



UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS  
CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO  
PROVENIENTES DE UM ATERRO INDUSTRIAL**

**ALICE RIEHL**

São Leopoldo, Julho de 2015.



ALICE RIEHL

**CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO  
PROVENIENTES DE UM ATERRO INDUSTRIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Feliciane Andrade Brehm  
Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes

Banca examinadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrice Monteiro de Aquim  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tatiana Louise Avila de Campos Rocha  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Regina Célia Espinosa Modolo

São Leopoldo, Julho de 2015.



R555c

Riehl, Alice.

Caracterização de resíduos de couro provenientes de um aterro industrial / Alice Riehl. – 2015.

133 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2015.

"Orientadora: Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm ; co-orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes."

1. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.). 2. Resíduos industriais – Aspectos ambientais. 3. Couros – Indústria – Eliminação de resíduos – Aspectos ambientais. I. Título.

CDU 628.4.038


Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Bibliotecário: Flávio Nunes – CRB 10/1298)


**ALICE RIEHL**


**"CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO  
PROVENIENTES DE UM ATERRO INDUSTRIAL"**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Gerenciamento de Resíduos, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

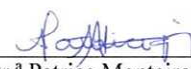
Aprovada em 22 de julho de 2015

  
Prof.ª Dr.ª Feliciane Andrade Brehm  
Orientadora – UNISINOS

  
Prof.ª Dr.ª Luciana Paulo Gomes  
Coordenadora do PPGEC – UNISINOS

  
Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes  
Coorientador – UNISINOS

BANCA EXAMINADORA

  
Prof.ª Dr.ª Patrícia Monteiro de Aquim -FEEVALE

  
Dr.ª Regina Célia Espinosa Modolo – UNISINOS

  
Prof.ª Dr.ª Tatiana Louise Ayila de Campos Rocha – UNISINOS



Dedico este trabalho aos meus pais José Victor Riehl e Maria de Lourdes Scheid Riehl e as minhas irmãs Gisela, Leila e Lilian, por acreditarem sempre.







## **AGRADECIMENTOS**

À Professora Feliciane Brehm pela orientação e atenção dada ao trabalho. Ao Professor Carlos Moraes por ter me incentivado desde a graduação a seguir em frente e dar todo o apoio necessário para ingressar no mestrado e conseguir realizar este trabalho.

Aos meus colegas do IST Couro e Meio Ambiente, principalmente a diretora Darlene Rodrigues e a Marina Moreira por me possibilitarem o tempo aos estudos e pesquisa. Também aos colegas do laboratório, e aos técnicos da escola pela troca de conhecimento, em especial aos colegas Lucas Zoldan e Everton Braun.

Um agradecimento especial aos meus colegas de setor, Marina Seewald, pelas leituras e correções de alguns pontos do trabalho, ao colega Horst Mitteregger Junior pela troca de experiências e paciência e principalmente a Lisiane Metz, exemplo de pessoa e profissional, que foi compreensiva nos momentos que me dediquei ao mestrado e que me auxiliou muito na avaliação crítica do trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios da UNISINOS, do LCVMat, Alini Diehl e a Michele Goulart do itt FOSSIL pela ajuda na realização dos ensaios. As bolsistas Aline Deitos e Suellen Silva que auxiliaram, participaram e acompanharam a realização de todo o trabalho.

Aos colegas do mestrado, principalmente as amigas Magali Rigon, Michele Goulart e Cristine Santos.

Aos amigos pela compreensão e pela paciência. Um agradecimento especial a amiga Roberta Schneider e Liziane Minuzzo que me auxiliaram em alguns pontos do trabalho.

A minha família e ao meu querido André Rosa, que sempre estiveram ao meu lado e me ajudaram nas horas mais complicadas no decorrer deste estudo.

Aos órgãos de fomento à pesquisa, CAPES, pela concessão da bolsa de estudos e a empresa RUBRAS Laminados Brasileiros LTDA, pelo financiamento da pesquisa.



*“Aquele que quer aprender a voar um dia precisa primeiro aprender a ficar de pé, caminhar, correr, escalar e dançar; ninguém consegue voar só aprendendo vôo.”*

Friedrich Nietzsche



## **FONTES DE FINANCIAMENTO DA PESQUISA**

- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES/PROSUP
- RUBRAS Laminados Brasileiros LTDA







# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
1.1	JUSTIFICATIVA .....	27
1.2	OBJETIVOS .....	28
1.2.1	<i>Objetivo geral</i> .....	29
1.2.2	<i>Objetivos específicos</i> .....	29
1.3	ESTRUTURA DA PESQUISA .....	29
1.4	DELIMITAÇÕES DO TRABALHO.....	29
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>31</b>
2.1	TRANSFORMAÇÃO DA PELE EM COURO .....	31
2.1.1	<i>Ribeira</i> .....	32
2.1.2	<i>Curtimento</i> .....	32
2.1.3	<i>Acabamento molhado/pré-acabamento</i> .....	32
2.1.4	<i>Acabamento final</i> .....	33
2.2	RESÍDUOS GERADOS NA INDÚSTRIA DO COURO E CALÇADO .....	33
2.2.1	<i>Resíduos sólidos não curtidos</i> .....	34
2.2.2	<i>Resíduos sólidos curtidos</i> .....	35
2.3	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE COURO .....	36
2.3.1	<i>Amostragem e preparação do material</i> .....	37
2.3.2	<i>Caracterização</i> .....	38
2.4	POSSIBILIDADE DE DESTINAÇÃO DOS RESÍDUOS .....	55
2.4.1	<i>Agricultura</i> .....	56
2.4.2	<i>Biomassa para processos de biocombustão (tratamento térmico)</i> .....	57
2.4.3	<i>Carga para compósitos</i> .....	57
2.4.4	<i>Processos de solidificação</i> .....	58
2.4.5	<i>Utilização de resíduos de couro em tratamento de efluentes</i> .....	58
2.4.6	<i>Aproveitamento do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das cinzas</i> .....	59
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>63</b>
3.1	MATERIAIS.....	63
3.1.1	<i>Aparas de couros</i> .....	63
3.1.2	<i>Cinzas das aparas preparadas em laboratório</i> .....	63
3.2	MÉTODOS .....	64
3.2.1	<i>Etapa 1: Amostragem dos resíduos de couro</i> .....	65
3.2.2	<i>Etapa 2: Preparação das aparas e cinzas</i> .....	70
3.2.3	<i>Etapa 3: Caracterização</i> .....	72
3.2.4	<i>Etapa 4: Avaliação dos resultados</i> .....	79
3.2.5	<i>Etapa 5: Avaliação de oportunidades de reciclagem</i> .....	79
<b>4</b>	<b>APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>81</b>
4.1	AMOSTRAGEM DO MATERIAL .....	81
4.2	CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS APÓS PREPARAÇÃO .....	81
4.3	CARACTERIZAÇÃO .....	83
4.3.1	<i>Análise imediata</i> .....	83
4.3.2	<i>Análise elementar</i> .....	85
4.3.3	<i>Cromo e demais elementos químicos</i> .....	87
4.3.4	<i>pH</i> .....	92
4.3.5	<i>Poder calorífico</i> .....	93
4.3.6	<i>Termogravimetria</i> .....	94
4.3.7	<i>DRX</i> .....	98
4.3.8	<i>MEV e análise química por EDS</i> .....	103
4.4	AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS .....	112
4.5	POSSIBILIDADES DE RECICLAGEM.....	113
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>117</b>
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	117

5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	118
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>119</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização de couros. ....	38
Tabela 2 – Normas utilizadas x atualização. ....	39
Tabela 3 – Análise imediata. ....	39
Tabela 4 – Normas para análise elementar. ....	40
Tabela 5 – Análise elementar em aparas e cinzas de couro (% base seca).....	41
Tabela 6 – Fluorescência de raios X.....	43
Tabela 7 – Análise em serragem e cinzas de <i>wet blue</i> por Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente.....	44
Tabela 8 – Resultados análise das cinzas de aparas por Espectrometria de absorção atômica (% em óxido). ....	45
Tabela 9 – Normas para análise de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por titulometria volumétrica.....	46
Tabela 10 – Resultados de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	46
Tabela 11 – pH em diferentes resíduos de couro.....	47
Tabela 12 – Poder calorífico em aparas de couro.....	49
Tabela 13 – Análise de cinzas – difração de raios X.....	52
Tabela 14 - Análise de MEV/EDS. ....	53
Tabela 15 – Análise de MEV/EDS.....	54
Tabela 16 – Legenda das análises. ....	72
Tabela 17 – Análise Elementar.....	74
Tabela 18 – Análise qualitativa e quantitativa dos elementos.....	75
Tabela 19 – Caracterização das aparas e cinzas. ....	79
Tabela 20 – Análise imediata em aparas. ....	83
Tabela 21 – Resultados (%) da análise elementar nas aparas e cinzas.....	85
Tabela 22 – Resultados (%) de análise elementar em biomassas diversas.....	85
Tabela 23 – Resultados de análise de fluorescência de raios X em aparas e cinzas. ....	87
Tabela 24 – Análise química quantitativa em aparas e cinzas. ....	88
Tabela 25 – Análise de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	89
Tabela 26 – Composição sulfato básico de cromo comercial – análise através do FRX. ....	91
Tabela 27 – Resultados de pH. ....	92
Tabela 28 – Poder calorífico nas aparas. ....	93
Tabela 29 – Análise termogravimétrica em aparas. ....	95



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma resumido de processamento da pele em couro.....	31
Figura 2 – Resíduos sólidos gerados no processamento da pele em couro. ....	36
Figura 3 – Espectro de difração de raios X das cinzas de aparas. ....	52
Figura 4 – Análise de MEV/EDS em cinzas de serragem de <i>wet blue</i> .....	54
Figura 5 – Análise de MEV em cinzas de aparas. ....	55
Figura 6 – Estrutura do colágeno.....	56
Figura 7 – Difratoograma do Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> presente nas cinzas de couro <i>wet blue</i> .....	59
Figura 8 – Difratoograma do Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial. ....	60
Figura 9 – Materiais analisados. ....	64
Figura 10 – Etapas aplicadas na metodologia. ....	65
Figura 11 – Pontos de amostragem do aterro na sua totalidade – Vala 4.....	67
Figura 12 – Fluxograma de amostragem do aterro na sua totalidade.....	67
Figura 13 – Fluxograma da amostragem dos resíduos de couro – amostra AC. ....	68
Figura 14 – Pontos de amostragem na vala 4. ....	69
Figura 15 – Pontos de amostragem na vala 6. ....	69
Figura 16 – Fluxograma da amostragem dos resíduos de couro – amostra por ano.....	70
Figura 17 – Preparação das aparas. ....	71
Figura 18 – Preparação das cinzas.....	72
Figura 19 – Caracterização das aparas. ....	73
Figura 20 – Caracterização das cinzas.....	73
Figura 21 – Contaminantes encontrados na amostragem dos couros.....	81
Figura 22 – Aparas moídas.....	82
Figura 23 – Cinzas das aparas. ....	83
Figura 24 – Análise Termogravimétrica das aparas. ....	95
Figura 25 – Análise termogravimétrica das aparas (AC, 2005, 2008,2013). ....	96
Figura 26 – Curvas DTG das aparas (AC, 2005, 2008, 2013). ....	97
Figura 27 – Análise Termogravimétrica das cinzas. ....	98
Figura 28 – Difratoograma – Amostra AC.....	99
Figura 29 – Difratoograma – Amostra 2005. ....	100
Figura 30 – Difratoograma – Amostra 2008. ....	101
Figura 31 – Difratoograma – Amostra 2013. ....	102
Figura 32 – Imagem obtida por detector de elétrons secundário em microscópio eletrônico de varredura – Aparas AC. ....	103
Figura 33 – Imagem do mapeamento (microanálise química) por EDS – Aparas AC. ....	104
Figura 34 – Ligação do cromo com grupos carboxílicos e amínicos da pele.....	104
Figura 35 – Imagem obtida por detector de elétrons secundário em microscópio eletrônico de varredura – Aparas 2005.....	105
Figura 36 – Imagem do mapeamento (microanálise química) por EDS – Aparas 2005.....	105
Figura 37 – Imagem obtida por detector de elétrons secundário em microscópio eletrônico de varredura – Aparas 2008.....	106
Figura 38 – Imagem do mapeamento (microanálise química) por EDS – Aparas 2008.....	106
Figura 39 – Imagem obtida por detector de elétrons secundário em microscópio eletrônico de varredura – Aparas 2013.....	106
Figura 40 – Imagem do mapeamento (microanálise química) por EDS – Aparas 2013.....	107
Figura 41 – Imagem obtida por detector de elétrons secundário em microscópio eletrônico de varredura – Cinzas AC. ....	107
Figura 42 – Imagem do mapeamento (microanálise química) por EDS – Cinzas AC.....	108

Figura 43 – Imagem obtida por detector de elétrons secundário em microscópio eletrônico de varredura – Cinzas 2005. ....	109
Figura 44 – Imagem do mapeamento (microanálise química) por EDS – Cinzas 2005.....	109
Figura 45 – Imagem obtida por detector de elétrons secundário em microscópio eletrônico de varredura – Cinzas 2008. ....	110
Figura 46 – Imagem do mapeamento (microanálise química) por EDS – Cinzas 2008.....	110
Figura 47 – Imagem obtida por detector de elétrons secundário em microscópio eletrônico de varredura – Cinzas 2013. ....	111
Figura 48 – Imagem do mapeamento (microanálise química) por EDS – Cinzas 2013.....	111

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

AAS – Espectrometria de absorção atômica  
AA – Aparas por ano  
AC – Aparas da célula  
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
AI – Análise Imediata  
AE – Análise Elementar  
ASTM – American Society for Testing and Materials  
CAA – Cinzas por ano  
CC – Cinzas da célula  
CIAC – Cinzas da Incineração de Aparas de Couro  
CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul  
DRX – Difração de raios X  
EDS – Espectroscopia de Dispersão de Energia  
EQ – Cromo e demais elementos  
ERE – Elétrons Retro Espalhados  
FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler  
FRX – Fluorescência de raios X  
IC – Cromatografia iônica  
ICP-OES – Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente  
IR – Radiação de Infravermelho  
LCVMat – Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
NBR – Acrilonitrilo butadieno  
PC – Poder calorífico  
PCI – Poder Calorífico Inferior  
PCS – Poder Calorífico Superior  
pH – Potencial Hidrogeniônico  
PU – Poliuretano  
PVC – Cloreto de polivinila  
SE – Elétrons Secundários  
TG – Termogravimetria  
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
UNISINOS – Universidade do Vale do Rio dos Sinos  
UV-Vis – Ultravioleta Visível





## LISTA DE SÍMBOLOS

% – Percentual  
°C – Graus celsius  
Al – Alumínio  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de Alumínio  
Br – Bromo  
C – Carbono  
Ca – Cálcio  
CaO – Óxido de Cálcio  
Cl – Cloro  
Co – Cobalto  
Cr – Cromo  
Cr<sup>3+</sup> – Cromo trivalente  
Cr<sup>6+</sup> – Cromo Hexavalente  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de cromo trivalente  
Cu – Cobre  
CuO – Óxido de Cobre  
Fe – Ferro  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de Ferro  
H – Hidrogênio  
K – Potássio  
K<sub>2</sub>O – Óxido de Potássio  
Li – Lítio  
Mg – Magnésio  
MgO – Óxido de Magnésio  
Mn – Manganês  
MnO – Óxido de Manganês  
N – Nitrogênio  
Na – Sódio  
NaCl – Cloreto de sódio  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Carbonato de sódio  
NaOH – Hidróxido de Sódio  
Na<sub>2</sub>O – Óxido de sódio  
Ni – Níquel  
O – Oxigênio  
P – Fósforo  
Pb – Chumbo  
ppb – Partes por bilhão  
p/p – Relação peso/peso  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Óxido Fosfórico  
S – Enxofre  
Si – Silício  
SiO<sub>2</sub> – Óxido de Silício ou Sílica  
SO<sub>4</sub> – Sulfato  
Ti – Titânio  
TiO<sub>2</sub> – Óxido de Titânio  
Zn – Zinco



## RESUMO

RIEHL, A. **Caracterização de resíduos de couro provenientes de um aterro industrial.** São Leopoldo, 2015. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo. 2015.

A indústria de couro e calçado gera grande volume de resíduos contendo cromo, cuja potencialidade de transformação do  $\text{Cr}^{3+}$ , tóxico, em  $\text{Cr}^{6+}$  genotóxico, classifica estes resíduos como Classe I - perigosos. Com o crescente consumo de recursos naturais, crescem também os desafios de um desenvolvimento mais sustentável, bem como de um melhor gerenciamento nos processos de geração e descarte dos resíduos. Quando a geração de um resíduo é inevitável, a prática de disposição destes em aterros industriais é comum e acarreta numa série de fatores negativos, que podem causar danos ambientais e à saúde, além dos custos para disposição e ocupação de áreas de aterros industriais. A reciclagem se torna uma alternativa de minimização destes impactos, no entanto, as alterações nas características destes resíduos em função de diferentes tecnologias e produtos aplicados, e as modificações em suas propriedades causadas pela prática de disposição destes em aterros são pouco conhecidas. Nesse contexto, o objetivo geral desse trabalho foi caracterizar os resíduos de couro de um aterro industrial, através de diferentes tipos de análises. A caracterização do resíduo (aparas moídas e cinzas geradas em laboratório) contemplou análises imediata, elementar, pH e de elementos químicos, poder calorífico, termogravimetria, DRX e MEV/EDS. Após avaliação dos resultados, foi observado que nos resíduos estocados há mais tempo, o cromo, elemento de maior concentração e interesse, foi o que sofreu maiores alterações, chegando a uma redução de 3% nas aparas e 15% nas cinzas. Parâmetros de análises que possibilitam a utilização destes resíduos como nutrientes para o solo ou para processos de tratamento térmico mantiveram-se semelhantes. Demais variações nas concentrações de elementos químicos podem estar relacionadas à diferenciação de processos e não ao tempo da disposição no aterro. De maneira geral verificou-se que não ocorreram alterações consideráveis nas características dos couros, no tempo avaliado e local amostrado. A estabilidade dos parâmetros pode ter relação com a disposição destes resíduos em local apropriado, sem contato com o solo e protegido de intempéries.

Palavras-chave: couro e calçado; resíduos; aterro industrial, caracterização; reciclagem.



## ABSTRACT

RIEHL, A. **Characterization of leather waste from an industrial landfill**. São Leopoldo, 2015. 133 f. Thesis (Master's in Civil Engineering) – Graduate Program in Civil Engineering Unisinos, São Leopoldo. 2015.

The leather and footwear industries produce large amounts of waste containing chromium, which potential for transformation from  $\text{Cr}^{3+}$ , toxic, to  $\text{Cr}^{6+}$ , genotoxic, is classified as Class I - hazardous. Along with the growing use of natural resources, there is also an increase in the number of challenges concerning a more sustainable development and a better management of waste generation and disposal processes. When generation of waste is unavoidable, its disposal in landfills is common and involves a series of negative factors, which can cause environmental and health damage, in addition to involving costs of disposal and land usage of industrial landfills. Recycling is an alternative to reduce these impacts. However, changes in the characteristics of these wastes due to several technologies and chemical treatments, and changes in their properties caused by the practice of placing these wastes in landfills, are poorly known. In this way, the aim of this study was to characterize the leather waste from an industrial landfill, through different analysis. The waste characterization (scraps and ashes of leather generated in laboratory) included proximate and ultimate analysis, pH, chemical elements; heating value, thermogravimetry, XRD and SEM/EDS. After evaluating the results, it was observed in the waste disposal that were stored for a longer period, the chromium, element of highest concentration and interest, suffered modifications, reaching a percentage 3% lower in the scraps and 15% on ashes than other in the other evaluated periods. The analysis parameters which enable the use of this waste as soil nutrients or in thermal treatment remained similar. The other variations in the concentration of chemical elements can be related to different processes, but cannot be connected with the disposal time in the landfill. In general, it was found that there were no significant changes in the characteristics of the leather waste, in the evaluated period and place where it was sampled. The stability of the parameters may be related to the disposal of this waste in an appropriate place, without contact with the ground and protected from weather changes.

**Keywords:** *leather and footwear; waste; industrial landfill; characterization; recycling.*



# 1 INTRODUÇÃO

Segundo Padilha et al. (2012), com a produção industrial, ocorre o aumento da geração de resíduos causados por essa prática, e também crescem os desafios de se conduzir o gerenciamento destes de maneira mais sustentável, focando em técnicas de recuperação e agregação de valor aos resíduos. Segundo Lakraflí et al. (2012), a poluição ambiental causada por resíduos industriais é um dos maiores problemas que a humanidade enfrenta e os resíduos gerados pela indústria do couro têm sido motivo de preocupação pelo elevado volume gerado durante seu processamento.

O couro é assim denominado, após as peles terem sido tratadas pelo processo químico chamado curtimento, cujas fibras de sua estrutura são modificadas com auxílio de produtos químicos (naturais ou sintéticos, chamados curtentes) (ROSA, 2003). De acordo com o Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil, a produção de couros no Brasil, no ano de 2013, foi de aproximadamente 43 milhões de peças. A região Sul concentra cerca de 48,1% dos curtumes no Brasil, seguido pela região Sudeste com 33,9%, Nordeste com 5,8%, Centro-Oeste com 7,1% e Norte com 5,2%, totalizando 310 unidades produtivas no Brasil (INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL, 2013).

No decorrer do processamento de peles em couro, estima-se que o processo de beneficiamento de uma tonelada de couro cru pode gerar até 350 kg de carnes e gorduras, 225 kg de serragem do processo de rebaxe (processo que modifica a espessura do couro conforme necessidade do produto final), 150 kg de retalhos em geral, e 2 kg de pó do lixamento (HU et al., 2011). Aproximadamente 20 a 30% da massa de material bruto é convertido em couro (SUNAR et al., 2011; HÜFFER; TAEGER, 2004).

Devido à presença de cromo (principal curtente), estes resíduos são classificados como perigosos, e nos últimos anos, tem-se observado que a quantidade de tais resíduos que se acumulam no ambiente tem aumentado, o que vem a ser motivo de grande preocupação (ALVES et al., 2012). Segundo Dettmer (2008), no Brasil, são gerados por dia, aproximadamente 300 toneladas de resíduos contendo aparas ou retalhos de couro em semi-acabado e acabado.

A disposição no solo de resíduos sólidos contendo cromo continua sendo a maneira mais utilizada para disposição final. Porém, essa é uma alternativa que possui uma série de fatores negativos, necessitando além de vastas áreas, impermeabilização de valas,

tratamento de lixiviado, e custos contínuos às empresas, por se tratar de um passivo ambiental (DETTMER, 2008).

A política nacional de resíduos sólidos, Lei 12305, que passou a vigorar em 2010, traz consigo diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, mostrando que antes da disposição final de um resíduo, deve-se pensar primeiramente na reciclagem deste, e somente ao final do seu ciclo, tratar este resíduo, já sem aproveitamento, como um rejeito, para posterior destinação final. Reciclar resíduos engloba processos de transformação envolvendo alterações de suas propriedades física, físico-químicas ou biológicas (BRASIL, 2010).

O plano de gerenciamento de resíduos sólidos contempla ainda itens como a caracterização dos resíduos e as formas de destinação e disposição final adotadas (BRASIL, 2010). A caracterização dos resíduos sólidos, gerados durante o processo de transformação da pele em couro, auxilia na escolha do tratamento, disposição final ou aproveitamento econômico destes (CLAAS e MAIA, 1994). O curtimento de peles com sais de cromo é o processo mais utilizado atualmente pelas empresas do setor coureiro, e apesar de existirem outros tipos de curtentes, o sulfato básico de cromo é o mais utilizado no mundo (WENZEL, 2008). No entanto, por ser um resíduo oriundo de diferentes indústrias coureiras, resultante de diferentes processos, não pode ser considerado como um produto padronizado, sendo assim, é de fundamental importância que este seja caracterizado.

Na perspectiva de se ter um melhor aproveitamento dos resíduos das etapas de transformação de peles em couros, cientistas do mundo inteiro têm orientado suas pesquisas para encontrar maneiras de reciclar e tratar resíduos dessa indústria, como, por exemplo: reciclar as cinzas dos resíduos de couro, geradas em processos de tratamento térmico, que são ricas em óxido de cromo trivalente ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (ALVES et al., 2012; DETTMER, 2008; PADILHA et al., 2012), produção de carvão ativado (JAEGER, 2013; KANTARLI; YANIK, 2010; KONG et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2008), processos de tratamento térmico (GODINHO et al., 2011; GODINHO et al., 2007; YILMAZ et al., 2007), produção de borracha de butadieno de acrilonitrilo (EL-SABBAGH; MOHAMED, 2011), recuperação de fibras de colágeno (SUNDAR et al., 2011); produção de pigmentos cerâmicos (MARCELLO 2013; SREERAM; RAO; NAIR, 2011) dentre outros (GAMMOUN et al., 2007; GODINHO, 2006; TAHIRI et al., 2007; WENZEL, 2008).

Diante do apresentado, o estudo visa avaliar as características dos resíduos de couro e calçado de um aterro industrial, analisando possíveis alterações em suas propriedades.



Através do estudo dessas características, é possível verificar a viabilidade destes para processos de reciclagem, contribuindo dessa forma para a diminuição do passivo ambiental presente e futuro.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Um dos grandes desafios da atualidade está relacionado à utilização e escassez de recursos naturais, onde a origem e destino de bens passam a ser questionáveis. Transformar resíduos em matéria-prima apresenta-se como uma alternativa para estes questionamentos, desencadeando não somente na minimização do montante de resíduos, mas na sua valorização, com redução de desperdícios de matéria-prima, insumos e da extração de recursos naturais. Reciclar apresenta-se como uma forma ecologicamente correta e ambientalmente mais segura, contribuindo na inserção destes resíduos no ciclo produtivo, e na utilização destes como possíveis fontes renováveis.

A problemática social, econômica e ambiental que contempla a geração e destino destes resíduos e rejeitos sólidos, inclusive da indústria do couro e calçado, não para de crescer, justificando a busca de soluções para um melhor gerenciamento destes na cadeia produtiva. Com o passar dos anos, a preocupação do setor coureiro calçadista em relação às questões ambientais aumentou muito, tanto por exigências legais quanto pelo fato de ser apontada como uma das indústrias mais impactantes negativamente ao meio ambiente. A indústria do couro produz cerca de 62% de todo o resíduo Classe I - Perigoso do Estado do Rio Grande do Sul (WENZEL, 2008).

Segundo Pereira (2008), os resíduos provenientes do curtimento e beneficiamento do couro são constituídos de substâncias como sais, sulfitos e principalmente metais pesados e têm sido dispostos em solos em aterros. No decorrer dos anos, vários autores citam a destinação e o aumento do volume de resíduos Classe I – Perigosos, em aterros industriais como um problema sério e de consequências negativas (FISHMAN; FRIEDMAN; HUANG, 1994; MOREIRA; TEIXEIRA, 2003; PICCIN et al., 2012; TAHIRI et al., 2007; TEIXEIRA; BASEGIO; BERGMANN, 1999). Sendo assim, é necessário avaliar as possibilidades de minimizar a geração destes resíduos na fonte, bem como a viabilidade da reciclagem, antes de sua disposição final em aterros.

Muitos estudos tratam de reciclagem e reaproveitamento destes resíduos, tanto pelo seu potencial calorífico (GODINHO, 2006), que permitem a sua utilização como fonte de energia, pela quantidade de substâncias dérmicas presentes no couro (material proteico),

empregando-os na indústria alimentícia, de cosméticos ou farmacêutica (MOREIRA; TEIXEIRA, 2003), ou pela riqueza do cromo residual existente nas aparas e nas cinzas do processo de incineração, permitindo seu uso para fins diversos. Segundo Dettmer et al. (2010), essa cinza é rica em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , podendo ser reciclada para obtenção de cromato de sódio e produção de vários compostos de cromo (MARCELLO, 2013; ALVES et al., 2012; WENZEL, 2008).

Diferentes tecnologias e produtos aplicados nos couros, tornam sua composição heterogênea (WIONCZYK et al., 2011), modificando assim, suas características, as quais, pela disposição em aterros, podem sofrer alterações com o passar do tempo. Para estudos de resíduos armazenados em períodos diferentes e da influência do tempo em suas características, os trabalhos apresentados pela literatura são escassos, principalmente quando se trata de aparas de resíduos de couro acabado (BAHILLO et al., 2004; FERNÁNDEZ-SEMPERE et al., 1997; GODINHO, 2006; TABORSKI et al., 2005; VIEIRA, 2004; WENZEL, 2013). Muitos focam no estudo de serragem do *wet blue* (curtimento com sais de cromo) (CHABAANE et al., 2011; ERDEM, 2008; GODOLPHIM, 2000; LAKRAFLI et al., 2007; OLIVEIRA, 2008; RAMOS, 2007; RIBEIRO, 2003; TAHIRI et al., 2007; YILMAZ et al., 2007), ou na utilização dos couros em processos de tratamento térmico, analisando a eficiência deste processo, e posterior caracterização das cinzas geradas (ALVES, 2007; BASEGIO, 2004; BASEGIO et al., 2009; DETTMER, 2008; GODINHO, 2006; HOFF, 2002; KLUG, 2007; MARTINS, 2001; PADILHA, 2012; PEREIRA, 2006; WENZEL, 2008; WENZEL, 2013).

Diante do contexto apresentado, a caracterização dos resíduos de couro (com diferentes idades) trará um levantamento aprofundado das propriedades destes e possíveis alterações que possam ocorrer nessas propriedades com o passar do tempo.

Conhecer as características de um resíduo é aspecto importante de estudo, e primordial para que se tenha um melhor direcionamento para o reaproveitamento destes, podendo trazer benefícios ambientais (diminuição da extração de matérias primas) e econômicos (reaproveitamento de materiais), diminuindo ainda, de maneira significativa os passivos ambientais causados pela disposição dos resíduos nestes aterros.

## **1.2 OBJETIVOS**

Os objetivos deste trabalho estão descritos a seguir.

### 1.2.1 **Objetivo geral**

Avaliar as características de resíduos de couro provenientes da indústria calçadista armazenados em um aterro industrial.

### 1.2.2 **Objetivos específicos**

Os objetivos específicos são:

- a) Caracterizar resíduos sólidos de couro (aparas) oriundos da indústria calçadista com diferentes idades de armazenamento;
- b) Caracterizar as cinzas provenientes da combustão destas aparas com diferentes idades de armazenamento;
- c) Comparar, a partir dos resultados de caracterização, alterações nas propriedades e composição destes resíduos;
- d) Avaliar a partir dos resultados obtidos oportunidades de reciclagem e/ou reaproveitamento dos resíduos.

## 1.3 **ESTRUTURA DA PESQUISA**

O estudo está dividido em cinco capítulos. A primeira parte do estudo trata da justificativa, objetivos e delimitações do tema abordado. A segunda parte traz uma revisão bibliográfica do assunto, a fim de se ter uma base aprofundada do tema e estabelecer uma metodologia e comparação de dados. A terceira etapa traz a metodologia, explanando métodos e materiais utilizados. A parte de análise e discussão dos dados é avaliada na quarta parte do estudo. As conclusões, considerações finais e sugestões para trabalhos futuros são abordados na última e quinta parte.

## 1.4 **DELIMITAÇÕES DO TRABALHO**

O trabalho busca a caracterização dos resíduos de couro no decorrer do tempo de armazenamento, visando sua utilização como coproduto. Não foi possível estabelecer a amostragem de todos os anos pela impossibilidade de acesso a parte dos fardos de couros no aterro industrial, onde os mesmos estão armazenados.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

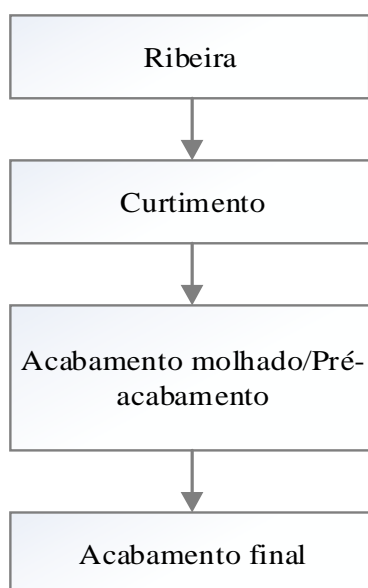
Esse capítulo apresenta a revisão de literatura sobre temas relevantes relacionados com o projeto de pesquisa realizado.

### 2.1 TRANSFORMAÇÃO DA PELE EM COURO

A pele crua está sujeita a putrefação e o processo denominado curtimento transforma este material em um material de maior resistência, boa estabilidade química e comportamento térmico aceitável, denominado couro (TAVANI; LACOUR, 2001). De acordo com Gutterres (2008), o agente curtente utilizado nessa transformação causa modificações de propriedades químicas e físicas da pele.

O processamento do couro envolve uma série de operações unitárias que podem ser classificadas em: operações de ribeira, que limpam as peles; operações de curtimento, que estabilizam a matriz das peles; e operações de acabamento molhado/pré-acabamento e o acabamento final, onde valor estético é adicionado às peles (THANIKAIVELN et al., 2004).

A Figura 1 apresenta o fluxograma básico do processamento da pele em couro. Cabe salientar que o fluxograma apresenta as macro atividades dessa transformação, sendo que cada etapa possui subetapas, que não serão abordadas no trabalho, considerando a complexidade destas.



**Figura 1 – Fluxograma resumido de processamento da pele em couro.**

Fonte: Elaborada pela autora.

### 2.1.1 Ribeira

As fases iniciais de processamento no curtume são conhecidas como etapas de ribeira. Na ribeira ocorrem operações e processos que têm por finalidade a limpeza e a eliminação de todos aqueles componentes que não irão constituir o produto final, que é o couro (MOREIRA; ALVES, 2012). No final dos processos e operações, a matéria-prima, que inicialmente apresentava as três camadas, epiderme, derme e hipoderme apresenta apenas a camada intermediária, isto é, a derme. A derme constitui a camada que será transformada em couro nas etapas subsequentes. Entretanto, nas peles em que se deseja preservar os pelos ou lã, deve ser mantida a epiderme juntamente com a derme (HOINACKI, 1989).

### 2.1.2 Curtimento

A pele limpa e isenta de todos os materiais que não interessam no produto final é submetida à reação com diferentes produtos denominados agentes curtentes (HOINACKI, 1989). O curtimento caracteriza-se por um processo de estabilização da estrutura proteica. O produto obtido é o couro *wet blue* (curtimento com sais de cromo) ou o couro atanado (curtimento com taninos) (MOREIRA; ALVES, 2012). Com o curtimento, a pele adquire estabilidade e, daí em diante recebe o nome de couro. Essa estabilidade consiste na resistência à putrefação e à ação de microorganismos e enzimas (HOINACKI, KIEFER, MOREIRA, 1994).

De acordo com Bacardit et al. (2014), 90% por cento do couro do mundo é curtido ao cromo, sendo que este é um metal de forte impacto sobre o meio ambiente devido à poluição das águas residuais e a dificuldade de gerenciar os resíduos sólidos contendo este elemento.

Após a etapa de curtimento o couro é enxugado e rebaixado (operação que determina a espessura final do produto) e segue para os processos de acabamento molhado.

### 2.1.3 Acabamento molhado/pré-acabamento

O acabamento molhado tem por finalidade conferir propriedades ao couro de acordo com o tipo de artigo (produto final) a ser produzido. Nessa etapa são conferidas características de enchimento e melhorias nas propriedades físicas, mecânicas e sensoriais (toque), fornecendo ao couro ainda cor (tingimento), capacidade de umectação, resistência à água (impermeabilidade), maciez, flexibilidade, dentre outras propriedades, conforme produtos empregados no decorrer do processo (AQUIM, 2004; SANTOS, 2006; SOUZA, 2010).

