

TRANSFORMAÇÃO DE RESÍDUO DO COURO PARA APLICAÇÃO COMO FERTILIZANTES

Alloma S. Gosdag, Jeniffer K. Marques dos Santos¹

José Pedro Thompson Junior²

Universidade São Francisco

alloma.gosdag@hotmail.com

jeennymarques@hotmail.com

¹Alunas do Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco; Campus Campinas

²Professor Orientador José Pedro Thompson Junior, Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco; Campus Campinas.

Resumo. O Brasil é o maior produtor de rebanho comercial do mundo, o que o torna um grande gerador de resíduo sólido proveniente do processamento do couro em curtumes. Com quase 120 mil toneladas por ano de resíduo do couro gerados e descartado em aterros, o presente estudo visa propor uma alternativa à destinação adequada para o rejeito em questão, já que são classificados como perigosos por apresentarem em sua composição o elemento cromo (Cr), que confere alta toxicidade ao ambiente e à saúde humana quando não descartado corretamente. Dentre as diversas formas de descartes dos resíduos, as principais são a compostagem, coprocessamento, incineração e aterros sanitários, dos quais o último recebe cerca de 60% de seus resíduos oriundos da industrialização do couro, contaminando lençóis freáticos e o solo. Para o reaproveitamento desses materiais sólidos descartados pela indústria, será necessário um tratamento prévio, o qual extrai o cromo presente através de técnicas e materiais simples, posteriormente o resíduo líquido será precipitado em forma de sulfato de cromo, facilmente empregado em diversas áreas industriais e até mesmo no próprio processo produtivo. O material remanescente livre de cromo estará repleto de nitrogênio em forma de colágeno, grande aliado no desenvolvimento de plantas e um dos principais componentes presente em fertilizantes, dessa forma o mesmo será enriquecido com fósforo aumentando ainda mais a sua empregabilidade.

Palavras-chave: rejeito, cromo, colágeno.

Abstract. Brazil is the largest producer of commercial flock in the world, which makes it a greater generator of solid residue from tanning process. With almost 120.000 tons per year of waste of leather produced and discarded in landfills, the present study aims to propose an alternative for an appropriate destination for the reject in question, since they are classified as dangerous due to contain in your composition the Chromium element (Cr), which gives high toxicity to the environment and human health when not disposed correctly. Among the many forms of waste disposal, the main ones are composting, coprocessing, incineration and landfills, that the last one receives about 60% of its residues from the leather industrialization, contaminating groundwater and soil. For the reuse of these solid materials discarded by industry, a pretreatment is needed, which extracts chromium present using simple techniques and materials, after the liquid residue is precipitated in the form of chromium sulfate easily used in various industrial fields and even in the production process as raw material. The chromium free material will be filled with nitrogen in collagen form, great ally in the plant's development and one of the main components presents in fertilizers, that the same will be enriched with phosphorus increasing even more the employability.

Keyword: waste, chromium, collagen.

Introdução

Dos diversos impactos ambientais que o processo de globalização trouxe para a modernidade, um deles consiste no grande desafio em encontrar soluções e um bom gerenciamento para a grande quantidade de resíduos sólidos gerados diariamente em todo o mundo.

No Brasil, por exemplo, produz-se em média cerca de 387 quilos de resíduos sólidos por habitante a cada ano, número que se aproxima de países economicamente desenvolvidos, como Croácia (387 quilos) e Hungria (385 quilos), porém só se faz o descarte adequado de pouco mais de 58% (GIRARDI, 2016). A escassa padronização da destinação dos resíduos ainda faz com que se tenha pouca reciclagem, e que sejam enviados para lixões a céu aberto, é o que mostra o estudo realizado pela Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE).

A falta de gerenciamento e estrutura para destinação dos resíduos tem agravado os problemas ambientais, principalmente os classificados como perigosos, que devem ser tratados antes da disposição final, por serem altamente contaminantes e prejudiciais à saúde. Os classificados como perigosos, somando-se todas as regiões do Brasil obtém-se um valor de 3.786.391 toneladas por ano.

Atualmente o país possui o maior rebanho comercial do mundo, exportando US\$ 6,28 bilhões em 2017 para cerca de 80 países. O setor coureiro, que representa quase US\$ 2 bilhões, é um grande propulsor da economia nacional, que conta com mais de 2,8 mil indústrias gerando 42,1 mil empregos diretos (CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL- CICB, 2018). Contrapondo esses excelentes números, encontra-se a problemática da poluição ambiental.

Durante o processamento do couro produz-se uma enorme quantidade de resíduos sólidos e líquidos, entre eles: peles, serragens, aparas, efluentes e lama. O tratamento possui como principal agente curtente o sulfato de cromo (III), assim, os resíduos gerados após esse processo como aparas, pó de couro e serragem são classificados como Classe I - Perigosos (ABNT - NBR 10004) que exigem um tratamento e disposição especial. De acordo com a Resolução do CONAMA nº 313/2002, há uma lista de Resíduos Classe I, que os caracterizam e identificam através de códigos, os que serão avaliados neste estudo, são classificados como K193 - aparas de couro curtido ao cromo e K194- serragem e pó de couro contendo cromo. O problema encontra-se no não cumprimento das exigências, e quando descartados de forma incorreta podem se transformar em Cromo (IV), extremamente prejudicial à saúde, tóxico e cancerígeno (KOLOMAZNIK, 2008).

Uma alternativa à destinação dos resíduos do couro que contém em sua composição cerca de 4% de cromo (Cr) e 14% de nitrogênio (N), está na extração do cromo através da técnica patenteada pelo processo Br. PI 001538 (UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS - UFLA, 2004). O procedimento é capaz de remover até 99,6% de cromo III, através do agente complexante sal dissódicoetilenodiaminotetraacético (EDTA), obtendo-se sulfato de cromo que pode ser reutilizado no processo de curtimento com um simples tratamento com ácido sulfúrico. Há também uma segunda alternativa ao tratamento, em que se realiza a hidrólise do couro utilizando hidróxido de sódio (NaOH), estudo patenteado pela Mestre Diana Quintão Lima Oliveira da Universidade Federal de Lavras - UFLA.

