

UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES
PRÓ-REITORIA DE ENSINO, PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
CAMPUS DE ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

ARIANA SECCO POPIOLSKI

EXTRAÇÃO DE CROMO (Cr) PRESENTE EM COURO “WET-BLUE” RESIDUAL
COM RECUPERAÇÃO DOS PRINCÍPIOS ATIVOS

ERECHIM, RS

2017

ARIANA SECCO POPIOLSKI

**EXTRAÇÃO DE CROMO (Cr) PRESENTE EM COURO “WET-BLUE” RESIDUAL
COM RECUPERAÇÃO DOS PRINCÍPIOS ATIVOS**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI Campus de Erechim, como requisito necessário à obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Orientadores: Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago
Prof. Dra. Juliana Steffens

ERECHIM, RS

2017

ARIANA SECCO POPIOLSKI

**EXTRAÇÃO DE CROMO (Cr) PRESENTE EM COURO “WET-BLUE” RESIDUAL
COM RECUPERAÇÃO DOS PRINCÍPIOS ATIVOS**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI Campus de Erechim, como requisito necessário à obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Erechim, 18 de maio de 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago
Orientador - URI Erechim

Prof. Dra. Juliana Steffens
Orientadora - URI Erechim

Prof. Dra. Alexandra Manzoli
URI Erechim

Prof. Dra. Helen Treichel
UFFS Erechim

Prof. Dra. Natalia Paroul
URI Erechim

Prof. Dra. Gean Delise L. Pasquali Vargas
UFFS Erechim

AGRADECIMENTOS

DEUS e UNIVERSO.

Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - Campus de Erechim
e ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

CAPES, pela concessão da bolsa de estudos que permitiu a realização deste trabalho.

Professores Orientadores Dra. Juliana Steffens e ao Dr. Rogério Marcos Dallago, pela
orientação no decorrer do trabalho.

Jailson, por todo apoio e companheirismo, sempre.

Minha família, base de tudo. Meu porto seguro!

GRATIDÃO!

Resumo da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como requisito necessário à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia de Alimentos.

ARIANA SECCO POPIOLSKI

**EXTRAÇÃO DE CROMO (Cr) PRESENTE EM COURO “WET-BLUE” RESIDUAL
COM RECUPERAÇÃO DOS PRINCÍPIOS ATIVOS**

Maio/2017

Orientadores: Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago e Prof. Dra. Juliana Steffens.

O cromo (Cr), utilizado sob a forma de sulfato de cromo no processamento de peles em couros, tem seus efeitos nocivos bem conhecidos quando disposto inadequadamente no meio ambiente, pois se trata de um metal com elevado grau de toxicidade, alta persistência no meio e não biodegradável. Desta forma, o presente trabalho visou estudar processos de extração do cromo presente no couro “wet-blue” residual mediante complexação com EDTA e a recuperação dos princípios ativos (EDTA, sulfato de cromo e couro tratado) resultantes do processo. Para tanto, foi avaliado o efeito da razão molar Cr:EDTA (1:1, 1:3 e 1:6); da temperatura de complexação (60, 70, 80 e 90 °C) e da água de lavagem (ambiente, 50 e 80 °C); do tempo reacional (1, 2, 3, 4, 15 e 30 minutos, 1 e 2 horas) e do volume de água para a reação de complexação, assim como diferentes métodos para a descontaminação deste resíduo. Os métodos empregados consistiram na remoção do cromo utilizando chapa de aquecimento, ultrassom e micro-ondas. Para a razão molar observou-se que acima de 1:3 a extração do cromo permanece estável ($\cong 89,82$ %). O teor de cromo no couro tratado foi estatisticamente igual para os volumes de 75 e 100 mL, com uma eficiência de 90,45 e 91,01 % de extração do cromo, respectivamente, porém diferente em relação ao volume de 50 mL de solução, com uma extração de 88,55 %. Para o estudo da lavagem, na complexação conduzida em chapa de aquecimento durante 60 minutos reacionais a 80 °C, a lavagem ultrassônica proporcionou um aumento na extração do cromo de 90,68 para 92,31 %, quando comparada com a lavagem convencional. Na complexação e lavagem ultrassônica o teor de cromo extraído permanece estável a partir de 30 minutos reacionais a 80 °C ($\cong 92,45$ %). Na complexação em micro-ondas com a lavagem ultrassônica, o teor de cromo extraído

permanece estável a partir de 3 minutos reacionais a 90 °C ($\cong$ 98,66 %). Quando da utilização do forno micro-ondas em ambas as etapas (complexação e lavagem), o teor de cromo extraído também é estável a partir dos 3 minutos reacionais a 90 °C ($\cong$ 99,32 %). Em relação à temperatura da água de lavagem utilizando ultrassom, após a 5ª lavagem a 50 °C, o cromo remanescente no couro tratado é inferior ao limite permitido para que o mesmo possa ser utilizado tanto como substrato para plantas e condicionadores do solo quanto para fertilizantes minerais (500 mg/kg e 200 mg/kg, respectivamente), possibilitando seu uso na agricultura. Já a 80 °C ocorre gelatinização do couro, indicando sua degradação. Na lavagem em temperatura ambiente (lavagem convencional ou ultrassônica) mantem-se a integridade do couro, mas não é viável em termos de rendimento de extração. Após as etapas de extração, o complexo (Cr:EDTA) foi separado mediante a adição de ácido sulfúrico concentrado, que precipita o agente complexante (EDTA) na sua forma ácida e mantém o cromo em solução, na forma de sulfato de cromo. Podendo assim, o EDTA ser reutilizado em novas reações de extração e o sulfato de cromo retornar ao processo de curtimento.

Palavras-chave: couro “*wet-blue*”; cromo; EDTA; extração; descromagem.

Abstract of Thesis presented to Food Engineering Program as requirements fulfillment for the Degree of Doctorate in Food Engineering.

Chromium (Cr), used in the form of chromium sulphate in the processing of hides in leathers, has its harmful effects well known when disposed inadequately in the environment, because it is a metal with high degree of toxicity, high persistence in the environment and not biodegradable. In this way, the present work aimed to study the processes of extraction of the chromium present in the residual wet-blue leather through EDTA complexation and the recovery of the active principles (EDTA, chromium sulphate and treated leather) resulting from the process. For this, the effect of the Cr: EDTA molar ratio (1:1, 1:3 and 1:6) was evaluated; the complexing temperature (60, 70, 80 and 90 °C) and washing water (ambient, 50 and 80 °C); the reaction time (1, 2, 3, 4, 15 and 30 min, 1 and 2 h) and the volume of water for the complexation reaction, as well as different methods for the decontamination of this residue. The methods used consisted of the removal of chromium using heating plate, ultrasound and microwave. For the molar ratio it was observed that above 1:3 the chromium extraction remained stable (~ 89,82 %). The chromium content in the treated leather was statistically the same for the volumes of 75 and 100 mL, with an efficiency of 90,45 and 91,01 % of chromium extraction, respectively, although different in relation to the volume of 50 mL of solution, with an extraction of 88,55 %. For the study of the washing, in the complexation conducted in 60 minutes heating plates at 80 °C, ultrasonic washing provided an increase in the extraction of chromium from 90,68 to 92,31 %, as compared to conventional washing. In the complexation and ultrasonic washing the extracted chromium content remains stable from 30 minutes reactive at 80 °C (~ 92,45 %). In the microwave complexation with the ultrasonic lavage, the extracted chromium content remains stable after 3 minutes reaction at 90 °C (~ 98,66 %). When using the microwave oven in both stages (complexation and washing), the extracted chromium content is also stable from the 3 minutes reaction at 90 °C (~ 99,32 %). Regarding the temperature of the washing water using ultrasound, after the 5th washing at 50 °C, the remaining chromium in the treated leather is below the allowed limit both as substrate for plants and soil conditioners as for mineral fertilizers (500 mg/kg and 200 mg/kg, respectively), allowing its use in agriculture. At 80 °C, gelatinization of the leather occurs, indicating its degradation. Washing at room temperature (conventional or ultrasonic washing) maintains the integrity of the leather but is not feasible in terms of extraction yield. After the extraction steps, the complex (Cr:EDTA) was separated by the addition of concentrated sulfuric acid, which precipitates the complexing agent (EDTA) in its acid form and keeps

chromium in solution as chromium sulfate. Thus, the EDTA can be reused in new extraction reactions and the chromium sulfate returns to the tanning process.

Keywords: “*wet-blue*” leather; chrome; EDTA; extraction; descromage.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Esquema de um corte de pele animal.....	18
FIGURA 2. Couro “ <i>wet-blue</i> ” residual.....	30
FIGURA 3. Fluxograma do tratamento do couro “ <i>wet-blue</i> ” residual.....	31
FIGURA 4. Fluxograma de recuperação do cromo e do agente complexante (EDTA).....	37
FIGURA 5. Extrato aquoso resultante das sucessivas etapas de lavagem com água na temperatura ambiente.....	40
FIGURA 6. Couro bruto (6a); complexo (Cr:EDTA) incorporado no couro (6b) e couro residual tratado (6c).....	41
FIGURA 7. Aspecto do couro tratado logo após o processo de extração do cromo.....	48
FIGURA 8. Aspecto visual do couro tratado após secagem na temperatura ambiente.....	49
FIGURA 9. Volumes de água testados.....	50
FIGURA 10. Extrato aquoso resultante das lavagens com água na temperatura ambiente.....	53
FIGURA 11. Extrato aquoso resultante das lavagens com água na temperatura de 50°C.....	56
FIGURA 12. Aspecto visual do couro tratado após as etapas de complexação em ultrasson a 80 °C e 5ª lavagem com água a 50 °C (a) e a 80 °C (b).....	57
FIGURA 13. Aspecto visual do couro tratado no micro-ondas após etapa de secagem.....	60
FIGURA 14. Couro tratado após 3 minutos de complexação a 90 °C em forno micro-ondas (a) e após 30 minutos reacionais a 90°C em chapa de aquecimento (b).....	61
FIGURA 15. Extrato aquoso resultante das lavagens em forno de micro-ondas.....	65
FIGURA 16. Aspecto visual do couro tratado em forno de micro-ondas após a etapa de extração (a) e seco (b).....	65
FIGURA 17. Aspecto visual da evolução da etapa de recuperação do EDTA em sua forma ácida.....	66
FIGURA 18. Fluxograma referente à extração do cromo e recuperação dos princípios ativos (agente complexante-EDTA e solução de sulfato de cromo).....	69
FIGURA 19. Curva de calibração do Cromo.....	95