Após esta etapa os couros passam pelo processo de secagem (pré-acabamento) e tem-se o produto denominado couro recurtido ou semi acabado, e embora tenha suas propriedades definidas, ainda não está pronto para uso como produto final.

#### 2.1.4 Acabamento final

O acabamento final caracteriza-se pela aplicação de produtos químicos na superfície do couro semi-acabado, a fim de conferir características visuais e táteis diferenciadas. O acabamento constitui praticamente a última etapa do processamento do couro em produto final (AQUIM, 2004; MOREIRA; ALVES, 2012). Nesse estágio o mesmo está pronto para ser comercializado.

## 2.2 RESÍDUOS GERADOS NA INDÚSTRIA DO COURO E CALÇADO

Apesar da indústria do couro ser considerada uma importante consumidora de resíduos provenientes da indústria da carne, a mesma é vista como uma indústria que utiliza muitos recursos e gera uma quantidade significativa de poluentes. Para produção de couros gera-se quantidade significativa de resíduos sólidos e líquidos (gorduras, farelos da operação de rebaixe, efluentes de processos, lodo, retalhos de couro, pó, dentre outros). A maneira mais comum de gerenciar estes sólidos é dispendo-os em aterros (GIL et al., 2012).

Os resíduos são matérias-primas ou insumos não aproveitados ou desperdiçados nos processos produtivos. Podem apresentar-se sob forma sólida, líquida ou gasosa (CENTRO NACIONAL DE TECNOLOGIAS LIMPAS, 2003).

Anualmente, no mundo, aproximadamente 600 mil toneladas de resíduos sólidos são geradas pela indústria do couro e aproximadamente 40 a 50% são aparas e farelos de couro (BERRY; COSTANTINI; SMART, 2002).

Ao nível de indústrias transformadoras, como fábrica de calçado, o corte do couro para fornecer as diversas partes do cabedal que entram na composição do calçado, produz uma nova quantidade de resíduos que, se estima, correspondem a 15-20% da superfície (MOREIRA; TEIXEIRA, 2003).

As decisões técnicas e econômicas tomadas em todas as fases do resíduo desde a sua geração, manuseio, acondicionamento, armazenamento, coleta, transporte, tratamento e disposição final, devem basear-se na classificação do resíduo, em função dos riscos que estes podem apresentar ao homem e ao meio ambiente (CENTRO NACIONAL DE TECNOLOGIAS LIMPAS, 2003).

No Brasil, os resíduos são classificados pela NBR 10004 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT, 2004) nas classes I – perigosos, e II – não perigosos (classe II A – não inertes e II B - inertes). Na classe I – perigoso se enquadram as aparas de couros ao cromo, pó de couro, materiais de varrição de fábrica, sapatos com defeitos, entre outros. Na classe II – não perigoso, por sua vez, estão incluídos os restos de EVA (poliacetato de etileno vinil), sola e/ou tecido PU (poliuretano), contraforte, aparas de couro atinado, borracha, papelão, palmilha, telas de não/tecido, palmilha/papelão/PU, entre outros (RODRIGUES, 2008).

Dados do relatório da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM), de 2003, sobre geração de resíduos sólidos no estado do Rio Grande do Sul, mostraram que eram gerados aproximadamente 189.203 mil toneladas por ano de resíduos sólidos perigosos naquele período, sendo que somente no setor coureiro-calçadista eram gerados 118.254 mil toneladas por ano. Destes, apenas 3% dos resíduos sólidos industriais, classe I, gerados por indústrias do setor do couro eram reaproveitados e/ou reciclados no estado (FEPAM, 2003). Em 85% dos casos, são utilizadas centrais de resíduos e aterros industriais para disposição de resíduos contendo cromo (RODRIGUES, 2008). Os dados da FEPAM de 2003 são os mais atuais do setor em relação a resíduos sólidos gerados.

Segundo Moreira; Teixeira (2003) os resíduos sólidos gerados pela indústria de couro podem ser agrupados em duas categorias: resíduos sólidos não curtidos e resíduos sólidos curtidos.

### 2.2.1 Resíduos sólidos não curtidos

Os resíduos sólidos não curtidos são aqueles gerados no processo de transformação das peles em couro, e que ainda não receberam nenhum tipo de tratamento com curtentes e podem ser:

**Carnaça:** A carnaça (hipoderme) abrange uma das três camadas (epiderme, derme e hipoderme) da pele, e é retirada na operação de descarte (realizada no setor denominado ribeira). Segundo Claas; Maia (1994, p. 503) a “carnaça é o resíduo sólido obtido do carnal, ou parte interna das peles, que não tem interesse para o curtimento propriamente dito, sendo obtida por meio das operações de pré-descarte e descarte”.

**Aparas não caleadas:** as aparas são sobras dos recortes realizados durante as etapas de transformação e são retiradas, pois não interessam à industrialização ou dificultam processos e operações posteriores. São denominadas aparas não caleadas as provenientes dos



recortes efetuados nas peles verdes (peles que não são conservadas com sal e que geralmente entram em processo logo após a retirada do animal) ou no estado de conservação (peles salgadas). São aquelas aparas obtidas antes de qualquer contato com produtos químicos (CLAAS; MAIA, 1994).

Aparas caleadas: As aparas caleadas são oriundas de peles já submetidas às operações de depilação e caleiro (retirada dos pelos e intumescimento da pele para operações posteriores), originadas antes ou depois da operação de descarte (CLAAS; MAIA, 1994).

### 2.2.2 Resíduos sólidos curtidos

Resíduos sólidos curtidos são aqueles obtidos em operações de recorte, rebaixe e lixamento, após o processo de curtimento. Estes resíduos podem ser aparas, serragem (farelo) da operação de rebaixe, aparas de couro semi-acabado e acabado, pó do lixamento e aparas das fábricas de calçado (MOREIRA; TEIXEIRA, 2003).

As aparas e serragem curtidas podem variar de composição de acordo com o processo de curtimento empregado (CLAAS; MAIA, 1994), podendo ser mineral, vegetal ou sintético. Conforme o processo pode haver também resíduos de couros com pelo (couros para tapetes, sofás, almofadas) quando este não é removido na etapa de depilação.

As aparas dos couros semi acabado e acabado são muito diversificadas em função da variedade de produtos químicos utilizados durante as etapas de transformação. Nos resíduos de aparas acabadas, por exemplo, existem diversos tipos de acabamento, entre os quais pode-se utilizar acabamentos com filmes metálicos, ceras, anilinas, pigmentos, entre outros. Conforme o tipo de acabamento a caracterização do couro pode sofrer variações (RIEHL et al., 2013). Além disso, nas fábricas de calçado são geradas aparas dos recortes durante o processo de montagem e fabricação do produto.

A Figura 2 apresenta um fluxograma simplificado dos resíduos sólidos gerados no processamento da pele em couro, e na produção de calçado.

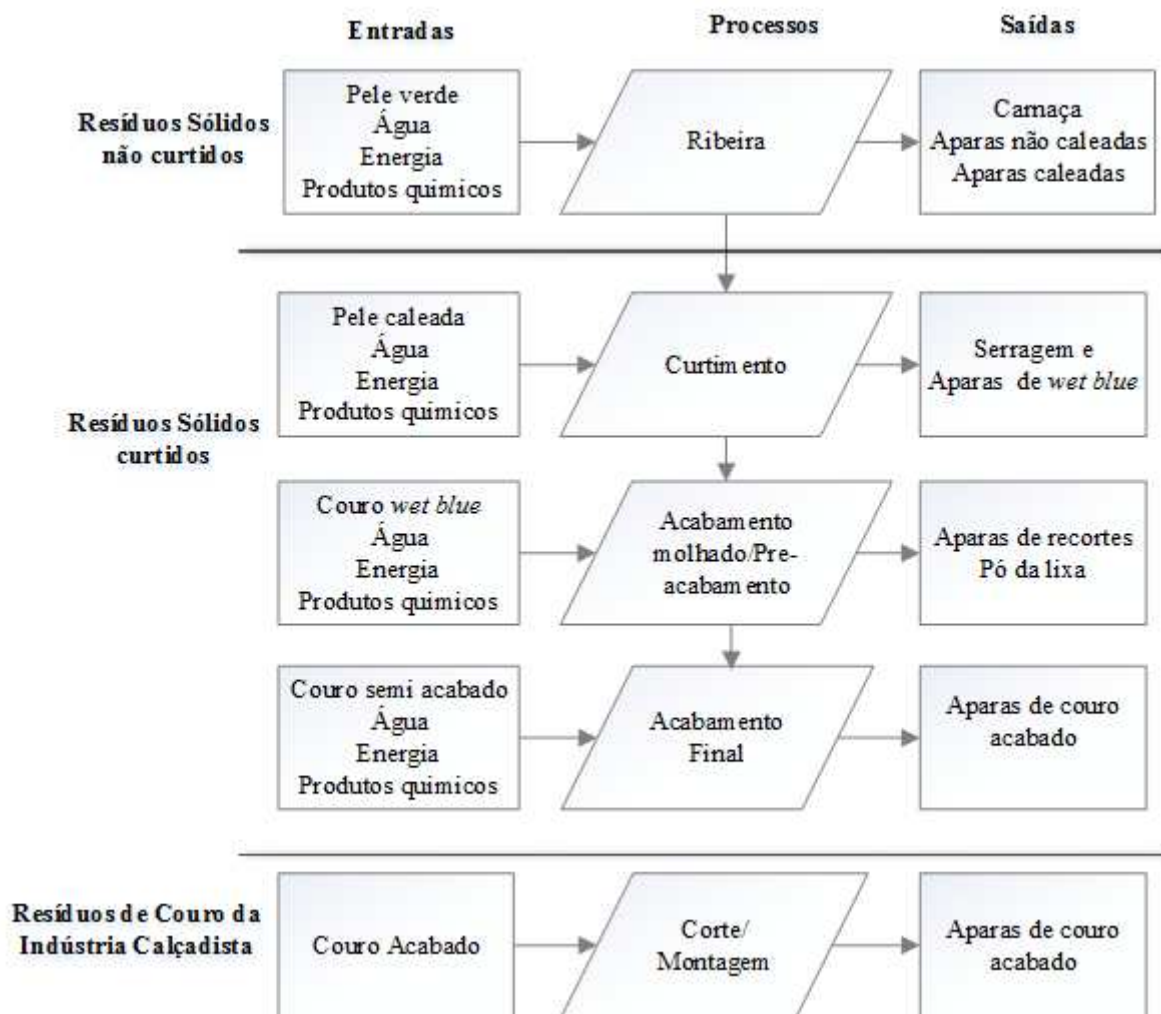


Figura 2 – Resíduos sólidos gerados no processamento da pele em couro.

Fonte: Elaborada pela autora.

Dos resíduos sólidos gerados, a grande problemática deve-se a presença do cromo, que representa riscos devido as suas características de periculosidade, configurando em riscos a saúde pública e ao meio ambiente. Uma vez que os impactos causados por estes resíduos envolvem aspectos ambientais e de saúde, a caracterização destes auxilia na escolha do melhor tratamento e destinação, otimizando sua reciclagem e contribuindo significativamente na diminuição dos volumes destinados aos aterros.

### 2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE COURO

A etapa de caracterização de um resíduo é importante para a realização da reciclagem deste. De acordo com Caballero; Font; Esperanza (1998) há um grande número de parâmetros que podem influenciar no comportamento cinético de um material, como umidade, limitações de transferência de calor, teor de material inorgânico, taxa de aquecimento, dentre outros. Sendo assim, uma caracterização aprofundada do couro deve ser realizada.

Segundo Órgiles (1994), o couro curtido ao cromo tem como característica um elevado poder calorífico (4.500 kcal/kg ou 18.840 J/g), aproximadamente 45% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , baixo conteúdo de enxofre (menos de 2%) e teores de cinzas na faixa de 3 a 6%. Além disso, os resíduos do couro possuem sais, sulfitos e principalmente metais pesados (PEREIRA et al., 2008).

A caracterização dos resíduos engloba a amostragem, preparação dos materiais e análises por meio de diferentes métodos. Pesquisadores (Alves, 2007; Bahillo et al., 2004; Basegio, 2004; Godinho, 2006; Klug, 2007; Marcello, 2013; Vieira, 2004; Wenzel, 2008) realizaram diferentes análises em resíduos de couro (aparas e serragem de *wet blue* e aparas de couros acabado) e alguns destes métodos serão apresentados a seguir.

### 2.3.1 Amostragem e preparação do material

A amostragem, que é uma das etapas para a caracterização, tem por objetivo a coleta de uma quantidade representativa de resíduo, visando determinar suas características quanto à classificação, métodos de tratamento, etc.(ABNT, 2004a).

Para a etapa de amostragem das aparas, Hoff (2002) procedeu com a homogeneização e quarteamento das amostras. Após a homogeneização, as amostras foram dispostas em pilhas, que foram quarteadas, separando-se a cada quarteamento, a metade do material da pilha.

Hoff (2002) procedeu com a preparação das amostras a partir da norma 11034 (ABNT, 1988). A norma NBR 11034, determina que o tamanho médio das partículas das aparas moídas seja menor ou igual a 4 (quatro) mm. Para couros úmidos ou molhados os couros devem ser secos em estufa à temperatura ambiente não superior a 50°C ou temperatura ambiente até apresentarem aspecto seco (ABNT, 2005).

Para a moagem dos couros, Ribeiro (2003) procedeu com a secagem em estufa na temperatura de 40 °C por 24 horas antes de ser estocada em sacos plásticos. Uma parte da amostra foi cominuída utilizando um moinho de facas.

No trabalho de Vieira (2004), foram preparadas cinzas em escala de laboratório, realizando a combustão dessas amostras em recipiente de aço inoxidável, sobre Bico de Bunsen, em capela convencional. Na sequência, as cinzas formadas foram transferidas para uma cápsula de porcelana e calcinadas em forno tipo mufla por 2 horas à 1000°C a fim de obterem-se amostras padronizadas. Após resfriamento, as cinzas foram homogeneizadas e

armazenadas em recipiente adequado. Oliveira (1997) também preparou cinzas de serragem de *wet blue* (provenientes da operação de rebaixe) em forno mufla, porém a 900°C.

### 2.3.2 Caracterização

Após a etapa de amostragem e preparação do resíduo, diferentes métodos e análises podem ser aplicados para a sua caracterização. De acordo com Cucos et al. (2011), os métodos existentes podem ser classificados como não destrutivos como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de raios X (DRX), ópticos e espectrais IR (Radiação de Infravermelho), UV-Vis (Ultravioleta Visível) e destrutivos, como Termogravimetria (TG).

A seguir são apresentadas as análises aplicadas por diferentes autores para caracterização dos couros.

**Tabela 1 – Caracterização de couros.**

Análises aplicadas
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Análise imediata (umidade, voláteis, cinza e carbono fixo)</li> <li>• Análise elementar (CHNS-O)</li> <li>• Cromo e demais elementos (Fluorescência de raios X; Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES); Espectrometria por absorção atômica (AAS); titulometria volumétrica)</li> <li>• Potencial hidrogeniônico (Potenciometria)</li> <li>• Poder calorífico</li> <li>• Termogravimetria</li> <li>• Difração de raios X</li> <li>• Microscopia eletrônica de varredura.</li> </ul>

Fonte: Elaborada pela autora.

#### 2.3.2.1 Análise Imediata

A análise imediata determina a porcentagem de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo. Os voláteis desempenham um papel importante durante a ignição e nas etapas iniciais de combustão (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008). As cinzas que resultam como subproduto dos processos de combustão, e o carbono fixo tem relação com o potencial de combustão e de carbonização por pirólise (ROSA, 2009).

As normas utilizadas pelos autores, bem como a atualização destas, segue na Tabela 2.

**Tabela 2 – Normas utilizadas x atualização.**

Parâmetro	Autor	Norma utilizada pelos autores	Atualização da norma
Umidade	Wenzel (2013)	ASTM D 7582 (2012)	ASTM D 7582 (2015)
	Vieira (2004)	ABNT NBR 8293 (1983)	Cancelada, sem substituta.
	Godinho (2006)	ASTM D 3790 (2001)*	ASTM D 3790-79 (2012)
Voláteis	Wenzel (2013)	ASTM D 7582 (2012)	ASTM D 7582 (2015)
	Vieira (2004)	ABNT NBR 8290 (1983)	Cancelada, sem substituta
	Godinho (2006)	ISO 562 (1998)*	ISO 562 (2010)
Cinza	Wenzel (2013)	ASTM D 7582 (2012)	ASTM D 7582 (2015)
	Vieira (2004)	ABNT NBR 11031 (1999)	ABNT NBR 11031 (2013)
	Godinho (2006)	ASTM D 6716 (2001)*	ASTM D 6716-08 (2013)
Carbono Fixo	Wenzel (2013)	ASTM D 7582 (2012)	ASTM D 7582 (2015)
	Vieira (2004)	ABNT NBR 8299 (1983)	Cancelada, sem substituta
	Godinho (2006)	Estimado por diferença.	Estimado por diferença.

\*Autor não especificou ano da norma, no entanto, a norma mais atual, vigente ao ano de publicação do trabalho, é a especificada na tabela.

Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 3 apresenta resultados (% base seca) da análise imediata de aparas de couro.

**Tabela 3 – Análise imediata.**

	Wenzel (2013)	Vieira (2004)	Bahillo et al. (2004)	Godinho (2006); Godinho et al. (2011)
Umidade	11,67	14,13	13,3	14,1
Matéria volátil	77,02	76,28	76,55	77,3
Cinza	5,78	6,16	5,25	5,8
Carbono fixo	17,20	17,56	18,2	16,9

Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras apresentaram alto teor de material volátil e baixa umidade. Quando o teor de umidade é baixo (inferior a 50%), os resíduos podem ser usados em processos de combustão sem a necessidade de combustível auxiliar (TABORSKI et al., 2005).

Segundo Bahillo et al. (2004), os resíduos de couro apresentam características adequadas para a combustão, uma vez que possuem quantidade elevada de matéria volátil (76,55%) e baixo teor de cinzas (5,25%). Essas características têm influência sobre a combustão. O alto teor de material volátil faz com que a ignição e queima do resíduo seja fácil e a combustão seja rápida.

### 2.3.2.2 Análise Elementar

A composição elementar de uma amostra é o conteúdo em porcentagem de massa carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O) e nitrogênio (N) (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008). Segundo Bizzo [201-] dada a análise elementar de um combustível em termos de C, H, O, S, etc., é possível calcular-se o requisito teórico de ar, a quantidade e composição dos produtos de combustão.

Segundo Cortez; Lora; Gómez (2008), a análise elementar possibilita ainda a análise final da eficiência do sistema e controles de emissões de poluentes. Além disso, segundo Assunção; Pesquero (1999) através de reações elementares entre C, H, O e Cl, compostos como dioxinas e furanos podem ser formados por mecanismo conhecido como síntese “de novo”.

As normas e métodos utilizados pelos autores, bem como a norma atual são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4 – Normas para análise elementar.**

Parâmetro	Autor	Norma utilizada pelos autores	Atualização da norma
Carbono (C)	Caballero; Font; esperanza (1998)	Não especificado	-
	Godinho (2006)	ASTM D 5373 (1997)	ASTM D 5373 (2014)
	Vieira (2004)	Absorção de infravermelho.	Absorção de infravermelho.
	Alves (2007)		
	Wenzel (2008)		
	Bahillo et al. (2004)	Não especificado	-
Hidrogênio (H)	Caballero; Font; Esperanza (1998)	Não especificado	-
	Godinho (2006)	ASTM D 5373 (1997)	ASTM D 5373 (2014)
	Vieira (2004)	Absorção de infravermelho.	Absorção de infravermelho.
	Alves (2007)		
	Wenzel (2008)		
	Bahillo et al. (2004)	Não especificado	-
Nitrogênio (N)	Caballero; Font; Esperanza (1998)	Não especificado	-
	Godinho (2006)	ASTM D 5373 (1997)	ASTM D 5373 (2014)
	Vieira (2004)	Condutividade térmica.	Condutividade térmica.
	Alves (2007)		
	Wenzel (2008)		
	Bahillo et al. (2004)	Não especificado	-
Enxofre (S)	Caballero; Font; Esperanza (1998)	Não especificado	-
	Vieira (2004)	ASTM D 1552 (1995)	ASTM D 1552 (2015)
		Absorção de infravermelho.	Absorção de infravermelho
	Bahillo et al. (2004)	Não especificado	-
	Godinho (2006)	ASTM D 4239 (2002)*	ASTM D 4239 (2014)
	Alves (2007)	ASTM D 4239 (1997)	Absorção de infravermelho
Oxigênio (O)	Caballero; Font; Esperanza (1998)	Não especificado	-
	Vieira (2004)	Não especificado	-
	Bahillo et al. (2004)	Não especificado	-
	Godinho (2006)	Estimado por diferença	ASTM D 3176 (2015)

\*Autor não especificou ano da norma, no entanto, a norma mais atual, vigente ao ano de publicação do trabalho, é a especificada na tabela.

Fonte: Elaborada pela autora.

Diversos autores apresentaram resultados da análise elementar das aparas e cinzas de couro conforme segue na Tabela 5.

**Tabela 5 – Análise elementar em aparas e cinzas de couro (% base seca).**

	Caballero; Font; Esperanza (1998)	Vieira (2004)	Bahillo et al. (2004)	Godinho et al. (2002)	Godinho (2006)	Godinho (2006)	Alves (2007)	Wenzel (2008)	
Elemento	Aparas					Cinzas			
						Ciclone	Cinzeiro		
S	2,33	1,93	1,4	0,95	1,83			0,3	
C	45	48,00	54,9	51,28	49,31	0,7	0,03	0,1	0,03
H	6,34	8,41	5,1	6,46	8,52	0,31	0,04	0,1	0,04
N	12,28	12,29	14,1	7,61	12,42	0,18	0,11	0,07	0,11
O	N.A.	29,02	19,2	26,14	24,70				

N.A.- Não Analisado.

NOTA: CINZEIRO: O cinzeiro fica localizado na base do reator de gaseificação do leito fixo, que opera à temperatura de 650°C, e tem por função a secagem do resíduo, perda de matéria volátil e a produção de gases combustíveis (ALVES, 2007).

CICLONE: O ciclone tem por função, coletar as partículas dos gases provenientes do reator de gaseificação (sistema de leito fixo) (PEREIRA, 2006).

### Aparas

Segundo Vieira (2004), o teor de C é o principal responsável pelo processo de combustão dos resíduos e está presente nos resíduos de couro e calçado, tanto na matéria carbonosa, quanto nos minerais carbonatados das cinzas. De acordo com o autor os resultados obtidos permitem constatar o potencial de utilização desses resíduos para processos de tratamento térmico, através do processo de incineração.

A presença de S pode promover a geração de gases ácidos sulfurosos no processo de incineração, assim ao incinerar o resíduo é importante que estes gases passem por um sistema de neutralização antes de serem liberados para a atmosfera (VIEIRA, 2004).

### Cinzas

Godinho (2006) e Wenzel (2008) detectaram 0,03% de C das cinzas provenientes do cinzeiro de um reator de leito fixo, e Alves (2007) chegou a valores de 0,1%. Godinho (2006) analisando cinzas provenientes deste mesmo reator, porém coletadas do ciclone, encontrou valor de 0,7%.

Gomez-Moreno et al. (2003) e Alves (2007) afirmam que teores menores de 0,7% de C na cinza sugere uma boa performance de combustão. Ainda segundo Benn (1981 apud Martins, 2001), resíduos queimados de maneira adequada se transformam em cinzas, com conteúdo mínimo de C.

### 2.3.2.3 Cromo e demais elementos químicos

Os resíduos de curtume em geral são constituídos de compostos orgânicos e sais inorgânicos. Seus principais constituintes são o N, C, S, o O, cálcio (Ca) e cromo (Cr). Outros elementos como magnésio (Mg), alumínio (Al), cloro (Cl), silício (Si), potássio (K), sódio (Na) e fósforo (P), além de ferro (Fe), zinco (Zn) e manganês (Mn), também são encontrados nos resíduos, embora em quantidades menores (OLIVEIRA, 2008; TABORSKI et al., 2005).

Segundo Taborski et al. (2005), as aparas de couro contêm na faixa de 3,54% - 6,12% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (peso seco). As cinzas de couro também são ricas em Cr, com aproximadamente 45% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , a maior parte sendo na forma trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ), no entanto já apresenta indícios de cromo hexavalente  $\text{Cr}^{6+}$ . O  $\text{Cr}^{6+}$  é altamente tóxico, e apesar de sua presença na cinza ser na ordem de 400 a 500 ppm (partes por milhão) - (0,04 – 0,05%) isto torna sua deposição no solo restritiva (GODINHO, 2006; VIEIRA, 2004).

Além dos compostos acima, os resíduos de couro e calçado são fontes de Cl e contêm concentrações semelhantes ao encontrado em outros tipos de biomassa, além da presença de Na. Ambos os elementos são detectados devido a utilização do cloreto de sódio (NaCl) em processos de conservação e preparação das peles (GODINHO et al., 2011). Pode haver também, segundo Godinho (2006) adição de compostos de Cl no engraxe dos couros na forma de óleos sulfoclorados ( $\text{R-CHCl-SO}_3\text{H}$ ).

Os métodos aplicados pelos autores para detecção destes elementos variaram e seguem descritos a seguir:

A **fluorescência de raios X (FRX)** determina qualitativa e quantitativamente os elementos presentes em uma amostra (SALVADOR, 2007). É um método analítico baseado na detecção da emissão de raios X por átomos excitados. A emissão de radiação fluorescente de cada analito corresponde a um determinado comprimento de onda dentro da região dos raios X (VINADÉ; VINADÉ, 2005).

Esta técnica é utilizada para determinação da constituição química de materiais. Para análise quantitativa é necessário que as curvas de calibração sejam previamente preparadas, obtidas através de padrões (BAUMHARDT NETO, 2004).

Segundo Vieira (2004), elementos com número atômico inferior a onze ( $Z < 11$ ) não devem ser determinados por FRX pela dificuldade de detecção de emissões de elementos com número atômico inferior a 20 ( $Z < 20$ ) (VINADÉ, VINADÉ, 2005).



Em análise qualitativa Vieira (2004) e Fernández-Sempere et al. (1997) utilizaram a técnica de FRX para determinar elementos presentes nas aparas de couro. Vieira (2004) caracterizou também cinzas que foram geradas em laboratório. Na Tabela 6 também são apresentados resultados de Wenzel (2008) que coletou as cinzas do cinzeiro de um leito fixo.

Os resultados de Fernández-Sempere et al. (1997), Vieira (2004) e Wenzel (2008) são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6 – Fluorescência de raios X.**

<b>Autor</b>	<b>Traço</b>	<b>Aparas</b>	<b>Cinzas</b>
Fernández-Sempere et al. (1997)	-	Al, S, Ca, Cl, Cu, Cr, Sr, P, Fe, Pb, K, Si, Zn, Ti, Br, W, Co	-
Vieira (2004)	Elemento majoritário	Cr, S	Ca, Cr, S
	Menor quantidade	Ca, Fe, Al, Si, P, Cl, K, Ti, Ni e Zn	Zn, Si, P, Ti, Fe, Na, Mg, Al, Cl, K, Ni, Sr
	Traço	Na, Mg, Cu, Br	Zr, Pb, Cu
Wenzel (2008)	Elemento majoritário		Cr, Si, Ti, Al, Ca, P
	Menor quantidade		Fe, S, K, Cu e Cl
	Traço		Pb, Ga, Sr, Zr, Zn, Ba

De acordo com Vieira (2004) a presença de diversos metais observados nos resíduos, deve-se a presença de pigmentos adicionados nas etapas de acabamento do couro, como é o caso do titânio (Ti), já Wenzel (2008) avalia que o Cr, o P e S encontrados nas cinzas são provenientes do curtimento das peles.

Na *Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente – ICP-OES* as fontes de plasma são altamente energéticas e capazes de produzir a excitação de átomos e íons que irão emitir radiações eletromagnéticas de comprimentos de onda característicos que permitem a sua determinação analítica (VINADÉ; VINADÉ, 2005). Assim, a primeira etapa dos procedimentos da espectroscopia atômica é a atomização, na qual a amostra é volatilizada e decomposta de forma que produza uma fase gasosa de átomos e íons (SKOOG et al., 2012).

No processo por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) as temperaturas de atomização estão entre 6000-8000 °C sendo geradas a partir do gás argônio (determinação de átomos individuais ou íons elementares é realizada somente em meio gasoso). A dessolvatação e vaporização são essencialmente completas e a eficiência de atomização é bastante alta (SKOOG et al., 2012).

Oliveira (2008) e Tahiri et al. (2007), realizaram análise química através do ICP-OES e quantificaram compostos na serragem da rebaixadeira (couro *wet blue*). Basegio et al. (2009), analisaram as cinzas da serragem de couro *wet blue* (cinzas de leito fixo a temperatura de 800°C) por ICP-OES. Na Tabela 7 são mostrados os resultados de análises químicas desses autores via ICP-OES.

**Tabela 7 – Análise em serragem e cinzas de *wet blue* por Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente.**

Elemento	Serragem de <i>wet blue</i>		Cinzas <i>wet blue</i>
	*Oliveira (2008)	*Tahiri et al. (2007)	Basegio et al. (2009)
	% massa		
Cr	2,68	3,01	29,4
Ca	0,82	0,691	0,04
Mg	0,01	0,06	1,9
P	0,24	N.A.	0,3
S	1,65	N.A.	
Fe	0,18	0,08	1,9
Mn	0,00113	0,0008	0,07
Zn	0,000426	0,047	
K	0,013	N.A.	0,33
Na	3,94	9,38	8
Mo	N.A.	0,0008	
Al	N.A.	0,043	1,5
Ti	N.A.	0,002	0,04
V	N.A.	0,002	
Cu	N.A.	0,005	
Li	N.A.	0,005	
Ni	N.A.	0,0008	
Pb	N.A.	0,005	
Si			1,8
N.A. – Não Analisado.			
*A fim de uniformizar valores, os resultados expressos em g.kg <sup>-1</sup> , foram alterados para %.			

Conforme analisado por Tahiri et al. (2007), o Na (9,38%) e Ca (0,691%) estão presentes em função dos produtos químicos utilizados no processamento das peles, como NaCl (conservação e piquel) e Ca(OH)<sub>2</sub> (etapa de caleiro). Nas cinzas de *wet blue* analisadas por Basegio et. al (2009), 29,4% consta como Cr, sendo 2,5% de Cr<sup>6+</sup>.

Conforme Vinadé, Vinadé (2005) através da *Espectrometria por absorção atômica* (AAS) é possível determinar todos os metais, alguns não-metais e também elementos da série dos lantanídeos e actinídeos. Alguns dos átomos do metal na fase gasosa podem ser levados a um nível de energia suficientemente alto para permitir a emissão da radiação característica do metal (VOGEL, 2008).

No caso da AAS a atomização ocorre através de uma chama de gás acetileno a 3000°C, onde demais elétrons contidos na solução e que não pertencem ao mesmo elemento

que constitui o cátodo oco não serão capazes de causar uma interferência, pois estes absorverão apenas radiação com comprimento de onda referente ao elemento químico da qual fazem parte (PEREIRA, 2006).

Em Alves (2007) e Marcello (2013), para determinação de metais, as cinzas sofreram primeiramente uma fusão alcalina, e após digestão em meio ácido. Pereira (2006), também realizou análise de metais nas cinzas através de espectrometria de absorção atômica. Resultados estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8 – Resultados análise das cinzas de aparas por Espectrometria de absorção atômica (% em óxido).**

Elemento	% massa			
	Alves (2007)	Marcello (2013) Cinzeiro	Pereira (2006) Cinzeiro	Ciclone
Cr	59,4			
Al	3,5			
Fe	1,7			
Ca	1,3			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		50,62	55,01	38,74
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		19,23	4,21	15,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		8,01	N.A.	N.A.
Na <sub>2</sub> O		18,9	1,76	5,65
CaO		1,07	1,94	1,44
K <sub>2</sub> O		1,03	0,31	0,59
ZnO		0,07	N.A.	N.A.
Cl <sup>-</sup>		0,28	N.A.	1,38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,79	0,95	N.A.
Ti <sub>2</sub> O		N.A.	1,54	1,5
MgO		N.A.	0,71	0,55
MnO		N.A.	0,04	0,1

N.A. – Não Analisado.

Segundo Marcello (2013) o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compõem mais de 50% em massa do material, contudo segundo o autor, os principais contaminantes são o Fe, o Na e o Al. O Na presente nas cinzas é proveniente dos processos de preservação das peles antes do curtimento. Segundo Pereira (2006) elementos como Ca e Mg, são provenientes das etapas de processamento da pele em couro.

A *titulometria* é um método clássico de análise, baseado na medida da quantidade de um reagente de concentração conhecida que é consumido pelo analito. A titulometria volumétrica envolve a medida de volume de uma solução de concentração conhecida necessária para reagir essencial e completamente com o analito (SKOOG, 2012).

Através dessa técnica, Amaral (2008) realizou a determinação do teor  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , seguindo a NBR 11054 (ABNT, 1999) através da oxidação do  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$  com ácido perclórico, em serragem de *wet blue*.

**Tabela 9 – Normas para análise de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  por titulometria volumétrica.**

Autor	Norma utilizada pelos autores	Atualização da norma
Amaral (2008)	ABNT NBR 11054 (1999)	ABNT NBR/ISO 5398-1 (2014)
Ramos (2007)	ABNT NBR 11054 (1999)	ABNT NBR/ISO 5398-1 (2014)
Bahillo et al. (2009)	Não especificado	-

Fonte: Elaborada pela autora.

Resultados da análise de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  por titulometria volumétrica seguem na Tabela 10.

**Tabela 10 – Resultados de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .**

Elemento	Serragem de <i>wet blue</i>		Aparas couro acabado
	Amaral (2008)	Ramos (2007)	Bahillo et al. (2009)
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	4,12%	3,5%	3,2%

#### 2.3.2.4 Potencial hidrogeniônico (pH)

Os métodos potenciométricos de análises baseiam-se na medida do potencial de células eletroquímicas. As concentrações de espécies iônicas são medidas diretamente a partir do potencial de eletrodos de membrana seletiva a íons. Representa uma forma rápida e não destrutiva de se determinar quantitativamente inúmeros cátions e ânions importantes (SKOOG, 2012).

O potencial hidrogeniônico (pH) está relacionado com a fixação do cromo no curtimento e a resistência do produto acabado (HOINACKI, 1989). Em pH baixo a reação do Cr com a proteína é bastante baixa, e permite que ocorra penetração do Cr na pele, e para que ocorra a fixação deste à proteína o pH é gradualmente elevado. Com a basificação tem-se a reação do complexo de Cr com a proteína, na qual se liga aos grupos carboxílicos do colágeno (FUCK; GUTTERRES; MARCILIO, 2007).

Segundo Fuck; Gutterres (2008), a oxidação do  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$ , normalmente ocorre em presença de fortes agentes de oxidação em ambientes ácidos, mas também pode existir em presença de fracos agentes oxidantes em pH alto.

Em pH baixo, o  $\text{Cr}^{3+}$  é frequentemente encontrado como espécie catiônica hidratada,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , entretanto, com o aumento do pH, as moléculas de água são sucessivamente substituídas por íons hidróxidos até que ocorra a substituição dos três ligantes, gerando a precipitação e formação do  $\text{Cr}^{6+}$  (OLIVEIRA, 2008).