Há diversos estudos que comprovam o uso eficaz na aplicação dos resíduos proveniente de curtumes como fertilizantes e corretivos de acidez devido a sua grande quantidade de nitrogênio na sua forma orgânica. Para conferir um maior desempenho e aproveitamento do colágeno obtido, o presente estudo visa também enriquecê-lo com fósforo, formulando assim um agente com um maior valor agregado para agricultura.

Objetivo geral

O presente estudo propõe a utilização do resíduo proveniente da indústria coureira, que enquadra-se na categoria classe I. Após tratamento prévio para retirada do cromo utilizado durante o processo de curtimento e então incorporar fósforo no composto nitrogenado, para utilização como fertilizante.

Justificativa

Atualmente são enviadas aos aterros sanitários 200 mil toneladas/ano de rejeito industrial, e destes, 60% originam-se da industrialização de couros (FIGUEIREDO, 2000). Assim sendo, têm-se a necessidade de uma destinação adequada de seus restos, tendo em vista que a quantidade de cromo presente nele, componente classificado como resíduo Classe I - Perigoso, causando grande impacto ambiental.

Desta forma, este estudo torna-se uma importante alternativa para a grande quantidade de resíduo gerado a partir da fabricação do couro. Após o tratamento e eliminação do cromo, que é um agente curtente mundialmente utilizado nas indústrias coureiras, tem-se um importante composto rico em nitrogênio, que será aplicado como fertilizantes.

Revisão Bibliográfica

Classificação dos Resíduos Sólidos

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a classificação de resíduos sólidos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido.

A norma vigente NBR 10004/04 caracteriza os resíduos sólidos em diferentes categorias considerando o grau do risco ao ambiente e ao homem, e a classificação se dá por meio de particularidades físico-químicas, biológicas, qualitativas e quantitativas (ABNT NBR 10.004, 2004). Diante da caracterização adequada dos resíduos, são então classificados de acordo com sua fonte geradora. A norma classifica os resíduos nos seguintes grupos:

Urbanos: Conhecidos como lixo urbano, engloba todo e qualquer lixo proveniente das residências, do comércio, supermercados, restaurantes e outros estabelecimentos, além do resíduo da limpeza de vias públicas, terrenos, podas, praia, feira.

Industriais: correspondem aos resíduos gerados nos diversos tipos de indústrias de processamentos. São divididos em:

- Resíduos Classe I – Perigosos: aqueles que apresentam periculosidade, ou seja, que em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas podem apresentar risco à saúde pública ou ao ambiente, como: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade;
- Resíduos Classe II A – Não inertes: aqueles que não se enquadram entre os resíduos perigosos ou inertes, e podem ter propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água;
- Resíduos Classe II B – Inertes: aqueles cujos constituintes não estejam solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.
- Resíduos de serviços de saúde, portos, aeroportos, terminais rodoviários e ferroviários; agrícolas e entulho.

A NBR 10004/04 ainda ressalta critérios específicos para que o profissional capacitado classifique e avalie cada propriedade dos resíduos. A intenção é que se o produto

for considerado “perigoso”, seja tomada as devidas providências para manuseio, transporte e a correta destinação desses materiais.

Gerenciamento de Resíduos Sólidos

O sistema de gerenciamento de resíduos visa adotar uma sistemática com planos efetivos para garantir o máximo reaproveitamento e reciclagem de resíduo. Busca por meio da conscientização, a mudança de hábito na geração e consumo como forma de prevenção, assim como a responsabilização de diferentes órgãos de administração pública e civil com o intuito de que a realização da limpeza urbana, coleta, tratamento e destinação seja adequada. Um manual escrito por Monteiro, et al (2001) intitulado Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos, Governo Federal, Instituto Brasileiro de Administração Municipal, IBAM, 2001, explica que o gerenciamento deve ocorrer em algumas etapas, como acondicionamento, coleta e transporte, tratamento e disposição final que de acordo com a Lei no 12.305/2010 estabelece que a destinação final adequada deve incluir a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações. Para que se possa garantir a saúde pública e evitar impactos ambientais.

Dessa forma, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) diz que a destinação final deve ser de forma apropriada para cada função geradora. Os resíduos sólidos são classificados como rejeitos ou lixo somente após esgotarem todas as formas de tratamento disponíveis e economicamente viáveis. Sendo assim não há outra possibilidade a não ser a disposição final. Essa disposição deve ser feita de forma ordenada e atentando-se as especificações e necessidades de cada tipo de resíduo, evitando riscos à saúde, à segurança pública e minimizando os impactos ambientais.

Setor Coureiro

O couro se caracteriza por ser a pele de animal curtida, por meio de processamento físico-químico que transforma a pele em material rígido, com diferentes características que permitem a elaboração de diversos objetos, como calçados, roupas, cintos, malas, carteiras, entre outros.

Na atualidade, existe uma maior compreensão que maximiza o uso da pele animal na indústria moderna, que já soma cerca de 310 curtumes promovendo mais de 42 mil empregos diretos (CICB).

Mercado Interno e Externo do Couro

O setor de couros passou por importantes mudanças nos últimos decênios, tanto localmente como mundialmente. Internamente, observa-se que o setor de curtumes pertence a uma cadeia produtiva em mudança, seja pela maior exposição ao comércio internacional, seja pelo crescimento de novos ofertantes (BNDES 2002).

Detentor do maior rebanho comercial bovino do mundo, o Brasil ocupa lugar de destaque na produção mundial de couros: 5º produtor de couros bovinos, atrás dos EUA, Rússia, Índia e Argentina, com cerca de 33 milhões de couros, representando 10 a 11% da produção mundial (PACHECO 2005). O Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB) informou que as exportações brasileiras de couros em 2011, somaram 2,05 bilhões de dólares, um aumento de 17% em relação a 2010. Dados mais recentes do CICB, 2013, apontam os principais destinos dos couros entre Janeiro e Março de 2013 China, Hong Kong com 36,1%, Itália com 23,2%, e Estados Unidos com 10,6%.

No Brasil, a indústria de couros contém segmentos de curtumes e fabricação de artefatos em geral, em sua maior parte, são empresas de pequeno e médio porte que

concentram-se em algumas regiões, como principalmente nos estados do Rio Grande do Sul, São Paulo, Goiás e Paraná, onde frequentemente faz parte de polos coureiro-calçadistas, o principal setor na cadeia.