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Teor de cromo no couro “ <i>wet-blue</i> ” residual empregado neste estudo.....	39
TABELA 2. Concentração de cromo nas águas de lavagem com a respectiva massa de cromo correspondente.....	41
TABELA 3. Efeito da razão molar Cr:EDTA na extração do cromo.....	42
TABELA 4. Avaliação dos efeitos da temperatura e do tempo de complexação na extração do Cromo e na massa de couro tratado. Complexação em chapa de aquecimento e lavagem convencional com água a temperatura ambiente.....	44
TABELA 5. Teor de Cr extraído em função do volume de solução.....	51
TABELA 6. Avaliação do tipo de lavagem (convencional e ultrassônica) e do tempo na etapa de complexação ultrassônica na extração de cromo e massa de couro tratado.....	52
TABELA 7. Concentração de cromo nas águas de lavagem com a respectiva massa de cromo correspondente.....	53
TABELA 8. Avaliação do efeito do tempo de lavagem em ultrassom com água a 50°C.....	55
TABELA 9. Concentração de cromo nas águas de lavagem com a respectiva massa de cromo correspondente.....	56
TABELA 10. Avaliação do efeito do tempo no forno micro-ondas na etapa de complexação, empregando para a extração do cromo a lavagem ultrassônica a 50 °C.....	59
TABELA 11. Efeito do forno de micro-ondas na etapa de lavagem.....	63
TABELA 12. Concentração de cromo nas águas de lavagem com a respectiva massa de cromo correspondente.....	64
TABELA 13. Recuperação do agente complexante EDTA-H ₄	67
TABELA 14. Efeito do EDTA recuperado sobre o rendimento de extração do cromo utilizando forno de micro-ondas.....	68
TABELA 15. Concentrações empregadas para a preparação dos padrões de cromo (Caracterização do teor de Cromo do couro “ <i>wet-blue</i> ” residual).....	92

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. Objetivo geral.....	16
2.2. Objetivos específicos.....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1. Indústria do couro.....	17
3.2. Fabricação do couro.....	18
3.2.1. Técnicas de curtimento.....	19
3.3. Resíduos gerados na indústria do couro.....	21
3.4. O cromo e sua toxicologia.....	22
3.5. Disposição e tratamentos aplicados no couro “ <i>wet-blue</i> ” residual.....	24
3.5.1. Descromagem.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1. Especificação dos materiais.....	30
4.2. Procedimento experimental para o tratamento do couro “ <i>wet-blue</i> ” residual.....	31
4.2.1. Determinação do teor de cromo no couro “ <i>wet-blue</i> ” residual.....	32
4.2.2. Estudo da razão molar na complexação e extração de cromo.....	33
4.2.3. Influência da temperatura e do tempo nas etapas de complexação e extração.....	33
4.2.4. Estudo do volume de solução <i>versus</i> massa de couro utilizada na complexação.....	34
4.2.5. Avaliação do efeito do ultrassom na reação de complexação e na lavagem da fração sólida.....	34
4.2.6. Influência da temperatura da água de lavagem.....	35
4.2.7. Avaliação do efeito do forno de micro-ondas nas etapas de complexação e lavagem.....	35
4.2.8. Recuperação do cromo e do agente complexante (EDTA).....	36
4.2.9. Reciclos com o EDTA recuperado.....	38

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1. Determinação do teor de cromo no couro “ <i>wet-blue</i> ” residual.....	39
5.2. Estudo da razão molar na complexação e extração do cromo.....	40
5.3. Influência da temperatura e do tempo na etapa de complexação/extração	43
5.4. Estudo do volume de solução <i>versus</i> massa de couro utilizada na complexação.....	50
5.5. Avaliação do efeito do ultrassom na reação de complexação e na lavagem da fração sólida.....	51
5.6. Influência da temperatura da água de lavagem.....	55
5.7. Avaliação do efeito do forno micro-ondas nas etapas de complexação e lavagem.....	59
5.8. Recuperação do cromo e do agente complexante (EDTA).....	66
5.9. Reciclos com o EDTA recuperado.....	68
 6. CONCLUSÃO.....	 70
 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	 71
 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 72
 APÊNDICE A - Preparação da curva de calibração para determinação do cromo por Espectrofotometria molecular no UV-Vis.....	 94

1. INTRODUÇÃO

Com a produção industrial ocorre o aumento da geração de resíduos e, conseqüentemente, cresce também a preocupação de se conduzir o gerenciamento destes de maneira sustentável, focando em técnicas de recuperação e agregação de valor aos resíduos. A poluição ambiental causada por resíduos industriais é um dos maiores problemas que a humanidade enfrenta e os resíduos gerados pelo setor coureiro têm sido motivo de preocupação pelo elevado volume gerado durante o processamento do couro (PADILHA et al., 2012; LAKRAFLI et al., 2012).

O processamento do couro envolve inúmeras reações químicas e processos mecânicos. O processo de transformação da pele animal em couro é dividido basicamente em três etapas principais, conhecidas por etapas de limpeza (ribeira), de estabilização (dada pelo curtimento) e de acabamento, para a confecção de inúmeros artigos, onde valor estético é adicionado às peles (SHANTHI et al., 2013). No entanto, estas etapas resultam em grande quantidade de rejeitos, tanto líquidos, quanto sólidos (ZUPANCIC et al., 2010).

Os curtumes são conhecidos por serem grandes poluidores em questão de efluentes líquidos e resíduos sólidos. E também por utilizarem substâncias tóxicas para o ser humano e ao meio ambiente durante o processamento das peles salgadas (SURESH et al., 2001; SHANKER et al., 2011; SHAKIR et al., 2012; ISLAM et al., 2014).

No entanto, o setor coureiro apresenta a geração de resíduos sólidos como um dos maiores problemas a ser enfrentado. Durante a etapa de acabamento do couro “*wet-blue*”, onde a peça é submetida a operações de ajuste e uniformização da espessura do couro, são geradas quantidades de couro na forma de serragem e aparas contendo cromo na sua composição, as quais correspondem a aproximadamente 20 % da pele inicial e devem ser descartadas de forma correta para evitar a lixiviação do cromo para o meio ambiente (SUNDAR et al., 2011; GARCIA et al., 2014). 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 esse elemento (BACARDIT et al. 2014).

Os resíduos sólidos, se não tratados e dispostos de forma inadequada, podem ter impacto ambiental significativo, contaminando o solo e a água. No solo, o cromo pode ser absorvido por plantas que servirão de alimento para o homem ou animais, podendo por este caminho também atingir o ser humano ou por contato direto através da água para abastecimento, podendo afetar a segurança alimentar (ALVES et al., 2013).

Uma forma para contribuir com o meio ambiente seria buscar alternativas para o seu reaproveitamento. Por exemplo, Dallago et al., (2005 e 2007) avaliaram a capacidade de adsorção do couro "*wet-blue*" e natural para diferentes corantes em meio aquoso apresentando resultados similares e até superiores quando comparados com o carvão ativado.

O processo de solidificação em cimento tipo Portland, água e argilas, para a produção de tijolos, tem sido proposto por Fitch et al., (2003), Trezza et al., (2007) e Montañes et al., (2014) como um tratamento alternativo para a imobilização do resíduo e uma destinação mais segura comparada a disposição em aterros, minimizando assim o perigo de contaminação do solo por lixiviação e volatilização.

O processo de reciclagem baseado na transformação físico/química do resíduo sólido em um novo material tem sido proposto por outros autores. Pode-se citar como exemplos, a fabricação de blendas de fibra de couro com fibra sintética e natural (SENTHIL et al., 2014); a fabricação de membranas de impermeabilização por meio da substituição total ou parcial de carbonato de cálcio (CaCO_3) por raspas de couro (PUCCINI et al., 2014) e produção de piso antiestático a partir da mistura de borracha natural com resíduo de couro (RUIZ et al., 2015).

Considerando a composição química desse resíduo, o qual apresenta elevados teores de colágeno, aminoácidos e, conseqüentemente, nitrogênio, este material residual apresenta-se atrativo como matéria-prima para a elaboração de determinados produtos, como cola (PIMENTA et al., 1997; WANG et al., 2014), fabricação de vernizes (CATALINA et al., 2010), alimento para animais visando suprir aminoácidos para degradação ruminal (SILVA et al., 2012) e principalmente adubo orgânico, com potencial utilização na agricultura, pois, além de fornecer nutrientes, melhora a capacidade de armazenamento e de infiltração da água no solo, diminuindo a erosão, facilitando a penetração das raízes e a vida microbiana (DAUDT et al., 2007; LIMA et al., 2010; NOGUEIRA et al., 2010 e 2011; COELHO et al., 2015).

Portanto, devido aos problemas que os resíduos sólidos de curtumes apresentam tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente e a viabilidade do uso desses resíduos tratados na agricultura, bem como matéria prima para diferentes processos industriais, torna-se necessário o tratamento adequado destes resíduos, sendo uma alternativa interessante devido à grande quantidade de resíduos sólidos gerados durante o processamento do couro, se caracterizando como uma destinação viável e contribuindo na proteção ao meio ambiente. No entanto, para isso, torna-se necessário a extração do cromo (descromagem) de sua composição a níveis aceitáveis pela legislação.

Estudos de descromagem de rejeitos de couro “*wet-blue*” baseados no emprego de ácidos hidroxâmicos (BROWN et al., 1986) e mediante hidrólise ácida (HIJAZIN et al., 2010), básica (COT et al., 1999; HIJAZIN et al., 2010) ou enzimática (TAYLOR et al., 1990; HIJAZIN et al., 2010; WIONCZYK et al., 2011), empregando diferentes mecanismos de purificação, como membranas (COT et al., 1999) e resinas de troca iônica (CATALINA et al., 2007) são descritos na literatura. Cabe destacar que a maioria destes processos de descromagem avaliados conduz a um elevado índice de degradação do couro tratado e, consequentemente, no rendimento do processo.

Neste contexto, visando manter a integridade do couro tratado, aumentando o rendimento do processo, este trabalho teve como objetivo avaliar diferentes métodos para a extração do cromo (chapa de aquecimento com agitador magnético, banho de ultrassom e forno de micro-ondas) presente no couro “*wet-blue*” residual, empregando como agente extrator o ácido etilenodiaminotetracético – EDTA.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar diferentes metodologias e condições experimentais visando à extração do cromo presente no couro “*wet-blue*” residual, empregando como agente complexante o EDTA.