A formação de  $\text{Cr}^{6+}$  ocorre em função da formação de radicais livres no couro. Os radicais livres reagem com  $\text{Cr}^{3+}$  não fixado (solúvel), provocando a oxidação de  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$ . Para a formação de radicais livres são necessárias algumas condições: 1º) presença de gorduras ou outras substâncias insaturadas; 2º) uma condição de pH mais alcalina acima de 5,0 sendo que em pH 8,0 seria um valor ótimo; 3º) presença de luz (UV) ou natural, 4º) presença de oxigênio; 5º) Temperatura elevada (60°C para cima) 6º) tempo em temperatura elevada (CORY, 1997; FUCK et al., 2011; FONT et al., 1999).

Martins (2001) chegou a diferentes pHs conforme temperaturas utilizadas nos leitos fluidizados dos incineradores. Verificou neste estudo que o pH aumentou a medida em que a elevação da temperatura ocorreu. Os resultados seguem na Tabela 11.

De acordo com Martins (2001), a fixação do cromo, bem como o pH podem influenciar na formação de  $\text{Cr}^{6+}$ . Nos seus estudos a presença de  $\text{Cr}^{6+}$  se apresentou mais pronunciada a medida que a temperatura de queima dos resíduos aumentou e quanto mais elevado era o pH. O mesmo foi observado por Oliveira (1997), que cita que o pH influencia na oxidação do cromo, pois quanto mais básica a cinza maior o teor de  $\text{Cr}^{6+}$ .

**Tabela 11 – pH em diferentes resíduos de couro.**

	<b>Serragem de <i>wet blue</i></b>	<b>Cinzas de <i>wet blue</i></b>
Martins (2001)	3,51	7,07 a 8,34
Ramos (2007)	3,5	
Tahiri et al. (2007)	3,6	

Alguns métodos aplicados para determinação química quantitativa de elementos e que não foram abordados ou especificados pelos autores, serão explanados, pois foram utilizados no trabalho. São eles a espectrometria ultravioleta-visível e cromatografia de troca iônica.

A espectroscopia de **ultravioleta visível** (UV-Vis) é valiosa para a identificação dos grupos funcionais na molécula (VINADÉ; VINADÉ, 2005). A espectroscopia de absorção UV-Vis utiliza radiação eletromagnética cujos comprimentos ( $\lambda$ ) variam entre 200 e 780 nm. A UV-Vis é uma das ferramentas mais úteis disponíveis para análise quantitativa (SKOOG et al., 2011). Segundo Vinadé; Vinadé (2005) a região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm, e a região do visível entre 400 a 800 nm.

O uso mais comum de espectrofotometria está na medição direta de analitos por meio de colorimetria. O termo “colorimetria” é com frequência utilizado para descrever o uso

de espectrometria na região visível do espectro, onde se pode observar visualmente a cor de uma amostra (HAGE; CARR, 2012).

A *Cromatografia iônica (IC)* é um subconjunto de cromatografia líquida aplicada para a determinação de solutos iônicos, tais como ânions inorgânicos, cátions, metais de transição, ácidos orgânicos de baixo peso molecular e bases (JACKSON, 2000).

A cromatografia líquida (HPLC) usa pressões elevadas para forçar a passagem do solvente através das colunas fechadas que contém partículas muito finas, capazes de proporcionar separações muito eficientes dos elementos (HARRIS, 2012). Segundo Vogel et al. (2008), os cátions e ânions podem ser separados por resinas trocadoras de íons. As colunas empacotadas com estes materiais tem alta resolução na separação de sistemas de cátions e ânions. Uma vez que na coluna, os íons de interesse são eluídos com uma fase móvel tamponada de força iônica crescente.

O crescimento da IC se deu de maneira muito rápida, pois proporciona um método confiável e preciso para a determinação simultânea de diversos íons inorgânicos comuns. Pode ser considerada uma técnica consolidada de detecção iônica e é utilizada em diversos ramos da indústria, química, petrolífera, de semi-condutores, alimentos, dentre outras. Em termos de soluções analisadas, os ânions inorgânicos são os mais analisados nessa técnica (JACKSON, 2000).

#### 2.3.2.5 Poder calorífico

Conforme Cortez; Lora; Gómez (2008) e Soares (2011) o poder calorífico pode ser definido como a quantidade de energia liberada na forma de calor durante a combustão completa da unidade de massa do combustível e é um parâmetro extremamente importante nos processos de tratamento térmico dos resíduos. O valor quantitativo desse parâmetro varia de acordo com o teor de umidade da biomassa.

O poder calorífico superior (PCS) é a soma do valor total da energia liberada na forma de calor e da energia gasta na vaporização da água presente ou formada por uma amostra sólida ou líquida. Já o poder calorífico inferior (PCI) é igual ao PCS, descontado da energia de condensação da água que estava contida na amostra, é a quantidade de calor medida com os produtos de combustão saindo completamente na fase gasosa. A diferença entre os dois resulta da consideração do estado final da mistura de gases de combustão e do vapor d'água que se forma na queima de substâncias hidrogenadas (BIZZO, [200-1]; SOARES, 2011).

Segundo Soares (2011), “o método de medição do poder calorífico baseia-se no balanço de energia, na combustão completa da amostra, em geral com O puro, a volume constante, e na transferência de calor para a água do calorímetro”.

A Tabela 12 apresenta os resultados de PCS e PCI em aparas de couro.

**Tabela 12 – Poder calorífico em aparas de couro.**

	<b>Godinho et al. (2011)</b>	<b>Bahillo et al. (2004)</b>
PCS	4.406 kcal/kg ( $\approx 18.447$ J/g)	19,6 MJ/kg ( $\approx 19.600$ J/g)
PCI	3.959 kcal/kg ( $\approx 16.575$ J/g)	18,3 MJ/kg ( $\approx 18.300$ J/g)
Resultados em base seca		

Estas características fazem com que seja um material adequado como combustível em um processo de incineração controlada, do qual se pode recuperar energia térmica (ou elétrica) e compostos de cromo para uma reutilização industrial (ALVES, 2007). Alves (2007) realizou a avaliação do poder calorífico superior através da D-5865 (ASTM, 2004) por bomba calorimétrica isoperibol e o poder calorífico inferior por cálculo. Godinho et al. (2011) e Bahillo et al. (2004) não especificaram a norma utilizada para determinação do poder calorífico. A versão atualizada dessa norma é a D-5865 (ASTM, 2013).

#### 2.3.2.6 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) é um método tradicional para a avaliação da estabilidade térmica, através da detecção da perda de massa da amostra devido à perda de compostos voláteis e produtos de degradação, em função de temperatura ou de tempo que varia (YI et al., 2013). A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais (MOTHÉ, AZEVEDO, 2002).

Quando da exposição elevada de temperatura, ocorrem modificações nas propriedades dos materiais, e segundo Pospescu et al. (2008), as principais reações que se apresentam são a desidratação, calcinação, oxidação, formação de silicatos e sinterização. A curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura (MOTHÉ, AZEVEDO, 2002).

A partir das curvas TG, as curvas da termogravimetria derivada (DTG) são registradas e correspondem à derivada da variação de massa em relação ao tempo ou à temperatura. Para cada reação ao longo do aumento da temperatura tem-se um pico na

derivada e a área deste é proporcional à perda de massa naquele evento térmico (MATOS; MACHADO, 2004).

Com o propósito de verificar a perda de massa e estabilidade térmica das aparas e cinzas, autores como Ramos (2007) e Marcello (2013) utilizaram a termogravimetria e obtiveram os resultados apresentados a seguir.

#### Aparas

Segundo Ramos (2007), que analisou tipos diferentes de aparas e serragens de *wet blue*, a perda de massa inicial das amostras deve-se ao grande volume de água utilizada durante o processo de transformação da pele em couro. Ramos (2007) utilizou a termogravimetria para determinar variação da massa do material em atmosfera de nitrogênio.

Na termogravimetria apresentada por Ramos (2007), as amostras apresentaram uma perda média final de massa de 91% (resíduos de *wet blue*). Os picos onde ocorreram variações de massa nos materiais foram observados nas temperaturas aproximadas de 90°C, sendo essa perda de 20%. Segundo a autora as maiores perdas de massa (aprox. 30%) se deram na segunda etapa em temperaturas próximas a 280°C. A autora atribui a perda de massa devido a quantidade de água utilizada no processamento das peles.

Taborski et al. (2005), observaram na termogravimetria uma diminuição sistemática da massa em temperaturas acima de 250 °C. A maior perda de massa ocorreu no intervalo de 300-400 °C, com o máximo a 340 °C. Isso resultou da absorção de calor intenso, devido à decomposição do colágeno e da intensa remoção de gás a partir da amostra estudada. Utilizando essa mesma análise, em Gil et al. (2012), observa-se perdas de massa nas temperaturas iniciais e depois uma perda significativa na faixa de 300-340 °C. Acima de 600 °C não foi registrada perda de massa nos trabalhos realizados por Ramos (2007) e Taborski et al. (2005).

Em Taborski et al. (2005), a análise termogravimétrica das amostras de resíduos de couro foi realizada em atmosfera de argônio ou de ar (taxa de aquecimento de temperatura de 10 °C/min). Em Ramos (2007), as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, numa faixa de temperatura entre ambiente e 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min.

#### Cinzas

Em Marcello (2013), a termogravimetria foi realizada com cinzas de aparas de couro em termobalança, com taxa de aquecimento de 15°C/min. e aquecido até uma



temperatura de 1000°C. O aquecimento foi realizado em condições padrões, empregando ar sintético. O autor observou que na cinza ocorre eliminação da umidade presente na amostra aos 100°C e que a 550°C, ocorreu um acréscimo de massa, que segundo o autor, pode ser decorrente da oxidação de alguns compostos (MARCELLO, 2013). Basegio (2004) realizou termogravimetria (TG) e observou que houve uma perda de massa de 20% e um pico exotérmico em torno de 500°C.

#### 2.3.2.7 Difração de raios X (DRX)

De acordo com Baumhardt Neto (2004) a difração de raios X determina a estrutura e fração (percentual) cristalina de uma amostra. Comparando os espaçamentos interplanares e as intensidades dos picos da amostra com os padrões de DRX, pode-se fazer a identificação de um composto e embora os métodos de difração possam ser usados para análise quantitativa, é mais usual a sua utilização na identificação qualitativa de fases cristalinas (SIBILLA, 1988).

Através da técnica de difração por raios X alguns autores determinaram a estrutura cristalina das cinzas de couro *wet blue* e de cinzas de aparas de calçado. Alves (2007) e Wenzel (2008) caracterizaram as cinzas mediante difração com o intuito de verificar as fases cristalinas de maior presença para viabilizar sua utilização na produção de ligas metálicas

A Figura 3 demonstra um difratograma de raios X de cinzas analisado por Wenzel (2008).

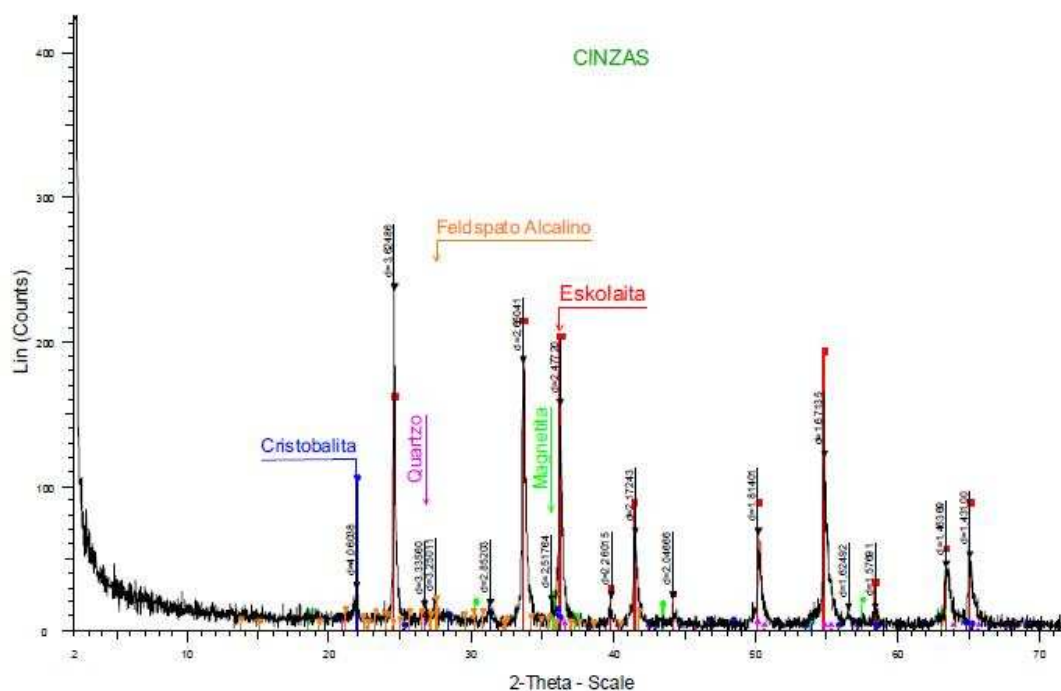


Figura 3 – Espectro de difração de raios X das cinzas de aparas.

Fonte: Wenzel (2008).

A Tabela 13 apresenta os resultados de fases encontradas através da difração de raios X por diferentes autores:

Tabela 13 – Análise de cinzas – difração de raios X.

Fases	Cinzas de <i>Wet blue</i>		Cinzas de aparas de couro acabado			
	Basegio (2004)	Tahiri et al. (2007)	Alves (2007)	Bahillo et al. (2004)	Godinho et al. (2011)	Vieira (2004)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	X	X	X	X	X	X
SiO <sub>2</sub>	X		X	X	X	
NaCl		X				
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	X					
Fe (Al,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			X		X	
CaSO <sub>4</sub>	X					
CaCrO <sub>4</sub>			X		X	
Na <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	X					
Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	X					
NaCaAlSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	X					

Eskolaíta (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cristobalita e quartzo (SiO<sub>2</sub> forma tetragonal e SiO<sub>2</sub> forma hexagonal), cloreto de sódio (NaCl), gipsita (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), cromita de alumínio (Fe (Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), anidrita (CaSO<sub>4</sub>), cromato de cálcio (CaCrO<sub>4</sub>).

### 2.3.2.8 Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de Dispersão de Energia (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura permite a obtenção de informações estruturais e químicas de diferentes amostras, podendo-se observar a microestrutura do material em análise (DETTMER, 2008; PEREIRA, 2006).

Na microscopia, a amostra é submetida a um fino jato de feixe de elétrons e através da interação destes elétrons com os átomos do corpo sólido surge uma série de fenômenos físicos que são utilizados para a configuração da imagem (GUTTERRES, 2008a). Esse feixe de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retro espalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Através do MEV, também é possível identificar a composição química elementar de um ponto ou região da superfície onde é acoplado o sistema EDS (detector de microanálise de energia dispersiva), possibilitando a partir da emissão de raios X característicos a análise de qualitativa e semiquantitativa dos elementos presentes (DAL MOLIN, 2007; DETTMER, 2008).

### Aparas

Caballero; Font; Esperanza (1998) e Fernández-Sempere et al. (1997) analisaram várias amostras de couro através do MEV conforme segue na Tabela 14 e Tabela 15.

**Tabela 14 - Análise de MEV/EDS.**

Elementos	Amostras (valores % base seca)						
	L1 Marrom	L2 Marrom	L3 Marrom	L4 Marrom	L1 Azul	L2 Azul	L3 Azul
Na	0,6	0,3	0,6	0,43	0,76	1,19	1,18
Si	0,2	1,29	0,5	0,48	0,25	0,51	0,39
S	4,6	3,33	5,25	3,89	6,44	3,79	4,48
Ca	0,33	1,55	1,28	0,87	0,67	1,21	1,17
Cl	0,84	0,66	2,52	0,92	1,37	6,43	1,56
Cr	4,6	4,84	4,69	5,25	3,54	5,12	4,73
Mg	0,1	0,15	0,2	0,05	0,13	0,11	0,28
P	1,6	0,68	0,45	0,5	0,26	0,12	1,57
Al	0,1	1,16	0,45	0,32	1,19	0,31	0,34
Ti	0,05	N.A.	N.A.	0,04	N.A.	N.A.	N.A.
K	0,1	0,8	n.d	0,1	0,23	0,25	0,35
	L2 Preto	L3 Preto	L3 Marrom e azul	L3 Cinza	L3 Lilas	L1 Branco	L4 Branco
Na	2,3	1,31	0,82	0,34	0,34	0,94	0,83
Si	3,52	0,34	0,37	0,27	0,27	1,1	1,08
S	5,02	4,59	4,49	4,9	4,34	6,87	2,37
Ca	2,6	0,78	1,11	0,94	0,78	0,36	0,95
Cl	1,22	1,56	4,48	0,85	0,61	3,9	0,45
Cr	6,12	1,82	3,58	4,07	4,54	2,89	1,81
Mg	0,52	0,71	0,16	0,19	0,12	0,12	0,08
P	0,31	1,03	1,31	1,9	1,63	0,24	0,24
Al	0,73	0,45	0,81	0,27	0,3	0,87	1,33
Ti	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	4,52	3,33
K	0,51	0,28.	0,21	n.d.	n.d.	0,22	0,08

N.A.= não analisado ; n.d.= não detectado

As amostras determinadas como L1, L2, L3 e L4 são provenientes de diferentes artigos de couro (amostras), com tingimentos diferenciados.

**Tabela 15 – Análise de MEV/EDS.**

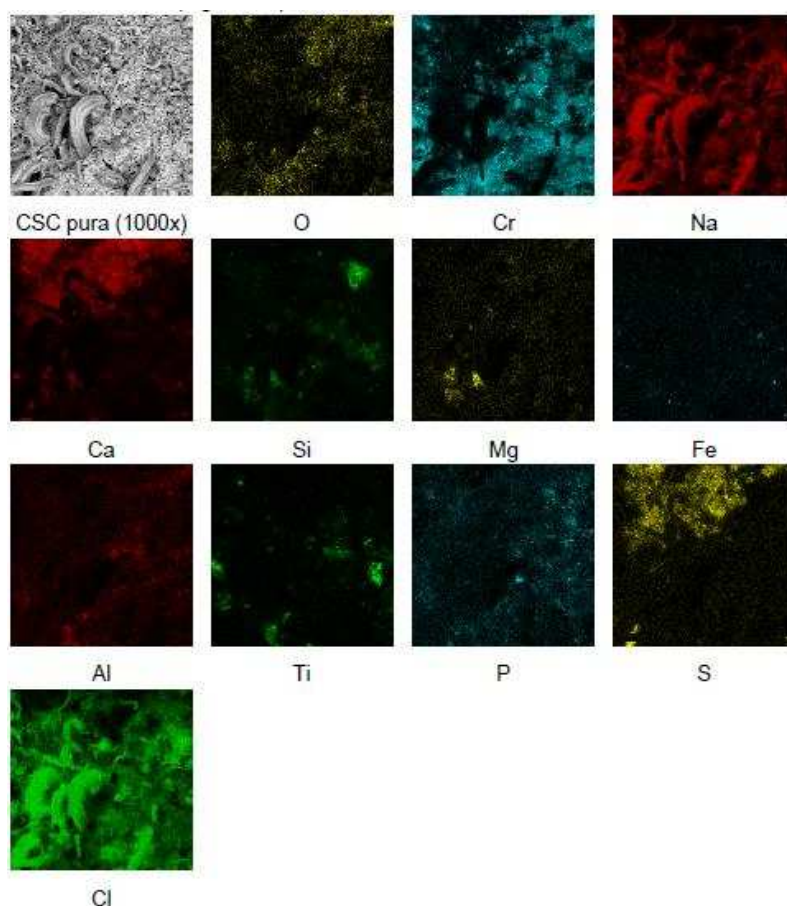
Elemento	% base seca	Elemento	% base seca	Elemento	% base seca
Na	1,25	Cl	2,02	Al	0,57
Si	0,23	Cr	10,75	Ti	N.A
S	2,4	Mg	0,35	K	0,15
Ca	1,11	P	1,53		

N.A – Não Analisado

Fonte: Caballero; Font; Esperanza (1998).

### Cinzas

Basegio (2004) realizou o mapeamento de elementos em cinzas geradas a partir de serragem de *wet blue*, utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura. A Figura 4 apresenta o mapeamento por imagem da cinza de serragem do *wet blue* (CSC pura).



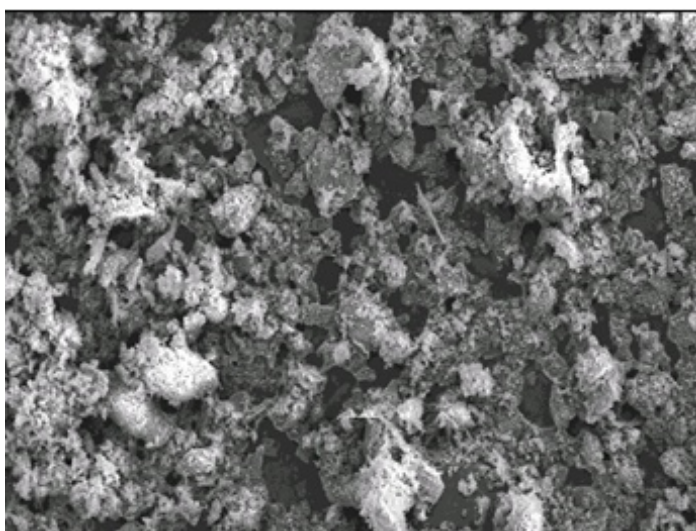
**Figura 4 – Análise de MEV/EDS em cinzas de serragem de *wet blue*.**

Fonte: Basegio (2004).

A autora não realizou interpretação dos resultados de MEV, no entanto, avaliando a distribuição elementar pode-se inferir que os elementos Cr e O estão distribuídos de maneira

semelhante, formando o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , encontrado pela autora também na análise de DRX. O Ca e o S também coexistem e a autora encontrou fases como  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CaSO}_4$  na DRX. Embora o NaCl não tenha sido identificado pela autora no DRX, a imagem no MEV demonstra que estes dois elementos parecem combinar entre si.

Vieira (2004) detectou com aumento de 75 vezes, a micrografia de cinzas de aparas de couro geradas em laboratório, e obteve a imagem demonstrada na Figura 5. Segundo Vieira (2004), a figura apresenta uma conformação de superfície bastante heterogênea. A autora não demonstra na imagem, mas infere que as fases observadas sejam do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Os elementos constados na análise química via EDS foram o Cr, Ti, Al, C, Mg, Si, S, K e Fe.



**Figura 5 – Análise de MEV em cinzas de aparas.**

Fonte: Vieira (2004).

Cabe salientar que Basegio (2004) analisou cinzas de serragem de *wet blue* e Vieira (2004) analisou aparas de couro, resíduo que já passou por etapas de tingimento e acabamento final. Na serragem a presença de Cl é provavelmente evidenciada pelo uso de NaCl dos processos de conservação e píquel das peles.

## **2.4 POSSIBILIDADE DE DESTINAÇÃO DOS RESÍDUOS**

De acordo com Gázquez et al. (2009), a reciclagem de resíduos gerados em processos industriais, vem sendo tema de muitas pesquisas. A minimização do tratamento de resíduos, evitando o seu lançamento direto para o meio ambiente, gera não só benefícios para a saúde e meio ambiente, mas também agrega valor aos produtos, devendo-se atentar para os

impactos desses coprodutos, que devem cumprir com os regulamentos existentes a nível nacional e/ou internacional.

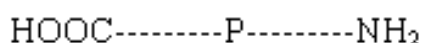
Devido às características dos coprodutos gerados na indústria coureiro calçadista, estes podem ser reciclados de diversas maneiras, sendo alguns métodos já consolidados, como a fabricação de gelatina, couros aglomerados, óleos e produtos para alimentação animal (ossos para cães). Outras aplicações estão em desenvolvimento e estudo, como os casos de colágeno para cosméticos e hidrolisados de proteína, tanto para alimentação animal quanto humana (PRIEBE; GUTTERRES, 2008).

A presença do Cr nos resíduos, tanto em aparas quanto nas cinzas de processo de incineração tem incentivado vários pesquisadores a investigarem alternativas para o aproveitamento deste mineral. Dentro destes estudos, está o do preparo do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contido nas cinzas para produção de pigmentos cerâmicos (ABREU, 2006; MARCELLO, 2013), incorporação de cinzas em material cerâmico (BASEGIO, 2004), obtenção de óleos combustíveis e gases a partir das aparas (YILMAZ, 2007), utilização dos resíduos como carga na produção de borracha de acrilonitrila butadieno (EL-SABBATH; MOHAMED, 2011); tratamento de água utilizando resíduos de Cr como biofiltros ou adsorventes (CHABAANE et al., 2011; FATHIMA et al., 2011; GAMMOUN, 2007; GAMMOUN, 2007a ; JAEGER, 2013; KANTARLI; YANIK, 2010).

#### 2.4.1 Agricultura

Segundo Hoinacki (1989) na pele estão presentes várias proteínas (colágeno, queratina, elastina, albumina e globulina), sendo a mais importante o colágeno, representando cerca de 33% da proteína da pele.

Elementos como P e N, que são nutrientes para as plantas, provêm da estrutura do colágeno esquematizado por Hoinacki (1989) na Figura 6:



**Figura 6 – Estrutura do colágeno.**

Fonte: Hoinacki (1989).

Como a pele contém elementos essenciais para a nutrição das plantas (N, P, Ca, Mg e S) os benefícios da aplicação de resíduos de couro como adubo podem se equiparar ou superar os alcançados com a adubação mineral, principalmente em relação à produtividade e economia com fertilizantes, sobretudo, nitrogenados (RIBEIRO, 2006).

Em razão destas altas cargas orgânicas e nutrientes existentes nos resíduos de couro, Oliveira (2008) e Ribeiro (2006) estudaram as possibilidades de utilização destes para utilização como adubo, verificando a eficiência em diferentes tipos de solo.

Embora o uso de resíduos de curtume no solo agrícola possa ser interessante pela sua elevada carga orgânica, como fertilizante e corretivo da acidez do solo, a presença de constituintes tóxicos deve ser considerada. Entre esses se destacam o Cr e os sulfetos, além de outros compostos catiônicos e aniônicos (OLIVEIRA, 2008).

#### **2.4.2 Biomassa para processos de biocombustão (tratamento térmico)**

De acordo com Cheng et al. (2012); Godinho et al. (2007) e Munir et al. (2009), a biomassa vem sendo considerada como promissora na substituição dos combustíveis fósseis. A conversão térmica da biomassa inclui processos de combustão, pirólise e gaseificação. Caballero; Conesa (2011) e Cheng et al. (2012) citam que em processos de pirólise, gaseificação e combustão, o combustível sólido se decompõe e emite os gases e vapores, enquanto é transferido calor para o meio.

De acordo com Bahillo et al. (2004), os resíduos de couro têm características adequadas para a combustão, por exemplo, alto teor de material volátil (76,5%) e baixo teor de cinzas (5,2%). Além disso, o couro possui aproximadamente 50% de C (VIEIRA, 2004) teor característico de biomassas de diferentes tipos e alto poder calorífico (BAHILLO et al., 2004; GODINHO et al., 2011), parâmetro fundamental para processos de combustão CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA, 2002).

Assim, diversos estudos estão sendo conduzidos a fim de aproveitar os resíduos de couro em processos de gaseificação e combustão, avaliando-se também, diferentes aspectos relacionados a este processo, como eficiência, emissões e resíduos gerados (GODINHO et al., 2011; GODINHO et al., 2009; GODINHO, 2006; RODRIGUES, 2008).

#### **2.4.3 Carga para compósitos**

O couro é um polímero natural constituído por fibras de colágeno dispostas em uma estrutura tridimensional (EL-SABBATH; MOHAMED, 2011). A borracha é um dos materiais mais versáteis a ser utilizado em todo o mundo e essa indústria depende muito da utilização de cargas para melhorar o desempenho e durabilidade de seus produtos (EL-SABBATH; MOHAMED, 2011). Pensando nisso, alguns autores utilizaram fibras de couro como reforço de enchimento para borracha de Acrilonitrilo butadieno (NBR) (CHRONSKA;

PRZEPIORKOWSKA, 2008; EL-SABBATH; MOHAMED, 2011; PRZEPIÓRKOWSKA; CHROŃSKA; ZABORSKI, 2007).

Os autores investigaram a adição do pó de couro e concluíram que propriedades como estabilidade térmica, resistência ao envelhecimento, condutividade elétrica e mecânica melhoraram, reduzindo também custos na produção da matriz de borracha.

#### 2.4.4 Processos de solidificação

Processos de solidificação/vitrificação também têm sido estudados para imobilizar metais pesados contidos em resíduos, utilizando estes resíduos em aglomerados cimentícios, cerâmicos, vidros ou vitrocerâmicos (ABREU, 2006). Basegio (2004) buscou imobilizar o íon cromo das cinzas da incineração em corpos cerâmicos vitrificados, com a adição de vidro sódio-cálcico às cinzas de incineração. Neste estudo foram formuladas massas cerâmicas com a adição de óxidos puros ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$ ) à composição das cinzas e vidro-cálcico submetidos a diferentes temperaturas de queima.

#### 2.4.5 Utilização de resíduos de couro em tratamento de efluentes

De acordo com Piccin et al. (2012), no tratamento de efluentes são utilizados processos convencionais como floculação, sedimentação e lodo ativado, no entanto, verifica-se cada vez mais a busca por alternativas de tratamento como processos de ozonização, técnicas eletroquímicas e de ultra-som, filtração por membrana, fotocatalise, adsorção, dentre outros.

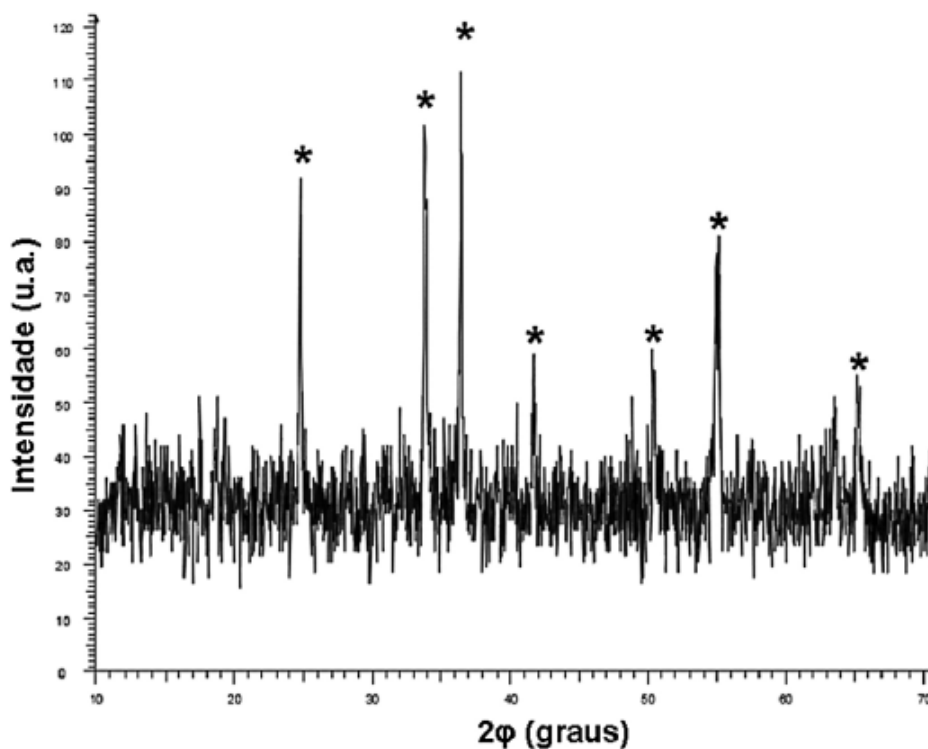
Neste aspecto, verifica-se a utilização de resíduos de couro para auxiliar no tratamento destes efluentes, como é o caso estudado por Jaeger (2013), que desenvolveu em seu trabalho um filtro percolador, com leito preenchido de serragem de couro *wet blue*, demonstrando-se eficiente para ser utilizado como polimento final no tratamento de efluentes. Fathima et al. (2011); Oliveira et al. (2011); Piccin et al. (2012); Zengin et al. (2012) estudaram a utilização da serragem de couro atinado e ao cromo na absorção de corantes de estações de tratamento. Estes corantes são utilizados no decorrer da produção de couros e muitos destes sobram em banhos residuais de efluentes (PICCINI et al., 2012).

Outros autores desenvolveram estudos similares, como utilização dos resíduos na produção de carbono ativado visando à absorção de poluentes (KANTARLI; YANIK, 2010; OLIVEIRA et al., 2008) ou para utilização como sorbentes para remoção de óleos de motores, resíduos de petróleo e hidrocarbonetos de efluentes ou áreas costeiras contaminadas (GAMMOUN et al., 2007; GAMMOUN et al., 2007a).



#### 2.4.6 Aproveitamento do $\text{Cr}_2\text{O}_3$ das cinzas

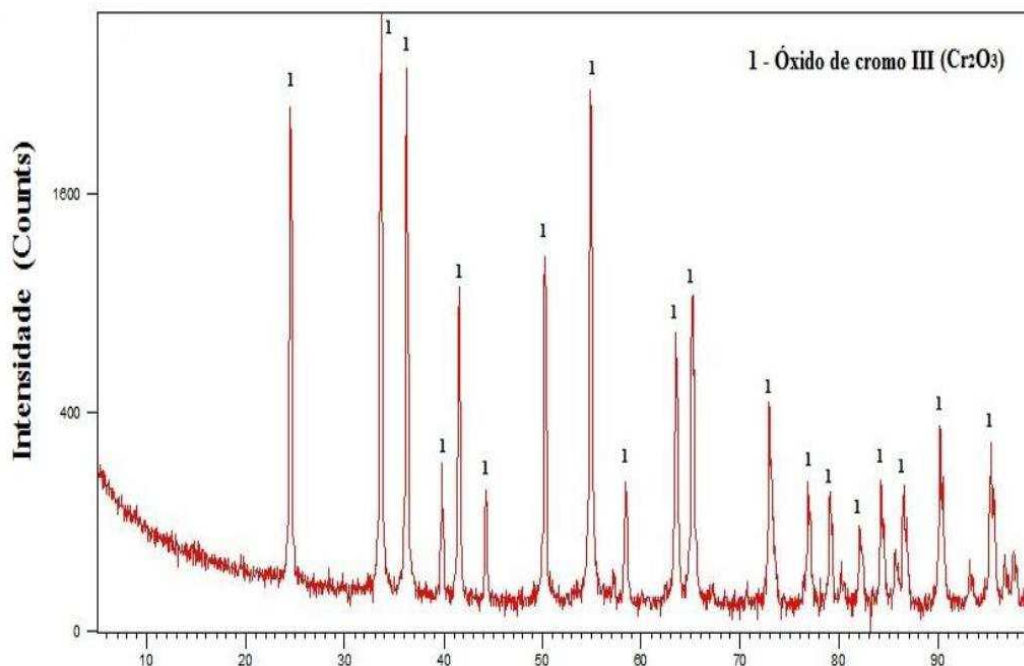
Pesquisas mostram valores de 40 a 55% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nas cinzas de processos de incineração das aparas de couro (DETTMER et al., 2010; DETTMER, 2008; GODINHO et al., 2011; GODINHO, 2006; MARCELLO, 2013; PEREIRA, 2006). Além das concentrações de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nas cinzas, a similaridade da estrutura cristalina deste composto com o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  comercial pode ser visualizado na Figura 7 e Figura 8. A Figura 7 traz o difratograma de cinzas de couros e segundo Ribeiro, Yuan, Morelli (2011), as reflexões basais (visualizados nos pontos marcados) são relativas ao  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , advindos da oxidação do íon cromo, que é o principal componente inorgânico da amostra.



**Figura 7 – Difratograma do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  presente nas cinzas de couro *wet blue*.**

Ribeiro, Yuan, Morelli (2011).

No difratograma da Figura 8 é possível observar a formação cristalina do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  comercial, conforme caracterizado por Maciel (2015).