Processo Produtivo Do Couro

Para que o couro possa ser utilizado na confecção de calçados, bolsas entre outros, a pele passa por importantes processos de tratamento desde o momento em que é retirada do animal até ficar pronta para a aplicação final. O processo de transformação de peles em couro se inicia com a limpeza do material e a conservação em cloreto de sódio (sal) ou secagem que objetiva-se em impedir a decomposição até que se inicie o processo de curtimento. É normalmente dividido em três etapas principais, conhecidas por ribeira, curtimento e acabamento.

Ribeira: Durante esse processo, é feita a remoção e limpeza de componentes indesejáveis para constituir o produto final (MENDA, 2012).

Curtimento: Após a etapa de ribeira, a pele encontra-se limpa das partes indesejáveis, mas ainda está propensa à ação de agentes que podem causar a degradação, putrefação. Sendo assim essa etapa é de extrema importância. O tratamento é feito no tecido de fibras de proteína (colágeno) da pele, assim impedindo sua decomposição (FORTUNATI, 2013).

O principal método ainda utilizado mundialmente é o “curtimento mineral”, é um processo que apresenta vantagens pelo curto tempo de processamento e qualidade conferida ao couro em suas principais aplicações. De acordo com MENDA, 2012 atualmente cerca de 98% dos couros produzidos no Brasil são curtidos com sais de cromo. Entretanto a curtimento é feito através do sulfato básico de cromo, que se encontra no estado trivalente. Por se tratar de um elemento de difícil descarte, altamente contaminante e que causa impacto ambiental negativo, há diversos estudos verificando a possibilidade de substituição do mesmo (FERRARI, 2015).

Segundo Pacheco (2005, p.32), o processo e acabamento dará os aspectos finais desejados ao couro pronto, e são subdivididos em “acabamento molhado”, “pré-acabamento” e “acabamento final”.

- Acabamento molhado tem como objetivo complementar o processo de curtimento, conferindo algumas propriedades mecânicas e físicas, como: cor, resistência à tração, impermeabilidade, maciez, flexibilidade, toque e elasticidade.
- Pré-Acabamento possui todas as operações físico-mecânicas, algumas podendo ser aplicada manualmente ou por meio de máquinas apropriadas, todas tem como intuito agregar mais propriedades físicas, podendo ser recobertas por polímeros termoplásticos.
- Durante o acabamento final dá-se a forma definitiva ao couro, essa etapa precede a expedição e estocagem corrigindo pequenos detalhes, tendo assim uma matéria prima acabada e pronta para atender as necessidades requeridas pelas mais diversas indústrias, de calçados, acessórios, móveis e automotivo.

Resíduos Gerados

Muitos resíduos possuem elementos químicos danosos, como o cromo trivalente (Cr III) e cromo hexavalente (Cr VI), que são classificados de acordo com ABNT – NBR 10004 como pertencentes à CLASSE I – perigoso. Além do cromo, elementos como sulfato de cromo, taninos, alumínio (Al), cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni), sais, corantes, óleos, hidróxido de sódio (NaOH), fungicidas e solventes, são gerados nas etapas de curtimento (mineral e vegetal), fase de acabamento e conservação da pele (ZARETE, 2012).

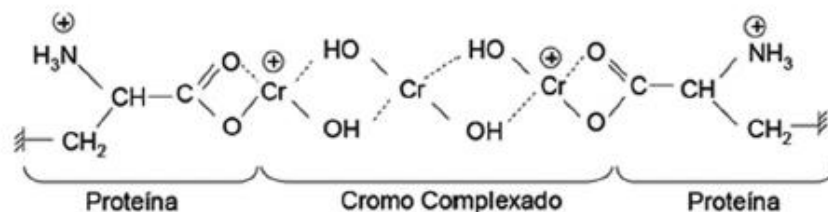
As etapas de curtimento (ribeira, curtimento e acabamento) geram além do resíduos

sólidos: I) resíduos líquidos: provenientes do banho e lavagem das peles encontra-se na água sulfeto, sulfato, cloreto, sódio, cálcio, amônio, proteínas e aminoácidos, aínas, conservantes e inseticidas, além de componentes em suspensão como pelos, tecido muscular, gordura e sangue. As águas do processo de curtimento apresentam (dependendo da operação) ácido sulfúrico, ácido fórmico, cromo e/ou tanino. II) Resíduos gasosos: os principais gases liberado com odores desagradáveis são a amônia, gás sulfídrico e compostos orgânicos voláteis (COV) (GANEM, 2007). III) Resíduos sólidos: formados basicamente por material não curtido, como aparas não caleadas, aparas caleadas, raspas e carnaça, material curtido como pó de couro, serragem e tiras curtidas e o lodo proveniente da estação de tratamento da água.

Cromo

O cromo é um mineral naturalmente encontrado em rochas, solo e gases vulcânicos e apresenta-se nas valências de -2 a $+6$. Considerado tóxico, pode causar danos à saúde em qualquer espécie química encontrada, porém quando encontra-se na forma hexavalente pode ser mais tóxica quando comparada com o trivalente (GANEM, 2007). A exposição ao cromo (VI) pode causar grave irritação das vias respiratórias quando inalados, e dependendo da quantidade absorvida pode ser cancerígena. Por esse motivo, o cromo hexavalente está inserido em listas nacionais e internacionais de materiais com alta toxicidade (CHEIS, 2013).

O processo de curtimento garante a proteção da pele contra a decomposição. Durante o procedimento utilizando o cromo como principal agente curtente, ocorre uma reorganização das cadeias de colágeno provocados pelos sais de cromo, Figura 1.



Fonte: Ribeiro (2011)

FIGURA 1 - Estrutura do complexo de cromo com a proteína.

Impacto Ambiental

Um estudo disponível no Guia Técnico Ambiental de Curtumes - 2015 exemplifica as principais etapas do processo produtivo do couro através do curtimento com cromo, contendo as quantidades médias das entradas e saídas.