2.2. Objetivos específicos

- ❖ Caracterizar o couro “*wet-blue*” residual em relação ao teor de cromo;
- ❖ Avaliar a influência da razão molar cromo:ácido etilenodiaminotetracético (Cr:EDTA) no processo de extração do cromo presente no couro “*wet-blue*” residual;
- ❖ Avaliar a influência da temperatura e do tempo reacional na reação de complexação do cromo com o EDTA;
- ❖ Avaliar o desempenho de diferentes sistemas reacionais (chapa de aquecimento, ultrassom e forno de micro-ondas) na reação de complexação e extração do cromo complexado;
- ❖ Testar diferentes volumes de solução para o processo de complexação (Cr:EDTA);
- ❖ Determinar a potencialidade de reutilização do EDTA recuperado na extração do cromo presente no couro “*wet-blue*” residual;
- ❖ Demonstrar a potencialidade da metodologia proposta para o tratamento do couro “*wet-blue*” residual.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre a indústria do couro, assim como o processo de transformação da pele animal em couro, utilizando o cromo como agente curtente. Na sequência, são descritos os resíduos e efluentes gerados na indústria coureira, bem como as formas de tratamento e alternativas para seu reaproveitamento, considerando aspectos da legislação ambiental vigente e as formas em que o cromo é encontrado na natureza, bem como suas formas de contaminação.

3.1. Indústria do couro

Hoje em dia percebe-se a crescente preocupação com o meio ambiente em relação aos impactos ambientais provocados pelo ser humano e buscam-se alternativas para a minimização e gestão da geração de resíduos nos processos produtivos, assim como a reutilização e reciclagem de resíduos sólidos industriais, que são gerados em grandes quantidades, paralelamente ao desenvolvimento industrial.

A indústria de produção de couro é considerada um dos grandes motores da economia brasileira. O mês de março de 2017 registrou aumento nas exportações de couro do Brasil. No período, o país vendeu ao mercado externo US\$ 192,6 milhões, o que representa um crescimento de 3,8 % em relação a março de 2016. Sobre fevereiro, a alta é ainda maior: 19,5 %. Os dados são da Secretaria de Comércio Exterior do Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços, com análise da Inteligência Comercial do Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB, 2017).

Houve crescimento nas exportações de couros acabados, com maior valor agregado, e uma recuperação mais acelerada nas importações de mercados importantes como Estados Unidos, Vietnã e Alemanha, o que pode sinalizar um horizonte positivo para o segundo trimestre do ano. Sobre a área, destaca-se o expressivo índice de 17,2 % a mais de metros quadrados de couro embarcados em março de 2017 sobre o mesmo período de 2016. É uma das quantidades mais altas exportadas pelo Brasil em um único mês nos últimos anos. No acumulado do ano, a área exportada já chega a 51,8 milhões de metros quadrados, ou seja, 0,6 % a mais do que nos primeiros três meses de 2016 (CICB, 2017).

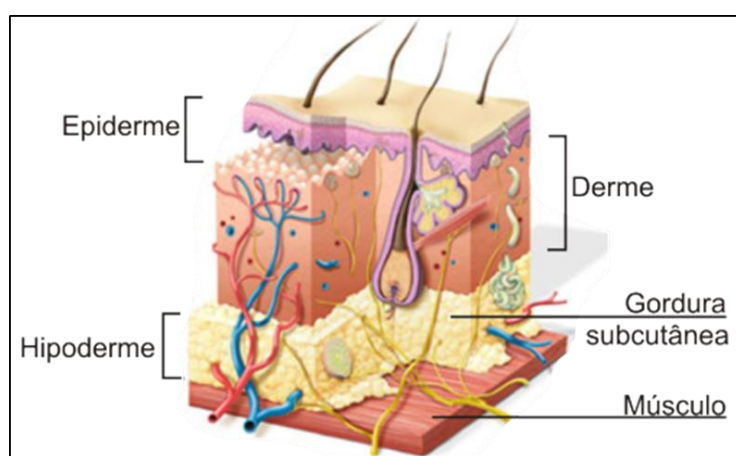
O ranking dos estados exportadores de janeiro a março de 2017 está assim: em primeiro lugar, São Paulo (19,3 %), seguido pelo Rio Grande do Sul (18,8 %) e Goiás

(15,7%). Principais mercados compradores do couro brasileiro: China/Hong Kong, Itália e Estados Unidos (CICB, 2017).

3.2. Fabricação do couro

A pele de um animal é constituída por três diferentes camadas: a epiderme, a derme e a hipoderme (Figura 1).

Figura 1: Esquema de um corte de pele animal.



Fonte: HOINACKI et al., (1994).

A epiderme é a camada mais externa da pele, corresponde apenas a 5 % da espessura total da pele. É constituída pelos pêlos, glândulas sebáceas e glândulas sudoríparas, sendo composta basicamente de queratina. A derme é a camada intermediária, constituída por fibras de colágeno e a hipoderme é a camada mais profunda, constituída por tecido subcutâneo, que une a pele aos demais tecidos do animal, a qual possui grande conteúdo de gordura, vasos sanguíneos e nervos (RENNER et al., 2013).

A pele, por ser constituída principalmente por água e proteínas, após ser retirada do animal, torna-se um material facilmente putrescível. Portanto, a mesma precisa ser tratada para poder ser utilizada, ou seja, transformá-la de pele em couro.

A produção de couros abrange várias reações químicas e processos mecânicos para obter a estabilização da pele animal, a fim de evitar a degradação por microrganismos, o ataque enzimático e estresses termomecânicos (SUNDAR et al., 2002; JOSEPH et al., 2009). A transformação da pele em couro é feita basicamente em três etapas principais conhecidas por ribeira, curtimento e acabamento (SHANTHI et al., 2013).

A ribeira é a etapa que compreende inúmeras operações cuja finalidade é preparar as

peles para etapa de curtimento, através da limpeza da matéria e da retirada da epiderme, dos pelos e do tecido subcutâneo. A ribeira é composta pelos seguintes processos: remolho, lavagem, depilação/caleiro, descarte, divisão, desencalagem, purga e píquel (HOINACKI et al., 1989; HOINACKI et al., 1994; HU et al., 2011).

Após a etapa da ribeira, a pele é encaminhada ao processo de curtimento, que consiste na conversão do colágeno em uma substância imputrescível, na qual adquire estabilidade e passa a ser chamada de couro. O curtimento das peles é a etapa mais importante dando a ela a estabilidade necessária e desejável. Nesta etapa, as peles são tratadas com substâncias curtentes que deslocam a água intercelular e se combinam com as fibras da matriz do colágeno, aumentando a sua resistência ao calor, à hidrólise, à degradação microbiana e enzimática, além de conferir estabilidade e elasticidade à fibra. Os agentes curtentes podem ser de origem vegetal ou sintética como os taninos, ou de origem mineral, como o cromo (NAZER et al., 2006; MALEK et al., 2009; JOSEPH et al., 2009; DETTMER et al., 2010a,b; HU et al., 2011).

3.2.1. Técnicas de curtimento

Com o desenvolvimento das civilizações surgiram as técnicas de curtimento vegetal, as quais se tornaram a base da produção de couros. O primeiro estudo publicado sobre o curtimento de peles data de 1795, cujo autor, Seguin, foi aluno de Lavoisier. No entanto, a “teoria do curtimento vegetal” só foi publicada após 100 anos por H. R. Procter e J. A. Wilson. O couro resultante do curtimento vegetal é rígido e menos resistente que aquele curtido ao cromo, além de precisar de um maior tempo de processamento. Estima-se que apenas 10 % dos curtumes utilizem o curtimento vegetal (REICH, 2007b).

Recentemente, Crudu et al., (2014) e Zuriaga-Agustí et al., (2015) estudaram a utilização de resíduos de titânio resultantes do processo de obtenção de titânio (lingotes) de alta pureza para o curtimento de peles. Os resultados obtidos mostraram que o novo agente curtente pode ser utilizado para o curtimento de couros como uma alternativa ecológica ao curtimento com sais de cromo.

O curtimento, processo de manufatura que protege a pele contra alguns efeitos do meio ambiente tais como degradação por microorganismos, calor ou umidade (SEKARAN et al., 1998) e que converte o couro cru ou pele em um material estável que seca a uma forma flexível e torna-se adequado para uma grande variedade de aplicações finais

(KRISHNAMOORTHY et al, 2012) é um processo utilizado pelo homem desde a pré-história e foi otimizado com as descobertas de novos processos, métodos de obtenção de materiais curtentes e maquinários. A descoberta do cromo como agente curtente é atribuída ao químico alemão Friedrich Ludwing Knapp em 1858. Entretanto, em escala industrial, a introdução do processo ocorreu somente em 1884 por Schultz, chegando em 1893 ao processo de curtimento de peles ao cromo. Desde então, o cromo tem se tornado indispensável no processamento de transformação de pele em couro. O processo de produção de couro “*wet-blue*”, desenvolvido por A. Schultz e patentado em 1893 por M. Dennis [patente nº 495028 E.U.A.] é até hoje o mais utilizado (CAMERON et al., 1937).

Em torno de 90 % da produção de couro utilizam cromo para o processo de curtimento, devido principalmente a maior estabilização, resistência à matriz do colágeno, rapidez do processo de curtimento e maleabilidade do couro. A fonte de cromo utilizada é o sulfato básico de cromo $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, onde este se encontra no estado trivalente. Após a etapa de curtimento ao cromo, o couro é denominado de “*wet-blue*” devido ao seu aspecto úmido ou molhado e coloração azulada (ALI et al., 2000; ARAVINDHAM et al., 2004; GUTTERRES, 2011; MARCILLA et al., 2012; BACARDIT et al. 2014).

A ação curtente do sulfato básico de cromo trivalente está relacionada com a sua basicidade, assim, à medida que a basicidade aumenta, o poder curtente também aumenta. A basicidade do sulfato de cromo, em torno de 33 % $[\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4]$, é uma característica determinante no processo de curtimento, o que garante uma ótima difusão do cromo no material e evita um curtimento superficial. Sais que apresentam basicidade acima de 66 % $[\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4]$ não possuem ação curtente por terem solubilidade muito baixa (DETTMER et al., 2010a). Neste contexto, para evitar o aumento da basicidade do sulfato de cromo e garantir que o mesmo permaneça na sua forma solúvel, o processo de curtimento faz o uso concomitantemente de um ácido, normalmente o ácido sulfúrico.

