mn	Fe	Mg
Concentração (mg.L⁻¹)	<ND	<ND	0,9457 ±0,0268	1,1597 ±0,1271

Os valores de LD encontrados para o ferro e magnésio foram respectivamente: 0,1130 e 0,0004 mg.L⁻¹ e os LQ obtidos foram: 0,3423 para o ferro mg.L⁻¹ e 0,0013 para o magnésio mg.L⁻¹.

As curvas de calibração obtidas podem ser observadas na figura 24 e apresentaram coeficientes de correlação dentro do critério aceitável >0,99 pela Anvisa (Brasil, 2003).

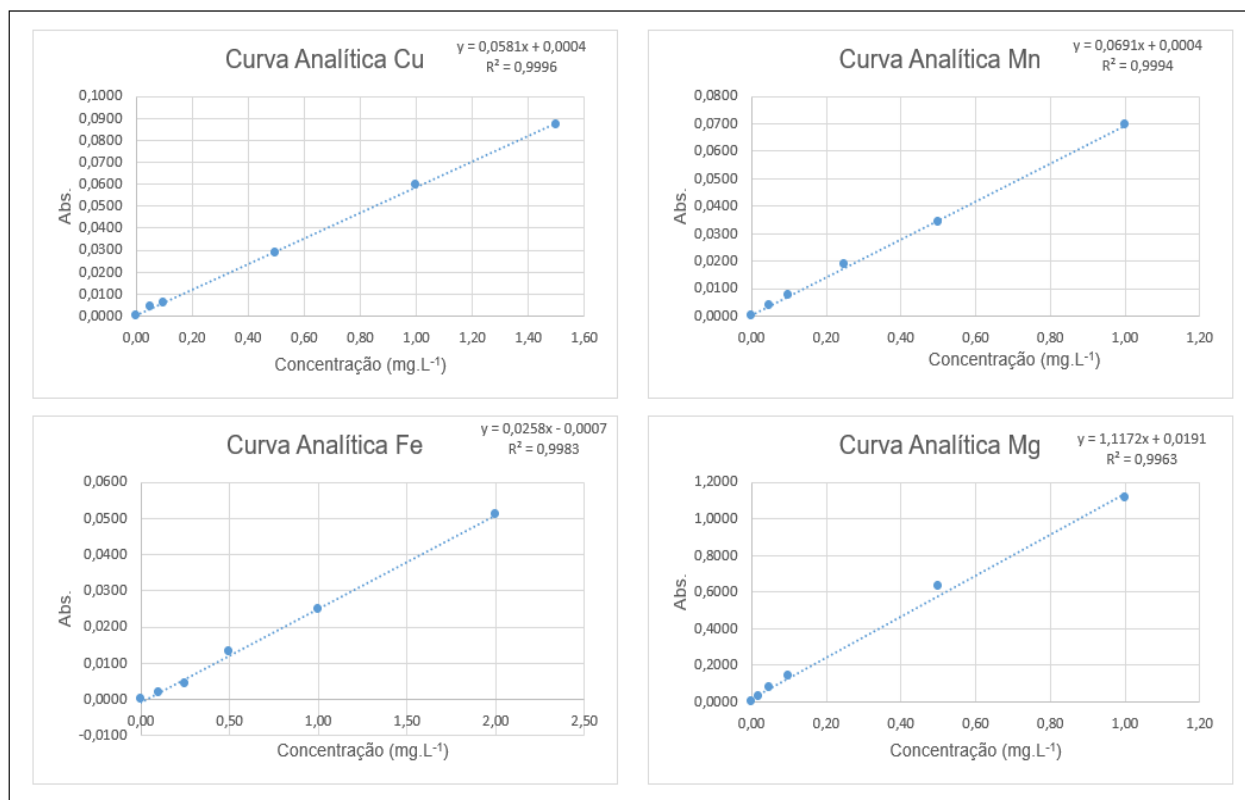


Figura 24: Curvas Analítica de cobre, manganês, ferro e magnésio.