**Figura 8 – Difratograma do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial.**

Fonte: Maciel (2015).

A similaridade do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contido nas cinzas, ao Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial, conduziu a vários estudos para recuperação deste composto nas cinzas, e segundo Godinho et al. (2007) em função dessas características essas poderiam ser utilizadas para o uso em outros processos e diferentes aplicações.

De acordo com Abreu (2006), através da formação de uma película protetora, o Cr favorece a resistência à corrosão dos aços. Nesse sentido existem estudos para reciclagem deste resíduo das cinzas, para utilização na produção de aços, em processos de fusão de ligas ferro-cromo (ALVES, 2007; KLUG, 2007; PADILHA, 2012; WENZEL, 2008).

Klug (2007) buscou aproveitar o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adicionando o mesmo em escórias. De acordo com o autor, após a fusão da carga (composta normalmente por sucata, cal e ligas) são adicionados redutores para recuperar o Cr contido sob forma de óxido na escória. O resíduo da incineração de couro poderia participar nos processos de redução nas rotas de processo da produção do aço inoxidável, contribuindo para aumentar o teor de Cr do banho líquido.

Já Abreu (2006) e Marcello (2013) conduziram estudos para a recuperação do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das cinzas e utilização em pigmentos cerâmicos. Estes estudos apontam para o potencial de utilização destes resíduos na indústria cerâmica, necessitando beneficiamento

para melhoria nas suas propriedades (como redução da granulometria), bem como extração dos sais solúveis destes resíduos que podem prejudicar a qualidade final do vidro.



### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Este capítulo apresenta informações sobre os materiais e equipamentos que foram utilizados e a metodologia proposta para atingir os objetivos apresentados.

#### **3.1 MATERIAIS**

Os materiais utilizados no presente trabalho foram selecionados em um aterro de resíduos de couro da indústria calçadista, localizado na cidade de Araricá/RS.

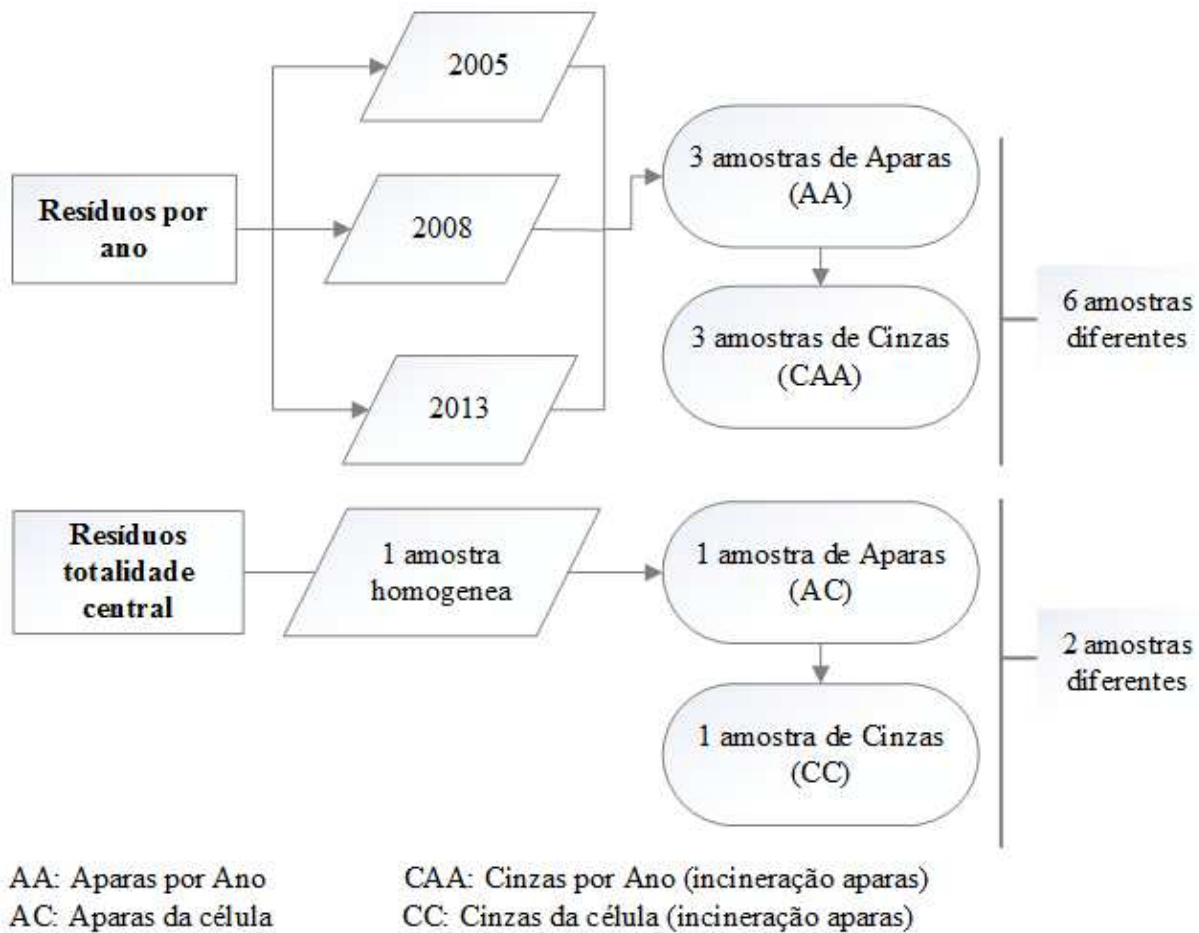
##### **3.1.1 Aparas de couros**

As aparas selecionadas foram retiradas de duas células do aterro e separadas conforme a idade do resíduo e disponibilidade de amostragem. Em razão da dificuldade de acesso aos fardos, localizados em locais mais profundos, a amostragem limitou-se a pontos mais superficiais das valas.

Foram analisadas amostras dos anos de 2005, 2008 e 2013 (amostras AA – aparas por ano). O resíduo de 2005 foi amostrado da vala 6 e os de 2008 e 2013 da vala 4. Na vala 4, também se realizou a amostragem das aparas, em pontos aleatórios, de maneira a representar os resíduos de aparas em sua totalidade (amostras AC – aparas da célula - resíduos dispostos do período de 2007 a 2013).

##### **3.1.2 Cinzas das aparas preparadas em laboratório**

As cinzas utilizadas nas análises foram produzidas em escala de laboratório e são provenientes das aparas amostradas no item 3.1.1. Amostras de cinzas por ano armazenado (CAA) e representando aterro na sua totalidade (CC – cinzas da célula). A Figura 9 exemplifica as aparas e as cinzas que foram caracterizadas.



**Figura 9 – Materiais analisados.**

Fonte: Elaborada pela autora.

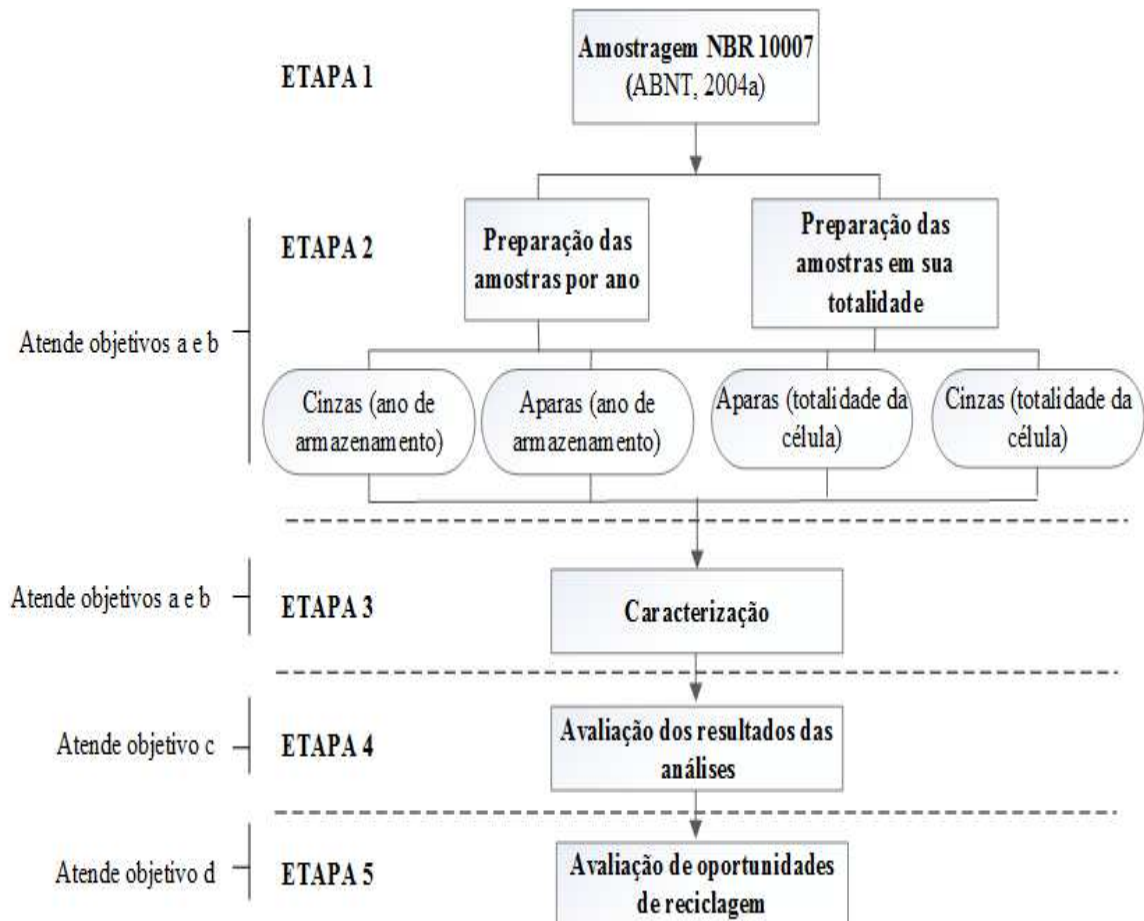
### 3.2 MÉTODOS

Os métodos utilizados para a preparação e caracterização dos resíduos estão descritos a seguir. A metodologia foi dividida em 4 etapas:

- Etapa 1: amostragem – atende norma NBR 10007 (ABNT, 2004a) para amostragem de materiais;
- Etapa 2: preparação das aparas e cinzas conforme requerido nas análises – atende objetivo a e b (Objetivo a: caracterizar resíduos sólidos de couro oriundos da indústria calçadista com diferentes idades de armazenamento; Objetivo b: caracterizar as cinzas provenientes da combustão destas aparas com diferentes idades de armazenamento);
- Etapa 3: caracterização das aparas e das cinzas – atende objetivos a e b;
- Etapa 4: avaliação dos resultados das análises – atende objetivo c (Objetivo c: comparar, a partir dos resultados de caracterização, alterações nas propriedades e composição destes resíduos);

- Etapa 5: avaliação de oportunidades de reciclagem de acordo com a caracterização dos materiais – atende objetivo d (Objetivo d: avaliar a partir dos resultados obtidos oportunidades de reciclagem e/ou reaproveitamento dos resíduos).

A Figura 10 mostra um diagrama das etapas da metodologia e a relação com os objetivos específicos da dissertação.



**Figura 10 – Etapas aplicadas na metodologia.**

Fonte: Elaborada pela autora.

### 3.2.1 Etapa 1: Amostragem dos resíduos de couro

Na etapa de amostragem os resíduos foram separados em dois grupos, um deles representando a totalidade da coleta na central de resíduos (esquematizado na Figura 11) e o outro conforme o ano de armazenamento (Figura 14 e Figura 15).

Os couros amostrados foram selecionados de valas com maiores % de resíduos de couro, sendo estas a vala 4 (75% couro – resíduos dispostos no período entre 2007 e 2013, sendo 25% de material sintético) e vala 6 (100% couro - resíduos dispostos no período entre 2005 e 2012). Estas valas têm formato bi trapezoidal, onde os fundos e topos das cristas têm 4 m em cada dimensão (largura e comprimento). Demais medidas são de 20m x 100m x 8m.

A primeira amostragem (vala 4), representando o resíduo em sua totalidade, foi realizada com o intuito de mesclar resíduos dispostos no aterro, em diferentes momentos. Na vala amostrada, o período de disposição destes resíduos variou do ano de 2007 ao ano de 2013, representando resíduos que podemos definir, dentro deste intervalo, como “mais antigos”, “médios” e mais “recentes”.

Posteriormente, a fim de se comparar dados surgiu a necessidade de amostragem por ano (resíduos com diferentes idades). Neste caso foram amostrados resíduos da vala 6 e vala 4. Assim, o ano de 2005 foi amostrado representando o resíduo “mais antigo”, seguido pelo ano de 2008, como “intermediário”, e 2013, como resíduo “mais recente”.

Na central de resíduos são recebidos por mês aproximadamente 100 toneladas de resíduos de couro e 250 toneladas de sintético. Os resíduos de couro da indústria calçadista estão armazenados desde 2001. Considerando as dimensões das valas do aterro e a densidade do couro do aterro ( $0,64 \text{ t/m}^3$ ), estima-se que existam aproximadamente 26.000 toneladas de resíduos de couros.

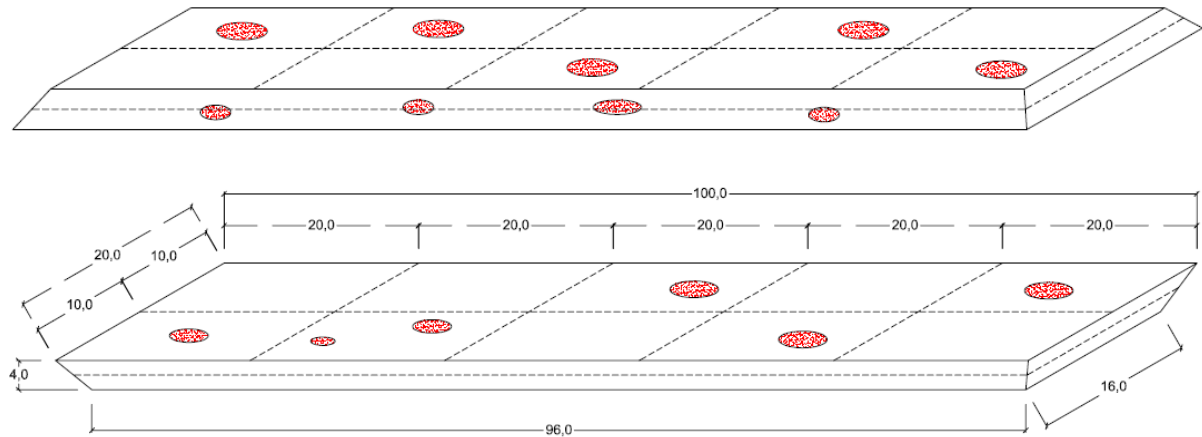
Os resíduos vêm separados das indústrias calçadistas em classe I - Perigosos e II - Não Perigosos. O material classe II - não perigoso é então triado em recicláveis e não recicláveis. São classificados como recicláveis papel, papelão, plástico - cloreto de polivinila (PVC) e algumas borrachas. Os não recicláveis são o plástico - poliuretano (PU), espumas e tecidos, etc...O couro vem separado destes materiais e segue para as valas. Os materiais que são a base de PVC são enviados para reciclagem e os de PU para coprocessamento. Atualmente as valas existentes estão lacradas. O projeto previa 8 células, sendo que foram utilizadas e encerradas as valas 1, 2, 3, 4, 5 e 6. As valas 7 e 8 não foram implantadas.

Para que se obtivessem amostras homogêneas dos resíduos sólidos, a etapa de amostragem seguiu os preceitos da 10007 (ABNT, 2004a). Dessa maneira, as amostras foram quarteadas e dispostas em pilhas, e novamente quarteadas, separando-se a cada quarteamento, a metade do material da pilha.

#### 3.2.1.1 Aparas de couro representando a totalidade do aterro (AC)

Considerando a acessibilidade aos pontos e com o intuito de representar significativamente a heterogeneidade da célula, determinou-se 15 pontos para amostragem, na vala 4 (resíduos de 2007 a 2013), conforme representado na Figura 11.

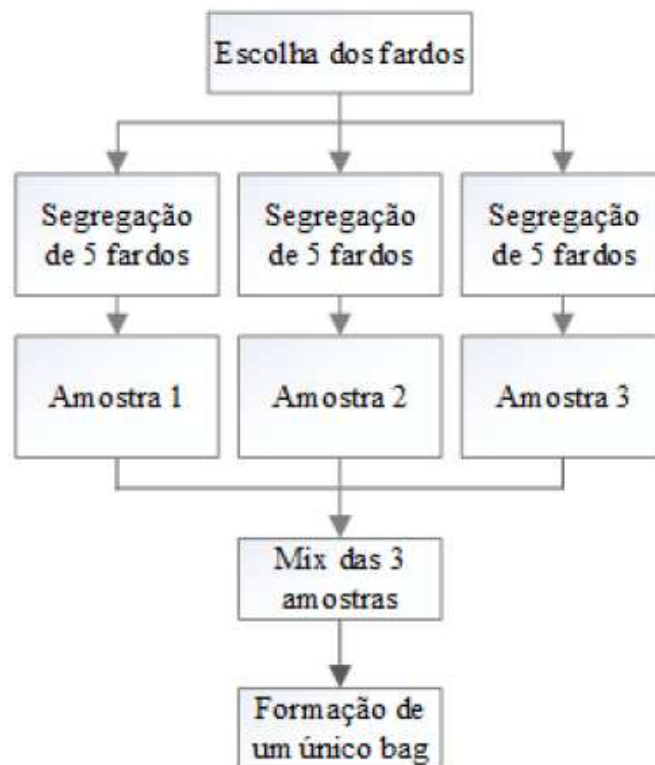




**Figura 11 – Pontos de amostragem do aterro na sua totalidade – Vala 4.**

Fonte: Elaborada pela autora.

Os 15 fardos foram retirados em 3 etapas. Foram retirados em 3 dias diferentes, 5 fardos em cada dia. Os 5 fardos foram dispostos sobre uma lona e procedeu-se com o processo de separação em pilhas e quarteamento, de acordo com a NBR 10007 (ABNT, 2004a), criando-se um novo fardo a cada 5 fardos amostrados. Ao final obteve-se 3 fardos. Estes foram novamente quarteados chegando-se a um único bag (conforme representado no fluxograma da Figura 12 e Figura 13). Após a etapa de segregação, o couro excedente foi descartado novamente para o aterro.



**Figura 12 – Fluxograma de amostragem do aterro na sua totalidade.**

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 13 apresenta um fluxograma da etapa de amostragem para a amostra AC (representando o aterro em sua totalidade).



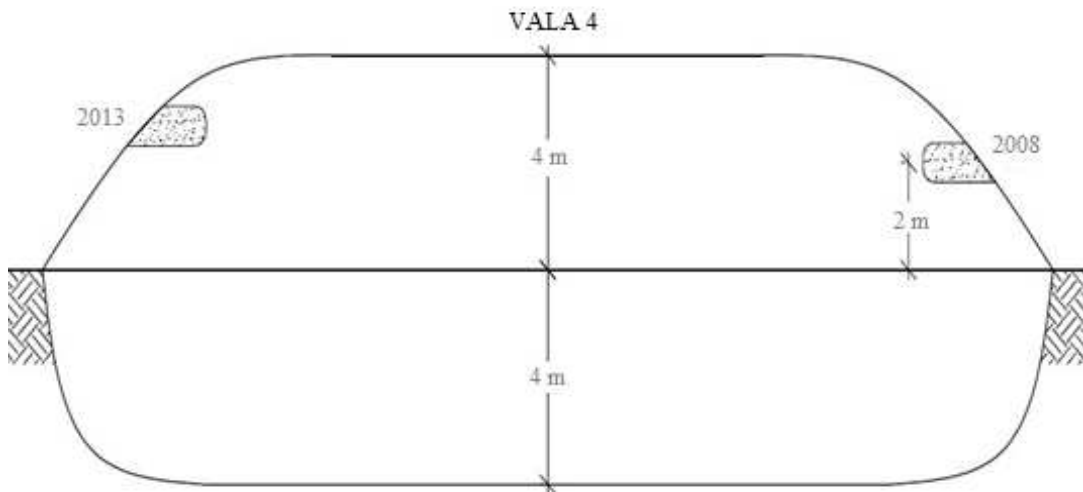
**Figura 13 – Fluxograma da amostragem dos resíduos de couro – amostra AC.**

Fonte: Registrado pela autora.

Essa mistura foi armazenada em bombonas de 50 L fechadas para que as amostras não tivessem suas características alteradas. Posteriormente foram armazenadas e preparadas para caracterização no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) da Unisinos.

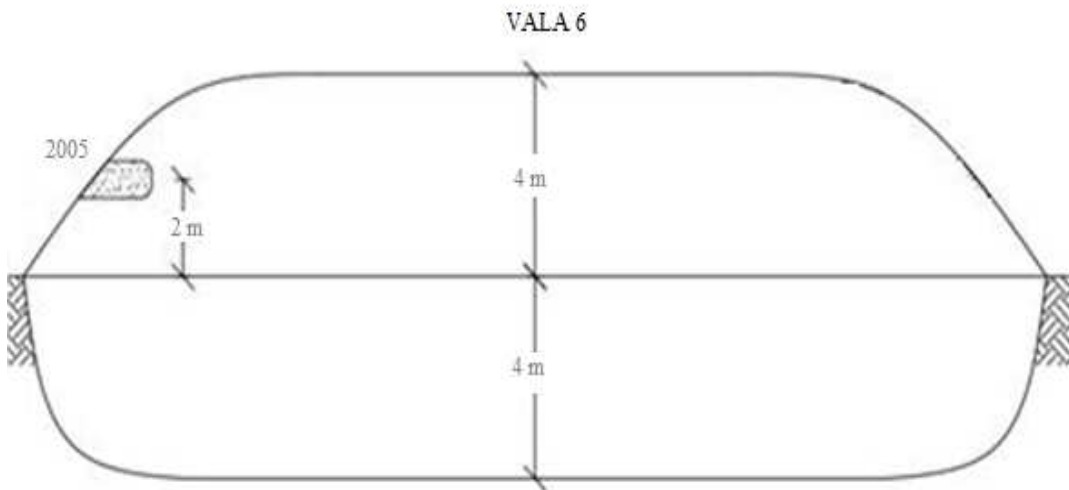
### 3.2.1.2 Aparas de couro por ano de armazenamento (AA)

Para análise por ano de armazenamento, considerou-se a disponibilidade destas no decorrer do tempo. Neste caso, os lotes utilizados foram de 2005, 2008 e 2013. Conforme descrito no item 3.2.1 e considerando ainda o acesso às valas e aos fardos, foram selecionados os resíduos das valas 4 (2008 e 2013) e vala 6 (2005) conforme apresentado na Figura 14 e Figura 15.



**Figura 14 – Pontos de amostragem na vala 4.**

Fonte: Elaborada pela autora.



**Figura 15 – Pontos de amostragem na vala 6.**

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 16 apresenta um fluxograma de amostragem para as amostras retiradas por ano de armazenamento.



**Figura 16 – Fluxograma da amostragem dos resíduos de couro – amostra por ano.**

Fonte: Registrado pela autora.

Para cada ano amostrado foi realizado o procedimento de quarteamento até obtenção de uma mistura homogênea de aproximadamente 30 kg. A etapa de conservação das amostras foi conduzida de acordo com o realizado na amostra AC.

### 3.2.2 Etapa 2: Preparação das aparas e cinzas

Tanto as amostras que representam a central em sua totalidade, quanto as amostras por ano de armazenamento foram preparadas seguindo a mesma metodologia, para que posteriormente pudessem ser comparadas.

#### 3.2.2.1 Preparação das aparas

Para a realização das análises químicas as amostras foram preparadas conforme NBR 11034 (ABNT, 2005). Essa norma determina que o tamanho médio das partículas das aparas moídas seja menor ou igual a 4 mm.

Para os efeitos desta norma, o couro (aparas) moído é definido como material moído, obtido através da moagem em moinho de facas, destinado à análise química. Couros úmidos ou molhados devem ser secos preliminarmente a uma temperatura não superior a

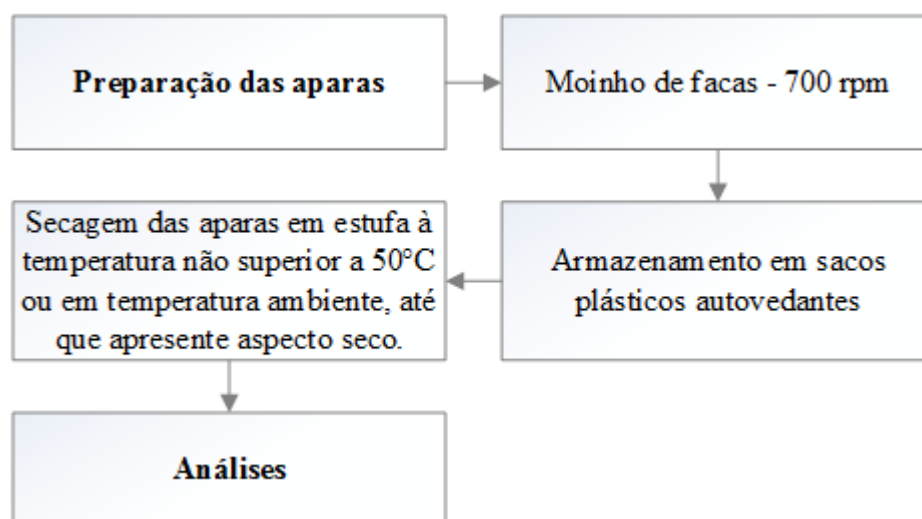
50°C ou em temperatura ambiente, para que fiquem em condições adequadas para serem analisados quimicamente, ou seja, até que apresentem aspecto seco (ABNT, 2005).

A moagem foi realizada em moinho de facas do LCVMat da Unisinos. A norma solicita que os couros sejam reduzidos a tamanhos de 20 mm x 20 mm, ou 5 mm x 5 mm em couros vegetais (ABNT, 2005). No presente trabalho os couros já se encontravam em formato menor que este, sendo que não houve a necessidade de reduzir seu tamanho para a moagem.

Após etapa de moagem realizou-se a determinação granulométrica das aparas, a fim de verificar se a granulometria estaria adequada para realização das análises químicas.

A granulometria foi determinada através da norma CEMP 081, através de um conjunto de peneiras, cujas malhas variam de 53 µm até 4,75mm (ABIFA, 2003).

A Figura 17 apresenta as etapas realizadas para preparação das aparas.



**Figura 17 – Preparação das aparas.**

Fonte: Elaborada pela autora.

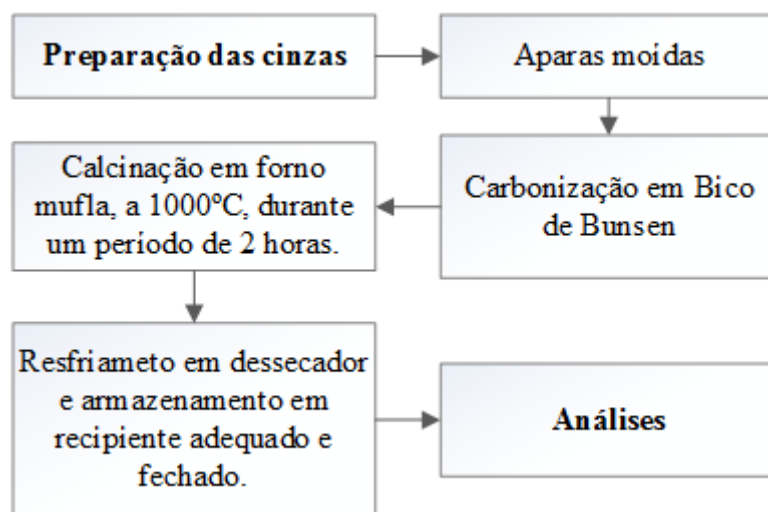
### 3.2.2.2 Preparação das cinzas para caracterização

As cinzas obtidas em laboratório foram preparadas a partir das aparas do item 3.2.2.1 que foram separadas por ano de armazenamento e também dos resíduos representando a célula na sua totalidade.

Como não há norma específica para preparação de cinzas, neste trabalho a preparação do material foi realizada conforme Vieira (2004), sendo as aparas carbonizadas em Bico de Bunsen e posteriormente calcinadas em forno mufla, a 1000°C, durante um período de 2 horas. Após este processo, as amostras esfriaram naturalmente em dessecador e foram armazenadas em recipiente adequado e fechado para que não absorvessem umidade.



A Figura 18 representa o fluxograma da preparação das cinzas geradas em laboratório.



**Figura 18 – Preparação das cinzas.**

Fonte: Elaborada pela autora.

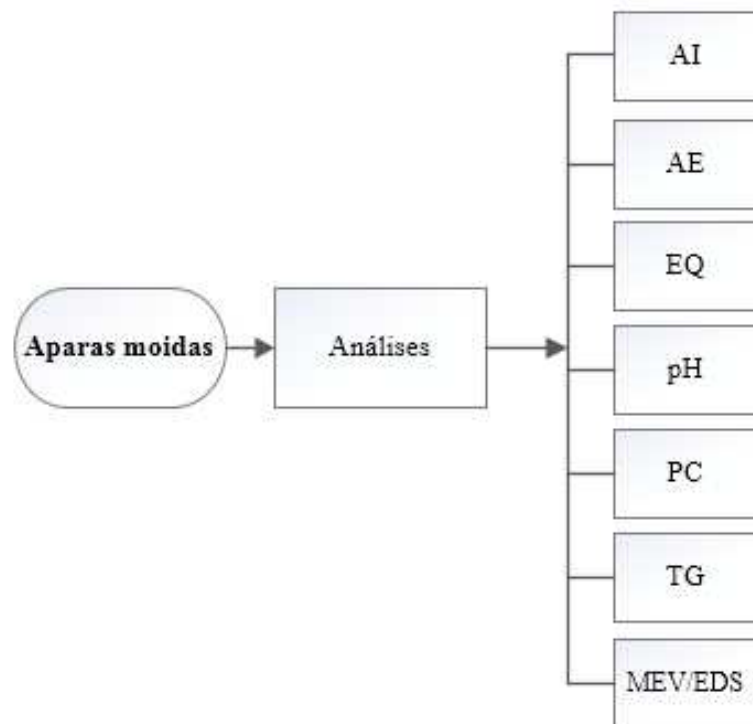
### 3.2.3 Etapa 3: Caracterização

As análises aplicadas para a caracterização das aparas e cinzas são apresentadas de forma esquemática na Figura 19 e Figura 20. A Tabela 16 apresenta a legenda de cada análise.

**Tabela 16 – Legenda das análises.**

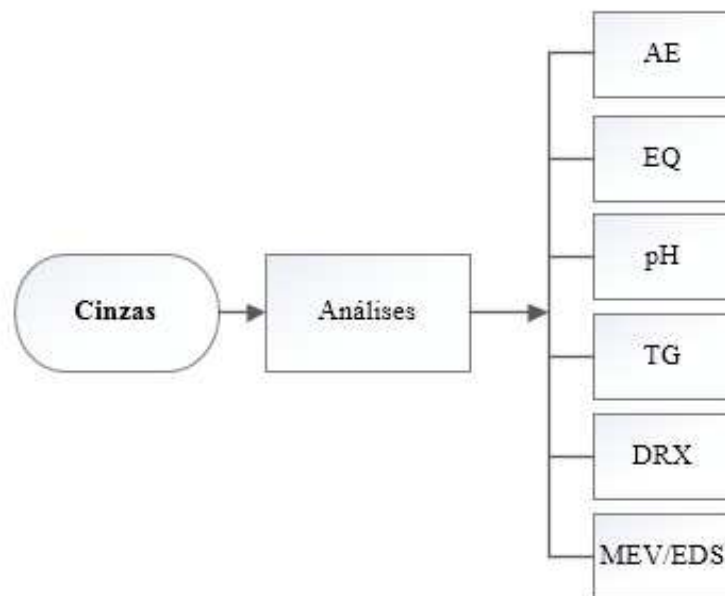
<b>Análises aplicadas</b>	<b>Símbolo</b>
Análise imediata (voláteis, umidade, cinzas e carbono fixo)	AI
Análise elementar (S, C, H, N e O)	AE
Cromo e demais elementos químicos	EQ
Potencial hidrogeniônico	pH
Poder calorífico	PC
Termogravimetria	TG
Difração de raios X	DRX
Microscopia eletônica de varredura com Espectroscopia de Dispersão de Energia	MEV/EDS

Fonte: Elaborada pela autora.



**Figura 19 – Caracterização das aparas.**

Fonte: Elaborada pela autora.



**Figura 20 – Caracterização das cinzas.**

Fonte: Elaborada pela autora.

Quando da preparação adicional dos materiais, a descrição foi realizada em cada uma das análises. Do contrário, as amostras foram utilizadas conforme apresentado no item 3.2.2.1 e 3.2.2.2, e posteriormente seguiram para análises, conforme metodologia de cada norma ou ensaio.

### 3.2.3.1 Análise Imediata

Os parâmetros de análise imediata são importantes para verificação de critérios que balizam a potencialidade dos resíduos como biomassa para processos de tratamento térmico. No presente trabalho foram determinados o teor de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo, nas aparas moídas.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Combustíveis da Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (CIENTEC). Para análise de umidade a CIENTEC utilizou a norma EN 14780 (DIN, 2011) material volátil e cinza pela D 7582 (ASTM, 2012) por macro análise termogravimétrica, utilizando o Analisador Termogravimétrico TGA 701 da LECO Corporation. O carbono fixo foi estimado por diferença: 100% - (material volátil + cinzas).

### 3.2.3.2 Análise elementar

A fim de propor a utilização do couro como biocombustível, a análise elementar visa determinar parâmetros que possam auxiliar em controles de processo de combustão (como cálculo de volumes de ar, gases, entalpia), além de possibilitar a análise final da eficiência do sistema e controles de emissões de poluentes.

Essa análise foi realizada nos laboratórios da CIENTEC através da técnica de detecção por absorção de infravermelho e por condutividade térmica, em equipamento LECO CHNS 600. Determinou-se os teores de S, C, H, N e O, conforme Tabela 17.

**Tabela 17 – Análise Elementar.**

<b>Elemento</b>	<b>Norma</b>	<b>Técnica</b>
S	ASTM D 4239 (2014)	por absorção infravermelho
C e H	ASTM D 5373 (2014)	por absorção infravermelho
N		por condutividade térmica
O e Halogênios	ASTM D 3176 (2009)	-

Fonte: Elaborada pela autora.

### 3.2.3.3 Cromo e demais elementos químicos

Um dos fatores importantes desta análise é a possibilidade de verificar a periculosidade do resíduo, tanto nas aparas quanto nas cinzas, além dos elementos presentes, que possam ser reciclados posteriormente com valor agregado/matéria-prima.

A presença de alguns elementos ou compostos acima dos limites estabelecidos pela NBR 10004, no resíduo sólido, leva a considerá-lo como perigoso, ou seja, resíduo classe I – Perigoso (ABNT, 2004). Os elementos ou compostos tóxicos, que conferem periculosidade ao resíduo são: cromo total, cádmio, mercúrio, chumbo, arsênio, bário, selênio,



cianeto, prata, compostos organo-clorados, compostos organo-fosforados e produtos contendo bifenil-policlorado MARCELLO (2013).

Para determinação qualitativa e quantitativa dos compostos foram utilizados diferentes métodos e normas conforme descrito na Tabela 18.