De acordo com estudo pode-se observar que a partir de 1000 kg de pele salgada é gerado em torno de 150 à 350 kg de couros acabados, um rendimento médio de 25%. Consequentemente todo o restante 75% se não gerenciado e tratado de maneira correta pode ocasionar um grande impacto ambiental, já que se trata de diferentes componentes químicos usados durante o processamento, como solventes e sais de crômio. O alto consumo que se destaca é o da água cerca de 15 à 25 m^3 por tonelada de pele salgada e o da energia elétrica que pode chegar até 11700kWh (FERRARI 2015).

Durante a operação de uma indústria curtidora, além dos seus produtos gera-se uma grande quantidade de materiais, como apontado por FERRARI, 2015 são cerca de 75% de toda a produção. Os principais materiais sólidos gerados são explicados através do Guia Técnico Ambiental de Curtumes - 2015.

Materiais Sólidos e Líquidos

Os principais materiais sólidos gerados podem ser divididos em não curtidos como: aparas não caleadas/caleadas, raspas e restos de carne e gordura. Material curtido: farelo, pó, serragem, aparas (tiras curtidas) e lodos dos sistemas de tratamento dos efluentes líquidos. Atualmente há um mercado competitivo a procura de algum desses resíduos sólidos que o utilizam para a fabricação de variados derivados de colágeno. Outro material comumente utilizado são os restos de carne e gordura para fabricação de sebo e seus derivados.

Embora o país tenha adotado uma rigorosa política legislativa para minimizar os efeitos causados pelo setor coureiro, os mesmos se destacam por ainda serem uma grande fonte poluidora. Algumas indústrias buscam alternativas para reduzirem as emissões de gases, otimizar processos e realizar tratamento prévio de efluentes (MENDA, 2012).

Entretanto há ainda uma preocupação com os impactos causados durante a produção do couro, a utilização do cromo por exemplo durante o curtimento e na fase de tingimento, sabe-se os malefícios ocasionados através da má disposição. Além disso os curtumes podem ocasionar contaminação hídrica superficial e em águas subterrâneas devidos aos efluentes líquidos. A emissão de odores e compostos voláteis poluem o ar, causando incômodo às populações, já a contaminação dos solos pode ocorrer através de resíduos sólidos, tornando os inférteis e inutilizáveis por gerações (FORTUNATI, 2013).

Adsorção

A adsorção é, na maioria das vezes, um processo químico ao qual ocorre a migração da espécie em solução, para os sítios mais internos do sólido, chamados de adsorbato e adsorvente respectivamente. O processo resulta no acúmulo de moléculas (ou átomos) sobre a superfície do material, conhecida como filme de adsorbato, assim quanto maior for essa camada na superfície externa, mais favorável será a reação de adsorção.

Usualmente classificada quanto a sua natureza, podem ser categorizadas como quimissorção (adsorção química) e fisissorção (adsorção física). Os modelos de adsorção possuem uma certa dependência, porém se caracterizam por serem muito distintas.

Assim, com os parâmetros cinéticos definidos tem-se as informações necessárias para escolher as melhores condições e aplicação do processo em escala industrial. Todas essas informações possibilitam avaliar a velocidade que está relacionada com as interações do adsorvente com o adsorbato, e o tempo necessário para remover os contaminantes.

Adsorção Física

A ligação do adsorbato à superfície (ao qual poderá ocorrer em múltiplas camadas) envolve uma interação fraca quando comparada à quimissorção, que é relacionada às forças de Van der Waals, assim como não há quebra de ligações, a natureza do adsorbato não é alterada. A fisissorção ocorre em toda a superfície e é em geral um processo rápido e reversível (NASCIMENTO, 2014).

Adsorção Química

Diferente da adsorção física, na química ocorre a partilha ou troca de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma nova ligação química, conferindo alta força entre as ligações. A quimissorção é bem específica e pode não ocorrer em toda molécula presente no fluido, somente acontece às quais são capazes de se ligar ao sítio ativo (NASCIMENTO, 2014).

Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção pode ser entendida como a taxa de remoção da espécie em solução em relação ao tempo, compreendendo como a transferência da massa líquida externa para a parte interna da partícula, que seguirá às regiões mais interiores pelos macroporos, podendo ser conduzida principalmente por três processos (NASCIMENTO,2014):

- 1 - Transferência de massa externa
- 2 - Difusão no poro
- 3 - Difusão na superfície

É de extrema importância compreender e calcular os parâmetros cinéticos no processo de adsorção, pois através disso é possível encontrar a velocidade, o tempo e a quantidade de material consumido nos experimentos. Assim como a taxa de adsorção que nos permite avaliar a capacidade de um adsorvente. Para realizar os cálculos é necessário seguir alguns modelos cinéticos:

Modelo de Pseudo-primeira ordem

Equação que estabelece adsorção em superfície sólida em um sistema de adsorção sólido/líquido, amplamente utilizada baseia-se na capacidade de adsorção de um sólido, desenvolvida em 1898 por Lagergren.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - tK_1$$

q_e : Capacidade de adsorção no equilíbrio

q_t : Capacidade de adsorção em um tempo t

K_1 : Constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem

t : Tempo

Modelo de Pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem também baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida, e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato, conforme equação a seguir:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + tK_2$$

q_e : Capacidade de adsorção no equilíbrio

q_t : Capacidade de adsorção em um tempo t

K_2 : Constante da velocidade adsorção de pseudo-segunda ordem

t : Tempo

Fertilizantes

A partir de material inorgânico as plantas são capazes de produzir seu próprio alimento, através da fotossíntese passam por um processo físico-químico e transformam o dióxido de carbono e água em energia na forma de glicose para seu ciclo de vida. Entretanto, existem alguns nutrientes que não são captados em quantidade necessária para

desenvolvimento do vegetal, mesmo sendo em abundância na natureza. A técnica mais utilizada na agricultura é o uso de compostos fertilizantes para repor déficit de nutrientes.

Os fertilizantes se caracterizam por complementar a escassez de substâncias primordiais para o crescimento e desenvolvimento de um vegetal. Responsáveis por um ganho de quase 50% de produtividade, (NUNES, 2016) os compostos orgânicos ou inorgânicos são utilizados em larga escala na agricultura para a manutenção de macro nutrientes vitais da planta, como nitrogênio, potássio, cálcio, enxofre, fósforo e magnésio.