Após o curtimento o couro é submetido a procedimentos físicos para a definição da superfície, visando obter as formas desejadas. Nesta etapa gera-se o resíduo sólido de couro curtido com cromo, denominado serragem, aparas ou farelo de rebaixamento (HU et al., 2011), neste trabalho denominado de couro “*wet-blue*” residual.

Por fim o acabamento, última etapa de processamento do couro, onde o mesmo passa por processos físicos e/ou químicos visando obter propriedades desejadas relativas à cor, maciez, brilho, etc. Os processos que constituem o acabamento variam de acordo com o aspecto final do produto e com a finalidade a que ele se destina (indústria do vestuário,

calçados, acessórios, automóveis, etc), onde dentre eles podem se citar: o tingimento (os couros são imersos em banhos de corantes aniônicos, naturais ou, até mesmo, sintéticos); o engraxe (tem como finalidade a colocação do couro em óleos e graxas especiais, para assim evitar o seu fendilhamento e torná-lo bem mais macio, dobrável, forte e com resistência ao fogo) e o lixamento (tudo que estiver fora dos padrões deve ser lixado para obter-se a correção) (HOINACKI et al., 1989; HEIDEMANN et al., 1993; HOINACKI et al., 1994).

Cabe destacar que o couro é proveniente de uma grande variedade de animais, como equinos, caprinos e bovinos. No entanto, 65 % do couro produzido e comercializado mundialmente são de origem bovina (ABDI, 2011).

3.3. Resíduos gerados na indústria do couro

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 quantidades expressivas de resíduos que podem apresentar-se sob forma sólida, líquida ou gasosa (GIL et al., 2012; ANDRIOLI et al., 2015).

No decorrer do processo de transformação de peles em couros estima-se que o beneficiamento de uma tonelada de peles salgadas utiliza cerca de 500 kg de produtos químicos, entre 2600 a 11700 kWh de energia e exige grandes quantidades de água, gerando em torno de 50 m³ de efluentes líquidos. Esse processamento resulta em torno de 200 kg de couro como produto final contendo aproximadamente 3 kg de cromo e na geração de 190 a 350 kg de resíduos sólidos não curtidos, 200 a 250 kg de resíduos sólidos curtidos e em torno de 40 kg de poluentes atmosféricos. Aproximadamente 20 a 30 % da massa de material bruto são convertidos em couro (ERDEM et al., 2008; KOLOMAZNIK et al., 2008; SUNDAR et al., 2011; HU et al., 2011; ALVES et al., 2013; GARCIA, et.al., 2014).

Dos resíduos sólidos gerados, a grande problemática deve-se a presença do cromo (principal curtente), que representa riscos devido às suas características de periculosidade, configurando em riscos à saúde pública e ao meio ambiente. Estes resíduos são classificados como perigosos (Classe I) 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. Por isso, surge a necessidade de criar soluções alternativas para estes resíduos a

fim de agregar valor econômico ao material e minimizar a carga poluidora gerada pelo processamento do couro (ABNT NBR-10004/2004; ALVES et al., 2012).

A política nacional de resíduos sólidos, Lei Federal nº 12305/2010, 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 em processos de reciclagem deste, e somente ao final do seu ciclo, tratar este resíduo, já sem aproveitamento, como um rejeito, para posterior destinação final. Deve ser observada a seguinte ordem de prioridade na gestão e no gerenciamento destes resíduos: a não geração, a redução, a reutilização, a reciclagem, tratamento dos resíduos e destinação final ambientalmente adequada dos rejeitos (BRASIL, 2010).

3.4. O cromo e sua toxicologia

O cromo, encontrado na natureza na forma do mineral cromita (FeCr_2O_4), é um metal pesado altamente reativo que origina uma variedade de compostos tóxicos. Possui diversas aplicações industriais como, por exemplo, na galvanização, na preservação da madeira, na fabricação de corantes, tintas e papel, no refino do petróleo, no curtimento de couros, entre outras aplicações (VITALE et al., 1997; JACOBS et al., 2005; GUPTA et al., 2010; ELZINGA et al., 2010; ACOSTA-RODRÍGUEZ et al., 2015).

Existe principalmente em cinco estados de valência: cromo metálico [$\text{Cr}(0)$], cromo bivalente [$\text{Cr}(\text{II})$], cromo trivalente [$\text{Cr}(\text{III})$], cromo pentavalente [$\text{Cr}(\text{V})$] e cromo hexavalente [$\text{Cr}(\text{VI})$]. As espécies de cromo que predominam no meio ambiente, são as que se apresentam nos estados de oxidação Cr^{3+} (III) (trivalente) e Cr^{6+} (VI) (hexavalente) (ZADRA-STONE et al., 2007; MIRETZKY et al., 2010; NDUNG'U et al., 2010).

Em condições normais o cromo não afeta a saúde e o meio ambiente, mas, com umidade, radiação solar e acidez do solo, pode se tornar cancerígeno e poluir o solo e o lençol freático. O cromo tem efeito acumulativo e causa diversos males a saúde do ser humano e de animais quando sua presença no meio ambiente ultrapassa os limites permitidos pela legislação. O nível de toxicidade do cromo depende da espécie química em que este se encontra. O Cr^{3+} é relativamente não tóxico e é conhecido como um nutriente essencial para o ser humano, sendo que sua função está relacionada com o mecanismo de ação da insulina, potencializando seu efeito e contribuindo com o metabolismo de carboidratos, da glicose e lipídios (ZADRA-STONE et al., 2007; NDUNG'U et al., 2010).

A quantidade recomendada de Cr^{3+} a ser consumida diariamente é de 50-200 μg e a falta desse elemento na alimentação pode causar sérias complicações na saúde, como diabetes e problemas cardiovasculares (ANDERSON, 1998; FERREIRA, 2002). Entretanto, em altas concentrações passa a ser tóxico podendo causar hemorragias gastrointestinais, edema pulmonar, danos aos rins e ao fígado (BINI et al., 2008).

A conversão de Cr^{+3} a Cr^{6+} não é termodinamicamente favorável em condições ambientais naturais, exceto sob condições de oxidação, tais como os fornecidos por altos níveis de óxido de manganês (MnO) no solo (STERN et al., 2010; MEYNDT et al., 2011; HEDBERG et al., 2014; MORETTO, 2015). Os compostos de Cr^{6+} são tóxicos e quando ingeridos, apenas alguns gramas podem ser letais. Em níveis não letais são altamente carcinogênicos, irritam os olhos, a pele e a mucosa. Os potenciais efeitos do cromo Cr^{6+} variam, principalmente, com as quantidades absorvidas na corrente sanguínea, a rota e a duração da exposição. A exposição crônica a compostos de Cr^{6+} pode provocar danos permanentes aos olhos, distúrbios gastrointestinais e no sangue, danos ao fígado e aos rins, diminuição da fertilidade, alergias, dificuldades respiratórias e câncer no pulmão (BOOPATHY et al., 2013; VERMA et al., 2014; GARCIA et al., 2014).

Cabe destacar que a diferença de toxicidade entre as formas de oxidação do cromo pode ser justificada pela sua elevada solubilidade e grande habilidade do Cr^{6+} em penetrar nas células vivas com mais facilidade em comparação com o Cr^{3+} e, que os produtos de sua redução (radicais livres, cromo IV e V) são responsáveis pelos efeitos carcinogênicos, mutagênicos e patogênicos, como reações alérgicas, úlceras de pele, perfurações nas superfícies respiratórias, afetando também rins e trato urinário, sendo relacionado com alguns casos de neoplasias. Por ser um agente oxidante muito forte, pode interagir com constituintes das células inclusive do material genético (VERMA et al., 2014). É importante também mencionar que a forma trivalente de cromo é 500-1000 vezes menos tóxica do que a forma hexavalente (LANGARD et al., 2007).

A Instrução Normativa SDA Nº 27 de 05 de junho de 2006 (Alterada pela IN SDA nº 7, de 12/04/2016, republicada em 02/05/2016) traz limites máximos de contaminantes admitidos em substrato para plantas e condicionadores do solo (500,00 mg/kg de cromo) e limites máximos de metais pesados tóxicos admitidos em fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários, com até 5 % de pentóxido de difósforo (P_2O_5) e demais nutrientes (200,00 mg/kg de cromo) (BRASIL, 2006).

3.5. Disposição e tratamentos aplicados no couro “*wet-blue*” residual

Processos capazes de tratar os rejeitos dos curtumes, agregando valor e possibilitando sua reutilização, constituem atualmente um tópico de grande importância ambiental e econômica. Uma forma para contribuir com o meio ambiente é buscar alternativas para o reaproveitamento desses resíduos sólidos. Estudos e aplicações para este resíduo são reportados na literatura.

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 ultrassom, filtração por membrana, fotocatálise, adsorção, dentre outros. Neste aspecto, verifica-se a utilização de resíduos de couro para auxiliar no tratamento destes efluentes.

Fathima et al., (2011), Oliveira et al., (2011), Piccin et al., (2012) e Zengin et al., (2012) estudaram a utilização da serragem de couro curtido 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.

Yilmaz et al., (2007), Oliveira et al., (2008a) e Kantarli et al., (2010) desenvolveram estudos similares, como utilização dos resíduos na produção de carbono ativado visando à absorção de poluentes e obtiveram comprovada ação adsorvente. Dallago et al., (2005 e 2007) avaliaram a capacidade de adsorção do couro “*wet-blue*” e natural para diferentes corantes em meio aquoso apresentando resultados similares e até superiores quando comparados com o carvão ativado.

Gammoun et al., (2007) e Gammoun et al., (2007a) estudaram a utilização dos resíduos como solventes para remoção de óleos de motores, resíduos de petróleo e hidrocarbonetos de efluentes ou áreas costeiras contaminadas. Segundo o estudo de Basegio et al., (2009) foi possível imobilizar o íon cromo contido nas cinzas de incineração dos resíduos sólidos de couro curtido em corpos cerâmicos vitrificados.

A disposição dos resíduos sólidos em aterros é uma das alternativas cujos gastos operacionais são os mais baixos em relação aos outros tratamentos. Estes resíduos são compactados e cobertos com uma camada de terra. A terra é usada devido a sua capacidade de degradação e inativação de potenciais poluentes, como é o caso dos curtumes que apresentam elevados teores de cromo. Porém, é necessário garantir a impermeabilidade, controle de

chorume e metano, a fim de evitar a geração de problemas como a mistura de outros resíduos ácidos com o resíduo de couro, pois pode ocorrer a liberação de cromo na sua forma solúvel, podendo ser lixiviado para águas subterrâneas (BLOWES, et al., 2002; SALWA et al., 2011).