**Tabela 18 – Análise qualitativa e quantitativa dos elementos.**

Análise	Elemento	Norma	Método
Análise qualitativa	Diversos (determinados em majoritários, menor quantidade e traço)	-	FRX
	Cr <sup>6+</sup>	ISO 17075 (2007)	UV-Vis
Análises Quantitativas	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ABNT NBR/ISO 5398-1 (2014)	Titulometria volumétrica
	Ti, Al, Ca, Mg, Fe, Si	ASTM E 1645-01 (2007)	ICP-OES
	Cl, Na, K	DIN EN 15289 (2011)	IC

Fonte: Elaborada pela autora.

A **FRX** foi utilizada para detecção qualitativa dos elementos presentes no resíduo, balizando assim a avaliação das análises de MEV/EDS (aparas e cinzas), DRX (cinzas), e direcionando para as análises quantitativas. Como não há padrões para couro, a análise através da FRX foi realizada de maneira qualitativa para todos os compostos. A análise foi realizada na UNISINOS, no LCVMat (Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais), em Espectrômetro de Fluorescência de raios X por Energia dispersiva, Modelo EDX 720 HS.

Através da análise por **ICP-OES** é possível a determinação simultânea de multielementos em uma ampla faixa de concentração, capaz de determinar cerca de 60 elementos em concentrações na ordem de partes por bilhão (ppb), sendo uma técnica de excelente sensibilidade e exatidão (VINADÉ; VINADÉ, 2005).

A análise por ICP-OES seguiu a metodologia da E 1645-01 (ASTM, 2007), a qual solicita que a leitura destes elementos seja determinada por absorção atômica e/ou ICP-OES, sendo estes métodos mais utilizados para leituras de cátions como, por exemplo, Ti, Al, Ca, Mg, Fe, Pb e Si. A escolha desta técnica é recomendada por apresentar baixos limites de detecção (partes por bilhão) e a capacidade de determinar diversos elementos em uma única leitura.

A **UV-Vis** é aplicada para determinações tanto de compostos orgânicos como compostos inorgânicos (VINADÉ, VINADÉ, 2005). Tem como características importantes a aplicabilidade ampla, alta sensibilidade, seletividade entre moderada e alta, boa exatidão e facilidade de uso (SKOOG, 2011). A UV-Vis foi realizada através da norma ISO 17075 (ISO, 2007), que solicita a utilização de método colorimétrico para determinação do Cr<sup>6+</sup>.

A IC é por muitas vezes recomendada devidos a sua alta sensibilidade, grande redução no tempo de análise e baixo consumo de reagentes. A cromatografia iônica é o método que melhor se adapta a metodologia e a leitura de halogenados, e alguns metais alcalinos (exemplo: Cl, Na, K). A determinação do Cl, Na e K foi realizada pela norma EN 15289 (DIN, 2011).

A **titulometria volumétrica** foi aplicada para análise do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , através da NBR/ISO 5398-1 (ABNT, 2014). Essa técnica utiliza ácido nítrico, sulfúrico e perclórico para digestão da amostra. Para o cromo, optou-se pela utilização dessa técnica, uma vez que via ICP-OES, utilizando-se a norma E 1645-01 (ASTM, 2007), a quantidade de cromo em relação às aparas e ao apresentado na literatura ficou muito baixo. Nesse caso, a digestão somente com ácido nítrico (conforme determina a norma) não apresentou-se efetiva, e optou-se pela aplicação da norma NBR/ISO 5398-1 (ABNT, 2014), específica para determinação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em couros.

Para proceder com os ensaios quantitativos, as aparas de couro previamente moídas a 4,75 mm passaram por novo processo de moagem até granulometria inferior a 4mm. As cinzas não passaram por preparo adicional. Os ensaios quantitativos (ICP-OES, UV-Vis, cromatografia iônica e titulometria) foram realizados nos laboratórios do Instituto SENAI de Tecnologia em Couro e Meio Ambiente de Estância Velha.

#### 3.2.3.4 Potencial hidrogeniônico - pH

Considerando que o pH pode influenciar na formação do  $\text{Cr}^{3+}$  para  $\text{Cr}^{6+}$ , este parâmetro foi analisado nas aparas e nas cinzas de couro, verificando se ocorreram alterações nesse parâmetro em relação ao tempo de armazenamento e durante a queima destes resíduos. Martins (2001) verificou que quanto mais básica a cinza maior será o teor de  $\text{Cr}^{6+}$  presente.

A norma brasileira que estabelece o método para a determinação do pH de um extrato aquoso de couro é a NBR 11057 (ABNT, 2006). Para proceder com os ensaios, as aparas de couro previamente moídas a 4,75 mm passaram por novo processo de moagem até granulometria inferior a 4mm. As cinzas não passaram por preparo adicional. O ensaio foi realizado pelo Instituto SENAI de Tecnologia em Couro e Meio Ambiente.

#### 3.2.3.5 Poder calorífico

Segundo Cortez, Lora e Gómez (2008), características como composição elementar e imediata de um material, e suas características térmicas, como o poder calorífico são importantes para que se possa avaliar a potencialidade de um combustível. Ainda,

segundo Munir et al. (2009), conhecendo-se as características térmicas de um material, processos de pirólise e gaseificação podem ser melhor gerenciados.

O poder calorífico foi determinado nas aparas moídas. A análise foi realizada nos laboratórios da CIENTEC preconizando a norma D-5865 (ASTM, 2013).

#### 3.2.3.6 Termogravimetria

As tecnologias de conversão térmica, como pirólise, gaseificação e combustão são uma rota alternativa na produção de gases combustíveis a partir de recursos naturais. A análise de degradação térmica de combustíveis de biomassa é decisiva na pesquisa de combustão e queima, e a termogravimetria é geralmente considerada uma das melhores técnicas para se estudar a cinética convencional de decomposição térmica de uma ampla variedade de materiais, dentre estes, resíduos de curtume (GIL et al., 2012; WONGSIRIAMNUAY; TIPPAYAWONG, 2010).

Essa análise auxiliou na avaliação do comportamento térmico dos resíduos para processos de reciclagem, cuja variável possa influenciar na qualidade destes processos ou dos produtos formados. A exposição à temperatura elevada pode resultar em alterações químicas (degradação, decomposição, oxidação) e físicas (sublimação, evaporação, condensação) dos materiais (MOTHÉ, AZEVEDO, 2002). Segundo Marcello (2013) a estabilidade térmica de um material, é um dos fatores essenciais durante processos de produção, como por exemplo, na obtenção de pigmentos.

As atmosferas com gás inerte (nitrogênio ou argônio) funcionam como gases de arraste e não interferem nas reações ou transições da amostra (MACHADO, MATOS, 2004). Da mesma forma, razões de aquecimento mais baixas (5°C – 10°C/min) produzem melhores resoluções no experimento (MOTHÉ, AZEVEDO, 2002).

As amostras de aparas moídas e cinzas foram submetidas a uma faixa de temperatura entre 40 °C a 1000 °C em atmosfera de gás inerte (nitrogênio) com razão de aquecimento de 10 °C/min, fluxo de gás de 10 mL/min na balança e 90 mL/min no forno. Nas cinzas (compostas basicamente por material inorgânico), testou-se primeiramente por fazer análise térmica em atmosfera oxidativa de ar, para verificar possíveis reações que pudessem ocorrer em atmosfera não inerte. Não havendo alterações consideráveis de variação de massa mudou-se para atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, para fins de padronização com as aparas. A termogravimetria foi realizada no Instituto SENAI de Inovação em Polímeros – São Leopoldo, em equipamento TGA Q500. Não houve preparo adicional nas amostras.

### 3.2.3.7 DRX

Segundo Dettmer (2008), através da DRX, tem-se informações sobre a estrutura de um composto qualquer. A DRX foi utilizada para determinar as características estruturais dos compostos presentes nas cinzas, a fim de se avaliar a possibilidade de reciclagem deste resíduo, principalmente do Cr presente na cinza.

Este ensaio foi realizado nos Laboratórios da Universidade Federal do Rio grande do Sul (UFRGS) pelo método do pó. As amostras foram colocadas num porta-amostra, utilizando-se um difratômetro de raios X Siemens D5000. Fonte de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ) cujas medições foram de 5 a 100°, passo 0,05. Tipo de espectro: contagem. Não houve preparo adicional nas amostras.

Em função da dificuldade de moagem das aparas (compactavam-se e não permitiam chegar a uma granulometria fina), não foi possível realizar análise de DRX nas amostras das aparas. Mesmo com a utilização do moinho criogênico presente no NucMat a moagem não foi efetiva.

As aparas apresentaram granulometria média de 4,75 mm. A granulometria mínima requerida para essa análise deve apresentar-se inferior a 0,075 mm (Calheiro, 2011), com características de um pó fino.

### 3.2.3.8 MEV/EDS

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura obtiveram-se informações estruturais e químicas das aparas moídas e das cinzas, possibilitando também a análise de possíveis interações entre os elementos presentes. A análise foi realizada no Instituto Tecnológico de Micropaleontologia (itt Fossil) da Unisinos, em equipamento modelo EVO MA15, fabricante Zeiss em alto vácuo, utilizando detectores SE (elétrons secundários) e o EDS (espectroscopia de dispersão de energia - análise química semi-quantitativa).

As amostras foram secas em estufa a 60°C, durante 48 horas e resfriadas em dessecador. Em seguida foram individualmente depositadas sobre uma fita condutora de carbono aderida a um porta-amostra (*stub*), para serem posteriormente recobertas com Au em metalisadora, durante 12 minutos. A ampliação foi de 100 vezes nas aparas e 1000 vezes nas cinzas e o tempo de leitura de 300s.

A Tabela 19 apresenta um resumo dos métodos e normas utilizadas na caracterização das aparas e cinzas.

**Tabela 19 – Caracterização das aparas e cinzas.**

Análise	Materiais	Método	Norma
Análise imediata	Umidade	Termogravimetria	DIN BS/EN 14780 (DIN, 2011)
	Carbono fixo	Calculado por diferença	Calculado por diferença
	Voláteis Cinzas	Termogravimetria	ASTM D 7582 (2012)
Análise elementar	S	Infravermelho	ASTM D 4239 (2014)
	C e H	Infravermelho	ASTM D 5373 (2014)
	N	Condutividade térmica	ASTM D 3176 (2009)
	O + Halogênios	Calculado por diferença	ASTM D 3176 (2009)
	Diversos	Fluorescência de raios X	-
Cromo e demais elementos químicos	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Titulometria volumétrica	ABNT NBR/ISO 5398-1 (2014)
	Cr <sup>6+</sup>	UV-Vis	ISO 17075 (2007)
	Cl <sup>-</sup> , Na, K	IC	DIN EN 15289 (2011)
	Ti, Al, Ca, Mg, Fe, Si	ICP-OES	ASTM E 1645-01 (2007)
pH	Aparas e cinzas	Titulometria volumétrica	ABNT NBR 11057 (2006)
Poder calorífico	Aparas	Bomba calorimétrica	ASTM D 5865 (2013)
Termogravimetria	Aparas e cinzas	Termogravimetria 40 °C a 1000 °C, 10 °C/min., Atm. N <sub>2</sub> fluxo de gás de 10 mL/min.	-
Difração de raios X	Cinzas	Difração de raios X	-
Microscopia Elettronica de Varredura	Aparas e cinzas	Microscopia Elettronica de Varredura com detectores SE e EDS	-

Fonte: Elaborada pela autora.

### 3.2.4 Etapa 4: Avaliação dos resultados

Após a etapa de caracterização e análise crítica dos resultados, estes foram comparados, a fim de verificar se ocorreram diferenças consideráveis nessas propriedades, que pudessem influenciar nos processos de reciclagem.

### 3.2.5 Etapa 5: Avaliação de oportunidades de reciclagem

Avaliando as características dos resíduos e a influência do tempo (diferentes idades) de armazenamento em suas propriedades e composição, foi possível verificar as oportunidades de utilização das aparas e das cinzas para processos de reciclagem.



## 4 APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões referentes as etapas descritas na metodologia.

### 4.1 AMOSTRAGEM DO MATERIAL

Através da etapa de amostragem obteve-se quatro tipos diferentes de amostras: uma representando o aterro em sua totalidade (AC), e mais três para cada ano amostrado (AA), sendo uma amostra do ano de 2005, uma de 2008 e uma de 2013.

Além da dificuldade de acesso aos fardos, a compactação dos couros dificultou o processo de retirada destes e posterior segregação do material. Durante o processo de amostragem foi observado a presença de outros resíduos misturados aos couros (plásticos, papel, palmilhas, dentre outros), conforme apresentado na Figura 21.



Figura 21 – Contaminantes encontrados na amostragem dos couros.

Fonte: RegistradoAline Deitos (2014).

As amostras de AC, 2005, 2008 e 2013, foram armazenadas e encaminhadas ao laboratório LCVMat da Unisinos e preparadas conforme apresentado no item 3.2.2, preparação das aparas e cinzas.

### 4.2 CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS APÓS PREPARAÇÃO

Após o processo de armazenamento em bombonas, parte de cada amostra passou pelo processo de moagem. Para caracterização dos materiais a granulometria solicitada pela NBR 11034 para análise química deve ser inferior a 4 mm (ABNT, 2005). A Figura 22, traz a

imagem fotográfica que apresenta os diferentes tipos de aparas moídas conforme período amostrado.

As amostras apresentaram-se distintas em relação ao seu aspecto o que demonstra a variedade de produtos utilizados no processamento dos couros no decorrer do tempo. A amostra mais clara é a do ano de 2005, e esta coloração pode ser em função de tingimentos e acabamentos mais claros, ou da utilização de taninos em processos de curtimento, que conferem também aos couros coloração mais tênue.



**Figura 22 – Aparas moídas.**

Fonte: Registrada pela autora.

A granulometria das aparas após moagem foi inferior a 4,75 mm (média de 85% das aparas moídas retidas na peneira de 4,75mm). O moinho utilizado para a preparação do material não tinha capacidade de moagem inferior a 4 mm, sendo assim, nas análises onde havia necessidade de granulometria inferior a 4 mm ocorreu nova moagem conforme especificado em cada método.



Na Figura 23 é possível visualizar a imagem fotográfica das cinzas geradas a partir das aparas moídas. As 4 amostras de cinzas apresentaram aspecto esverdeado, característico do cromo, principal constituinte na preparação dos couros.



**Figura 23 – Cinzas das aparas.**

Fonte: Registrada pela autora.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO

As aparas e cinzas de couro foram preparadas e caracterizadas conforme apresentado na metodologia. Os resultados que seguem apresentam as características destes resíduos.

#### 4.3.1 Análise imediata

Através da análise elementar foi determinado o teor % de umidade, % de material volátil, % de cinzas e % de carbono fixo. Resultados estão apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20 – Análise imediata em aparas.**

Parâmetro	Aparas			
	AC	2005	2008	2013
Umidade %	13,4	16,3	14,3	15,8
Material volátil (b.s) %	82	79,4	82,5	82,2
Cinzas (b.s) %	6,1	5,4	9,7	6,4
Carbono fixo (b.s) %	11,9	15,2	7,9	11,5

b.s = base seca

Fonte: Elaborada pela autora.

Bahillo et al. (2004); Godinho (2006); Vieira (2004) chegaram a valores de umidade entre 13,3% e 14,13%. Valores da amostra AC (13,4%) e 2008 (14,3%) apresentaram-se próximos a estes valores. Os anos de 2005 e 2013 foram os que apresentaram teores mais elevados de umidade (16,3% para 2005 e 15,8% para 2013).

Nas aparas de 2005 foi possível perceber uma maior dificuldade durante o preparo das cinzas (maior tempo para queima) e maior aderência entre os couros. Do ponto de vista visual, a aderência e o maior teor de umidade na amostra de 2005 pode ser um indicativo de reações de hidrólise que conferem ao couro um aspecto gelatinoso. Segundo *International Union of Leather Technologists and Chemists Societies* IUCLES (2007), a hidrólise é um dos métodos de reciclagem de couros para obtenção de gelatina. Através do processo de hidrólise enzimática a proteína dos resíduos de couro se solubiliza (obtenção da gelatina) e o cromo permanece insolúvel e pode ser separado (RIBEIRO, 2003).

O teor de material volátil para os anos analisados foi semelhante, variando de 79,4% a 82,5%, ficando superior ao de outras biomassas, que segundo Wander (2001) é de aproximadamente 70%. Estes valores ficaram em média 5% superiores aos encontrados por Godinho et al. (2011) que chegaram a um valor de material volátil de 77,3%. Ainda, segundo Bahillo et al. (2004), que encontraram valores de 76,55% de material volátil e 5,25% de cinza, elevados teores de material volátil e baixos teores de cinza, representam parâmetros adequados para a combustão destes resíduos.

Valores apresentados de cinzas (5,4%, 6,1% e 6,4%, para amostra 2005, AC e 2013), corroboram com os resultados encontrados por Godinho (2006); Vieira (2004) e Wenzel (2008). Estes autores encontraram valores de cinza de aproximadamente 5,8%. O teor de cinza (9,7%) para as amostras relativas ao ano 2008 ficou superior quando comparado aos demais anos analisados. As cinzas representam um maior percentual de minerais incombustíveis, composto basicamente por óxidos, tais como de alumínio, de cálcio e de magnésio (BIZZO, [200-]).

Quanto ao carbono fixo, o ano de 2005 apresentou valor (15,2%) similar ao analisado por Godinho (2006); Vieira (2004) e Wenzel (2008), que chegaram a valores de carbono fixo numa média de 17%. Para o ano de 2013 e amostra AC, os valores foram respectivamente de 11,5% e 11,9%. O ano de 2008 representou maior diferença nesse sentido, apresentando um resultado de 7,9% deste parâmetro. Percebe-se nos teores encontrados, que a medida que o teor de cinza diminui, aumenta o de carbono fixo.

Em geral o teor de carbono fixo em biomassas gira em torno de 20% (WANDER, 2001). O carbono fixo está relacionado ao resíduo combustível deixado após a liberação do material volátil (BIZZO; [201-]), ou seja, no ano de 2005, o residual que deixa de ser convertido como combustível é superior. Mesmo assim, o parâmetro de carbono fixo (15,2%) em 2005, mantém-se dentro dos parâmetros encontrados em outras biomassas.

Não foi possível verificar diferenças consideráveis nos teores analisados, estes mantiveram-se semelhantes com o passar do tempo.

#### 4.3.2 Análise elementar

A verificação destes parâmetros (C, H, O, S) serve, segundo Bizzo [201-] como requisito para cálculos ao se utilizar um resíduo como combustível.

Os valores da análise elementar podem ser visualizados na Tabela 21.

**Tabela 21 – Resultados (%) da análise elementar nas aparas e cinzas.**

Parâmetro (% b.s)	Aparas				Cinzas			
	AC	2005	2008	2013	AC	2005	2008	2013
S	2,1	2,05	1,8	1,65	0,09	0,34	0,12	0,13
C	49,7	51,9	48,1	49,7	0,42	0,44	0,46	0,45
H	6,5	6,3	6,5	6,4	0,10	0,11	0,11	0,10
N	11,8	10,6	9,6	10,9	0,05	0,05	0,06	0,06
O	23,7	23,8	24,3	24,9				

b.s = base seca

Fonte: Elaborada pela autora.

Para fins de comparação a Tabela 22 apresenta alguns resultados de análise elementar de outros tipos de biomassa. A madeira, por exemplo, tem como composição básica o C, O e H (Wander, 2001) e valores de C e H muito similares ao couro.

**Tabela 22 – Resultados (%) de análise elementar em biomassas diversas.**

Parâmetro (% b.s)	Khan et al. (2009)	Modolo et al. (2014)	Wander (2001)	Kleinlein (2010)		
	Diferentes tipos de biomassa	Biomassa florestal	Cavacos de madeira	Cascas e caroços	Madeiras	Bambus
S	<1	0,02	0,05	0-0,96	0,52-0,9	0,77-0,83
C	30-60	51,7	49	46,17-51,35	48,43-52,23	44,95-47,82
H	5-6	6,72	6,4	5,23-6,5	5,77-6,34	5,9-6,15
N	<1	0,29	0,45	4,33-6	3,34-5,49	0,92-3,9
O	30-45	39,86	42,1	36,86-43,37	35,52-40,42	41,49-44,73

b.s = base seca

Fonte: Elaborada pela autora.

A presença de elementos como C, O, N e H nos resíduos de couro, são relativos a estrutura do couro, composto por grupos –CO-NH– que formam as cadeias peptídicas deste material (Reich; Taeger, 2007) e o S provém do sulfato básico de cromo utilizado no curtimento das peles (Cr(OH)SO<sub>4</sub>), dos processos de neutralização (sulfito e tiosulfato de sódio), e do recurtimento, onde são utilizados produtos com grupos sulfônicos (-SO<sub>3</sub>H) e no processo de engraxe através dos óleos (R-CHCl-SO<sub>3</sub>H e R-SO<sub>3</sub>-H) (GODINHO, 2006).

O S também está presente no processo de depilação e caleiro, onde é utilizado o sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) juntamente com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), que promovem o

processo de decomposição da queratina, proteína que constitui o pelo e a epiderme (AQUIM, 2004).

Nos parâmetros avaliados verifica-se que nas *aparas* teores de S da amostra AC e 2005 (2,1% e 2,05%) estão próximos aos valores encontrados por Caballero; Font; Esperanza (1998), que chegaram a valores nas *aparas* de 2,3%. O teor encontrado para a amostra relativa ao ano de 2008 (1,8%) corrobora com o analisado por Godinho (2006) que obteve um valor de 1,83% de S nas *aparas*. Para a amostra de 2013 este valor (1,65%) ficou inferior quando comparado aos demais e o autor que teve um resultado mais baixo de S foi Vieira (2004), com um teor de 1,4%. Considerando que muitos produtos utilizados nos couros, tem como base o S, diferenças de valores deste parâmetro, podem ter relação a processos diferenciados (produto e oferta) aplicados aos couros com o passar do tempo.

Valores de C nas *aparas* não apresentaram diferenças significativas no decorrer dos anos, variando de 48,1% a 51,9%. Estes teores corroboram com os avaliados por Vieira (2004), Godinho (2006) e Godinho et al. (2002), que obtiveram respectivamente 48%, 49,31% e 51,28% de C nas amostras de *aparas* de couro. Valores de H também apresentaram uniformidade (de 6,3% a 6,5%) e ficaram muito próximos aos encontrados por Caballero; Font; Esperanza (1998) e Godinho et al. (2002), que chegaram a valores de H de 6,46% e 6,34%.

O N apresentou uma média (10,7%) de teor 1% inferior ao apresentado por Caballero; Font; Esperanza (1998), Godinho (2006) e Vieira (2004), que encontraram valores médios de 12%. As amostras apresentaram valores muito similares, sendo que a amostra AC foi a que obteve valor mais próximo ao da literatura, de 11,8%. Embora a amostra de 2008 tenha um valor um pouco inferior, essa diferença não é representativa.

Nas *cinzas* o S encontrado na amostra do ano de 2005, de 0,34%, corrobora ao teor encontrado por Alves (2007), que foi de 0,3%. Demais teores apresentam-se inferiores, na ordem de 0,09%; 0,12% e 0,13%, respectivamente para amostra AC, 2008 e 2013. A redução de valores de S, em relação às *aparas*, indica a volatilização deste elemento, formando compostos de SO<sub>2</sub> (GODINHO, 2006), e devem ser monitorados em processos de tratamento térmico.

Teores de C apresentam-se similares (de 0,42% a 0,46%) no decorrer do tempo. Apesar de estarem superiores aos valores encontrados por Alves (2007), Godinho (2006) e Wenzel (2008), que variam de 0,03% a 0,1%, segundo Gomez-Moreno et al. (2003), teores

reduzidos de C (abaixo de 0,7%) representam eficiência na combustão do resíduo. O O, próximo aos 24%, é similar ao apresentado por Godinho (2006), que chegou ao valor de 24,7% de O nas aparas analisadas.

Nas cinzas, os teores de H (0,10%-0,11%) e N (0,05-0,06%) mantiveram-se similares e não ocorreram variações no decorrer do tempo. Estes valores corroboram aos encontrados no cinzeiro por Alves (2007), cujo teor de H ficou em 0,1% e de N em 0,07%.

Quando comparado a outros tipos de biomassas, as aparas de couro apresentaram teores mais elevados de S e N, além de possuir Cr na sua composição. Apesar da alta concentração do N nas aparas, Godinho (2006) observou que houve baixa conversão em monóxido de nitrogênio (menor que 1,5%), mesmo efeito observado por Bahillo et al. (2004), onde a conversão de N para NO<sub>x</sub> e N<sub>2</sub>O em processo de combustão foi baixa (menor que 5%).

A presença de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> pode gerar gases ácidos no processo de incineração, e segundo Godinho (2006) e Wenzel (2008), os óxidos de enxofre e nitrogênio são alguns dos componentes responsáveis pela poluição atmosférica e podem provocar a formação de chuvas ácidas. Diante disso, seria recomendável avaliar a emissão de NO<sub>x</sub>, e SO<sub>x</sub> no tratamento térmico dos couros, já que teores de N e S reduziram em relação às aparas. Os sistemas de tratamento térmico são fontes de emissão de poluentes e sua operação deve ser bem conduzida e controlada (CONAMA, 2002). Segundo Bahillo et al. (2004), controles de temperatura são fundamentais nos processos de combustão para prevenir as emissões de NO<sub>x</sub> e N<sub>2</sub>O.

#### 4.3.3 Cromo e demais elementos químicos

A Tabela 23 apresenta os principais elementos encontrados na análise de FRX.

**Tabela 23 – Resultados de análise de fluorescência de raios X em aparas e cinzas.**

Amostra	Ano	Elementos majoritários (>50%)	Menor quantidade (5% < x < 50%)	Elementos Traço (< 5%)
Aparas	AC	Cr	S, Zr	Si, Fe, Ti, Ca, Al, K
	2005	Cr	S	Si, Ca, Ti, Fe, Al, K
	2008	Cr	Ti, S	Si, Fe, Ca, Al, K
	2013	Cr	S	Si, Ca, Ti, Fe, Al, K
Cinzas	AC	Cr	-	Fe, Si, Ca, Ti, Al, P, Zr, K, Cu, Zn, V
	2005	Cr	Ti	Si, Ca, Fe, Al, P, K, Zr
	2008	Cr	Ti	Ca, Si, Fe, P, Al, Zn, K
	2013	Cr	-	Ti, Si, Ca, Fe, Al, P, K

Fonte: Elaborada pela autora.

A análise química qualitativa no FRX demonstrou a presença de Cr como elemento majoritário para todas as amostras, tanto nas aparas moídas quanto nas cinzas. O S e

Ti predominam como elementos em menor quantidade. Como elementos traço no FRX, quantificados posteriormente no ICP-OES e na IC, aparecem ainda para todas as amostras analisadas o Al, Ca, Si, Fe, K. A presença destes elementos (Cr, S, Ti, Al, Ca, Si, Fe, K) corrobora aos encontrados por Fernández-Sempere et al.(1997) e Vieira (2004) nas aparas, e por Wenzel (2008) nas cinzas.

A presença do Al, Ti e Zr pode estar associado ao processamento da pele, pois estes produtos, além do Cr, podem ser utilizados em processos de curtimento mineral (GRATACOS, ADZET ADZET, 1985). Além de utilizar produtos a base de Al e Zr no curtimento, taninos sintéticos minerais que tem como base estes elementos, podem ser utilizados no recurtimento, conforme as características desejadas ao couro (CUSTÓDIO NETO; RICHTER, 2009).

O Ti pode estar presente devido ao uso de sais de titânio no recurtimento catiônico, ou como dióxido de titânio no tingimento dos couros no recurtimento ou ainda como pigmento no acabamento. Segundo Manzo (1999) o titânio, na forma de óxido, é o composto de base para pigmentos brancos.

Observa-se que o S, que aparece nas aparas, não ocorre nas cinzas. Conforme citado por Godinho (2006), o S presente nos resíduos, após tratamento térmico tende a volatilizar e formar compostos de SO<sub>2</sub> Tendo como base a análise de FRX, elementos encontrados nas aparas e cinzas foram determinados de maneira quantitativa e estão apresentados na Tabela 24 e Tabela 25.

**Tabela 24 – Análise química quantitativa em aparas e cinzas.**

Elementos	Aparas				Cinzas			
	AC	2005	2008	2013	AC	2005	2008	2013
Al	0,23	0,05	0,10	0,07	1,69	1,85	0,96	1,35
Ca	0,31	0,14	0,45	0,11	1,19	2,84	2,66	1,62
Cr <sup>6+</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01
Fe	0,05	0,02	0,03	0,03	0,02	0,04	0,02	0,06
Mg	0,07	0,02	0,04	0,03	0,24	0,25	0,24	0,33
K	0,03	0,01	0,01	0,01	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Na	0,02	0,03	0,03	0,04	0,18	0,02	0,28	<0,01
Ti	0,00	0,01	0,02	0,00	0,03	0,02	0,07	0,03
Cl	<0,003	0,26	0,08	0,21	<0,2	<0,002	<0,2	<0,2
Si	0,05	0,04	0,08	0,05	1,56	0,71	0,61	0,62

Aparas: % b.s

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 25 – Análise de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Elemento	Aparas				Cinzas			
	AC	2005	2008	2013	AC	2005	2008	2013
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,94	1,99	3,44	3,11	55,68	40,19	40,05	48,67
Aparas: % b.s								

Fonte: Elaborada pela autora.

Na análise quantitativa o composto predominante, tanto nas aparas quanto nas cinzas é o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Valores de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variaram de 3,11% a 4,94% nas aparas. Basegio et al. (2009) chegaram a valores de 3,2% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em aparas de couro acabado, valor similar ao encontrado neste estudo. O valor de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas aparas de 2005 (1,99%) foi inferior ao dos demais anos.

A diminuição destes valores pode estar associada aos processos de curtimento aplicados ao couro, com taninos, que diminuem os percentuais de Cr, a algum mecanismo de especiação química do Cr, ou ao enfraquecimento das ligações do Cr com o colágeno, através de processos naturais de hidrólise enzimática (causada por ação de fungos e bactérias).

Existem alguns indícios de que os couros do ano de 2005 tenham sido tratados a base de taninos. Além da coloração mais tênue observada nas amostras, o maior teor percentual de C indica a utilização de taninos, visto que estes apresentam C na sua estrutura química (Hoinacki, 1989). Conseqüentemente, utilizando-se taninos como curtentes ou recurtentes, no lugar do Cr, teores de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tendem a reduzir e de C aumentar.

Quando se trata de especiação não há como afirmar que houve conversão a Cr<sup>6+</sup> uma vez que teores encontrados nas aparas foram muito baixos e cuja conversão é dependente de diversos fatores, como temperatura, cromo não fixado, pH, agentes oxidantes, etc.. (CORY, 1997; FUCK et al., 2011; FONT et al., 1999).

A aparente reação de hidrólise da amostra de 2005, e os menores teores de cromo para este ano podem estar ocorrendo devido ao enfraquecimento das ligações do Cr com o colágeno. A degradação (hidrólise) pode estar ocorrendo devido à ação de enzimas proteolíticas (microbianas). Sendo fonte de nutrientes (N e C), os couros são passíveis de ação microbiana, por degradação fúngica e/ou bacteriana (HOINACKI, 1989).

A hidrólise segundo Amaral (2008), é a quebra das cadeias polipeptídicas em pequenos fragmentos peptídicos ou em aminoácidos, podendo ocorrer pelo aquecimento da proteína, contato com soluções ácidas ou básicas e ainda pela ação de enzimas proteolíticas (microbianas). Conforme observado, as aparas de 2005 apresentaram maior aspecto gelatinoso (relativo a hidrólise) em relação as demais anos analisados e menores teores de Cr.

Considerando que no aterro existam condições (temperatura, umidade e matéria orgânica) favoráveis para o desenvolvimento microbiano (BERNARDES, 1996; LINHARES 1999), e que o cromo esteja ligado aos grupos carboxílicos e amínicos da pele (HOINACKI, KIEFER, MOREIRA, 1994), pode-se inferir que esteja ocorrendo a degradação do colágeno, causando o enfraquecimento das ligações do cromo com a estrutura da pele.

Pode-se observar ainda, que a umidade (fator para desenvolvimento desses microorganismos) foi superior na amostra de 2005 e que existe uma tendência de redução nos teores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , à medida que a umidade aumenta. Maior umidade (16,3% para 2005 e 15,8% para 2013, seguidos por 14,3% em 2008 e 13,4% na amostra AC), menores teores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (1,99% em 2005; 3,11% em 2013; 3,44% e 4,94% em AC).

Nas cinzas os valores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  encontrados por autores (ALVES, 2007; MARCELLO, 2013; PEREIRA, 2006) variaram de 50 a 60%, sendo coerentes aos valores analisados nos anos de 2013 (48,67%) e na amostra AC (55,65%). Além disso, verificou-se que em temperaturas de queima na faixa de 760 a 980°C, o cromo predominante nas cinzas está na forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (BAHILLO et al., 2004). Tahiri et al. (2007) analisaram cinzas de *wet blue* e mostraram nos seus estudos, de cinzas de serragem de *wet blue*, que a formação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aumenta com a temperatura, chegando ao percentual de 35,8% em temperaturas que variam de 550 a 1100°C.

O Cr, que aparece como principal elemento, ocorre devido a utilização do sulfato básico de cromo ( $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ ), no processamento de peles em couro. Além de ser utilizado no processo principal, denominado curtimento, o sulfato básico de cromo é muitas vezes utilizado no recurtimento, a fim de uniformizar e dar maior consistência, “corpo” ao couro.

A Tabela 26 traz a composição do sulfato básico de cromo comercial, realizada através de análise de FRX (DETTMER, 2008), que além do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  apresenta quantidade significativa de  $\text{SO}_4$ , sendo o S também encontrado na análise elementar e FRX.



**Tabela 26 – Composição sulfato básico de cromo comercial – análise através do FRX.**

Composto ou elementos	%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
TiO <sub>2</sub>	0,01
MnO	0,01
CaO	1,39
Na <sub>2</sub> O	9,32
SO <sub>4</sub>	21,52

Fonte: adaptado Dettmer (2008).

Elementos que aparecem em predominância, além do Cr, foram o Ca e o Al. O Ca é proveniente do processo de caleiro, onde é utilizado o hidróxido de cálcio Ca(OH)<sub>2</sub> para preparação da pele para agentes de depilação (AQUIM, 2004). O Al, além do seu uso em complexantes de cromo usados no curtimento, é ainda encontrado no recurtimento catiônico ou na fixação de óleos hidrofugantes (repelentes a água), onde são utilizados sais deste elemento, como o Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Elementos como o Si, Na, P, Mg e K detectados são provenientes da estrutura natural da pele. Segundo Hoinacki (1989), a matéria mineral total de derme é da ordem de 1% e os principais elementos encontrados são o Na, o K, o Mg e o P, combinados na forma de cloretos, sulfatos, fosfatos e carbonatos, além da sílica, que é um dos elementos encontrados na derme.

O Mg, além de estar presente na estrutura natural da pele, provém de processos de basificação do couro. A basificação tem por função promover a fixação do Cr ao couro. Segundo Custódio Neto; Richter (2009) a elevação do pH através de basificantes como o MgO, faz com que o cromo tenha sua basicidade aumentada e conseqüentemente maior poder curtente (fixação na pele).

Além disso, na etapa de neutralização (do recurtimento), pode-se utilizar produtos comerciais que são basificantes compostos por MgO, que conduzem a uma elevação lenta e contínua do pH (AQUIM, 2004), preparando o couro para receber demais produtos aniônicos do recurtimento.

O Si, presente na estrutura da pele, também pode estar presente em função de produtos de acabamento utilizados no couro, como fillers (carga) e mateantes. Os fillers são dispersões finas de moléculas de caolin, sílica e outros minerais que facilitam a prensagem e uniformização do brilho nos couros, dando expansão ao acabamento. Os mateantes são

dispersões finas compostas de Si e são utilizados em preparações de pigmentos e lacas para a redução do brilho, diminuindo também a pegajosidade na prensagem dos couros (TRASGALLO et al., 1987).