Ressaltando também que o equipamento e as lâmpadas de cátodo oco são antigos e analisando os resultados obtidos do espectrômetro de absorção atômica com chama pode-se verificar similaridade nos resultados da primeira análise (com concentração maior) e os resultados da segunda análise (com diluição 1:5).

5.5 CROMATOGRAFIA GASOSA:

O resultado da análise de perfis de ácidos graxos na amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro utilizando a derivatização descrita no item 4.7 encontra-se no cromatograma da figura 25 e na tabela 10.

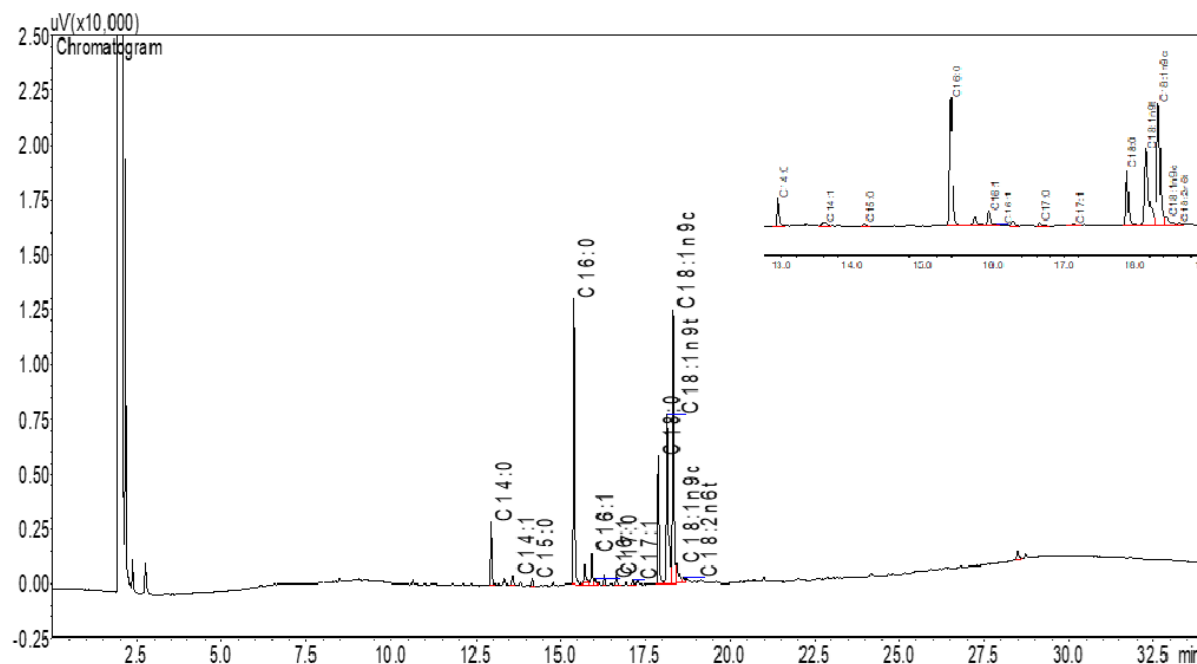


Figura 25: Cromatograma da amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro

Os grupos de ésteres insaturados e saturados foram observados na composição da amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro, obteve-se 49,40% de ésteres insaturados e 42,56% de ésteres saturados, houve pouca diferença entre eles, apenas de 6,84%, tal resultado pode ser justificado pela limpeza dos triacilglicerídeos no início do processo de curtimento de peles bovinas e com o decorrer dos processos a influência das grandes quantidades de produtos químicos podem ter influenciado no aumento da concentração de ésteres insaturados. A grande quantidade de ésteres (constituída de sebo) pode justificar a solidificação desta amostra em temperaturas ambientes, comprovando também a provável alta estabilidade oxidativa e resistentes a oxidação.