O processo de solidificação tem sido usado como um tratamento alternativo para a disposição dos resíduos industriais perigosos que apresentam metais pesados na sua composição. O processo de solidificação em cimento tipo Portland, água e argilas, para a produção de tijolos, tem sido proposto por Fitch et al., (2003), Trezza et al., (2007) e Montañes et al., (2014) como um tratamento alternativo para a imobilização do resíduo e uma destinação mais segura comparada a disposição em aterros, minimizando assim o perigo de contaminação do solo por lixiviação e volatilização.

O processo de reciclagem baseado na transformação físico/química do resíduo sólido em um novo material tem sido proposto por outros autores. Pode-se citar como exemplos, a fabricação de blendas de fibra de couro com fibra sintética e natural (SENTHIL et al., 2014); a fabricação de membranas de impermeabilização por meio da substituição total ou parcial de CaCO_3 por raspas de couro (PUCCINI et al., 2014) e produção de piso antiestático a partir da mistura de borracha natural com resíduo de couro (RUIZ et al., 2015).

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.

A incineração dos resíduos é feita de forma controlada em usinas incineradoras. Dettmer et al., (2010a, b) por meio de tratamento térmico de aparas de couro curtido ao cromo, recuperou óxido de cromo (Cr_2O_3) das cinzas, matéria-prima para a fabricação de sulfato de cromo [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$], principal agente curtente.

As cinzas geradas neste processo podem ser usadas como matéria prima para a obtenção de cromato de sódio (Na_2CrO_4), precursor do sulfato de cromo [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$] usado no curtimento. A possibilidade da utilização destas cinzas como substituto da cromita (FeCr_2O_4) na fabricação do sulfato de cromo deve-se ao fato da concentração de óxido de cromo (Cr_2O_3) nas cinzas ser semelhante à da cromita (FeCr_2O_4). Estas cinzas são ricas em óxido de cromo, com possível reutilização nos curtumes, ou seja, em novos processos de curtimento. Este processo tem como vantagem a produção de energia e a

redução do volume. Já os altos custos de investimento, monitoramento das emissões gasosas e o controle das condições de operação e geração de resíduo contaminado, são algumas das desvantagens deste processo (DETTMER et al., 2010a, b).

Alves et al., (2012), com o intuito de encontrar tratamentos para os resíduos de couro com elevada quantidade de óxido de cromo (Cr_2O_3), sugeriram a utilização das aparas incineradas para a fabricação de ligas de carbono-ferro-cromo HC-Fe-Cr. O cromo proporciona uma maior resistência à corrosão pela formação de uma película protetora de Cr_2O_3 .

Carneiro et al., (2002) e Pereira (2006) estudaram a obtenção de cromato de sódio (Na_2CrO_4) a partir das cinzas de incineração de resíduo do setor calçadista visando à produção de sulfato de cromo [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$]. O cromato de sódio proveniente das cinzas foi transformado a dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) por meio da adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4), sendo posteriormente reduzido a sulfato de cromo pela adição de glicose como agente redutor. Os resultados obtidos para a basicidade do sulfato de cromo foram na faixa de 36 a 42 %, comprovando que este pode ser utilizado para o curtimento em combinação com outros sais de basicidade mais baixa.

Devido à enorme quantidade de resíduos sólidos gerados durante a produção de couro e considerando sua composição química, a qual apresenta elevados teores de colágeno, aminoácidos e, conseqüentemente, nitrogênio, esse material residual apresenta-se atrativo como matéria-prima para a elaboração de determinados produtos. Através da alteração ou transformação do colágeno por emulsão e polimerização, este resíduo pode ser usado na produção de agentes de colagem para papéis/cola (PIMENTA et al., 1997; WANG et al., 2014), fabricação de vernizes de acabamento para couro (CATALINA et al., 2010) e principalmente adubo orgânico, com potencial utilização na agricultura, pois, além de fornecer nutrientes, melhora a capacidade de armazenamento e de infiltração da água no solo, diminuindo a erosão, facilitando a penetração das raízes e a vida microbiana (TAMANINI et al., 2008).

É indicado no cultivo de plantas ornamentais de jardim (mudas de *Tagetes patula* L. (Aurora)) (DAUDT et al., 2007); feijão (LIMA et al., 2010); arroz e trigo (NOGUEIRA et al., 2010 e 2011; COELHO et al., 2015) e capim-elefante (OLIVEIRA et al., 2008b). Assim, o aproveitamento do colágeno em culturas pode ser uma alternativa viável para diminuição dos custos com fertilizantes minerais. Além disso, pode atuar também como condicionador de solo devido à sua elevada carga orgânica (OLIVEIRA et al., 2008b).

Silva et al., (2012) realizaram estudos do potencial uso do hidrolisado proteico do couro “*wet-blue*” como alimento para animais. Portanto, a utilização de rejeitos de couro na alimentação de ruminantes poderia ser uma alternativa viável, tecnicamente e legalmente, que supriria aminoácidos para degradação ruminal ou os disponibilizaria para absorção no duodeno.

No entanto, para isso, torna-se necessário a extração do cromo (descromagem) de sua composição a níveis aceitáveis pela legislação. O processo de tratamento químico denominado descromagem, consiste na descontaminação do resíduo sólido de couro “*wet-blue*” a partir da remoção do cromo através de um tratamento químico. É uma das alternativas utilizadas para o tratamento deste resíduo, cujo objetivo é a extração do cromo sem comprometer a estrutura do colágeno (JOHN et al., 2011).

3.5.1. Descromagem

Este processo começou a ser pesquisado por Brown et al., em 1986, em um estudo de descromagem dos resíduos de couro utilizando ácidos hidroxâmicos. Os ácidos hidroxâmicos são conhecidos pela característica de formar complexos coloridos com metais de transição, sendo alguns complexos solúveis e outros insolúveis. Para o processo de descromagem foi utilizada uma solução aquosa a 2 % do ácido, sendo realizado em temperatura ambiente. Após o tempo de reação de 36 horas a solução foi filtrada. O filtrado contém o cromo complexado e o agente complexante que não foi consumido. O colágeno resultante foi dissolvido em uma mistura de ácidos e analisado quanto ao teor de cromo. O melhor resultado obtido em termos de extração do cromo foi com o ácido benzohidroxâmico, obtendo-se 67 % de extração. O teor de cromo remanescente no colágeno, com o uso do ácido benzohidroxâmico, foi de 1.700 ppm.

Ainda segundo Brown et al., (1986), devido ao custo dos ácidos hidroxâmicos, da razão ácido/cromo necessária e ao custo de energia do processo de reciclagem, o método não é economicamente atrativo. De acordo com os autores, a descromagem de aparas do couro utilizando soluções a 2 % de ácido oxálico, cítrico e tartárico apresentou um bom rendimento, com níveis de extração que podem chegar de 70 % a 90 %. O ácido tartárico apresentou o menor rendimento na extração de cromo, o oxálico e o cítrico apresentaram-se como melhores extratores. O ácido cítrico possui algumas vantagens em relação ao ácido oxálico, como baixo custo e não tóxico ao meio ambiente.

Estudos de descromagem de rejeitos de couro “*wet-blue*” foram estudados por Cot et al., (1999) e Hijazin et al., (2010) mediante hidrólise básica, por Taylor et al., (1990), Hijazin et al., (2010) e Wionczyk et al., (2011) mediante hidrólise enzimática e por Hijazin et al., (2010) mediante hidrólise ácida, empregando diferentes mecanismos de purificação, como membranas (COT et al., 1999) e resinas de troca iônica (CATALINA et al., 2007).

Através das reações de hidrólise os monômeros que constituem a cadeia de um polímero podem se separar uns dos outros através de reação de alteração envolvendo fluido aquoso com íons de hidrogênio ou de hidroxila substituindo os íons que são liberados para a solução. Para a reação ser rápida e completa precisa-se um agente acelerador. Os mais importantes são os agentes alcalinos, ácidos e as enzimas hidrolisantes (TAYLOR et al., 1990; COT et al., 1999; HIJAZIN et al., 2010; WIONCZYK et al., 2011).

A hidrólise pode ser utilizada como uma alternativa para o tratamento de alguns resíduos sólidos. Segundo Hijazin et al., (2010), a serragem de rebaxeadeira (resíduo de couro cromado) muitas vezes não é descartada corretamente, sendo armazenada em depósitos ou disposta aleatoriamente no solo sem um tratamento prévio. Existem, entretanto, alternativas viáveis para o tratamento deste resíduo, como a separação do cromo da proteína, que pode ser feita, por exemplo, através da hidrólise. Assim, pode-se considerar que este processo contribui para o desenvolvimento de tecnologias limpas e é uma das alternativas para combater a crescente preocupação com a disposição final destes resíduos sólidos.

Cot et al., (1999), estudaram a descromação baseada na oxidação do cromo III (Cr^{+3}) a cromo VI (Cr^{+6}) por peróxidos em meio alcalino, com posterior purificação da gelatina formada utilizando ultrafiltração e osmose reversa. Observaram que os resíduos cromados quando descromados por este método produzem uma gelatina com bom rendimento e qualidade (gelatina isenta de cromo, tornando-se um material de alto valor agregado). Este tipo de material pode ter aplicações em diferentes setores industriais, como por exemplo, na indústria de papel, cola, etc.

Mahler (1999) estudou a descromagem oxidativa de serragem de rebaxeadeira através de experimentos realizados em batelada usando reator de aço inoxidável com adição de agentes lixiviantes (peróxido de hidrogênio ou perborato de sódio) ao resíduo. Neste estudo, ficou comprovado que o perborato de sódio apresentou melhor desempenho no processo de descromagem. A remoção de cromo da serragem de rebaxeadeira alcançou níveis de 99,11 %, obtendo-se uma proteína branca e de boa consistência com teor residual médio de cromo de 237 ppm.

Estudos realizados por Fisch (1995) mostraram que a hidrólise de resíduos cromados é uma boa alternativa para a diminuição de sua toxicidade. No processo estudado é gerada uma mistura líquida contendo proteína e cromo que pode ser separada em duas fases. Esta mistura pode ser encaminhada para Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) após diluição, o cromo pode ser separado e reaproveitado e somente a fase proteica ser tratada em ETEs ou ser reutilizada para adubar solos ou para alimentação animal.