O Na e os Cl, conforme destacado anteriormente, apresentam-se tanto na estrutura da pele, quanto em processos de conservação e preparação das peles pela utilização do NaCl.

O Fe pode aparecer em função de pigmentos utilizados nos processos de acabamento, cores como o ocre e marrom possuem  $Fe_2O_3$  na sua composição (MANZO, 1999; TRASGALLO et al., 1987), além da contaminação por equipamentos que são utilizados durante a transformação das peles em couro.

O Ti, conforme citado anteriormente é característico no uso de sais de titânio no recurtimento catiônico, ou como dióxido de titânio em processos de tingimento e acabamento para pigmentos claros.

#### 4.3.4 pH

A pele comporta-se como um íon, por ter uma cadeia muito longa e dois pontos reativos (grupos carboxílicos e amínicos), apresentando caráter anfótero. Dependendo do pH, a pele pode ser catiônica ou aniônica (CUSTÓDIO NETO; RICHTER, 2009). Assim, o couro reage de acordo com o meio ao qual está exposto, ocorrendo a variação deste pH conforme a variação do local, produtos ou tempo ao qual está inserido.

O ponto isoelétrico (pH 5,0-5,2) do colágeno é uma linha divisória desses grupos reativos, onde o colágeno tem a menor tendência de reagir com íons. Abaixo do ponto isoelétrico, são ligados radicais ácidos e acima são ligados radicais básicos (HOINACKI, 1989). Em couros *wet blue* a evaporação da água, evaporação de ácidos e arraste de sais de basificação fazem com que o pH se eleve (CUSTÓDIO NETO; RICHTER, 2009).

Na Tabela 27 é possível verificar os resultados do pH em aparas e nas cinzas das aparas.

**Tabela 27 – Resultados de pH.**

Parâmetro	Aparas			Cinzas				
	AC	2005	2008	2013	AC	2005	2008	2013
pH	4,1	4,25	4,59	4,33	7,63	6,96	7,21	7,23

Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores de pH encontrados nas aparas (4,1 a 4,59) foram inferiores aos apresentados por Gianello et al. (2011) que encontraram valor de pH 5,4, mantendo a tendência a pH ácido. A variação desse parâmetro pode ocorrer em função de diferentes

produtos utilizados durante o processamento dos couros, principalmente na etapa de recurtimento, onde o mix de produtos é muito variado.

O pH apresentado por diferentes autores em serragens de *wet blue* ficaram em torno de 3,5-3,6. Os valores de pH mais elevados nas aparas em comparação ao *wet blue*, tem relação com o uso de produtos mais aniônicos nos processos de recurtimento (neutralizantes) e engraxe (óleos) dos couros que elevam este pH. Além disso, segundo Hoinacki (1989) após a secagem os couros tendem a diminuir as cargas positivas devido a modificação dos complexos de cromo no couro, pela substituição de grupos aquo ( $H_2O$ ) por ânions de grande afinidade face ao complexo de cromo, e isso também pode elevar o pH destes.

Nas cinzas, conforme caracterizado por Martins (2001) esperava-se uma elevação do pH em função das temperaturas de queima das aparas. Com a queima ocorre perda de água e mudança química de algumas espécies iônicas que podem formar óxidos e sulfatos fortes como NaO e CaO, que tendem a elevar o pH das cinzas.

Nas cinzas de *wet blue* o autor encontrou valores de pH na faixa de 7,0 a 8,34, sendo que no presente trabalho este variou de 6,96 a 7,63, não percebendo-se alterações significativas com o passar do tempo.

O pH entre 6,3 e 11,5 tem o  $Cr^{3+}$  como predominante e, somente acima de 11,5 percebe-se a presença de  $Cr^{6+}$  (RAI et al., 1989 apud BAHILLO et al., 2004). Assim, verifica-se nas análises quantitativas que essas observações estão coerentes com os resultados, visto que nas cinzas, calcinadas a  $1000^{\circ}C$ , e de pH abaixo de 11,5, o  $Cr^{3+}$  predomina como majoritário e o  $Cr^{6+}$  ficou abaixo de 0,02%.

#### 4.3.5 Poder calorífico

Os valores da análise de poder calorífico estão apresentados na Tabela 28.

**Tabela 28 – Poder calorífico nas aparas.**

Parâmetro	Aparas			
	AC	2005	2008	2013
PCS (b.s) J/g	21.645	22.170	21.835	21.060
PCI (b.s) J/g	20.245	20.830	20.430	19.680
b.s = base seca				

Fonte: Elaborada pela autora.

Os couros apresentam valores similares de poder calorífico, onde não é verificada alteração significativa deste parâmetro em relação ao tempo de armazenamento dos resíduos. Os valores encontrados ficaram um pouco acima dos valores apresentados na literatura, onde

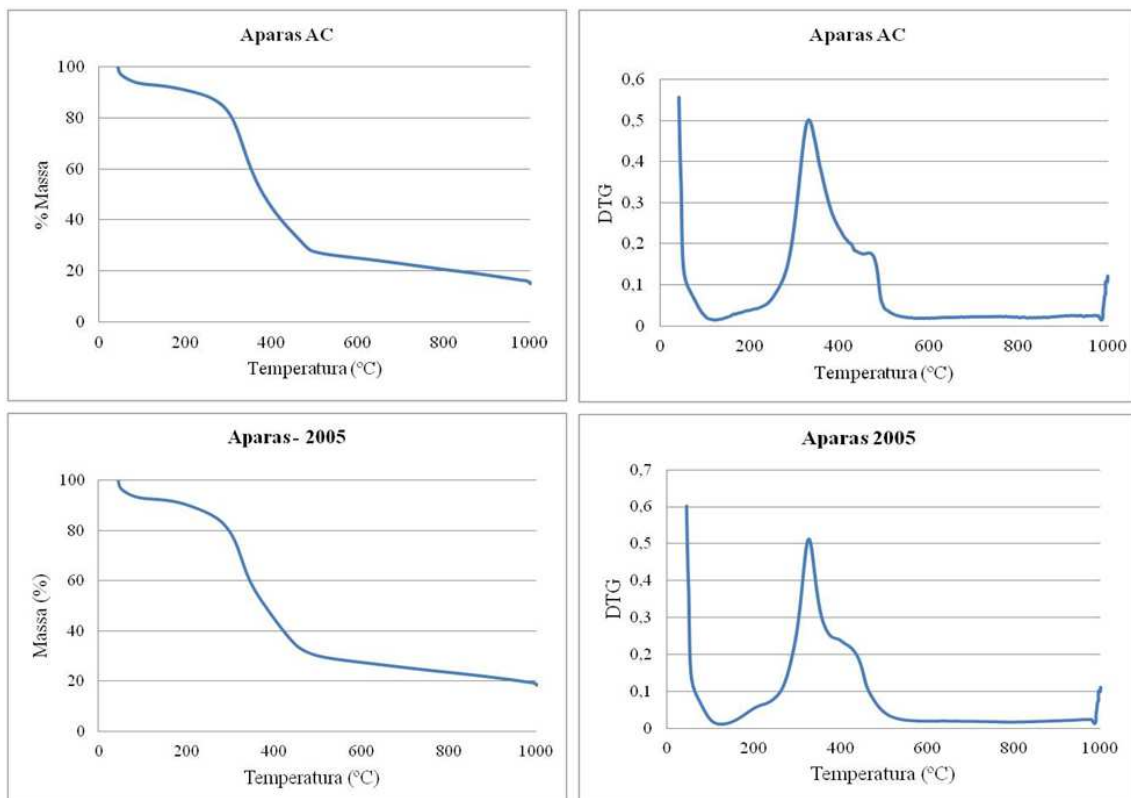
Bahillo et al. (2004) e Godinho et al. (2011) encontraram valores de PCS de 19.600 J/g e 18.447 J/g.

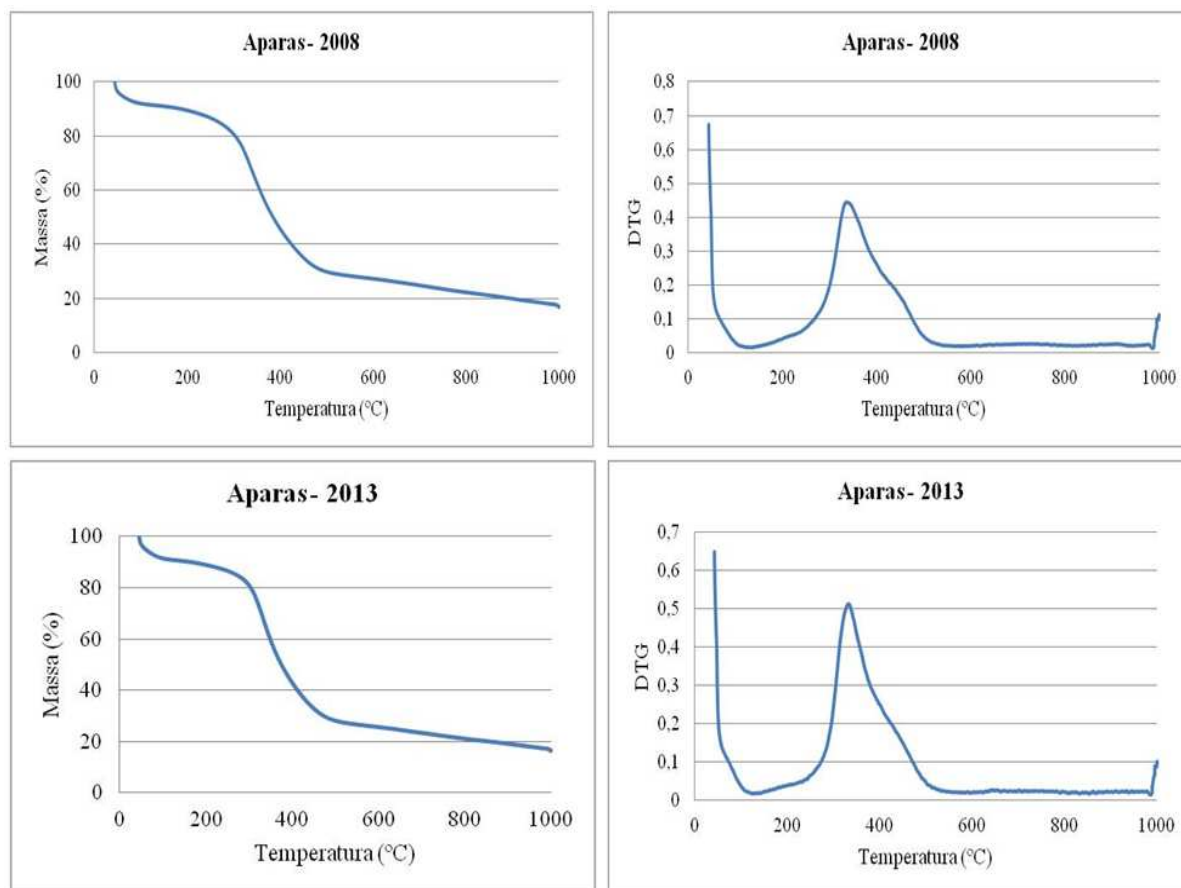
Segundo Wander (2001), em geral o valor de poder calorífico das biomassas gira em torno de 20 MJ/kg (20.000 J/g). Neste aspecto observa-se que os couros apresentam características positivas e até superiores de poder calorífico para padrões de utilização para tratamento térmico.

#### 4.3.6 Termogravimetria

A termogravimetria (TG) foi realizada nas aparas e nas cinzas com o propósito de verificar a perda de massa e estabilidade térmica destes resíduos. Nas cinzas, essa análise possibilita verificar se existe estabilidade térmica deste material, caso se queira utilizar o mesmo em processos de reciclagem onde ocorre a necessidade de aquecimento, como na utilização em corpos cerâmicos ou pigmentos (BASEGIO, 2004; MARCELLO, 2013).

Nos termogramas pode se observar em quais faixas de temperatura os resíduos tiveram o maior percentual de perdas de massa. Os termogramas podem ser visualizados na Figura 24.





**Figura 24 – Análise Termogravimétrica das aparas.**

Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 29 apresenta o percentual de perdas de massa em cada faixa de temperatura.

**Tabela 29 – Análise termogravimétrica em aparas.**

Amostra	$\Delta m$ (%)			Total
	$\approx 40 - 130^{\circ}\text{C}$	$\approx 130 - 550^{\circ}\text{C}$	$\approx 550 - 1000^{\circ}\text{C}$	
Aparas AC	7,24	66,68	10,60	84,52
Aparas 2005	7,37	63,90	9,88	81,15
Aparas 2008	8,59	63,18	11,31	83,08
Aparas 2013	9,21	63,97	10,04	83,22

Fonte: Elaborada pela autora.

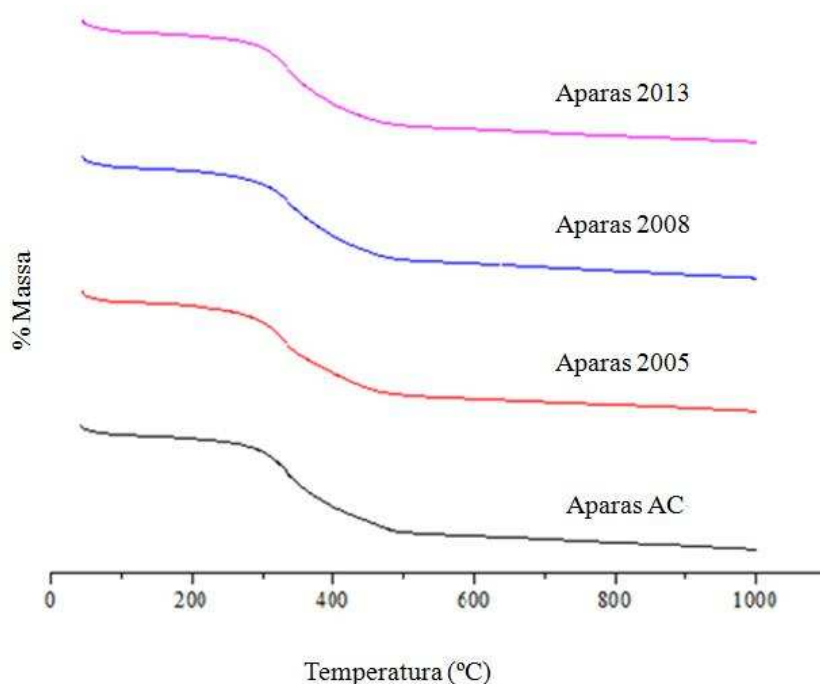
As análises de termogravimetria demonstram que há três momentos onde ocorrem perdas de massa. São observadas perdas iniciais de massa, entre 40-130°C. O colágeno, segundo Hoinacki (1989), retém grande quantidade de água devido a presença de certos grupos polares reativos na molécula, que possibilitam a interação com as moléculas de água. O primeiro estágio de diminuição de % de massa está relacionado aos teores de água presentes na pele, que segundo Hoinacki (1989), representam cerca de 61% da constituição

desta, e também do volume de água absorvido pela pele durante o processamento, até a etapa de recurtimento.

Na faixa de 130 a 550°C perde-se aproximadamente 65% de massa, devido à degradação do colágeno e acima deste ponto tem-se mais um residual de perdas de aproximadamente 10%, totalizando uma média de 81 a 84% de perda total de massa. Taborski et al. (2005) verificaram perdas consideráveis de massa nessa faixa de temperatura, mas não citam o valor deste percentual de perda nessa faixa, observando apenas picos exotérmicos aos 340°C.

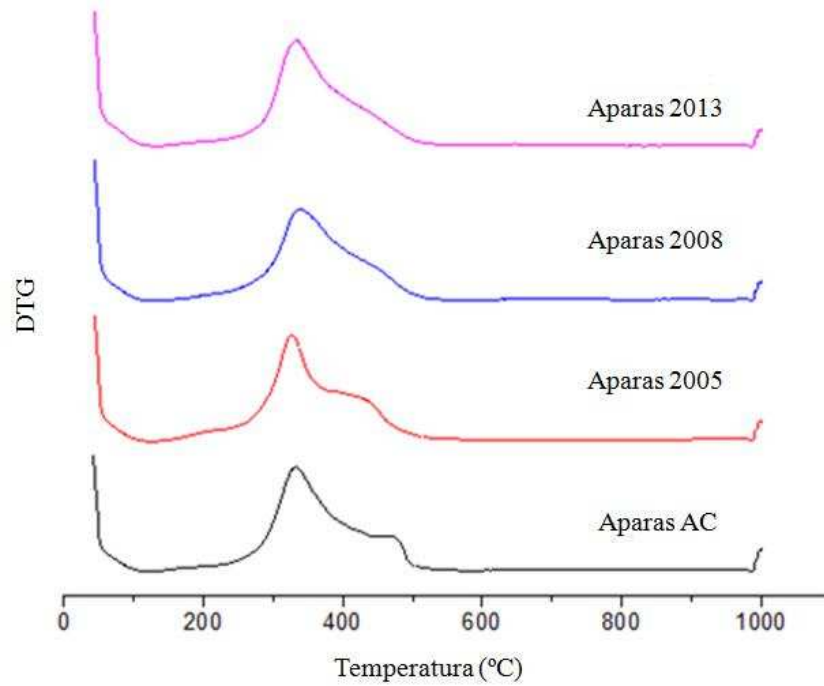
A partir dos 550°C percebe-se uma diminuição mais gradativa de perdas de massa, sendo seu residual final entre 15 e 19%, percebendo-se a partir deste ponto certa estabilidade em relação a eventos térmicos. Ramos (2007) e Taborski et al. (2005), não registraram perdas de massa acima de 600 °C, chegando a perdas totais de massa de 90%, no entanto cabe observar que em aparas de *wet blue* e não em couro semi acabado e acabado. Estes valores corroboram aos encontrados no trabalho onde verifica-se uma perda média total de massa em torno de 80%, sendo a maior perda (~65%) iniciada aos 130°C até os 550°C, observando-se nos termogramas uma perda mais representativa nas faixas de temperaturas de 300°C a 400°C.

A Figura 25 e Figura 26 apresentam as curvas termogravimétricas e as curvas da DTG das aparas.



**Figura 25 – Análise termogravimétrica das aparas (AC, 2005, 2008,2013).**

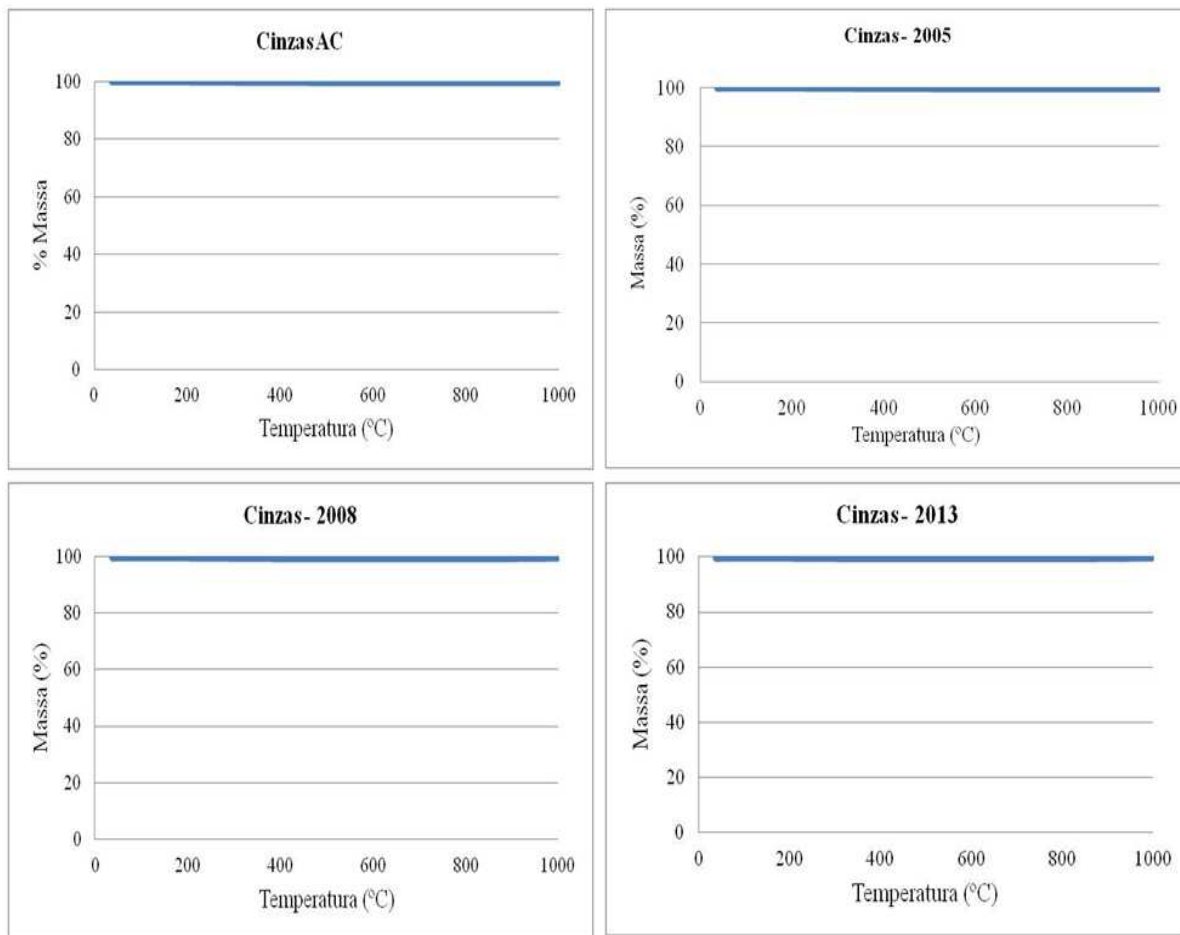
Fonte: Elaborada pela autora.



**Figura 26 – Curvas DTG das aparas (AC, 2005, 2008, 2013).**

Fonte: Elaborada pela autora.

Os termogramas apresentados na Figura 27 demonstram estabilidade térmica das cinzas sob atmosfera de N<sub>2</sub>.



**Figura 27 – Análise Termogravimétrica das cinzas.**

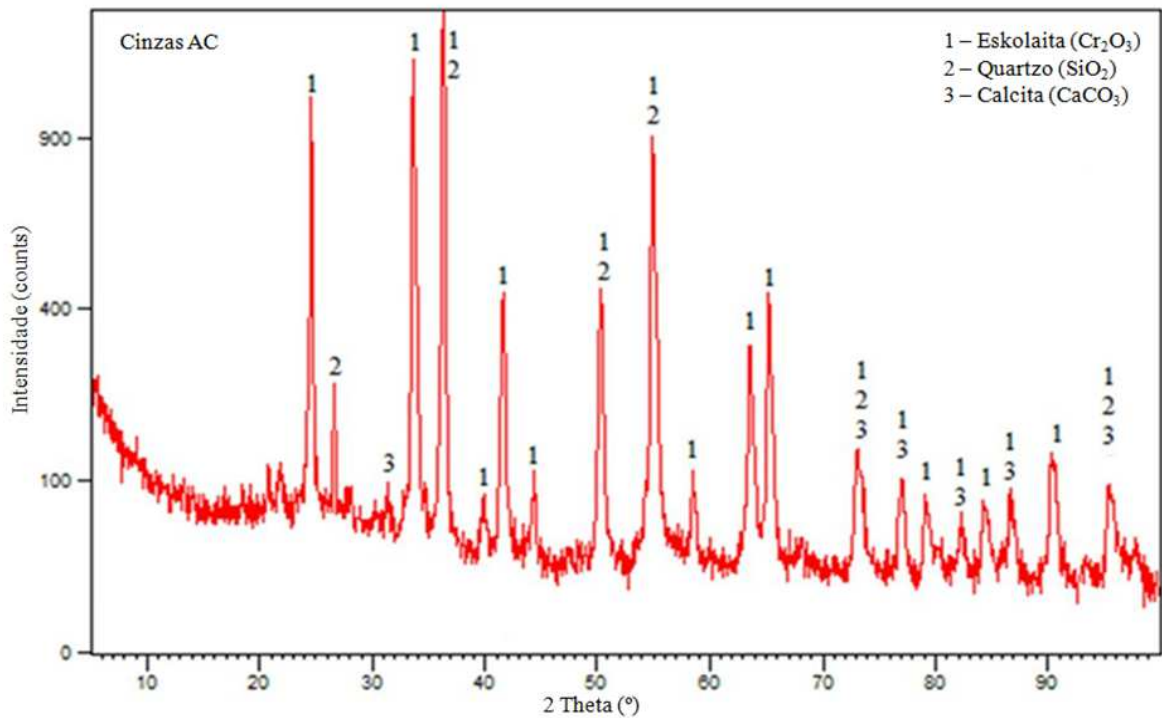
Fonte: Elaborada pela autora

Na análise térmica realizada nas cinzas foi verificada uma perda de massa muito pequena, de aproximadamente 0,3%, não ocorrendo nenhum evento térmico pontual durante o processo de aquecimento.

#### 4.3.7 DRX

Da Figura 28 até a Figura 31, são apresentados os difratogramas das cinzas das amostras AC, anos 2005, 2008 e 2013.

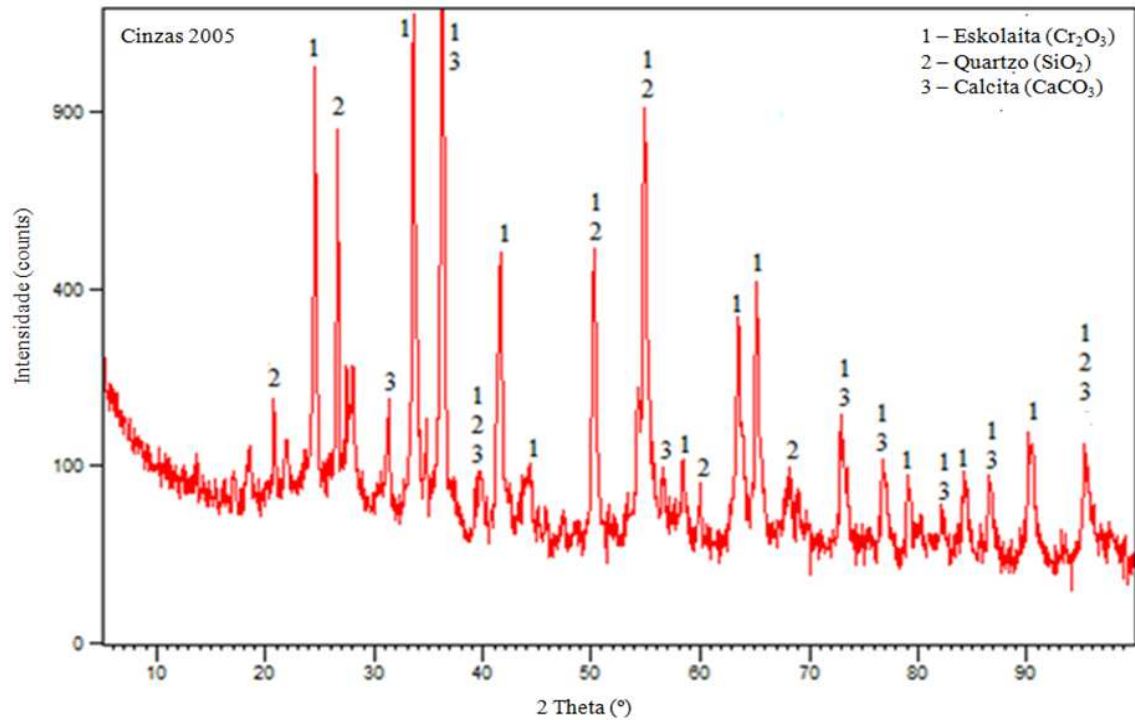




**Figura 28 – Difratoograma – Amostra AC.**

Fonte: Elaborada pela autora.

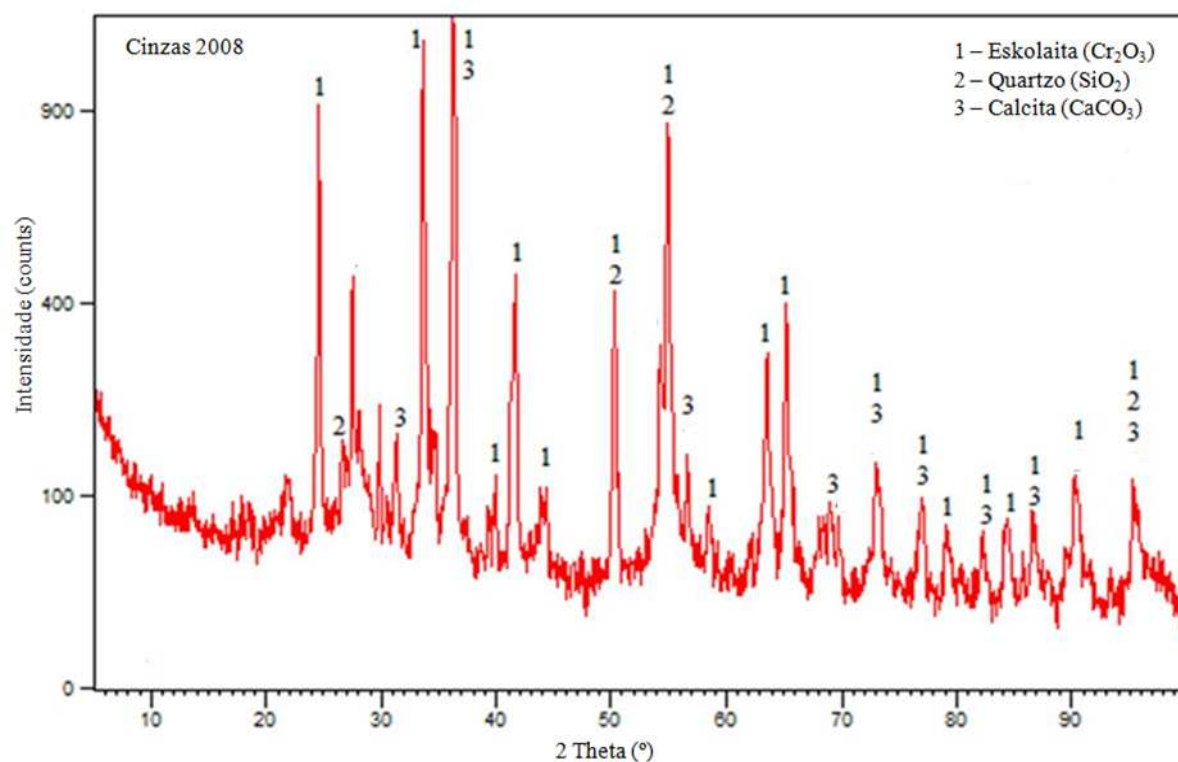
Além da formação da eskolaita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), através do difratograma apresentado na Figura 28, é possível verificar que o Si apresenta-se na forma de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e o Ca em forma de  $\text{CaCO}_3$  (calcita). Na Figura 28, o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  apresenta picos isolados na linha de base no ângulo próximo aos 24°, sendo seu pico mais acentuado aos 34°, aparecendo novamente aos 36°. O pico isolado do  $\text{SiO}_2$  aparece aos 26°, enquanto a  $\text{CaCO}_3$  aparece em destaque no ângulo de 32°.



**Figura 29 – Difratoograma – Amostra 2005.**

Fonte: Elaborada pela autora.

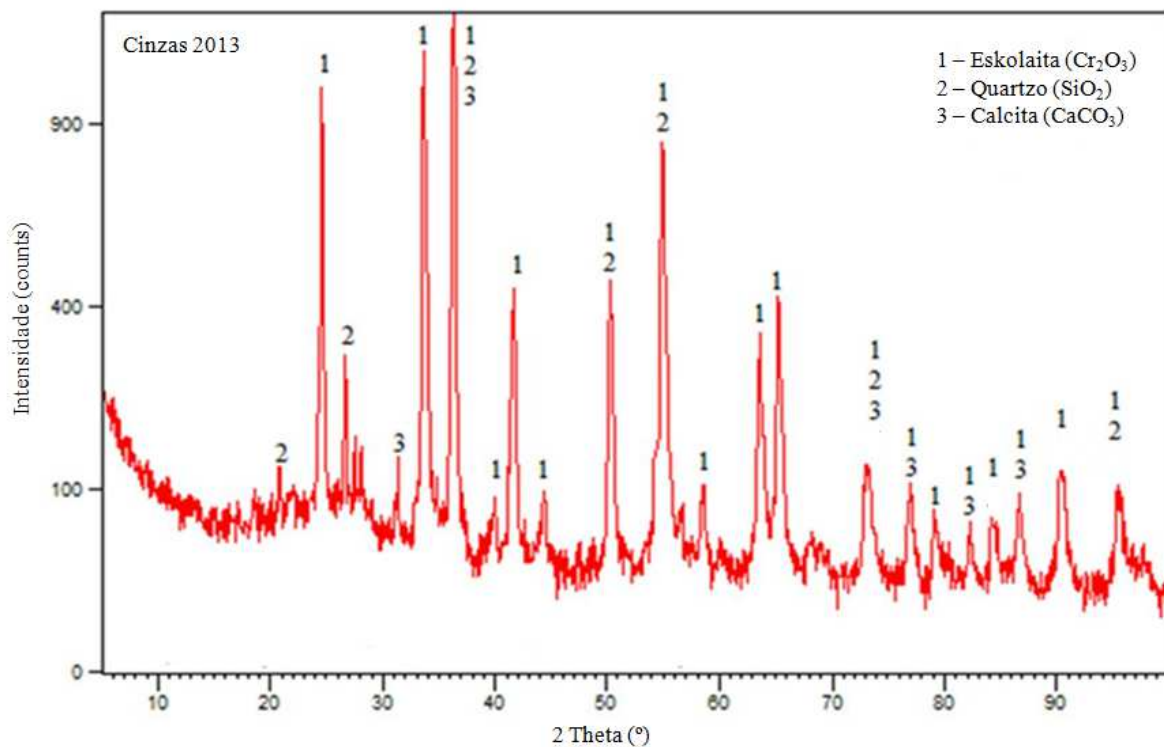
Da mesma forma, na Figura 29, o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  apresenta picos isolados na linha de base no ângulo próximo aos 24° e 34°, sendo seu pico mais elevado aos 34°. O pico isolado do  $\text{SiO}_2$  aparece aos 22° e 26°, sendo o maior pico aos 26°, enquanto a  $\text{CaCO}_3$  aparece novamente em destaque no ângulo próximo aos 32°.



**Figura 30 – Difratoograma – Amostra 2008.**

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 30, apresenta as mesmas formações das amostras AC e 2005, sendo que os ângulos dessas fases, apresentados na linha de base seguem a mesma tendência. O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  apresenta picos isolados na linha de base no ângulo próximo aos  $24^\circ$ , sendo seu pico aos  $34^\circ$ . O pico isolado do  $\text{SiO}_2$  aparece aos  $27^\circ$ , enquanto a  $\text{CaCO}_3$  aparece em destaque novamente no ângulo de  $32^\circ$ .



**Figura 31 – Difratoograma – Amostra 2013.**

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 31, o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  apresenta picos isolados na linha de base no ângulo próximo aos  $24^\circ$ , sendo seu pico aos  $34^\circ$ . O pico isolado do  $\text{SiO}_2$  aparece aos  $22^\circ$  e  $28^\circ$ , enquanto a  $\text{CaCO}_3$  aparece em destaque novamente no ângulo de  $32^\circ$ .