Os resultados obtidos de ésteres correspondem a literatura da composição química do sebo bovino, conforme (Bellaver *et al.*, 2004), mostrando assim eficiência da reação de transesterificação.

Tabela 10: Composição Química da amostra de resíduo (lodo) do tanque de reciclo do caleiro.

Composto/ Número de carbonos	Massa Molar (g.mol⁻¹)	Concentração (%)
Mirístico C14:0	242,3	5,52
Tetradecenóico C14:1	240,3	1,17
Pentadecílico C15:0	256,42	0,67
Palmítico C16:0	270,46	25,06
Palmitoléico C16:1	268,46	3,03
Margárico C17:0	284,49	0,95
Heptadecanóico C17:1	298,52	0,61
Estearico C18:0	298,52	11,31
Elaídico C18:1n9t	296,52	19,11
Oléico C18:1n9c	296,52	24,87
Linoléico C18:2n6t	294,52	0,61
Total Saturados		42,56
Total Insaturados		49,40

Os resultados obtidos de C16:0 correspondentes a 25,06 % e C18:0 com 11,31% estão dentro dos padrões da literatura (sebo bovino), na qual a faixa de palmítico C16:0 são entre 23,0 – 29,0% e de estearico (C18:0) entre 20,0 – 35,0%, esses foram os resultados de ácido graxos com maiores concentrações (ésteres saturados) na amostra.

Krause (2008), estudou o uso de sebo bovino para produção de biodiesel e também apresentou em suas análises concentrações maiores de ácido estearico C18:0 e Palmítico C16:0, apresentando resultados de 33,7% e 26,2% respectivamente, resultados parecido tendo em consideração que a matéria – prima utilizada para produção de couro no curtume analisado também foi de bovinos, as quantidades baixas são devido a retiradas do excesso de sebo no início das etapas da produção de couro.

Freitas (2015), avaliou misturas de biodiesel metílico de óleo de soja com biodiesel metílico de sebo bovino e apresentou resultados similares, com concentrações de 25,04%

para ácidos palmítico (C:16:0), 22,76% para ácidos Esteárico (C18:0) e 5,13% para ácidos Mirísticos (C14:0), confirmando a presença destes ácidos graxos decorrentes de sebo bovino quando comparados com a literatura.

6 CONCLUSÃO

As análises de caracterização do produto orgânico auxiliaram na identificação de grupos ésteres, tendo em sua composição 49,40% de ésteres insaturados e 42,56% de ésteres saturados, diferença está que pode ser justificada pela limpeza dos triacilglicerídeos no início do processo de curtimento de peles bovinas e com o decorrer dos processos a influência das grandes quantidades de produtos químicos podem ter decorrência no aumento da concentração de ésteres insaturados. A grande quantidade de ésteres (constituída de sebo) explica a solidificação desta amostra em temperaturas ambientes.

Através das técnicas de espectroscopia por infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^1H pôde-se identificar prótons metilênicos de triacilglicerídeos, deslocamento químico na região de olefínicos, grupos ésteres, compostos alifáticos e grupos alcenos, provenientes dos produtos utilizados no processo de curtimento do couro e da matéria – prima utilizada nos curtumes que são as peles bovina, os resultados obtidos encontram-se dentro do padrão da composição química de sebo bovino.

Por meio da caracterização por fotômetro de chama pode-se identificar a presença de sódio, potássio e cálcio este último que é utilizado no decorrer do processo de limpeza das peles na etapa do caleiro. Como a fotometria de chama nos proporciona resultados em concentrações da ordem ppm, analisamos os metais por espectrometria de absorção atômica com chama que tem limite de detecção maior na ordem de 0,001 a 0,020 mg.L⁻¹. Na técnica de espectrometria de absorção atômica com chama detectou concentrações de ferro, zinco, cálcio, magnésio, estes provenientes da etapa do caleiro, que utiliza-se hidróxido de cálcio, sulfatos, aminas ente outros produtos químicos para limpeza das fibras da pele, o ferro e o zinco podem ser justificados pelo transporte dos produtos químicos por tubulações de ferro e zinco até o fulão.