Fertilizantes nitrogenados

O solo não é capaz de suportar plantios diretos e atuar na reposição dos principais nutrientes requeridos pelas culturas. A maior parte de nitrogênio requerido é então impossibilitado de ser absorvidas do solo, criando a necessidade de obtenção de nutrientes industrialmente.

No Brasil há uma grande produção e comercialização (nacional e internacional) de fertilizantes nitrogenados. O nitrogênio se encontra em diferentes formas no adubo: Nítricas, amoniacal, orgânica e amídica (Uréia), os principais são (MACHADO,2002): Uréia, Sulfato de Amônio, Nitratos, Solução nitrogenada, Água Amoniacal, Amônia Anidra entre outros.

Responsável pelo crescimento e desenvolvimento da planta, o nitrogênio ganha lugar de destaque entre os macros nutrientes requeridos pelas plantas. Encontrada na natureza na forma molecular N_2 ou como óxido de nitrogênio (NO), não é assimilada diretamente pelos vegetais, pois para sua absorção é necessário que se encontre na forma de minerais. Quando em escassez no plantio, confere o enfraquecimento da produção.

Altamente solúveis, os fertilizantes nitrogenados aumentam a acidez e os sais do solo sem que haja destruição do campo para o próximo plantio (MACHADO, 2002).

Metodologia

O estudo foi realizado através da coleta de resíduos gerados a partir do processamento para criação de peças acabadas, como aparas e retalhos, oriundos de um produtor da região de Campinas-SP. Pequenos empreendedores tentam utilizar o máximo possível de sua matéria prima para evitar o desperdício, porém quando gerado, é descartado de maneira incorreta em lixo comum. Gentilmente foram doados os retalhos para a realização dos estudos.

Foram encontradas diversas iniciativas para o processamento e tratamento do couro utilizando o cromo extraído e o colágeno remanescente, entre vários estudos realizados o presente trabalho seguirá como base dois tipos de processos distintos. O primeiro descrito por Diana Quintão Lima Oliveira, revela uma extração alternativa do cromo presente em resíduos do couro através de hidrólise com a utilização de NaOH, a fim de obter título como mestre na Universidade Federal de Lavras com o estudo de “Tratamento de rejeitos sólidos contendo cromo da indústria de couro uso em processos de adsorção e como fonte de nitrogênio na agricultura”.

O segundo processo patenteado PI0402905-4 A intitulado “Processo de reciclagem dos resíduos sólidos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado” foi depositado através do Instituto de Inovação Ltda (BRJMG) e seu inventor Luiz Carlos Alves de Oliveira. Usam um método simples com um complexante de baixo custo e condições brandas de extração, evitando a dissolução do sólido rico em colágeno, podendo ser reaproveitado posteriormente.

Preparação da amostra

As amostras de retalhos foram previamente selecionadas, a fim de separar os materiais sem acabamento final, como as que possuem diferentes colorações podendo atrapalhar

durante o processo. Após a seleção as aparas foram cortadas em pequenos pedaços de 4 à 9cm² para garantir a homogeneidade.

Através do moinho modelo Marconi MA600, as amostras foram dispensadas em pequenas quantidades e trituradas por 20 segundos, para obtenção de um material de característica específica e uniforme. Esse processo foi realizado repetidas vezes até o total de 1,5 Kg. A Figura 2 mostra a sequência dos procedimentos descritos acima realizados para a preparação da amostra.



Fonte: Próprio estudo

FIGURA 2- Moagem de aparas do couro

Quantificação de Cromo

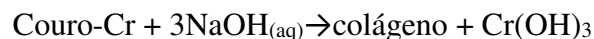
Para a determinação da concentração do cromo presente nas amostras, foi realizado testes através de espectrofotometria por absorção atômica de chamas, no laboratório C.B.O. ANÁLISES LABORATORIAIS LTDA.-EPP, situado em Valinhos, os testes indicam a concentração obtida nas amostras antes e após os dois tratamentos em mg/Kg.

Método 1: Hidrólise

Extração do cromo do resíduo

Para extração do cromo realizada através da hidrólise, utilizou-se o hidróxido de sódio em uma concentração de 0,5 mol/L, 200 g de aparas foram imersas após a total dissolução do NaOH na solução a reação ocorreu durante 1 hora com temperaturas entre 65-70°C. A separação da fase líquida com a sólida foi feita através da filtração, obtendo-se um material sólido (colágeno) e uma solução que foi posteriormente tratada para a recuperação do cromo em forma de sulfato.

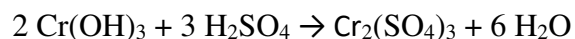
A equação mostra de maneira esquemática a extração do cromo pelo tratamento básico:



Equação 1 - Extração do cromo por hidrólise.

Recuperação do cromo

O nosso estudo baseou-se na reutilização de todos os subprodutos dessa forma, a solução contendo hidróxido de cromo, também foi tratada com ácido sulfúrico 2 mols/L onde obteve-se sulfato de cromo, facilmente empregado como agente curtente na indústria novamente.



Equação 2 -Recuperação do hidróxido de cromo.

Método 2: Complexação

Extração do cromo do resíduo

A extração do cromo de resíduos sólidos proveniente da indústria coureira através desse processo é extremamente simples, utiliza-se apenas insumos químicos de baixo custo e acessíveis. Desta forma pode-se agregar no produto final um alto valor comercial, pois trata-se de um sólido com um elevado teor de nitrogênio com diversas aplicabilidades.

Para o processo foi utilizado 200 g de aparas de couro curtido, que foram imersos em solução do agente complexante com 9% em massa sal dissódico etilenodiaminotetracético (EDTA) em água durante 4 horas à uma temperatura de 65-70°C. Após esta etapa o material foi filtrado, separando-se a parte sólida rica em nitrogênio para posterior secagem em temperatura ambiente, e o líquido contendo o complexo formado Cr-EDTA.



Equação 3 - Extração do cromo por complexação.

Reaproveitamento do colágeno

Ao final do processo mencionado anteriormente obtém-se um sólido rico em colágeno que pode ser reaproveitado facilmente em diversas aplicações. Assim o presente estudo buscou aplicá-lo como fertilizante enriquecido com fósforo. Há diversos estudos fora do país sobre a utilização da proteína do couro na agricultura, mas no Brasil os estudos são recentes.