Nos difratogramas apresentados na Figura 28, Figura 29, Figura 30 e Figura 31, identificou-se a formação predominante de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Além dessa fase, é possível verificar que o Si apresenta-se na forma de  $\text{SiO}_2$ , e o Ca na forma de  $\text{CaCO}_3$ . O Cr, Ca e Si, foram detectados nas análises de FRX e determinados nas análises quantitativas, sendo o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o de maior valor percentual nas cinzas quando comparado aos demais elementos. O Ca segue como segundo elemento de maior valor percentual, seguido do Al e do Si. O Al, terceiro elemento de maior % não foi identificado nas fases cristalinas do DRX.

De maneira geral os compostos apresentaram formação de fases em picos semelhantes. Na linha de base os ângulos mais acentuados do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ficaram próximos aos  $34^\circ$  e  $36^\circ$ , do  $\text{SiO}_2$  aparece aos  $27^\circ$ , enquanto a  $\text{CaCO}_3$  aparece em destaque no ângulo de  $32^\circ$ . Em difração realizada por Wenzel (2008) o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aparece na linha de base no ângulo de  $36^\circ$  e o  $\text{SiO}_2$  aos  $27^\circ$ .

Através da análise das fases é possível notar que:

- as fases  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  citadas por diversos autores (ALVES, 2007; BAHILLO et al., 2004, BASEGIO 2004; GODINHO et al., 2011; WENZEL, 2008) foram encontradas em todas amostras analisadas;

- embora a fase  $\text{CaCO}_3$  não tenha sido apresentada na literatura, esta foi considerada na análise de DRX do presente trabalho, uma vez que o Ca é o segundo elemento de maior predominância na análise quantitativa e apresentou picos isolados no DRX.

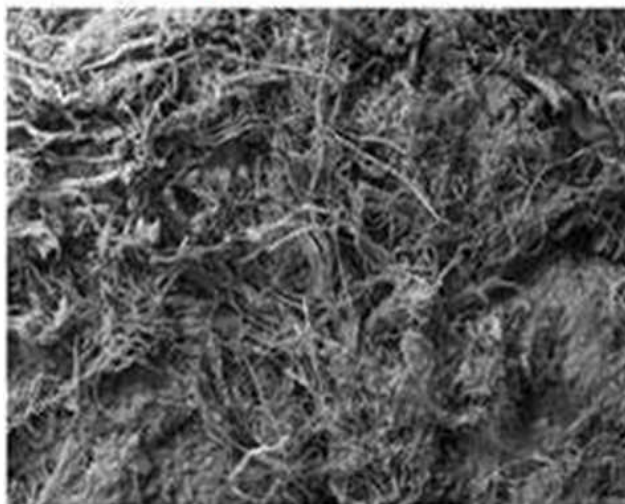
#### 4.3.8 MEV e análise química por EDS

Da Figura 32 até a Figura 40 é possível visualizar as imagens das aparas através de microanálise química semi-quantitativa, realizada com detector de dispersão de energia (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV).

O elemento majoritário encontrado nas aparas foi o cromo, e sua distribuição é apresentada via imagem EDS, que mostra a distribuição deste elemento na matriz do couro.

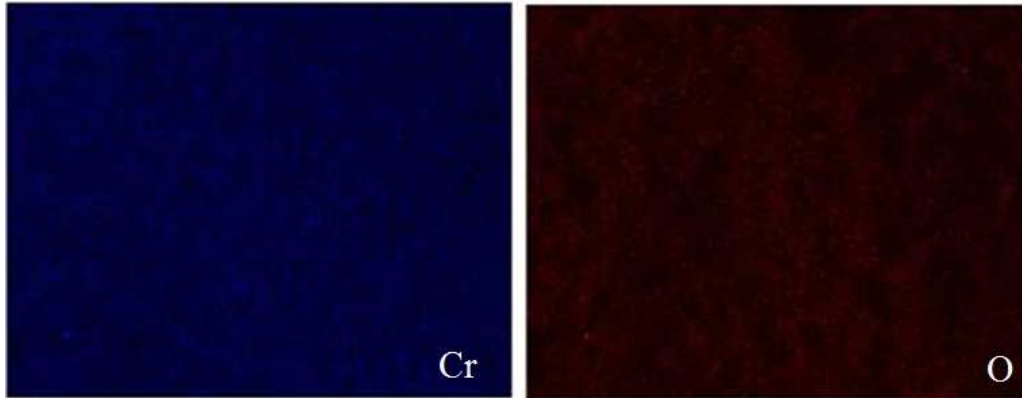
##### Aparas de couro

##### **Aparas AC (100x)**



**Figura 32 – Imagem obtida por detector de elétrons secundário em microscópio eletrônico de varredura – Aparas AC.**

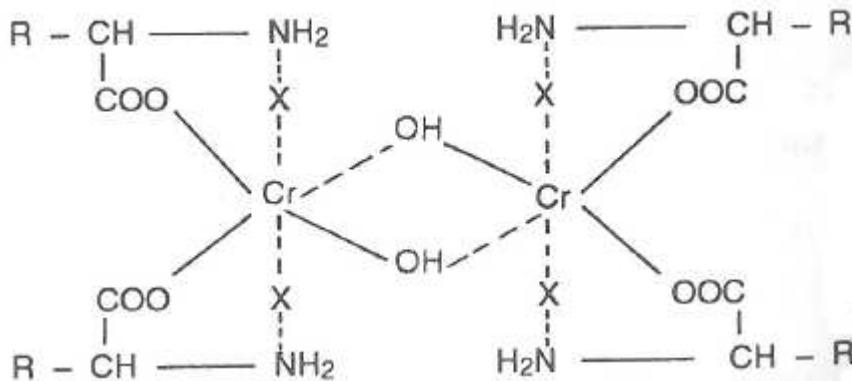
Fonte: Elaborada pela autora.



**Figura 33 – Imagem do mapeamento (microanálise química) por EDS – Aparas AC.**

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 33 apresenta o Cr e o O distribuídos de maneira uniforme e similar na amostra. Observa-se que estes elementos (Cr e o O) coexistem, formando o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  identificado em análises quantitativas. A Figura 34 demonstra que o curtente Cr tende a se ligar fortemente aos grupos carboxílicos ( $\text{COOH}$ ) e indiretamente aos amínicos ( $-\text{NH}_2$ ) da pele (HOINACKI; KIEFER; MOREIRA, 1994).

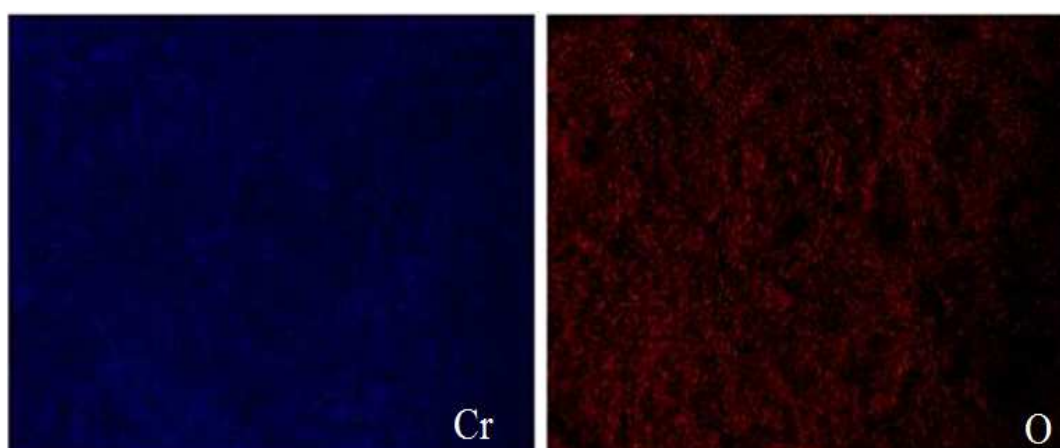


**Figura 34 – Ligação do cromo com grupos carboxílicos e amínicos da pele.**

Fonte: Hoinacki; Kiefer; Moreira (1994).

**Aparas 2005 (100x)****Figura 35 – Imagem obtida por detector de elétrons secundário em microscópio eletrônico de varredura – Aparas 2005.**

Fonte: Elaborada pela autora.

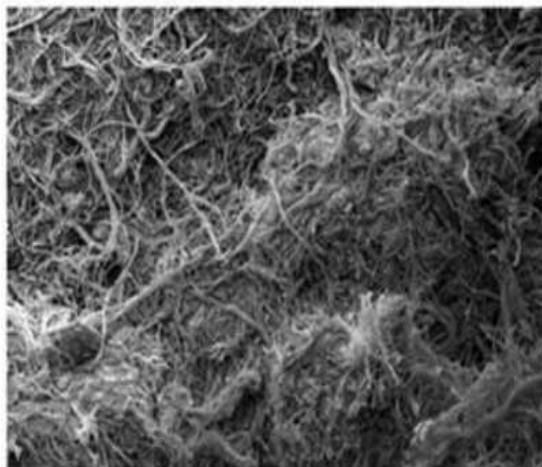
**Figura 36 – Imagem do mapeamento (microanálise química) por EDS – Aparas 2005.**

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 36 apresenta as mesmas configurações da Figura 33, percebendo-se uma distribuição semelhante entre o Cr e o O.

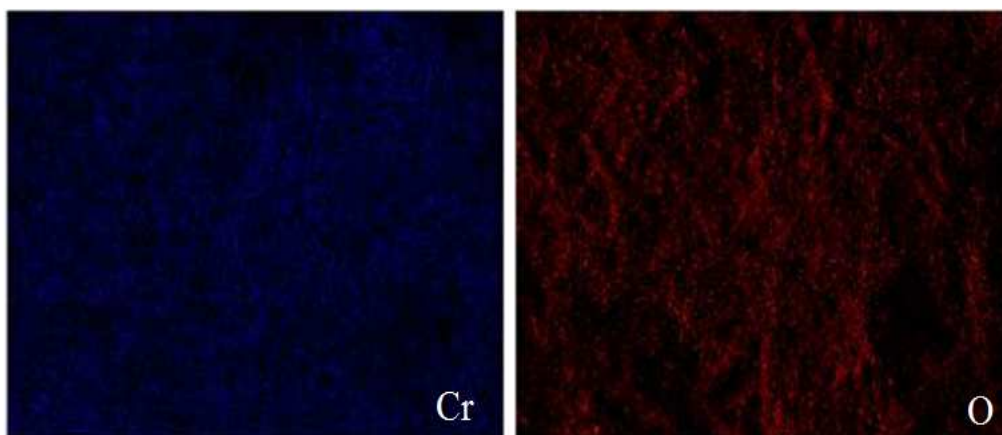


**Aparas 2008 (100x)**



**Figura 37 – Imagem obtida por detector de elétrons secundário em microscópio eletrônico de varredura – Aparas 2008.**

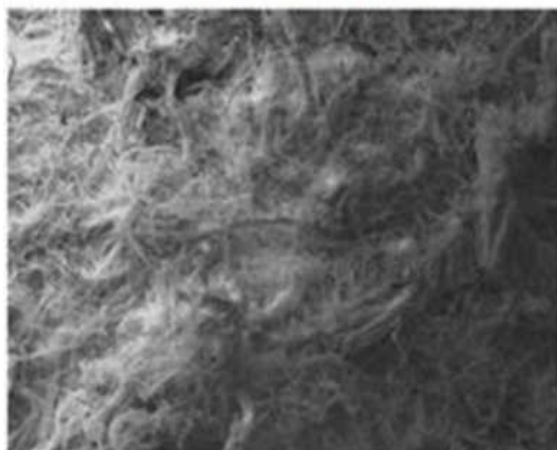
Fonte: Elaborada pela autora.



**Figura 38 – Imagem do mapeamento (microanálise química) por EDS – Aparas 2008.**

Fonte: Elaborada pela autora.

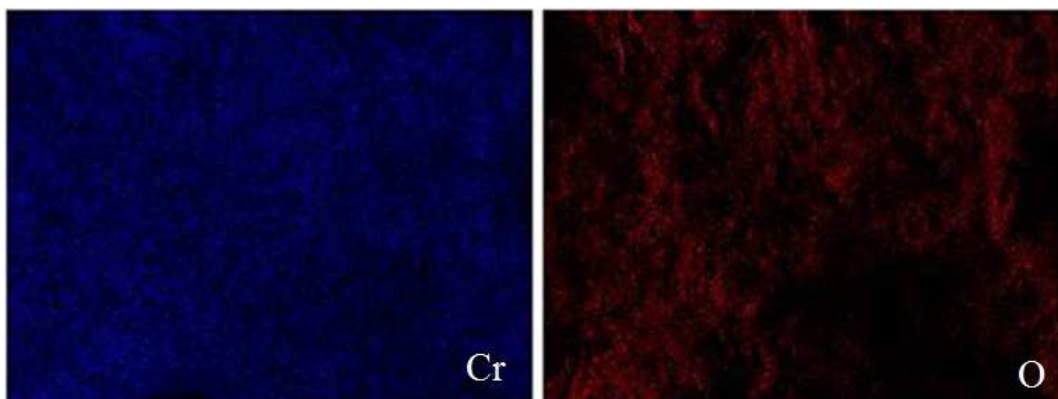
**Aparas 2013 (100x)**



**Figura 39 – Imagem obtida por detector de elétrons secundário em microscópio eletrônico de varredura – Aparas 2013.**

Fonte: Elaborada pela autora.





**Figura 40 – Imagem do mapeamento (microanálise química) por EDS – Aparas 2013.**

Fonte: Elaborada pela autora.

Assim como ocorre na Figura 38, é possível visualizar os mesmos elementos e distribuição similar na Figura 40. O Cr apresenta-se como elemento majoritário e a formação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foi confirmada via análise quantitativa. Conforme citado anteriormente a distribuição similar do Cr e O é justificada pelas ligações com os grupos reativos da pele.

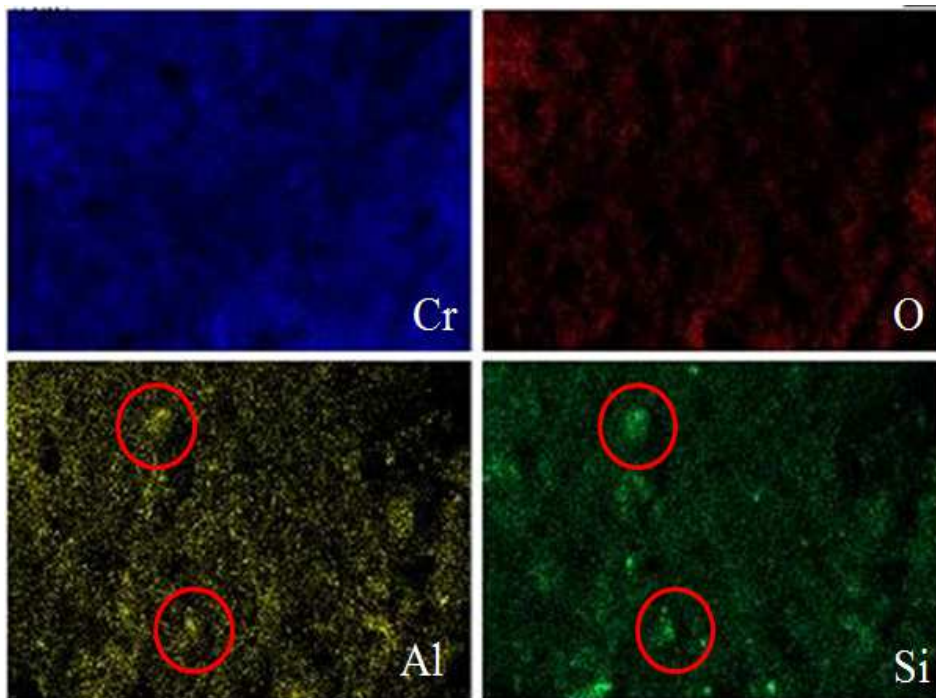
As imagens e distribuição dos elementos presentes nas cinzas podem ser visualizadas da Figura 41 à Figura 48.

Cinzas  
**Cinzas AC (1000x)**



**Figura 41 – Imagem obtida por detector de elétrons secundário em microscópio eletrônico de varredura – Cinzas AC.**

Fonte: Elaborada pela autora.



**Figura 42 – Imagem do mapeamento (microanálise química) por EDS – Cinzas AC.**

Fonte: Elaborada pela autora.

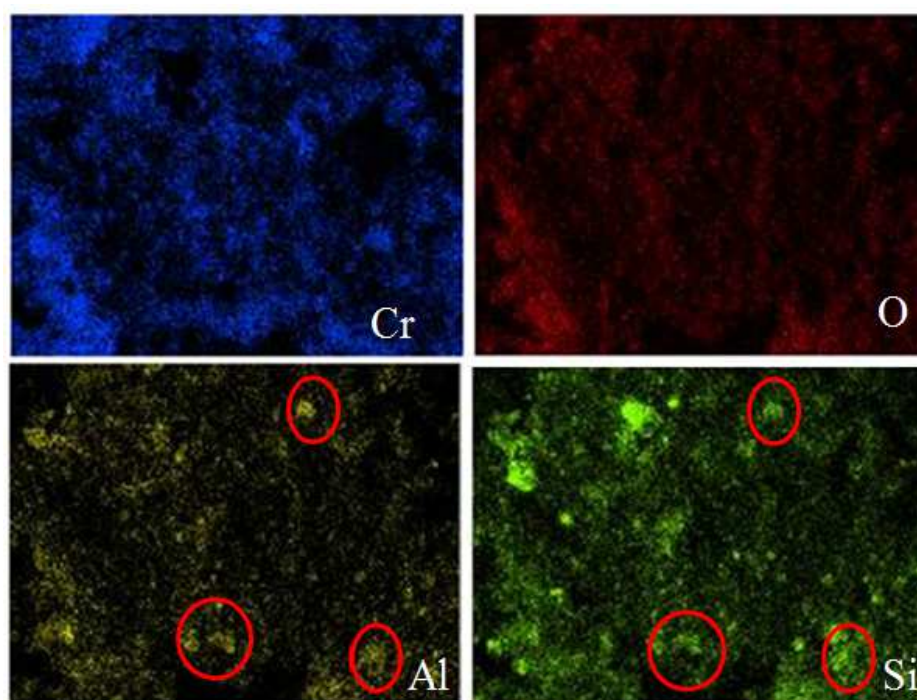
Na Figura 42 observa-se a presença de elementos como o Cr, O, Al e Si. O Cr e o O estão distribuídos nos mesmos locais, formando o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , confirmado em cinzas de *wet blue* avaliadas por Basegio (2004) e nas configurações cristalinas do DRX.

O Al e o Si aparecem distribuídos nos mesmos pontos, formando uma possível fase, não identificada no DRX. O elemento Si no DRX aparece formando o composto  $\text{SiO}_2$ , que possui arranjo bem definido (BREHM, 2004). A não detecção da fase entre o Al e Si no DRX, pode ter relação com diversos fatores que influenciam na variação da amplitude e intensidade dos picos de difração. Estes fatores podem ser a composição química, imperfeição dos cristais, presença de materiais não cristalinos, absorção da radiação, tamanho da partícula, sobreposição de fases e orientação dos cristais (FRANÇA, 2008; JACKSON, 1956 apud SANTOS et al., 2013).

Além desses fatores, os limites de detecção da técnica de DRX é de aproximadamente 5% (LUZ, BORBA, PANDOLFELLI, 2014). Os valores quantitativos desses elementos (Al e Si) ficaram abaixo disso, e acredita-se que a impossibilidade de identificação da fase entre o Al e o Si, esteja relacionado a estes limites, associado a suas formas cristalinas e a outros fatores que influenciam na identificação de fases no DRX, conforme citado anteriormente.

**Cinzas 2005 (1000x)****Figura 43 – Imagem obtida por detector de elétrons secundário em microscópio eletrônico de varredura – Cinzas 2005.**

Fonte: Elaborada pela autora.

**Figura 44 – Imagem do mapeamento (microanálise química) por EDS – Cinzas 2005.**

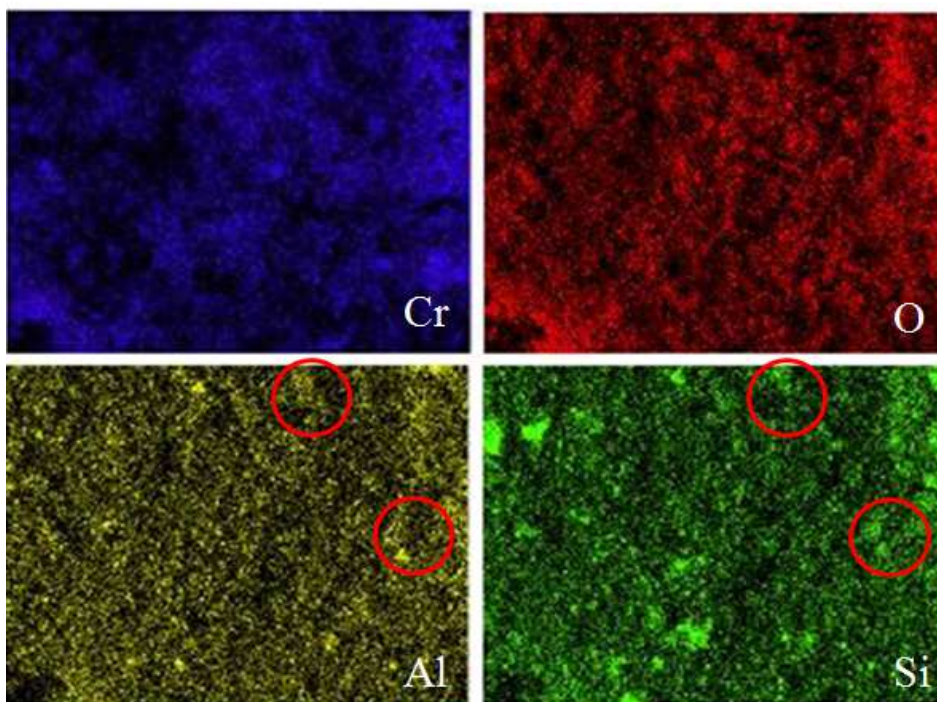
Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 44 é possível observar que o Cr e o O coexistem, apresentando configurações cristalinas do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  confirmado via análise DRX. Na amostra de 2005, o Si e o Al apresentaram distribuição em pontos semelhantes, inferindo-se novamente a formação de uma possível fase entre estes. No DRX, o Si aparece novamente formando o  $\text{SiO}_2$ .



**Cinzas 2008 (1000x)****Figura 45 – Imagem obtida por detector de elétrons secundário em microscópio eletrônico de varredura – Cinzas 2008.**

Fonte: Elaborada pela autora.

**Figura 46 – Imagem do mapeamento (microanálise química) por EDS – Cinzas 2008.**

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 46 é possível observar novamente que o Cr e o O estão distribuídos de maneira similar, formando o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  confirmado na análise do DRX. O Al e o Si apresentam distribuição similar e concentração em alguns pontos, inferindo-se a formação de uma fase entre o Al e Si. Esta fase não foi identificada via DRX.

Cinzas 2013 (1000x)



Figura 47 – Imagem obtida por detector de elétrons secundário em microscópio eletrônico de varredura – Cinzas 2013.

Fonte: Elaborada pela autora.

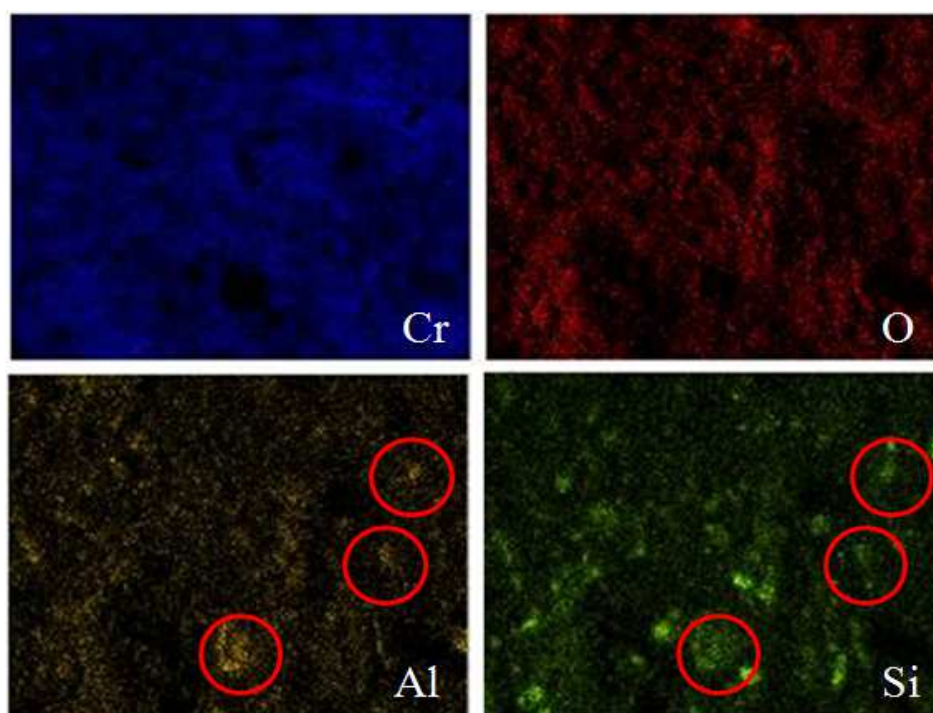


Figura 48 – Imagem do mapeamento (microanálise química) por EDS – Cinzas 2013.

Fonte: Elaborada pela autora.

Conforme ocorre nas amostras anteriores, na Figura 48 é possível observar a formação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  confirmada na análise do DRX, além da interação em alguns pontos do Al e do Si.

De maneira geral, a análise semi-quantitativa realizada via EDS demonstrou a distribuição similar e uniforme do Cr e do O, sendo que estes dois elementos coexistem formando o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Nas cinzas, onde ocorre a concentração dos elementos, a imagem com essa

distribuição fica mais evidenciada e é confirmada no DRX. Além disso, nas cinzas verificou-se a distribuição em pontos similares do Al e do Si, formando uma possível fase entre o Al e Si. A presença destes elementos (Cr, O, Al e Si) é confirmada em análise de FRX e quantitativa (ICP-OES, IC, e Titulometria). A análise elementar confirma também a presença do O. Os dados corroboram com análise realizada por outros autores (BASEGIO, 2004; CABALLERO; FONT; ESPERANZA, 1998; FERNÁNDEZ-SEMPERE et al., 1997; VIEIRA, 2004), onde também foram identificados os elementos Cr, Al e Si nas amostras. Basegio (2004) e Vieira (2004) verificaram na análise de MEV a formação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , confirmada nas amostras analisadas no presente trabalho.

#### 4.4 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

A partir dos resultados da caracterização alguns pontos importantes podem ser destacados.

Os resíduos amostrados com diferentes idades, não apresentaram alterações ou diferenças consideráveis em suas características, em relação a parâmetros de análise imediata, elementar e de poder calorífico. Quando comparado a outros tipos de biomassa cabe avaliar a presença de elementos como o S, Cl, N e Cr.

Em processos de tratamento térmico não controlado, esses elementos podem causar danos à saúde e ao meio ambiente, que vão desde a formação de compostos ácidos à formação de compostos carcinogênicos. A presença do N e S, pode ocasionar a liberação de compostos como  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ , que causam poluição atmosférica e também gases ácidos que podem contribuir na ocorrência de chuvas ácidas (GODINHO, 2006; WENZEL, 2008). Parâmetros de N e S diminuíram em relação às aparas, sendo assim é importante que ocorram controles desses parâmetros em processos de tratamento térmico.

Embora o teor de Cl tenha sido baixo, este teor (exceto para as amostras do ano de 2008) reduziu em relação às aparas, indicando volatilização no processo de queima dos resíduos. O Cl pode influenciar na formação de dioxinas e furanos, e assim como o  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ , as dioxinas e furanos são responsáveis pela poluição atmosférica e são considerados compostos carcinogênicos (HOFF, 2002; WENZEL, 2008).

Outro elemento de caráter carcinogênico é o  $\text{Cr}^{6+}$  (PEREIRA, 2008; SOUZA, 2003). Este não foi detectado nas aparas, no entanto, após processo de queima, aparece nas cinzas com valores de 0,01 a 0,02% e deve ser monitorado. Segundo Companhia Nacional do Estado de São Paulo CETESB (2010), para que resíduos de couro sejam dispostos em aterros

como um resíduo não perigoso, dentre outros requisitos, os teores de  $\text{Cr}^{6+}$  devem ser inferiores a 1 mg/kg (0,0001%).

Demais elementos encontrados foram basicamente os mesmos (Si, Fe, Al, Ca, Ti, K, Mg, Na e Cl), no entanto, em termos quantitativos estes variaram bastante. Essa variação pode ocorrer em função de diferentes produtos aplicados aos couros no decorrer do tempo. O Cr aparece como elemento majoritário, tanto nas aparas, quanto nas cinzas. Apesar de não haver diferenças consideráveis nos resíduos, estes não foram amostrados em locais mais profundos das valas e que podem apresentar maiores características de degradação.

Quanto ao cromo, o resíduo mais antigo (2005) apresentou menores valores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , e pode estar relacionada à oferta e/ou tipo de produto aplicado durante o processamento do material e à degradação do material com o passar do tempo. As alterações desse metal devem ser avaliadas, uma vez que possa estar ocorrendo à especiação deste em formas mais tóxicas, ou o arraste deste e contaminação da área do aterro industrial. Além disso, a redução de teores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nas cinzas empobrece este resíduo, ao pensarmos na reinserção deste metal em processos industriais.

Quanto à análise térmica, realizada em condições de atmosfera inerte, percebe-se padronização de perdas de massa nas aparas, onde os maiores picos ocorrem a  $340^\circ\text{C}$ , com perdas de massa total numa média de 83%. As cinzas não apresentaram variações consideráveis quanto à perda ou ganho de massa, sendo que esta estabilidade vem a demonstrar a ausência de materiais orgânicos neste resíduo. Como a análise DTA não foi realizada, não houve como confirmar se a pequena perda de massa está relacionada a mudança de fase dos compostos presentes.

#### **4.5 POSSIBILIDADES DE RECICLAGEM**

Ao se pensar em processos de reciclagem cabe citar a Lei 12305 (Brasil, 2010) que tem como ordem de priorização a não geração de resíduos, a redução, a reciclagem, tratamento e disposição final. A reciclagem vem a ser uma das alternativas de aproveitamento de resíduos quando as anteriores não são possíveis, mas é importante considerar, além das características de um resíduo, a viabilidade ambiental e econômica envolvida neste processo.

Os resíduos de aparas conforme citado anteriormente, podem ser aproveitados na agricultura. Por apresentarem elementos como C, e nutrientes como N e S servem como nutriente ao solo. Embora as aparas apresentem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na sua composição, e a sua conversão a

Cr<sup>6+</sup> seja complexa e dependente de diferentes fatores (pH, temperaturas elevadas, agentes oxidantes, etc.) este parâmetro deve ser considerado e monitorado.

Segundo Cortez et al. (2008), a determinação de algumas características químicas e térmicas é fundamental para avaliação de resíduos como potencial combustível, dentre as quais a composição química, elementar, e de poder calorífico superior e inferior. Conforme apresentado por Khan et al. (2009), a madeira possui umidade de 4,9%, material volátil de 80,4% , carbono fixo de 14,5% e cinzas de 0,2%. Ainda, segundo Nascimento (2012), a biomassa é uma mistura complexa de materiais orgânicos, dentre os quais carboidratos, gorduras e proteínas, juntamente com pequenas quantidades de minerais, como Na, P, Ca e Fe.

Considerando que os resultados de caracterização dos resíduos de couro (análise imediata, elementar, minerais e de poder calorífico) são similares aos de outras biomassas, confirmar-se a possibilidade de utilização dos resíduos de couro como biocombustíveis ou em processos de tratamento térmico, sendo que estes estudos já foram conduzidos por diferentes autores (BAHILLO et al. 2004; GODINHO et al., 2011; GODINHO et al., 2007; YILMAZ et al., 2007).

Segundo Godinho (2006), o tratamento térmico pode ser definido como um processo de decomposição do resíduo via oxidação, que tem como objetivo diminuir a sua reatividade, toxicidade, ou ainda a sua patogenicidade, além do volume. Ainda segundo o autor, outra possibilidade para recuperação do calor produzido no tratamento térmico é a produção de vapor saturado, que pode ser utilizado nas indústrias do setor coureiro calçadista.

A recuperação energética deve ser avaliada considerando sua viabilidade técnica e ambiental, com o monitoramento de emissão de gases tóxicos (BRASIL, 2010). Além disso, deve ser avaliado o que dispõe o CONAMA na Resolução nº316/02 sobre procedimentos e critérios para o funcionamento do tratamento térmico de resíduos (CONAMA, 2002).

Quanto às cinzas, percebe-se um grande potencial de reciclagem destas, cuja formação cristalina e química é similar ao óxido de cromo comercial. A similaridade ao Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial possibilita a recuperação deste composto das cinzas e utilização em processos de fabricação de pigmentos, ou retornando ao ciclo de produção do sulfato básico de cromo, conforme pesquisado por diferentes autores (ALVES, 2007; DETTMER; 2008; MARCELLO; 2013; WENZEL, 2008).



De maneira geral, a riqueza nas características avaliadas dos couros requer que estudos mais aprofundados de reciclagem sejam realizados. Embora a presença de cromo seja essencial em processos de reinsertão das cinzas em processos de reciclagem, este elemento configura o resíduo em potencial poluidor e como classe I – Perigoso (ABNT, 2004), e deve ser um parâmetro a ser considerado nos processos de reciclagem, tanto em processos de tratamento térmico, quanto no uso destes resíduos no solo.



## 5 CONCLUSÃO

Nesta etapa conclusiva do trabalho, é possível diante da avaliação dos resultados tecer algumas considerações finais sobre a caracterização de resíduos de couro de um aterro industrial. Através deste trabalho foi possível obter-se uma série de dados de caracterização dos resíduos de couro, que possibilitarão um melhor direcionamento e avaliação de oportunidades de reciclagem destes resíduos, valorizando-os como coprodutos. Como os resíduos amostrados são de diferentes períodos, estes dados servirão também como base para monitoramento de possíveis alterações causadas nessas propriedades no decorrer do tempo.

Alguns itens não contemplados no escopo do trabalho ou limitações decorrentes de dificuldades na amostragem ou análises são sugeridos como melhorias no item de sugestão para trabalhos futuros.

### 5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando os resultados apresentados pode-se concluir:

Quanto a **caracterização de resíduos sólidos de couro oriundos da indústria calçadista com diferentes idades de armazenamento e das cinzas provenientes da combustão de aparas com diferentes idades de armazenamento** verificou-se uma padronização dos parâmetros no decorrer do tempo, sendo que não ocorreram alterações consideráveis na umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo destes resíduos. Na análise elementar os parâmetros de S, C, H, N e O mantiveram-se similares tanto nas aparas quanto nas cinzas, sendo estes semelhantes a outras biomassas conforme citado no decorrer do trabalho.

Nas análises químicas qualitativas e quantitativas o elemento majoritário é o Cr, apresentando ainda elementos como o S, Ti, Fe, Si, Ca, Al, K. Estes elementos foram encontrados tanto nas aparas quanto nas cinzas. Nos termogramas apresentados pode-se observar perdas de massa em etapas iniciais de aquecimento destes resíduos, com picos em faixas intermediárias de temperaturas próximas a 340 °C. O PCS dos resíduos apresenta-se de 21.060 a 22.170 J/g e o PCI de 19.680 a 20.830 J/g em diferentes amostras analisadas, mantendo um valor padrão em resíduos de diferentes idades e também valor similar a outras biomassas. Na parte estrutural destes resíduos ocorre a formação de fases como a eskolaita (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), quartzo (SiO<sub>2</sub>) e calcita (CaCO<sub>3</sub>), apresentado no DRX, sendo que no MEV/EDS percebe-se a interação do Cr com o O, além de elementos como Si e Al nas amostras das cinzas.