Chen et al., (2001) mostraram em pesquisas que a proteína hidrolisada originada no tratamento de resíduos de couro pode ser modificada quimicamente para obter um colágeno de maior peso molecular. Sugerem também, que esse material pode ser utilizado como recurtente, proporcionando boa propriedade de enchimento do couro.

Catalina et al., (2007) desenvolveram um trabalho que consiste na descromagem do resíduo de couro em três etapas: i) descromagem, ii) recuperação do Cr^{6+} por meio da resina de troca iônica e iii) isolamento da gelatina para aplicação industrial. Por meio do processo de descromagem consegue-se a recuperação do cromo como matéria prima e a produção de um resíduo composto basicamente por fibras, um colágeno com boa consistência e coloração branca.

Cabe destacar que a maioria destes processos de descromação avaliados conduz a um elevado índice de degradação do couro tratado e, conseqüentemente, no rendimento do processo. Portanto, devido aos problemas que os resíduos sólidos de curtumes apresentam tanto para à saúde humana quanto para o meio ambiente e a viabilidade do uso desses resíduos tratados como fonte alternativa de nitrogênio para as plantas, bem como matéria prima para diferentes processos industriais, torna-se necessário o tratamento adequado destes resíduos, sendo uma alternativa interessante devido à grande quantidade de resíduos sólidos gerados durante o processamento da pele em couro, se caracterizando como uma destinação viável e contribuindo na proteção ao meio ambiente.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados, bem como os procedimentos laboratoriais realizados durante a fase experimental deste trabalho, relacionados à extração de cromo do couro “*wet-blue*” residual, assim como a recuperação do cromo presente no couro “*wet-blue*” residual e do agente complexante (EDTA). O teor de cromo das amostras foi medido por Espectrometria de Absorção Atômica e também por Espectrofotometria molecular no UV-Vis.

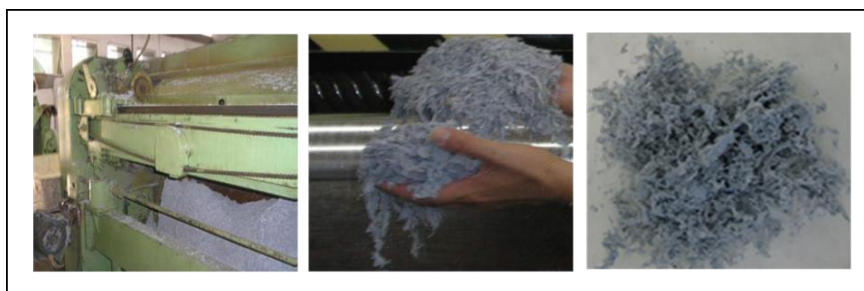
4.1. Especificação dos materiais

Para a realização deste trabalho utilizou-se os seguintes reagentes e amostra:

- ✓ EDTA-Ethylenediamine tetraacetic acid ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) - QHEMIS;
- ✓ H_2O deionizada;
- ✓ Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado 98 % - VETEC;
- ✓ Ácido nítrico (HNO_3) concentrado 65 % - QUÍMICA MODERNA;
- ✓ Hidróxido de sódio (NaOH) - NEON;
- ✓ Couro “*wet-blue*” residual na forma de serragem fornecida por um curtume local (Rio grande do Sul-Brasil).

No trabalho de Bruns (2004), as aparas de couro, juntamente com a água, foram trituradas em um liquidificador para diminuir o tamanho das partículas, aumentando assim a área de contato. Porém, no presente trabalho, optou-se em não triturar o couro para não dificultar a etapa de filtração e lavagem da amostra, onde se perderia grande parte do material sólido, uma vez que a serragem de couro utilizada na realização deste trabalho já se apresentava na forma de partículas pequenas, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2: Couro “*wet-blue*” residual.



Fonte: PACHECO, (2005).

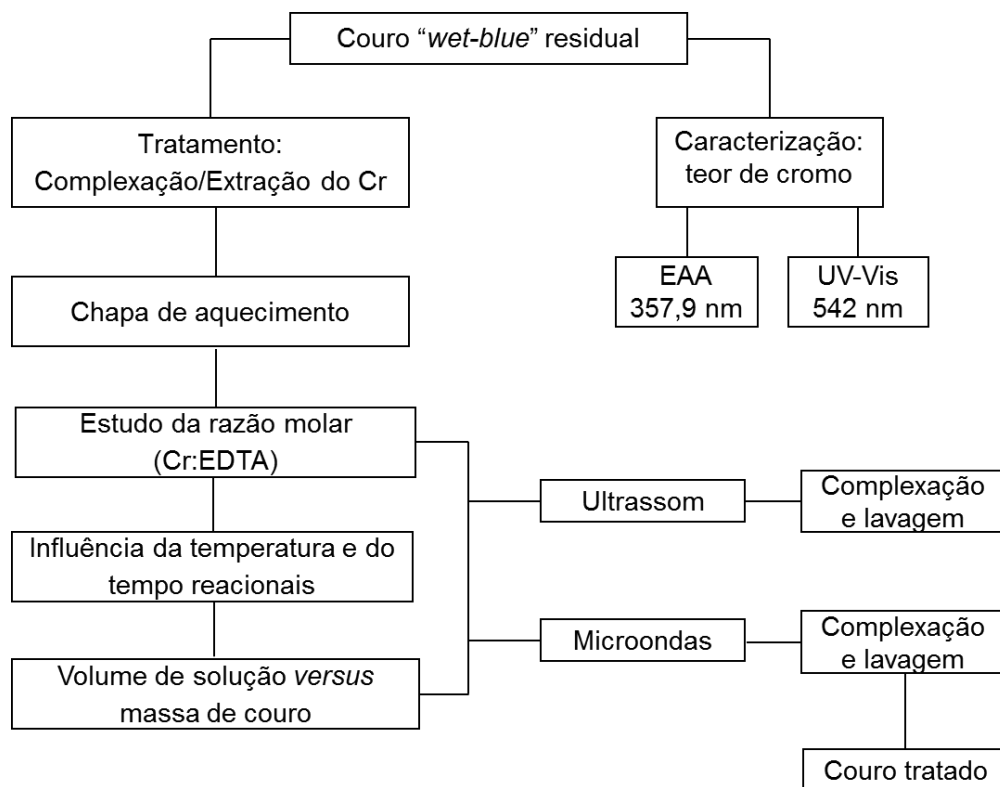
Os equipamentos utilizados foram:

- ✓ Chapa de aquecimento com agitador magnético (FISATOM/752A);
- ✓ Forno de Micro-ondas (PHILCO/PMW-101; 800 Watts);
- ✓ Banho de Ultrassom (UNIQUE ULTRASONIC CLEANER/USC-1800A; 132 Watts);
- ✓ Bomba de vácuo (PRISMATEC/131B/2VC);
- ✓ Bloco digestor (MARCONI/MA 4004/25DQO);
- ✓ Balança analítica (SHIMADZU);
- ✓ Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) (VARIAN - AAS 55);
- ✓ Espectrofotometria molecular no UV-Vis (LS LOGEN/LS-7052-BIV).

4.2. Procedimento experimental para o tratamento do couro “wet-blue” residual

A Figura 3 apresenta o fluxograma referente ao tratamento do couro “wet-blue” residual com as respectivas etapas realizadas neste trabalho até à obtenção do couro tratado no final do processo.

Figura 3: Fluxograma do tratamento do couro “wet-blue” residual.



Fonte: A autora.

Cabe destacar que os experimentos a seguir foram realizados em triplicata. Para a etapa de lavagem das frações sólidas, partiu-se de um volume total de 1000 mL de água deionizada, anotando-se no final de cada lavagem o volume utilizado. Após a secagem das amostras, estas foram submetidas a um processo de digestão ácida com ácido nítrico, a 115 °C durante 2 horas, para posterior análise do teor de cromo.

4.2.1. Determinação do teor de cromo no couro “*wet-blue*” residual

Para a análise do teor de cromo nas amostras sólidas foi conduzida uma digestão ácida da amostra. Para tanto, em um tubo de digestão colocou-se 0,1 grama de couro “*wet-blue*” residual na forma de serragem, ao qual foram adicionados 2,0 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃), permanecendo a amostra em repouso durante 12 horas. Após, o mesmo foi submetido a uma etapa de digestão ácida a 115 °C durante 2 horas, em um bloco digestor.

Após uma etapa de resfriamento em temperatura ambiente, o conteúdo do recipiente foi transferido para um balão volumétrico de 25 mL, o qual teve seu volume aferido com água deionizada. Quando necessário, em função do elevado teor de cromo, a solução resultante era submetida a etapas de diluição antes das análises para determinação do teor de cromo.

O teor de cromo no couro “*wet-blue*” residual foi quantificado por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA), cujas leituras ocorreram na fenda espectral correspondente a 357,9 nm e também por Espectrofotometria molecular no UV-Vis, após uma etapa de complexação (em micro-ondas durante 1 minuto) do cromo com uma solução de EDTA, o qual apresenta uma capacidade de absorção de radiação máxima em 542 nm (Costa et al., 1999). A UV-Vis é uma das ferramentas mais úteis disponíveis para análise quantitativa (SKOOG et al., 2012).

Para a quantificação do teor de cromo no couro “*wet-blue*” residual utilizando a metodologia da Espectrofotometria molecular no UV-Vis, em função da elevada constante de formação do complexo do cromo (III), para que a reação de complexação ocorresse efetivamente, os padrões de cromo adicionados de EDTA foram submetidos a uma etapa de aquecimento em micro-ondas doméstico, por aproximadamente 1 minuto, garantindo assim a complexação de todo o cromo presente no meio reacional (Costa et al., 1999). Após este tempo de irradiação, caso se constatasse perda de solvente (água), o volume era aferido com água deionizada.

Para ambos os equipamentos, a metodologia de quantificação baseou-se no emprego de curvas de calibração por padrões externos. As soluções padrões empregadas para a elaboração da curva de calibração (25 a 250 mg.L⁻¹) foram obtidas mediante diluições de uma solução mãe contendo uma concentração de cromo correspondente a 1000 mg.L⁻¹. A curva de calibração para o método espectrofotométrico encontra-se apresentada no apêndice A.