Processo de adsorção de Fósforo

Posteriormente ao tratamento de retirada do cromo do resíduo do couro, foram realizadas análises de adsorção do colágeno residual com o interesse em formulações à base de NP, procedimento esse que se caracteriza pela adesão de moléculas de um fluido à uma superfície sólida, essa incorporação na matriz rica em nitrogênio traz uma excelente alternativa para obtenção de fertilizantes.

A adsorção foi feita através do método batelada, com 50 g da amostra após tratamento imersos em 1 litro da solução de KH₂PO₄ com a concentração de 200 mg/L. O processo ocorreu durante 24 horas, sendo recolhido alíquota durante todo esse período. Então a concentração de fósforo remanescente na solução foi determinada utilizando espectrofotômetro de UV-visível, no comprimento de onda 420 nm, após a curva de calibração ser realizada.

Resultados e Discussão

As amostras enviadas à análise foram identificadas como Inicial, que são retalhos separados por amostragem sem qualquer tratamento prévio, eles servem como comparativo para os resultados posteriores, Amostra A que representa o resultado obtido pelo o método de Hidrólise através da solução de 0,5 mol/L NaOH e a Amostra B, referente ao método por complexação através do agente complexante EDTA. Os resultados seguem abaixo Figura 3.

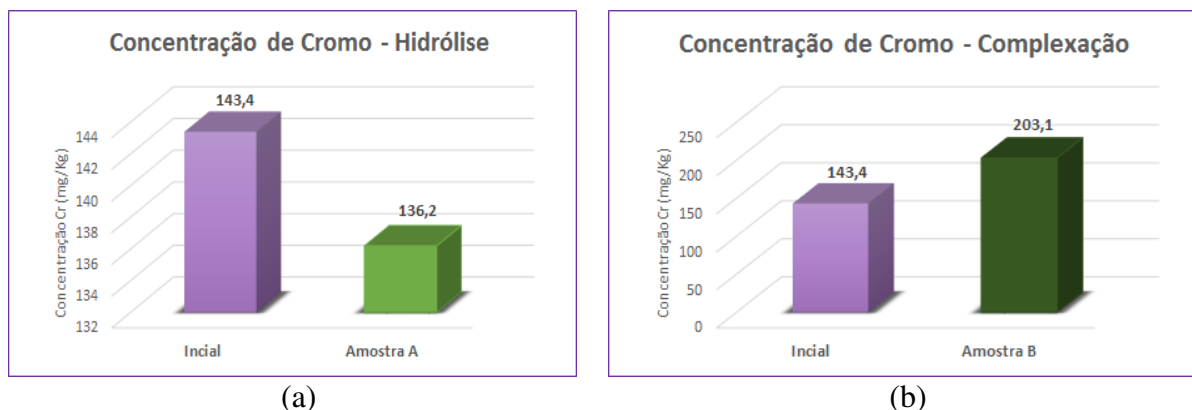


FIGURA 3 - Comparativo da amostra inicial e após cada tratamento, (a) processo de extração através de hidrólise, (b) extração através de complexação.

O método através da Hidrólise mostrou-se eficiente resultando em uma redução de aproximadamente 5% da composição inicial do cromo presentes em amostras de aparas de couro, considerando a impossibilidade de variação de parâmetros e tratando-se de uma técnica nova patenteada. Entretanto com o método através da complexação ocorreu um aumento de cerca de 40% na concentração do cromo, fato que até o momento não foi possível compreender, mas tratando-se também de um método detentor à uma patente provavelmente os parâmetros definidos não foram os mesmos cuja invenção apresentou resultado. Após o processo de complexação observou-se um sólido branco aderido à superfície do produto, que de acordo com a literatura o subproduto complexo de Cr-EDTA, é um sólido branco solúvel em água, sendo essa uma possibilidade do aumento na concentração do cromo.

Filtração

Tipo de filtro utilizado e meio filtrante

O equipamento de filtração utilizado foi o filtro simples com alimentação contínua sem necessidade de lavagem do meio filtrante.

A filtração produziu um filtrado líquido (solução com cromo), e uma torta (colágeno) de fácil coleta. O meio filtrante escolhido foi o papel de filtro comum, por apresentar boa resistência e poros adequados para passagem sem obstrução, também por não sofrer ataques químicos ou alteração enquanto o filtrante estivesse em ação.

Fluidodinâmica da filtração

A descrição da fluidodinâmica se dá principalmente pelo filtro escolhido e as características da solução a ser filtrada. O composto formado pela solução + colágeno apresentou filtração lenta, onde as partículas em suspensão são retidas progressivamente, alterando a velocidade intersticial do líquido ao longo tempo.

Solução contendo cromo

A solução obtida como o subproduto de menor valor agregado após a filtração, evidenciada pela imagem 4, foi submetida ao tratamento com ácido sulfúrico apresentada anteriormente pela equação 2. Com a presença de cromo na sua forma precipitada, se torna novamente a matéria prima principal para o processo de curtimento do couro, assim é possível seu retorno ao fluxo curtente do couro.



Fonte: Próprio estudo
FIGURA 4- Solução contendo cromo

Colágeno
Tamanho das partículas

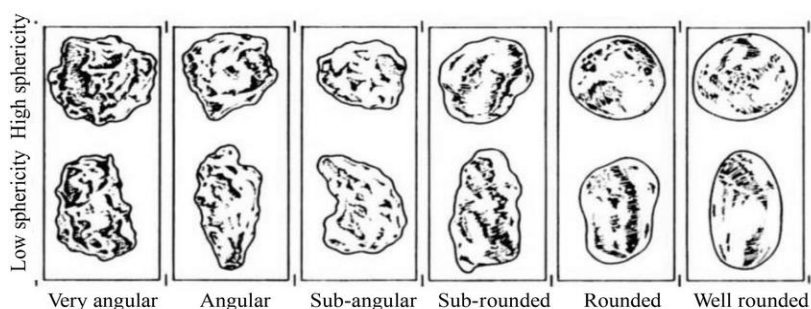
As características físicas e morfológicas são de suma importância pois ela interfere diretamente nos fenômenos que ocorrem na sua parte interior ou entre as partículas, em conjunto com as reações químicas. O subproduto colágeno, resultante da filtração, apresentou partículas aglomeradas de pequenas dimensões, na sua maioria de 40 a 90 μm^2 de diâmetro, como pode ser visto pela Figura 5.