**Comparando-se os resultados de caracterização, alterações nas propriedades e composição destes resíduos**, verifica-se que no tempo analisado as pequenas variações não são consideráveis, o que possibilita uma reciclagem mais assertiva e possível para os resíduos armazenados neste aterro.

A partir da **avaliação dos resultados obtidos, e das oportunidades de reciclagem e/ou reaproveitamento dos resíduos** existentes, ao se verificar o potencial calorífico destes resíduos, os grandes volumes destes armazenados em aterros, a escassez de energia e de locais para novos aterros industriais, a utilização deste resíduo em processos de tratamento térmico apresenta-se como alternativa interessante de aproveitamento deste resíduo. Quando nestes processos houver sobra de cinzas e considerando a quantidade de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  encontrado neste estudo, cabe avaliar o aproveitamento do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em outros produtos, como pigmentos e produção de sulfato básico de cromo, retornando o mesmo aos processos.

## **5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para a realização de trabalhos futuros, sugere-se:

- Avaliar o processo de especiação do Cr para verificar o que ocorre com este elemento no decorrer do tempo;
- Quantificar e especiar o S para entender seu comportamento no aterro e em processos de queima;
- Preparar as cinzas das aparas em condições controladas de temperatura e tempo, a fim de se ter um resíduo padrão;
- Quantificar percentual de resíduos (contaminantes) no aterro em relação aos resíduos de couro;
- Acompanhar as mudanças nas características destes resíduos num período maior de tempo e se possível em fardos localizados em profundidades maiores do aterro;
- Fazer análise de DTA a fim de se obter os tipos de transições de fases e reações que podem estar ocorrendo nos resíduos analisados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Míriam Antonio de. **Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos**. 2006. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2006.

ALVES, Cláudia Rosane Ribeiro. **Obtenção de uma liga de ferro-cromo de alto teor de carbono a partir das cinzas da incineração de aparas de couro**. 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2007.

ALVES, Cláudia Rosane Ribeiro; BUZIN, Pedro Jorge Walburga Keglevich; HECK, Nestor Cezar; SCHNEIDER, Ivo André Homrich. Utilization of ashes obtained from leather shaving incineration as a source of chromium for the production of HC-FeCr alloy. **Minerals Engineering**, v. 29, p.124-126, 2012.

AMARAL, Luciani Alano. **Alternativas para o tratamento de resíduos de couro curtido ao cromo – Hidrólise enzimática e ação bacteriana**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D1552**:: standard test method for sulfur in petroleum products (high-temperature method). West Conshohocken, PA, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D3176**: standard practice for ultimate analysis of coal and coke. West Conshohocken, PA, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D3790**: standard test method for volatile matter (Moisture) of leather by oven drying. West Conshohocken, PA, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D4208**: standard test method for total chlorine in coal by the oxygen bomb combustion/ion selective electrode method. West Conshohocken, PA, 2013

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D4239**: standard test method for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion. West Conshohocken, PA, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D5373**: standard test methods for determination of carbon, hydrogen and nitrogen in analysis samples of coal and carbon in analysis samples of coal and coke. West Conshohocken, PA, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D5865**: standard test method for gross calorific value of coal and coke. West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D6716:** standard test method for total ash in wet blue or wet white. West Conshohocken, PA, 2013

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D7582:** standard test methods for proximate analysis of coal and coke by macro thermogravimetric analysis. West Conshohocken, PA, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM E1645-01** Standard Practice for Preparation of Dried Paint Samples by Hotplate or Microwave Digestion for Subsequent Lead Analysis, PA, 2007.

AQUIM, Patrice Monteiro de. **Balanco de massa:** uma ferramenta para otimizar os processos de ribeira e curtimento. 2004. 196 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA). **CEMP 081:** materiais granulares usados para fundição: determinação da distribuição granulométrica e módulo de finura. São Paulo, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8290:** carvão mineral: determinação do teor de materiais voláteis: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8293:** carvão mineral: determinação de umidade: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004:** resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10007:** amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11029:** peles e couros: determinação do teor de matéria volátil. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11031:** couro: determinação da cinza total sulfatada. Rio de Janeiro, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11034:** couro: preparação das amostras de couro para análise química. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11057:** couro: determinação do pH e da cifra diferencial. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR/ISO 5398-1:** couro: determinação química do teor de óxido crômico. Rio de Janeiro, 2014.

ASSUNÇÃO, J. V. de; PESQUERO, C. R. Dioxinas e furanos: origens e riscos. **Revista Saúde Pública**, São Paulo, v. 33, nº 5, p. 523-530, 1999.

BACARDIT, Anna; BURGH, Stefan van der; ARMENGOL, Jordi; OLLÉ, Luis. Evaluation of a new environment friendly tanning process. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 568-573, 2014.

BAHILLO, A.; ARMESTO, L.; CABANILLAS, A.; OTERO J. Thermal valorization of footwear leather wastes in bubbling fluidized bed combustion. **Waste Management**, v. 24, p. 935-944, 2004.

BASEGIO, T. M.; LEAO, A. P. B.; BERNARDES, A. M.; BERGMANN, C. P. Vitrification:: an alternative to minimize environmental impact caused by leather industry wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 604-611, 2009.

BASEGIO, Tania Maria. **Imobilização do íon cromo oriundo de cinzas da incineração de serragem de couro em corpos cerâmicos vitrificados**. 2004. 134 f. Tese (Doutorado em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2004.

BAUMHARDT NETO, Ricardo. Raios X. In: CANEVAROLO JR., Sebastião V. (Org.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004. p. 41-60.

BERNARDES, Débora Maria. Isolamento e identificação de fungos contaminantes em couro 'wet-blue'. **Revista do Couro**, Estancia Velha ABQTIC, v. 22, n. 115, ago./set. 1996.

BERRY, F. J.; COSTANTINI, N.; SMART, L. E. Synthesis of chromium-containing pigments from chromium recovered from leather waste. **Waste Management**, v. 22, p. 761-772, 2002.

BINGHERNG, C.; *Enviromntal health critheria for chromium*. International Programme on Chemical Safety, Geneva, 1988. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>>. Acesso em: 11/07/2015.

BIZZO, Waldir. A. **Combustão** [apostila da disciplina EM 722 - Geração, Distribuição e Utilização de Vapor]. [Campinas: UNICAMP, 201-].

LUZ, A. P.; BORBA, N. Z.; PANDOLFELLI, V. C. Evolução da resistência mecânica e dos produtos de hidratação de um cimento de aluminato de cálcio, visando sua aplicação em endodontia. **Cerâmica**, São Paulo, v.60, n. 354 Apr./June 2014

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm)>. Acesso em: 13 março 2014.

BREHM, Feliciane Andrade. **Adição de óxido de zinco (ZnO) em pastas de cimento visando viabilizar a reciclagem de pós de aciaria elétrica (PAE) na construção civil**. 2004. 105 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2004.

- CABALLERO, J. A.; CONESA, J. A. New approach to thermal analysis kinetics by considering several first order reactions. **Thermochimica Acta**, v. 525, p. 40-49, 2011.
- CABALLERO, J. A.; FONT, R.; ESPERANZA, M. M. Kinetics of the thermal decomposition of tannery waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 47, p. 165-181, 1998.
- CALHEIRO, Daiane. **Influência do uso de aditivos na moagem de cinzas de casca de arroz para sua adequação como coproduto**. 2011. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, 2011.
- CENTRO NACIONAL DE TECNOLOGIAS LIMPAS. **Questões ambientais e a PmaisL**. Porto Alegre: CNTL/SENAI-RS/UNIDO/UNEP, 2003. (Manuais de Produção mais Limpa).
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria nº 145/2010/P, de 11 de maio de 2010. **Diário Oficial [do] Estado de São Paulo**, Caderno Executivo I, São Paulo, SP, 13 maio 2010. Seção I, p. 50-51.
- CHABAANE, L.; TAHIRI, S.; ALBIZANE, A.; EL KRATI, M.; CERVERA, M. L.; LA GUARDIA, M. Immobilization of vegetable tannins on tannery chrome shavings and their use for the removal of hexavalent chromium from contaminated water. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 310-317, 2011.
- CHANG, Y. M.; FAN, W. P.; DAI, W. C.; HSI, H. C.; WU, C. H.; CHEN, C. H. Characteristics of PCDD/F content in fly ash discharged from municipal solid waste incinerators. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 2, p. 521-529, 2011.
- CHENG, Gong; HE, Pi-wen; XIAO, Bo; HU, Zhi-quan.; LIU, Shi-ming; ZHANG, Le-guan; CAI, Lei. Gasification of biomass micron fuel with oxygen-enriched air: Thermogravimetric analysis and gasification in a cyclone furnace. **Energy**, v. 43, p. 329-333, 2012.
- CLAAS, Isabel Cristina; MAIA, Roberto Augusto Moraes. **Manual básico de resíduos industriais de curtume**. Porto Alegre: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (RS). Centro Tecnológico do Couro SENAI, 1994.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 316, de 29 de outubro de 2002**. Dispoe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=338>>. Acesso em: 20 jun. 2014.
- CORTEZ, Luís Augusto Barbosa; LORA, Electo Eduardo Silva; GÓMEZ, Edgardo Olivares. **Biomassa: para energia**. Campinas: UNICAMP, 2008. 732 p.
- CORY, N.J: A practical discussion session to deal with opportunities for improvement of customer/end user satisfaction. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 92, p.119, 1997.



CUCOS, A.; BUDRUGEAC, P.; MIU, L.; MITREA, S.; SBARCEA, G. Dynamic mechanical analysis (DMA) of new and historical parchments and leathers: correlations with DSC and XRD. **Thermochimica Acta**, v. 516, p. 19-28, 2011.

CHRONSKA, K.; PRZEPIORKOWSKA, A. Buffing dust as a filler of carboxylated butadiene-acrylonitrile rubber and butadiene-acrylonitrile rubber. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 348-355, 2008.

CUNLIFFE, A. M.; WILLIAMS, P. T. De-novo formation of dioxins and furans and the memory effect in waste incineration flue gases. **Waste Management**, v.29, p. 739-748, 2009.

CUSTÓDIO NETO, Silvestre; RICHTER, Fernando Pacheco. **Inovação e dedicação ao couro: aliando a química à prática de aplicação**. São Paulo: All Print, 2009. 375 p.

DAL MOLIN, Denise Carpena Coitinho. Técnicas Experimentais para Estudo da Microestrutura. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Org.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: IBRACON, 2007. cap. 14, p. 403-436.

DETTMER, Aline. **Recuperação do cromo das cinzas do tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista visando curtimento de peles**. 2008. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, 2008.

DETTMER, Aline; NUNES, Keila Guerra Pacheco; GUTTERRES, Mariliz; MARCÍLIO, Nilson Romeu. Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 710-714, 2010.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNGASSOCIAÇÃO (DIN). **EN 15289: Solid Biofuels - Determination Of Total Content Of Sulphur And Chlorine**. German, 2010.

EL-SABBAGH, Salwa H.; MOHAMED, Ola A. Recycling of chrome-tanned leather waste in acrylonitrile butadiene rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, p. 979-988, 2011.

ERDEM, Mehmet; ÖZVERDI, Arzu. Leaching behavior of chromium in chrome shaving generated in tanning process and its stabilization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 51-55, 2008.

FATHIMA N. N.; ARAVINDHAN, R.; RAO, J. R.; NAIR, B.U. Stabilized protein waste as a source for removal of color from wastewaters. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, p. 1397-1402, 2011.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER (FEPAM). **Relatório sobre a geração de resíduos sólidos industriais no Estado do Rio Grande do Sul**. Rio Grande do Sul. p. 27, 2003. Disponível em:<<http://www.fepam.rs.gov.br/biblioteca/rsi.asp>>. Acesso em: 18 maio 2014.

FERNANDES, H.R.; FERREIRA, J.M.F. Recycling of chromium-rich leather ashes in porcelain tiles production. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p4657-4663, 2007.

FERNÁNDEZ-SEMPERE, J.; BARRUESO-MARTÍNEZ, M.L.; FONT-MONTESINOS, R.; SABATER-LILLO, M.C. Characterization of tannery wastes comparison of three leachability test. **Journal of Hazardous Materials**, v. 54, p. 31-45, 1997.

FIGUEIREDO-SGANDERLA, J. A.; PRODANOV, C. C.; DAROIT, D. Impacts of the globalized economy on the environment: the tanning industry in the Vale Do Rio dos Sinos. **Brazilian Journal of Biology**, São Paulo, v. 70, n. 4, p.1231-1243, 2010.

FISHMAN, Marshall L., FRIEDMAN, Robert B.; HUANG, Samuel J. **Polymers from Agricultural Coproducts**, Washington, DC, vol. 575. 1994. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/book/10.1021/bk-1994-0575>>. Acesso em: Maio, 2014.

FONT, J., CUADROS, R. M.; REYES, M. R.; COSTA-LOPES, J.; MARSAL, A. Influence of various factors on chromium (VI) formation by photo-ageing. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 83, p. 300 - 306, 1999.

FRANÇA, L.A. **Caracterização química e estrutural de turmalinas**. 2008. 97 p. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2008.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUKOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

FUCK, Wagner Fernando; GUTTERRES, Mariliz. Produtos químicos perigosos e de uso restrito no couro. In: GUTTERRES, Mariliz. **A ciência rumo à tecnologia do couro**, vol. 1. Porto Alegre: Tríplice, 2008. p. 412-424

FUCK, W. F.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N. R. **Influência do acabamento molhado e do envelhecimento do couro na oxidação de cromo**. VI Oktober Forum. 2017.

FUCK, W. F. ; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N. R.; BORDINGNON S. The influence of chromium supplied by tanning and wet finishing processes on the formation of Cr (VI) in leather. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 221 – 228, 2011.

GAMMOUN, A.; TAHIRI, S.; ALBIZANE, A.; AZZI, M.; MOROS J.; GARRIGUES S.; DE LA GUARDIA, M. Separation of motor oils, oily wastes and hydrocarbons from contaminated water by sorption on chrome shavings. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p.148-153, 2007.

GAMMOUN, A.; TAHIRI, S.; ALBIZANE, A.; AZZI, M.; MOROS J.; LA GUARDIA, M. Decontamination of water polluted with oil through the use of tanned solid wastes. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 6, p. 553-559, 2007a.

GÁZQUEZ, M. J.; BOLÍVAR, J. P.; GARCÍA-TENORIO, R.; VACA, F. Physicochemical characterization of raw materials and co-Products from the titanium dioxide industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1429-1440, 2009.

GIANELLO, C.; DOMASZAK, S.C.; BORTOLON, L.; KRAY, C.H.; MARTINS, V. Viabilidade do uso de resíduos da agroindústria coureiro-calçadista no solo. *Ciência Rural*, Santa Maria, Online, 2011.

GIL, R. R.; GIRÓN, R. P.; LOZANO, M. S.; RUIZ, B.; FUENTE, E. Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p.129-136, 2012.

GODINHO, Marcelo; BIRRIEL, Eliena Jonko; MARCILIO, Nilson Romeu; MASOTTI, Leonardo; MARTINS, Celso Brisolará; WENZEL, Bruno München. High-temperature corrosion during the thermal treatment of footwear leather wastes. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 5, p. 1019-1025, 2011.

GODINHO, M.; MARCILIO, N. R.; MASOTTI, L.; MARTINS, C. B.; RITTER, D. E.; WENZEL, B. M. Formation of PCDD and PCDF in the thermal treatment of footwear leather wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, 1100-1105, 2009.

GODINHO, M.; MARCILIO, N. R.; FARIA VILELA, A. C.; MASOTTI, L.; MARTINS, C. B. Gasification and combustion of the footwear leather wastes. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 102, n. 6, p. 182-190, 2007.

GODINHO, M. **Gaseificação e combustão combinadas de resíduos sólidos da indústria coureiro – calçadista**. 2006. 106 f. Tese (Doutorado em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2006.

GODINHO, Marcelo; MARCILIO, Nilson Romeu; MASOTTI, Leonardo; MARTINS, Celso Brisolará. Determinação das reações que ocorrem em um incinerador de leito fixo para resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista In: IX Congresso brasileiro de engenharia e ciências térmicas, 2002, Caxambu. **Anais eletrônicos...**Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002: Disponível em: < <http://www.abcm.org.br/pt/wp-content/anais/encit/2002/Paper-title/22/CIT02-0756.PDF>> Acesso em: 13 jun.2014.

GODOLPHIM, Roger da Rosa. **Incineração em Leito Fixo de Resíduos de Couro Wet-Blue (Projeto do Incinerador, Emissões de NO e Cromo VI)**. 2000. 137 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2000.

GÓMES-MORENO, F. J.; SANZ-RIVERA, D.; MARTÍN-ESPIGARES, M.; PAPAMELETIOU, D.; SANTI, G. D.; KASPER, G. Characterization of particulate emissions during pyrolysis and incineration of refuse derived fuel. **Journal of Aerosol Science**, v. 34, p. 1267 – 1275, 2003.

GRATACOS, Masanella E.; ADZET ADZET, Jose Maria. **Química-técnica de teneria**. Barcelona: Igualada, 765 p., 1985.

GUTTERRES, Mariliz. Absorção de agentes de curtimento e engraxe e modificação da matriz de colágeno. In: GUTTERRES, Mariliz. **A ciência rumo à tecnologia do couro**, vol. 1. Porto Alegre: Tríplice, 2008. p. 42-58.

- HAIJZADEH, Y.; ONWUDILI, J.; WILLIAMS, P. Removal potential of toxic 2378-substituted PCDD/F from incinerator flue gases by waste-derived activated carbons. **Waste Management**, v. 31, p. 1194-1201, 2011.
- HAGE, D. S.; CARR, J. D. **Química analítica e análise quantitativa**, 1 ed.. São Paulo: Pearson, 2011.705p.
- HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa**, 8 ed.. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 898 p
- HOINACKI, Eugênio. **Peles e couros: origens, defeitos e industrialização**. 2. ed. rev. e ampl. Porto Alegre: SENAI-RS, 1989. 319 p.
- HOINACKI, Eugênio; KIEFER, Carlos Guilherme; MOREIRA, Marina Vergílio. **Manual básico de processamento do couro**. Porto Alegre: SENAI-RS, 1994. 402 p.
- HOFF, Cristina Stein. **Metodologia de análise de dioxinas em Cinzas Obtidas da Incineração de Couro Wet-Blue**. 133 f. (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2002.
- HU, Jing; XIAO, Zuobing; ZHOU, Rujun; DENG Weijun; WANG, Mingxi; MA, Shuangshuang. Ecological utilization of leather tannery waste with circular economy model. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 221-228, 2011.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 17075**: determination of chromium (VI) content. Genebra, 2012.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 562**: Hard coal and coke - determination of volatile matter. Genebra, 2010.
- JACKSON, P. E. Ion Chromatography in Environmental Analysis. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. p. 2779-2801 Chichester, 2000.
- JAEGER, Micheline. **Biofiltro: utilização de serragem de couro para polimento de efluente industrial**. 2013. 69 f. Trabalho de Conclusão de curso (Bacharel em Engenharia Ambiental) – Curso de Engenharia Ambiental, Centro Universitário Univates (UNIVATES), Lajeado, 2013.
- KALBE, Ute; BERGER, Wolfgang; ECKARDT, Jürgen; SIMON, Franz-Georg. Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste. **Waste Management**. v. 28, p. 1027-1038, 2008
- KANTARLI, Ismail Cem; YANIK, Jale. Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of toxic materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 348-356, 2010.
- KHAN, A.A.; de JONG, W.; JANSSENS, J.P.; SPLIETHOFF, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 21-50, 2009.

KLEINLEIN, W. **Caracterização energética de biomassas amazônicas**. 2010. 60f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Pará. Pará, 2010.

KLUG, Jeferson Leandro. **Simulação Termodinâmica da adição de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em escória para o aproveitamento do cromo do resíduo da incineração de couro**. 2007. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2007.

KONG, J.; YUE, Q.; WANG, B.; HUANG, L.; GAO, B.; WANG, Y.; LI, Q. Preparation and characterization of activated carbon from leather waste microwave-induced pyrophosphoric acid activation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 710-713, 2013.

LECLERC, D.; DUO, W. L., VESSEY, M. Effects of combustion and operating conditions on PCDD/PCDF emissions from power boilers burning salt-laden wood waste. **Chemosphere**, v. 66, p. 676-689, 2006.

LEITA, L. et al. Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil. **Environmental Pollution**, London, v. 157, p. 1862-1866, 2009.

LINHARES, Sérgio; GEWANDSZNAJDER, Fernando. **Biologia Hoje**: Os seres vivos. 10. ed. São Paulo: Ática, 503 p. 1999.

MACIEL, Elenize Ferreira. **Avaliação da lixiviação de cromo em monólito de concreto por imersão e irrigação**. 140 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, 2015.

MANZO, Giovanni. **Chimica e tecnologia del cuoio**. Italy: Media Service, 824 p, 1999.

MARCELLO, Reginaldo Rosso. **Caracterização e beneficiamento das cinzas de incineração de aparas de couro para uso como pigmento cerâmico a base de óxido de cromo**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2013.

MATOS, Jivaldo do Rosário; MACHADO, Luci D. Brocardo. Análise Térmica – Termogravimetria. In: CANEVAROLO JR., Sebastião V. (Org.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004. p. 209-228.

MARTINS, Clauren Moura. **Determinação das espécies de cromo nas cinzas da incineração de couro *wet-blue* em reatores de leito fixo e leito fluidizado**. 2001.76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2001.

MODOLO, R.C.E.; TARELHO, L.A.C; TEIXEIRA, E.R.; FERREIRA, V.M; LABRINCHA, J.A. Treatment and use of bottom bed waste in biomass fluidized bed combustors. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 170-181, 2014

MODOLO, R.C.E., SILVA, T.; SENFF, L.; TARELHO, L.A.C; LABRINCHA, J.A, FERREIRA, V.M.; SILVA, L. Bottom Ash from Biomass Combustion in BFB and Its Use in Adhesive-Mortars. **Fuel Processing Technology**, v. 129, p. 192–202, 2015.

MOREIRA, Marina Vergílio; TEIXEIRA, Regina Cánovas. **Estado da arte tecnológico em processamento do couro: revisão bibliográfica no âmbito internacional**. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas (Projeto Desenvolvimento Sustentável da Indústria do Couro em MG e no RS), 2003.

MOREIRA, Marina Vergílio; ALVES, Darlan Daniel... [et al.] (Colab.). **Dossiê Técnico: premissas para a produção sustentável na indústria do couro**. Novo Hamburgo: Centro Tecnológico do Couro SENAI-RS, 2012.

MOTHÉ, Cheila Gonçalves; AZEVEDO, Aline Damico de Azevedo. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo. Editora: iEditora. 2002.

MUNIR, S.; DAOOD, S. S.; NIMMO, W.; CUNLIFFE, A. M.; GIBBS, B. M. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v.100, 1413-1418, 2009.

NASCIMENTO, Vicente Franco. **Caracterização de biomassas amazônicas – ouriço de castanha-do-brasil, ouriço de sapucaia e caroço do tucumã – visando sua utilização em processos de termoconversão**. 2012.148f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – (UNICAMP), Campinas, 2012.

NAVIGLIO, B., et. al. Sistemas de curtimentos alternativos ao cromo, Chrome Free e Metal Free. Departamento dos estudos, das instituições e dos sistemas territoriais, universidade dos estudos de Nápoles “Pathenólpe”, **Revista do Couro**, 2011.

OLIVEIRA, L. C. A.; COURA, C. V. Z.; GUIMARÃES, I. R.; GONÇALVES, M. Removal of organic dyes using Cr-containing activated carbon prepared from leather waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1094-1099, 2011.

OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D. Q. L; COSTA, L. C. M. Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide. **Materials Letters**, v. 62, p. 3710-3712, 2008.

OLIVEIRA, Regina de Carvalho. **Contaminação do solo por alguns resíduos de curtume**. 2008. 152 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, 2008.

OLIVEIRA, Lisandra Tamiozzo De. **Incorporação de resíduo de curtume em artefatos cerâmicos – uma alternativa para redução de passivo ambiental**.104 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnológicas Ambientais, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, (UFMS), Campo Grande, 2008a.

OLIVEIRA, Diana Quintao Lima de, CARVALHO, G.et al. **Utilizacao de residuos da industria de couro como fonte nitrogenada para capim-elefante**. Revista brasileira de ciencia do solo. Vol. 32. Jan-Fev/2008b. pg 417-424. Disponível em: <http://www.redalyc.org/pdf/1802/180214230038.pdf>. Acesso em maio 2015

OLIVEIRA, N. M. **Caracterização da serragem de couro ao cromo antes e após a queima com ênfase nas concentrações de cromo (III, VI e Total)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 1997.

ÓRGILES, A.C. Recuperação de cromo e energia a partir de resíduos de couro. **Tecnicouro**, Novo Hamburgo, v. 16, n. 3, 6 p, 1994.

PADILHA, Denizia; WENZEL Bruno M.; MARCILIO Nilson R.; SILVA, Arhur D. B.; CAVALCANTI, Lucas P.; GODINHO, Marcelo. Dephosphorization of chromium-rich ashes from thermally-treated leather waste for utilization in pyrometallurgical process. **International Journal of Mineral Processing**, v. 114-117, p. 63-68, 2012.

PEREIRA, Samanta V.; ZILO, Juciele; AZEVEDO André; MARCILIO, Nilson R.; GODINHO, Marcelo; MASOTTI, Leonardo; MARTINS Celso B; GUTTERRES, Mariliz. Produção de cromato de sódio a partir das cinzas da Incineração de resíduos de couro. In: GUTTERRES, Mariliz. **A ciência rumo à tecnologia do couro**, vol. 1. Porto Alegre: Tríplice, 2008. P. 381-389.

PEREIRA, Isabel. **Estudo da Degradação do 2-Clorofenol através de processos oxidativos avançados**. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Engenharia Mauá, Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia (MAUA), São Caetano do Sul, 2008.

PEREIRA, Samanta Vieira. **Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo**. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2006.

PICCIN, J. S.; GOMES, C. S.; FERIS, L. A.; GUTTERRES, M. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 30-38, 2012.

POPESCU, C.; BUDRUGEAC, P; WORTMANN, F.-J.; MIU, L.; DEMCO, D.E; BAIAS, M.. Assessment of collagen-based materials which are supports of cultural and historical objects. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 976-982, 2008.

PRIEBE, Guilherme P. S.; GUTTERRES, Mariliz. Produção de óleos derivados do processamento de peles em curtumes. In: GUTTERRES, Mariliz. **A ciência rumo à tecnologia do couro**, vol. 1. Porto Alegre: Tríplice, 2008a. p. 326- 336.

- PRZEPIÓRKOWSKA, A.; CHRÓNKA, K.; ZABORSKI, M. Chrome-tanned leather shavings as a filler of butadiene–acrylonitrile rubber. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 252-257, 2007.
- RAMOS, Maria Coutinho. **Decomposição térmica de resíduos de couros curtidos ao cromo (III) – influência da granulometria**. 2007. 56 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande, 2007.
- REICH, Günter; TAEGER, Tilman. **From collagen to leather: the theoretical background**. Ludwigshafen: BASF Service Center, 2007. p. 337.
- RENDEIRO, Gonçalo ... [et al.] ; BARRETO, Eduardo José Fagundes (Coord.). **Combustão e gasificação de biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia**. Brasília, DF: Ministério de Minas e Energia, 2008.
- RIBEIRO, D. V.; YUAN, S. Y.; MORELLI M. R. Efeito da adição de serragem de couro tratada quimicamente nas propriedades do cimento portland. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 979-983, 2011.
- RIBEIRO, Elizete Maria Possamai. **Produção e análise físico-química do adubo de descarte de couro bovino com ênfase no impacto ambiental e energético**. 2006. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2006.
- RIBEIRO, Karen Cristina Rodenbusch. **Hidrólise de resíduos de couro curtido ao cromo**. 2003. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2003.
- RODRIGUES, Rodolfo. **Modelagem e simulação de um gaseificador em leito fixo para tratamento térmico de resíduos sólidos da Indústria Calçadista**. 171 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2008.
- ROSA, Marcelo Furrier. **Couro: história e arte**. Ipirorã: Althaprint, 2003. 127 p.
- ROSA, André Pereira. **Avaliação da Viabilidade Técnica e Ambiental do Uso do Conteúdo Ruminal Bovino como Biocombustível**. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, 2009.
- SALVADOR, Vera Lúcia Ribeiro. **Introdução a Técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X**. Apostila. Shimadzu. 2007.
- SANTOS, Letícia Melo dos. **Influência das propriedades dos óleos das variáveis do processo de engraxe na obtenção de couros macios**. 2006. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2006.



SANTOS, J. C. B dos; SARTOR, L. R; AZEVEDO, A.C; JUNIOR, V. S.S; CORREA, M.M; FILHO, J.C.A. **Relação Feldspatos e Quartzo em Neossolos provenientes de Gnaisses: Metodologia experimental por Difractometria de Raios X.** XXXIV Congresso Brasileiro de Ciencia do Solo. Florianópolis, 2013.

SCHNITZLER, Egon; COSTA, Wilson; FILHO, Marco Aurélio Carvalho; IONASHIRO, Massao. Proposta de Análises rápidas de calcários da região de Ponta Grossa por Termogravimetria (TG), comparadas com as titulações complexométricas clássicas. **Ciências Exatas da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, v.6, p. 37-46, 2000.

SIBILLA, J.P. **A guide to materials characterization and chemical analysis.** Morristown: VCH Publishers, 1988. 319p.

SILVA, A. J.; SARTI, A.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. **Estudo da aplicabilidade do processo biológico de redução de sulfato no tratamento de água residuária industrial.** Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes22/lxxo.pdf>. Acesso em 11/07/2015.

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C., **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 5ª ed., LTC. ano

SKOOG, D.A., WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** São Paulo: Cengage Learning, 2012.

SOARES, Erika Leite de Souza Ferreira. **Estudo da caracterização gravimétrica e poder calorífico dos resíduos sólidos urbanos.** 2011. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2011.

SOUZA, Frank da Rosa . **Aplicação de enzimas no processamento de couros: Comparação entre processos químicos e coenzimáticos.** 2010. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2010.

SOUZA, J.D.F. Reaproveitamento de resíduos sólidos de curtumes e indústrias de calçados. VII Jornada de estudos ambientais. **Tecnicouro**, v. 24, p.64-67, 2003.

SREERAM, K; RAO J; NAIR, B. Chromium (III) pigments: use of leather wastes as alternative starting material. **Journal of Amercian Leather Chemists Association**, v. 106, p. 219-225, 2011.

SUNDAR, Victor John; GNANAMANI, Arumugam; MURALIDHARAN Chellappa; CHANDRABABU Narasiman Kannan; MANDAL Asit Baran. Recovery and utilization of proteinous wastes of leather making: a review. **Reviews in Environmental Science Biotechnology**, v. 10, p. 151-163, 2011.

TABORSKI, W.; KOWALSKI, Z.; WZOREK, Z. KONOPKA, M. Thermal utilization of leather scrap after chrome tanning. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 100, p. 344-353, 2005.

TAHIRI, S.; ALBIZANE, A.; MESSAOUDI, A.; AZZI, M.; BENNAZHA, J.; YOUNSSI, S. Alami; BOUHRIA, M. Thermal behaviour of chrome shavings and of sludges recovered after

digestion of tanned solid wastes with calcium hydroxide. **Waste Management**, v. 27, p. 89-95, 2007.

TAVANI, Eduardo L.; LACOUR Norman A. Making of iron (III) tanning salts from a waste of the titanium recovery by the sulphate process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 72, p. 380-386, 2001.

TEIXEIRA, R. C.; BASEGIO, T. M.; BERGMANN, C. P. Caracterização química de resíduos sólidos de curtume (serragem de couro ao cromo) e sua aplicação como carga em materiais cerâmicos. In: Encontro Nacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 14. , Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, 1999.

TEIXEIRA, S.T.; da SILVA, L.M.; PEREZ, D.V.; WADT, P.G.,S. Resíduos de curtume e o aproveitamento agrícola. **Revista de biologia e ciência da terra**, v.11, p. 138-143, 2011.

TEIXEIRA, S.T.; da SILVA, L.M.; PEREZ, D.V.; WADT, P.G.,S. Resíduos de curtume e o aproveitamento agrícola. **Revista de biologia e ciência da terra**, v.11, p. 138-143, 2011.

THANIKAIVELAN, Palanisamy; RAO, Jonnalagadda R; NAIR, Balachandran U; RAMASAMI, Thirumalachari. Progress and recent trends in biotechnological methods for leather processing. **Trends in Biotechnology**, v. 22, p.181-188, 2004.

TOWNSEND, T.; JANG, Y-CH.; TOLAYMAT, T. Leaching Tests for Evaluating Risk in Solid Waste Management Decision Making. Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management. Report No. 03-01. Gainesville, FL, USA. 2003.

TRASGALLO, Alejandra Rivera; HERNANDEZ M., Juan Francisco; MARTINEZ, Jaime Munoz; SALAZAR, Raul Renteria. **Manual tecnico de productos de acabado**. Leon: CIATEG, 202 p., 1987.

VIEIRA Luís. A diminuição do passivo ambiental é urgente. **Tecnicouro**, Ano 29, nº 2, março 2008.

VIEIRA, Máiquel Santos. **Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista visando a obtenção de cromato de sódio (VI)**. 2004. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2004.

VINADÉ, Maria Elisabeth do Canto; VINADÉ, Elsa Regina do Canto. **Métodos Espectroscópicos de Análise Quantitativa**. Santa Maria: UFSM, 2005.

WANDER, Paulo Roberto. **Utilização de resíduo de madeira e lenha como alternativas de energias renováveis para o desenvolvimento sustentável da região nordeste do estado do Rio Grande do Sul**. 2001. 119 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2001.

VOGEL, A. I.; MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D; THOMAS, M.J.K. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 488 p.

WANG, Kuen-Sheng; SUN, Chang-Jung; LIU, Chung-Yu. Effects of the type of sintering atmosphere on the chromium leachability of thermal-treated municipal solid waste incinerator fly ash. **Waste Management**, v. 21, p. 85-91, 2001.

WENZEL, B. M. **Redução Carbotérmica do cromo contido nas cinzas do tratamento térmico de resíduos de couro visando a obtenção de liga ferrocromo e sulfato de cromo**. 2008. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2008.

WIONCZYK, Barbara; APOSTOLUK, Wiesław; CHAREWICZ, Witold A.; ADAMSKI, Zbigniew. Recovery of chromium (III) from wastes of uncolored chromium leathers. Part I. Kinetic studies on alkaline hydrolytic decomposition of the wastes. **Separation and Purification Technology**, v. 81, p. 223-236, 2011.

WONGSIRIAMNUAY, Thanasit; TIPPAYAWONG, Nakorn. Thermogravimetric analysis of giant sensitive plants under air atmosphere. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 9314-9320, 2010.

YAN, M.; LI, X.; CHEN, T.; LU, S. ; YAN, J.; CEN, K. Effect of temperature and oxygen on the formation of chlorobenzene as the indicator of PCDD/Fs. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, p. 1637-1642, 2010.

YILMAZ, O.; KANTARLI, I. C.; YUKSEL, M. SAGLAM, M.; YANIK, J. Conversion of leather wastes to useful products. Resources, **Conservation and Recycling**, v. 49, p. 436-448, 2007.

YI, J.; CHEN, H.; SHAN, Z.; SHAO, S.; Reconstituted leather made using a core-shell polyacrylate adhesive. **Journal of the Society of Leather Technologies and Chemists**, v. 97, p. 74-79, 2013.

ZENGİN, G.; OZGUNAY, H.; AYAN, E. M.; MUTLU, M. M. Determination of Dyestuffs Remaining in Dyeing Processes of Vegetable-Tanned Leathers and Their Removal Using Shavings. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 21, p. 499-508, 2012.