4.2.2. Estudo da razão molar na complexação e extração de cromo

Realizaram-se experimentos com as razões molares Cr:EDTA de 1:1; 1:3 e 1:6. Os ensaios foram conduzidos em chapa de aquecimento na temperatura de 70 °C com tempo reacional de 2 horas. Cabe ressaltar que a temperatura e tempo reacionais para estes experimentos foram determinados com base no trabalho de Oliveira (2007), no qual obteve maior rendimento de extração nesta condição experimental. Para os experimentos foram utilizados 3 gramas de couro (contendo 2,53 % de cromo) em 100 mL de solução aquosa.

A lavagem das frações sólidas, para extração do cromo complexado foi realizada com água deionizada na temperatura ambiente. Partindo-se de um volume de 1000 mL de água deionizada procedeu-se a lavagem em etapas (frações de 50 mL cada vez), até a visualização das cores clara para o couro tratado e transparente para a água de lavagem, anotando-se no final o volume total necessário para a lavagem das frações sólidas.

Após as etapas de lavagem e separação da fração sólida, as amostras foram deixadas para secar na temperatura ambiente para verificar a massa recuperada. Parte das amostras foi submetida a uma etapa de digestão ácida, com ácido nítrico, a 115 °C durante 2 horas, para posterior análise do teor de cromo presente por EAA.

4.2.3. Influência da temperatura e do tempo nas etapas de complexação e extração

Os efeitos das variáveis temperaturas de complexação (60, 70, 80 e 90 °C) e tempos reacionais (30 minutos, 1 e 2 horas) foram avaliados empregando razão molar Cr:EDTA de 1:3. As reações de complexação e extração do cromo foram conduzidas em chapa de aquecimento com agitador magnético. Foram utilizados 3 gramas de couro em 100 mL de solução aquosa.

Após o término da reação de complexação, procedeu-se a lavagem das frações sólidas com água deionizada na temperatura ambiente. Partindo-se de um volume de 1000 mL de

água deionizada procedeu-se a lavagem em etapas (frações de 50 mL cada vez), até a visualização das cores clara para o couro tratado e transparente para a água de lavagem, anotando-se no final o volume total necessário para a lavagem das frações sólidas.

As frações sólidas foram deixadas para secar em temperatura ambiente para verificar a massa recuperada. Parte das amostras foi submetida a uma etapa de digestão ácida, com ácido nítrico, a 115 °C durante 2 horas, para posterior análise do teor de cromo presente por EAA. O teor de cromo, tanto na fração sólida quanto na água de lavagem foi determinado por EAA.

4.2.4. Estudo do volume de solução *versus* massa de couro utilizada na complexação

Nesta etapa, procurou-se testar diferentes volumes de água para a reação de complexação do cromo. O objetivo foi encontrar a melhor relação de massa de couro “*wet-blue*” *versus* volume de solução a ser utilizada na etapa de complexação, considerando sempre a eficiência do processo de extração do cromo.

Um dos pré-requisitos exigidos foi de que a serragem de couro deveria permanecer totalmente submersa na solução. Foram realizados experimentos utilizando 3 gramas de couro e volumes de 50, 75 e 100 mL de solução aquosa contendo EDTA, razão molar Cr:EDTA de 1:3, 30 minutos reacionais e temperatura de 80 °C.

Partindo-se de um volume de 1000 mL de água deionizada procedeu-se a lavagem em etapas (frações de 50 mL cada vez), até a visualização das cores clara para o couro tratado e transparente para a água de lavagem, anotando-se no final o volume total necessário para a lavagem das frações sólidas. As frações sólidas foram deixadas para secar em temperatura ambiente para verificar a massa recuperada. Parte das amostras foi submetida a uma etapa de digestão ácida, com ácido nítrico, a 115 °C durante 2 horas, para posterior análise do teor de cromo presente por EAA.

4.2.5. Avaliação do efeito do ultrassom na reação de complexação e na lavagem da fração sólida

Os ensaios com o ultrassom foram conduzidos empregando as mesmas condições experimentais da chapa de aquecimento, ou seja, razão molar Cr:EDTA de 1:3, 3 gramas de couro (contendo 2,53 % de cromo) e temperatura de 80 °C. Os tempos reacionais variaram entre 15 e 60 minutos. Para estes ensaios foi utilizado de 75 mL de solução aquosa.

Após a etapa de complexação, na lavagem ultrassônica, com água deionizada, o tempo de contato das amostras no ultrassom foi de 10 minutos. Partindo-se de um volume de 1000 mL de água deionizada na temperatura ambiente, procedeu-se a lavagem em etapas (frações de 50 mL cada vez), até a visualização das cores clara para o couro tratado e transparente para a água de lavagem, anotando-se no final o volume total necessário para a lavagem das frações sólidas.

As frações sólidas foram deixadas para secar em temperatura ambiente para verificar a massa recuperada. Parte das amostras foi submetida a uma etapa de digestão ácida, com ácido nítrico, a 115 °C durante 2 horas, para posterior análise do teor de cromo presente por EAA.

4.2.6. Influência da temperatura da água de lavagem

Considerando que a temperatura acelera as reações, empregando as mesmas condições experimentais anteriores (80 °C durante 30 minutos, razão molar Cr:EDTA de 1:3, 3 gramas de couro em 75 mL de H₂O e ultrassom), repetiu-se o ensaio de complexação, submetendo o couro tratado à lavagens com 5 frações de 50 mL de água deionizada a 50 e 80 °C. Para o emprego da água de lavagem a 50 °C, avaliou-se diferentes tempos de contato da amostra no ultrassom (1, 3, 5 e 10 minutos). E para o emprego da água de lavagem a 80 °C, o tempo de contato da amostra no ultrassom foi de 1 minuto.

Partindo-se de um volume de 1000 mL de água deionizada procedeu-se a lavagem em etapas (frações de 50 mL cada vez), até a visualização das cores clara para o couro tratado e transparente para a água de lavagem, anotando-se no final o volume total necessário para a lavagem das frações sólidas.

As frações sólidas foram deixadas para secar em temperatura ambiente para verificar a massa recuperada. Parte das amostras foi submetida a uma etapa de digestão ácida, com ácido nítrico, a 115 °C durante 2 horas, para posterior análise do teor de cromo presente por EAA.

4.2.7. Avaliação do efeito do forno de micro-ondas nas etapas de complexação e lavagem

Visando otimizar o processo de complexação e extração do cromo, bem como minimizar custos energéticos necessários para que a reação de complexação entre o EDTA e o cromo ocorra, foram conduzidos ensaios com um forno de micro-ondas doméstico. Para a etapa de lavagem fez-se uso do efeito promotor do ultrassom.

A etapa da complexação utilizando o forno de micro-ondas foi conduzida empregando diferentes tempos (1, 2, 3 e 4 minutos), acompanhando paralelamente a temperatura final da solução. A reação foi conduzida com 3 gramas de couro em 75 mL de água deionizada e razão molar Cr:EDTA de 1:3.

Após a etapa de complexação a fração sólida foi filtrada e submetida a sucessivas lavagens em sistema ultrassônico (3 minutos), com 50 mL de água na temperatura de 50 °C até a obtenção de um couro tratado de coloração clara (branca), bem como de uma água de lavagem transparente.

As águas de lavagem foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis para quantificação do teor de cromo complexado presente. A fração sólida foi deixada para secar em temperatura ambiente para verificar a massa recuperada. Após secagem, parte da amostra foi submetida a uma etapa de digestão ácida com ácido nítrico a 115 °C durante 2 horas para posterior análise do teor de cromo presente.

Na lavagem utilizando forno de micro-ondas, partindo-se de um volume de 1000 mL de água deionizada na temperatura ambiente, procedeu-se a lavagem em etapas (frações de 50 mL cada vez), até a visualização das cores clara para o couro tratado e transparente para a água de lavagem, anotando-se no final o volume total necessário para a lavagem das frações sólidas. O tempo de contato das amostras no forno de micro-ondas foi de 1, 2, 3 e 4 minutos.

As frações sólidas foram deixadas para secar em temperatura ambiente para verificar a massa recuperada. Parte das amostras foi submetida a uma etapa de digestão ácida, com ácido nítrico, a 115 °C durante 2 horas, para posterior análise do teor de cromo presente por UV-Vis.

4.2.8. Recuperação do cromo e do agente complexante (EDTA)

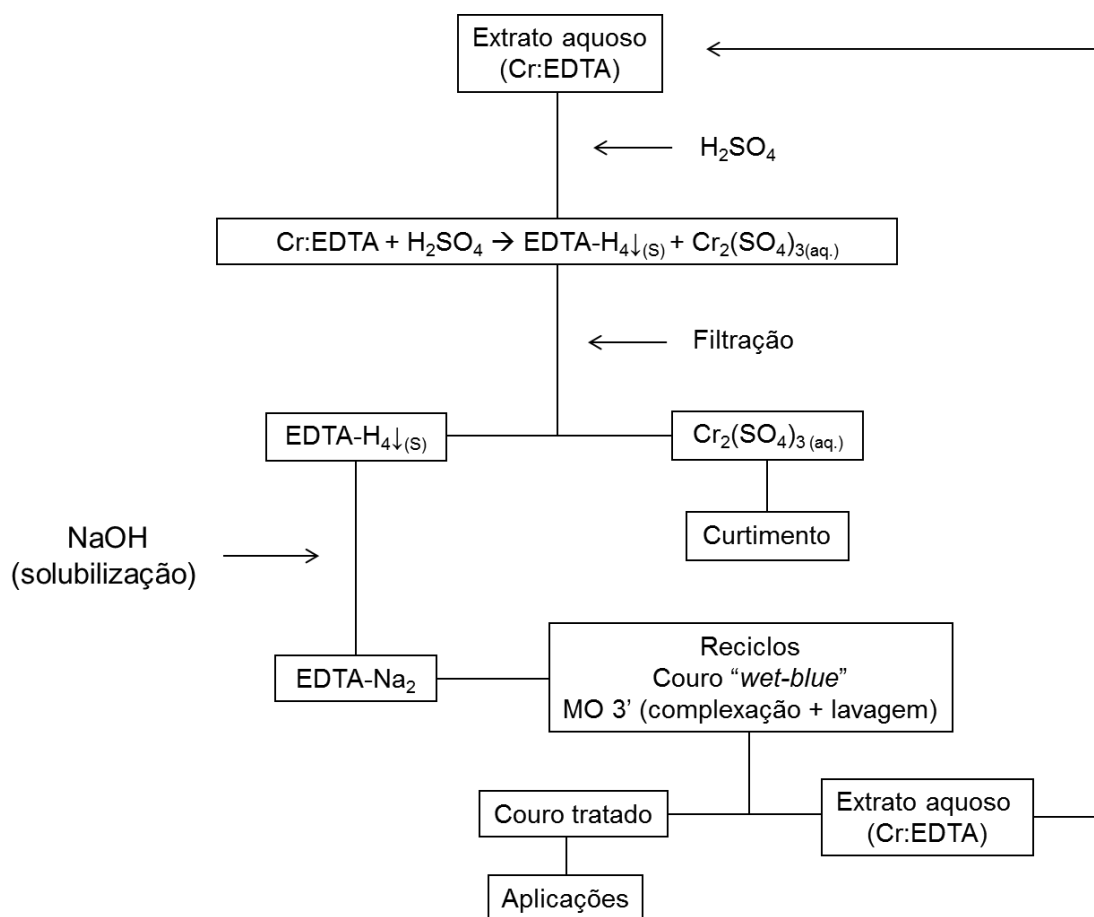
A recuperação do cromo e do EDTA foi conduzida mediante adição de ácido, que conduz a formação do EDTA ácido, o qual se caracteriza pela baixa solubilidade em meio aquoso (EDTA-H₄ aproximadamente 0,5 g/L, 20 °C) (SHRIVER & ATKINS, 2008). O ácido escolhido, em função de sua aplicabilidade rotineira nos curtumes, foi o ácido sulfúrico.