Os limites de detecção e quantificação de alguns metais foram elevados, provavelmente devido a intensidade baixa das lâmpadas, ocasionado pela utilização constante das mesmas, erros significativos no preparo da digestão ácida, podendo ter eliminado compostos, ou até mesmo interferências químicas no momento da leitura do equipamento.

As técnicas analíticas foram fundamentais para compreensão da composição química do resíduo sólido proveniente do reciclo do caleiro, apesar das interferências e prováveis erros de análises, como a possível combustão incompleta da matriz orgânica deixando partículas carbonáceas que podem interferir no espalhamento da luz, obteve-se resultados

que auxiliaram para uma interpretação e buscas de um destino adequado para estes resíduos.

Diversas pesquisas estão sendo analisadas com subprodutos de curtume utilizados em alternativas ambientais, conforme citadas algumas no decorrer deste trabalho, como a reutilização destes resíduos na agricultura e reflorestamento de espécies, sendo necessário atenção nas proporções e ajustes para cada caso, neste trabalho verificou-se que o resíduo tem características viáveis como corretivo da acidez do solo, reaproveitamento na agricultura, pois tem em sua composição química teores de nutrientes classificados como macro nutrientes (cálcio, o magnésio e provável nitrogênio presente na matéria orgânica) e micronutrientes (zinco, ferro) que favorecem o crescimento das plantas, tendo somente cuidados com a quantidade deste lodo pois também existem concentrações de sódio que é potencialmente tóxico na agricultura.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

ANDREOLI, C. V.; SPERLING, M. V.; FERNANDES, F. Lodo de Esgotos: Tratamento e Disposição Final. Belo Horizonte, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR10004: Resíduos Sólidos - Classificação. 2. ed. Rio de Janeiro, 2004.

AQUINO NETO, F. R.; NUNES, D. S. Cromatografia – Princípios básicos e técnicas afins. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

BARRETO, B. C. Encapsulamento de Lodo de Curtume com Cromo em Concreto Não Estrutural. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2016.

BARROS, H. S. Uso de Resíduos Sólidos de uma Estação de Tratamento de Esgoto-ETE, para a Produção de Biodiesel via Catalise Ácida In Situ. Tese (Mestrado em Ciências Naturais), Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2015.

BELLAVER, C.; ZANOTTO, D. L. Parâmetros de Qualidade em Gorduras e Subprodutos Protéicos de Origem Animal. Palestra apresentada na Conferência Apinco, Santos, 2004.

BRASIL, Indicadores IGBE: Estatística da Produção Pecuária, 2016a. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. Disponível em: https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/84/ppm2016v44_br.pdf> Acesso em: 20 de jan. 2018.

BRASIL, Produção Pecuária Municipal. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, Rio de Janeiro, v. 44, p.1-51, 2016b.

BRASIL, Indicadores IGBE: Estatística da Produção Pecuária. 2017. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. Disponível em: < ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Pecuaria/Fasciculo_Indicadores_IBGE/abate-leite-couroovos_2017-01caderno.pdf> Acesso em: 30 mar 2018.

BRASIL, Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2005.

BRASIL, Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2011.

BRASIL, Resolução n. 899, de 29 de maio de 2003. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, Ministério da Saúde, Mato Grosso do Sul, 2003.

BRITO, A. L., et al. Bioestabilização de Lodo de Estação de Tratamento de Efluentes de Indústrias de Curtumes, 2004. Trabalho apresentado ao Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável – ICTR, Santa Catarina, 2004.

CAVALHEIRO, L. F. Caracterização dos Resíduos Sólidos de Biodiesel Comercial de Soja e suas Misturas. Tese (Mestrado em Química), Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2013.

CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL – CICB. O Brasil e o mercado Mundial do Couro. Brasília, 2007. Disponível em: <https://issuu.com/iconographic/docs/o_brasil_o_mercado_mundial_do_couro> Acesso em: 18 out. 2017.

CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL – CICB. O Couro e o Curtume Brasileiro - Indústria. Brasília, 2016a. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/cb/sobre-couro>> Acesso em: 29 mar. 2018.

CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL – CICB. Exportações Brasileiras de Couros e Peles - 2016. Brasília, 2016b. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/wp-content-cicb/uploads/2017/01/TOTAL-DEZ16-VR-1.pdf>> Acesso em: 29 mar. 2018

CHIARI, L., FEIJÓ, G. L. D.; GOMES, R.C. Evolução e Qualidade da Pecuária Brasileira. Embrapa Gado de Corte, Campo Grande, 2017.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P.S. Fundamentos de Cromatografia. ed. Unicamp, 6ª reimpressão, São Paulo, 2017.

COMÉRCIO DO JAU. Reciclagem de Couro dá Lucro as Fábricas. 27 de nov. 2003. Disponível em:<<http://www.comerciodojahu.com.br/noticia/1102423/Reciclagem+decouro+d%C3%A1+lucro+a+f%C3%A1bricas+>> Acesso em: 24 de jul. 2018.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. Curtumes. Guia Técnico Ambiental de Curtumes. 2. ed. São Paulo, 2015.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, EN 14103.

FREITAS, E. A. Estudo Comparativo das Características do Couro e Efluente Bruto de processo de Curtimento Convencional Versus Processo com Reciclagem Direta de banho de Curtimento. Tese (Mestre em Tecnologias Ambientais), Departamento de Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Mato grosso do Sul, Campo Grande, 2007.

FREITAS, O. N. Estudo de Diversas Misturas de Biodiesel de Óleo de Soja e de Sebo Bovino. Tese (Mestrado em Química), Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2015.

FUGA COUROS S/A. Relatório de Impacto Ambiental – RIMA, Paranaíba, 2013.

GAMBA, V. S. Avaliação do Lodo de Curtume como Fonte de Nutrientes para o Crescimento Inicial de Eucalipto. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Departamento de Faculdade de Ciências Agronômicas da Universidade Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2012.

GLOBO RURAL. Suprema Corte da Índia suspende proibição de venda de gado para abate. Disponível em: <<https://revistagloborural.globo.com/Noticias/Criacao/noticia/2017-07/globo-rural-suprema-corte-da-india-suspende-proibicao-de-venda-de-gado-para-abate.html>> Acesso em: 14 de marc. 2018.

GODECHE, 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, Bahia, v.7, p. 1357-1378, 2012.

GUIA BRASILEIRO DO COURO. Dados Estatísticos. Disponível em: <http://www.guiabrasi-leirodocouro.com.br/dados-estatisticos?ano=2017>> Acesso em: 30 de mar. 2018.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A. e CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. ed. 6, Porto Alegre: Bookman, 2009.

KRAUSE, L. C. Desenvolvimento do Processo de Produção de Biodiesel de Origem Animal. Tese (Doutor em Química), Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MAIA, E. L.; RODRIGUES-AMAYA, D. Avaliação de um método simples e econômico para metilação de ácidos graxos com lipídios de diversas espécies de peixes. Revista Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, v. 53, p.27-35, 1993.

MARTINES, A. M. Impacto do Lodo de Curtume nos Atributos Biológicos e Químicos do Solo. Tese (Mestrado em Agronomia), Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MEDRADO, L. C. L. Adsorção de Íons Cromo (VI) Proveniente de Efluentes de Curtumes em Bucha Vegetal (*Luffa cylindrica*) modificada com Ácido Cítrico. Tese (Bacharel em Química Industrial), Universidade Estadual de Goiás, Goiânia, 2011.

MEHLENBACHER, V. C.; HOPPER, T. H.; SALLEE, E. M.; LINK, W. E.; WALKER, R. O.; WALKER, R. C.; FIRESTONE, D. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (AOCS). ed. 5, Champaign, 2003.