Fonte: Próprio estudo
FIGURA 5- Colágeno aglomerado

Morfologia

A morfologia do material auxilia na descrição da velocidade de reação que ocorrerá por exemplo o processo de adsorção. De acordo com a classificação de Cremasco na Figura 6, as partículas são classificadas como subarredondado.



Fonte: Cremasco, 2014

FIGURA 6- Morfologia das partículas sólidas

Porosidade

Porosidade é o espaço (poros) entre as partículas, esses espaços podem ser maiores ou menores caracterizando a matéria mais ou menos densa. Após o processo de extração de cromo pode-se observar que não houve perda das características fisiológicas das amostras de couro, que permaneceu um composto com poros bem definidos e marcados, em forma de rachaduras, fendas.

Área superficial

A área específica é dita como a área disponível da partícula expressa em unidade de massa, fundamental para o conhecimento do comportamento da partícula em relação aos processos de reações químicas e adsorção. Os valores de analisados atingem o valor máximo de 30 mm de diâmetro.

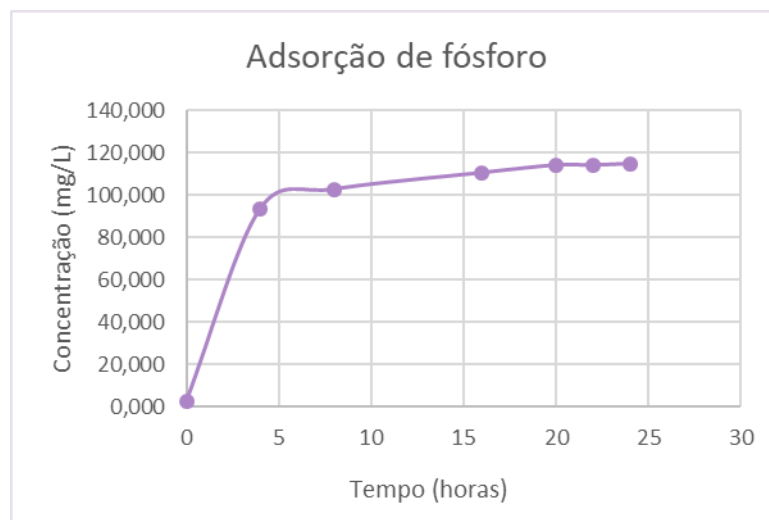
Cinética de Adsorção

Após a obtenção do colágeno do processo de hidrólise, adsorveu-se fósforo através do processo de batelada, com imersão de 24 horas, a Tabela 1 a seguir mostra a quantidade de fósforo remanescente na solução, e assim o total adsorvido de 114,75 mg/L, na Figura 7 observa-se a curva de adsorção.

TABELA 1 - Resultado do processo de adsorção do fósforo.

ADSORÇÃO DO FÓSFORO				
Absorbância (A)	Tempo (horas)	Concentração Diluída (mg/L)	Concentração Real (mg/L)	Total de adsorção (mg/L)
0,286	0	4,933	197,305	2,695
0,158	4	2,663	106,525	93,475
0,145	8	2,433	97,305	102,695
0,134	16	2,238	89,504	110,496
0,129	20	2,149	85,957	114,043
0,129	22	2,149	85,957	114,043
0,128	24	2,131	85,248	114,752

Fonte: Próprio estudo



Fonte: Próprio estudo

FIGURA 7 - Curva do equilíbrio de adsorção

Com o estudo de cinética a partir do processo de adsorção foi possível definir seu comportamento como pseudo-primeira ordem, e assim realizar os cálculos referentes ao modelo até encontrar a equação que define a taxa de adsorção r_A do fósforo em qualquer tempo, conforme equação a seguir.

$$r_A = 0,2386(0,002295 - qt)$$

Incorporação ao fertilizante

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a Legislação Brasileira de Insumos de Lei no 6.894/1980 – Decreto no 4.954/2004, o subproduto colágeno poderá ser incorporado em um fertilizante orgânico misto, ao qual resulta um fertilizante proveniente de material orgânico, como o couro e que contém em sua formulação um ou mais nutrientes de plantas, o qual se caracteriza o colágeno nitrogenado.

Em relação ao seu aspecto químico, classificado como Fertilizante Orgânico Misto Classe B, em que se utiliza matéria prima proveniente de atividade industrial ou da agroindústria onde o sódio, metais pesados, como o cromo, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos são utilizados no processo.

Ainda seguindo os parâmetros de concentração máxima de componentes pesados na composição do fertilizantes, o MAPA considera um valor máximo de 200 mg/kg de Cromo (Cr) na massa total do insumo agrícola, os testes de extração do couro por Hidrólise apresentaram uma concentração de um pouco maior que 136 mg/kg do composto pesado, o que é um resultado bom e abaixo do norma.

Quanto ao aspecto físico, a granulometria do fertilizante é importante para não só categorizá-la, mas com o conhecimento correto do aditivo seu manuseio na aplicação em plantações será mais eficiente. Sua classificação é apresentada na Figura 8. Caracterizado como Pastilha, o fertilizante desenvolvido permite à planta uma liberação lenta e contínua dos componentes essenciais para seu crescimento.

NATUREZA FÍSICA	ESPECIFICAÇÃO DE NATUREZA FÍSICA	GARANTIA GRANULOMÉTRICA	
		Peneira	Partículas Passantes
SÓLIDO	Granulado e Mistura de Grânulos	4,80 mm (ABNT 4)	100%
		2 mm (ABNT 10)	40% máximo
		1 mm (ABNT 18)	5% máximo
	Microgranulado	2,8 mm (ABNT 7)	90% mínimo
		1 mm (ABNT 18)	10% máximo
	Pó	2,0 mm (ABNT 10)	100%
		0,84 mm (ABNT 20)	70% mínimo
		0,3 mm (ABNT 50)	50% mínimo
	Farelado	4,80 mm (ABNT 4)	95% mínimo
		2,8 mm (ABNT 7)	80% mínimo
		0,84 mm (ABNT 20)	25% máximo
	Pastilha	Frações moldadas de formato e tamanho variáveis	

Fonte: MAPA Normativa nº46, Capítulo II, Seção I, artigo 3
 FIGURA 8 - Classificação Granulométrica de um Fertilizante

Conclusões

O reaproveitamento total de resíduos de aparas proposto pelo presente estudo necessita passar por diversas etapas e métodos para que se tenha uma alternativa adequada aos rejeitos dispensados sem qualquer preocupação no ambiente. Tais processos utilizados até o momento foram provenientes do estudo realizado por uma patente, a qual não fornecem uma descrição completa e efetiva para o entendimento e replicação do mesmo. Desta forma o processo por complexação não apresentou o resultado esperado, não sendo possível dar continuidade aos estudos com as amostras provenientes dessa etapa.