MELLA, B. Remoção de Cromo de Banhos Residuais de Curtimento Através de Precipitação Química e Eletrocoagulação. Tese (Mestrado em Engenharia), Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

METCALF, L.; EDDY, H. P. Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos. ed. 5, Porto Alegre, 2016.

MIGLIORINI, R. B.; DORES, E. F. G. C.; SILVA, E. C. Estudo da Disposição Final de Resíduos Sólidos de Curtume como Fonte de Alteração da Qualidade das Águas Subterrâneas. Revista Águas Subterrâneas, São Paulo, v.20, n. 2, p.83-96, 2006.

MORAES, M. S. A.; KRAUSE, L. C.; CUNHA, M. E.; FACCINI, C. S.; MENEZES, E. W.; VESES, R. C.; RODRIGUES, M. R. A.; CARAMÃO, E. B. Biodiesel de Sebo: Avaliação de Propriedades e testes de Consumo em um Motor a Diesel. Combustíveis Energeticos. v.22, n. 3, p.1949-1954, 2008.

MOREIRA, V. M. DOSSIÊ TÉCNICO: Premissas para a Produção Sustentável na Indústria do Couro. Centro tecnológico do Couro Senai, Rio Grande do Sul, 2012.

NEIVA, A. M.; NUNES, W. A. G. A.; KOZIMA, M. P. Análise Química de Resíduos de Curtume em Mato Grosso do Sul. Trabalho apresentado ao 35. Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2012.

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, Viçosa, vol.32, n.1, 2008.

OLIVEIRA, M. L. J.; ARAÚJO, A. S. Teores de Cr em plantas de feijão-caupi após 4 anos de aplicações consecutivas de composto de lodo de curtume. III Congresso Nacional de feijão-caupi. Recife – PE, 2013.

OLIVEIRA, R. C. Contaminação do Solo por Alguns Resíduos de Curtume. Tese (Doutor em Scientiae), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. e VYVYAN, J. R. Introdução à Espectroscopia. Ed. 4, São Paulo: Cengage, 2015.

PEDROSO, L. R. M., et al. Aproveitamento Energético de Passivos Ambientais de Estação de Tratamento de Esgoto – ETE – Produção de Biodiesel a partir de Gordura de Esgoto da ETE, 2012. Trabalho apresentado ao 5. Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, e ao 8 Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Salvador, 2012.

SÃO PAULO. Companhia de tecnologia de Saneamento – CETESB. Norma Técnica P4.233 – Lodos e Curtumes – Critérios para o uso em áreas agrícolas e procedimento para apresentação de projetos: Manual Técnico. São Paulo, 1999.

SANTOS, M.A., Fontes De energia Nova e renovável. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

SILVA, D. M.; ARAUJO, A. S. F.; ARAUJO, F. F. Crescimento e Fitoextração em Espécies Florestais após Adição de Lodo de Curtume no Substrato. Scientia Forestalis. Piracicaba, v. 44, n. 112, p. 1019-1028, 2016.

SOUZA, C. N. Tratamento Primário de Efluentes Brutos de Curtume Quimicamente Aprimorado por Sedimentação. Tese (Mestre em Tecnologias Ambientais), Departamento de Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Mato grosso do Sul, Campo Grande, 2007.

TEIXEIRA, S. T.; SILVA, L. M.; PEREZ, D. V. e WADT, P. G. S. Resíduos de Curtume e o Aproveitamento Agrícola. Revista de Biologia e Ciências da Terra. Paraíba, vol. 11, n. 1, 2011.

UNITED STATES Environmental Protection Agency, USEPA 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils,” Revision 2. Washington, DC, 1996.

VOGEL, A. I. Análise Química quantitativa, ed. 6, Rio de Janeiro: LTC, 2008.

VOLZ, M. D. A. Biodiesel a partir de Óleos de Alta Acidez: Desenvolvimento de um Processo Catalítico Homogêneo. Tese (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental), Escola de Química e Alimentos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande, 2009.