Já a hidrólise com uma redução de 5%, mostrou que o método é eficaz e atendeu as expectativas de retirada do cromo, sendo possível uma melhor performance com variações nos parâmetros. Mesmo assim o colágeno obtido foi adsorvido com fósforo, apresentando um excelente desempenho ao adsorver aproximadamente 57% de todo mineral disponível na solução em 24 horas, dando-lhe a possibilidade de utilização como fertilizante de maior valor.

Assim, apesar das grandes dificuldades encontradas durante o processo de desenvolvimento da metodologia e nos resultados, conclui-se que é possível reaproveitar o resíduo proveniente do setor coureiro, como aparas e retalhos que contém cromo trivalente, impedindo que as mesmas sejam descartadas de forma incorreta, as quais podem ocasionar contaminações e danos à saúde e ao meio ambiente caso transformem-se em sua forma menos estável e tóxica. Agregando valor ao produto, foi possível também a reutilização do seu subproduto novamente nas indústrias.

Agradecimentos

Agradecemos o artesão Erasmo pelas aparas de couro cedidas para o estudo, ao laboratório C.B.O. ANÁLISES LABORATORIAIS LTDA.-EPP pela eficiência nas análises, e também todas as técnicas de laboratório da Faculdade São Francisco pela disposição e ajuda nos testes. Agradecemos imensamente o total apoio e dedicação da professora Mércia, pelas sábias palavras, pelo conforto nos momentos de anseio e a todo ensinamento durante essa grande jornada.

Agradeço primeiramente a Deus que sempre me mostrou o caminho da luz quando eu não o via, aos meus pais Marcelo e Claudia pelo encorajamento durante toda graduação, ao meu namorado Willian que sempre esteve do meu lado apoiando minhas decisões, e aos meus colegas da faculdade pelo companheirismo. – “Jeniffer K. Marques dos Santos”.

Agradeço a minha base que sempre me apoio incondicionalmente, esteve ao meu lado em todos os momentos, meus pais Tais e Roberto dedico todas as minhas vitórias e conquistas. Ao meu namorado, Luiz, companheiro de vida e de sonhos, obrigada por compreender as mudanças de humor e independente disso me incentivar ir em busca do melhor. A todos meus familiares e amigos, o qual abdiquei vários momentos juntos para me dedicar à graduação. – “Alloma Stephanie Gosdag”.

Referências Bibliográficas

CHEIS, D. **Osdanos que o Cromo Hexavalente pode causar à saúde**, 2013. Disponível em <<http://www.revistatae.com.br/6928-noticias>> Acesso em 15 de abril de 2018.

CREMASCO, M.A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. 2 ed. Editora Blucher 2014. pg 134.

FERRARI, W. A., PACHECO, J. W. F. **Guia técnico ambiental de curtumes** – 2. ed. rev. atual. a partir da 1ª ed. publ. em 2005. – São Paulo: CETESB, Disponível em: ISBN 978-85-61405-40-3. Acesso 1 de Abril de 2018.

FIGUEIREDO, M. J. **Planonacional de prevenção dos resíduos industriais**. Lisboa: PNAPRI, 2000. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/pol%C3%ADtica-de-res%C3%ADduos-s%C3%B3lidos>> Acesso em: 12 Abril 2018.

FORTUNATI, R. **GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS GERADOS EM UMA EMPRESA DE CURTIMENTO E ACABAMENTO DE COUROS**, Passo Fundo, 2013. Disponível em: <http://usuarios.upf.br/~engeamb/TCCs/2013-2/Renato_Fortunati.pdf> Acesso em: 1 Abril 2018.

GIRARDI, G. **Brasil produz lixo como primeiro mundo, mas faz descarte como nações pobres**, 2016. Disponível em: <<http://sustentabilidade.estadao.com.br/blogs/ambiente-se/brasil-produz-lixo-como-primeiro-mundo-mas-faz-descarte-como-nacoes-pobres/>>. Acesso em: 13 de março de 2018.

MACHADO, LO. **Adubação Nitrogenada**. UFU, Uberlândia - Minas Gerais 2002. Disponível em: <http://www.iciag.ufu.br/>. Acesso em: 12 de abril de 2018

MENDA M., Conselho Regional de Química – IV Região, publicada em 09/08/2012. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/couros_e_peles>. Acesso em: 1 de Abril de 2018.

MONTEIRO, J.H.P., FIGUEIREDO, C.E.M, MAGALHÃES, A.F., MELO, M.A.F., BRITO, J.C.X, ALMEIDA, T.P.F., MANSUR, G.L.- **Manual de Gerenciamento Integrado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: Governo Federal, Instituto Brasileiro de Administração Municipal, IBAM, 2001. Disponível em: <<http://www.resol.com.br/cartilha4/manual.pdf>> Acesso em: 12 Abril 2018.

NASCIMENTO, R. F. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações**, 2014. 256 p.
NORMATIVAMINISTRÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. MAPA- INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 46, 22 de janeiro de 2016.

NUNES, J. L. S. **Tipos de Fertilizantes**, 2016. Disponível em: <https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/tipos-de-fertilizantes_361441.html>. Acesso em: 17 de abril de 2018.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes: série P+L**. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em: <cetesb.sp.gov.br> . Acesso em: 1 Abril 2018.

RIBEIRO, D. V., YUAN, S. Y., MORELLI, M. R., S. **Efeito da adição de serragem de couro tratada quimicamente nas propriedades do cimento portland**, 2011. Disponível em: Quim. Nova, Vol. 34, No. 6, 979-983, 2011. Acesso em: 11 de Setembro 2018