Ao extrato aquoso oriundo da etapa de complexação e lavagem fez-se a adição de ácido sulfúrico concentrado (98 % e densidade 1,84 g/mL) até não observar mais a formação de precipitado (EDTA ácido). Após a etapa de precipitação, o meio reacional foi submetido a uma etapa de filtração para recuperação do EDTA ácido, o qual foi lavado com água deionizada para remoção do excesso de ácido.

Após uma etapa de secagem, o mesmo foi pesado e calculado o teor recuperado, o qual foi conduzido considerando a quantidade molar recuperada, uma vez que a forma ácida (EDTA-H₄) apresenta peso molecular diferente (inferior) da forma sódica (EDTA-Na₂H₂) empregada inicialmente no processo.

A Figura 4 apresenta o fluxograma referente à recuperação do cromo e do agente complexante (EDTA) contido no extrato aquoso (Cr:EDTA).

Figura 4: Fluxograma de recuperação do cromo e do agente complexante (EDTA).



Fonte: A autora.

4.2.9. Reciclos com o EDTA recuperado

A recuperação do EDTA mediante a adição de ácido sulfúrico ao extrato aquoso, oriundo da etapa de complexação e lavagem, conduz a formação de EDTA ácido. O ácido é adicionado até não observar mais a formação de precipitado (EDTA ácido). Após a etapa de precipitação, o meio reacional é submetido a uma etapa de filtração para recuperação do EDTA ácido. Após re-solubilização do EDTA- H_4 recuperado mediante a adição de hidróxido de sódio (NaOH), torna-se possível o seu emprego em um novo ciclo de extração.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo visa apresentar os resultados obtidos referentes ao processo de extração do cromo do couro "*wet-blue*" residual, bem como a sua caracterização quanto ao teor de cromo. Serão apresentados os resultados referentes às diferentes metodologias utilizadas para a etapa de complexação e de lavagem (chapa de aquecimento, ultrassom e forno de micro-ondas). Por fim, serão apresentados os resultados referentes à recuperação dos princípios ativos e a reutilização do agente complexante (EDTA).

5.1. Determinação do teor de cromo no couro "*wet-blue*" residual

O teor de cromo presente no couro "*wet-blue*" residual, obtidos por espectrometria de absorção atômica e por espectrofotometria no UV-Vis, encontram-se apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Teor de cromo no couro "*wet-blue*" residual.

Ferramenta Analítica	Teor de Cr no couro " <i>wet-blue</i> " residual	
	mg/kg (ppm)	%
Espectrometria de Absorção Atômica	25.284,5 ± 94,1	2,53
Espectrofotometria no UV-Vis	25.266,7 ± 75,8	2,53

O teor de cromo residual no couro "*wet-blue*", independente da ferramenta analítica empregada para sua análise, foi de 2,53 %, o qual corresponde a aproximadamente 25.275 mg.kg⁻¹ (ppm). Este valor está coerente com a literatura, a qual estipula um teor de cromo residual nos couros curtidos com cromo ("*wet-blue*") entre 3 e 6 % de Cr₂O₃, ou seja, entre 2,1 e 4,1 % de cromo (ABNT - NBR 10.004/2004. Taborski et al., (2005) também relatam que as aparas de couro contem entre 3,54 e 6,12 % de Cr₂O₃ (peso seco). Cabe destacar que conforme o tipo de acabamento, a caracterização do couro pode sofrer variações (RIEHL et al., 2013).

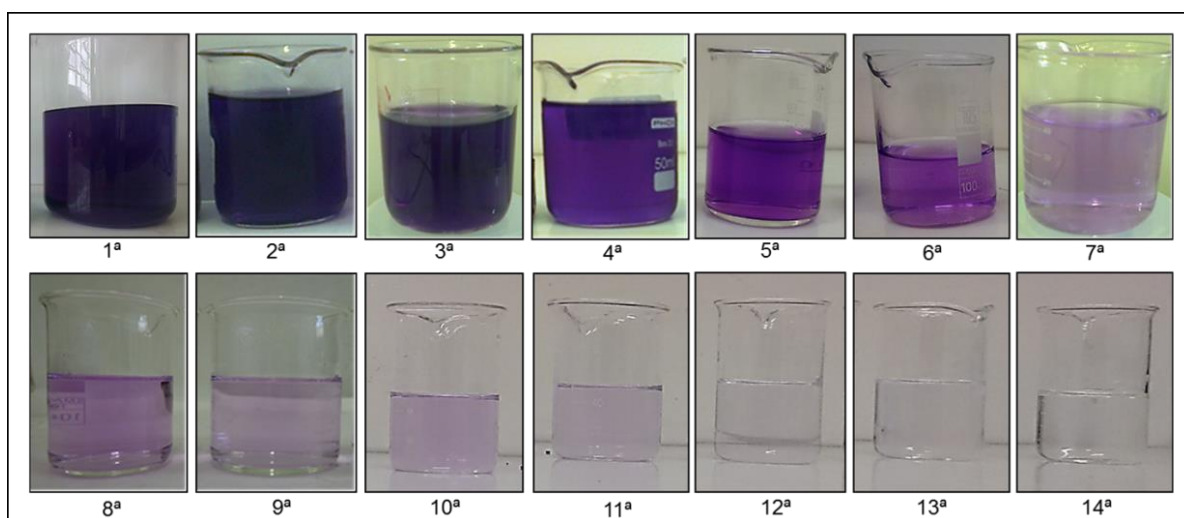
A excelente correlação/similaridade dos resultados entre as diferentes metodologias empregadas para a análise indica que qualquer uma delas pode ser utilizada como forma de acompanhamento do teor de cromo presente nas amostras em estudo, seja no couro residual (bruto ou tratado) ou no extrato aquoso oriundo do processo de extração.

5.2. Estudo da razão molar na complexação e extração do cromo

Realizaram-se experimentos com as razões molares Cr:EDTA de 1:1; 1:3 e 1:6, todos conduzidos em chapa de aquecimento, na temperatura de 70 °C com tempo reacional de 2 horas.

Posteriormente, o couro foi lavado com água deionizada na temperatura ambiente, até visualização da cor clara para o couro tratado e transparente para a água de lavagem, condição esta que se manifestou com 700 mL de água, a qual corresponde a 14 alíquotas de 50 mL (Figura 5).

Figura 5: Extrato aquoso resultante das sucessivas etapas de lavagem com água na temperatura ambiente.



Condições de complexação: 3 gramas de couro; 100 mL de solução; 70 °C por 2 horas; razão molar Cr:EDTA de 1:3.

Pode-se observar que, a tonalidade lilás das soluções, está coerente com os valores de extrações apresentados na Tabela 2. Os teores de cromo presente nas respectivas frações (Tabela 2), demonstram quantitativamente a tendência observada visualmente em função da variação de tonalidade.

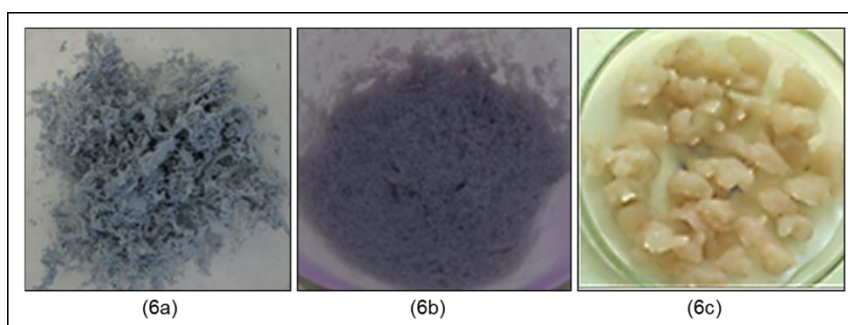
Tabela 2: Concentração de cromo nas águas de lavagem com a respectiva massa de cromo correspondente.

Lavagem	Concentração de cromo (mg.L ⁻¹)	Massa de cromo correspondente* (mg)
1	229,03	11,45
2	220,46	11,02
3	213,89	10,69
4	192,74	9,64
5	181,03	9,05
6	165,60	8,28
7	91,60	4,58
8	47,03	2,35
9	11,31	0,57
10	4,17	0,21
11	2,74	0,14
12	0,17	0,01
13	0,17	0,01
14	0,17	0,01

* Considerando 50 mL.

O couro bruto empregado nos experimentos, o couro com o complexo Cr:EDTA parcialmente incorporado em sua estrutura, bem como o couro “wet-blue” residual tratado, após sucessivas lavagens (14 alíquotas de 50 mL) com água na temperatura ambiente, são apresentados nas Figuras 6a, 6b e 6c, respectivamente.

Figura 6: Couro bruto (6a); complexo (Cr:EDTA) incorporado no couro (6b) e couro residual tratado (6c).



O couro tratado perde a coloração referente ao cromo, inicialmente verde devido ao cromo (III), passando a lilás após complexação do cromo pelo EDTA e por fim apresentando uma coloração branca, característica dos couros não curtidos, ou seja, isentos de cromo.

A Tabela 3 apresenta a massa de couro resultante após o tratamento, o teor total de cromo extraído, com base nos teores de cromo presentes no couro tratado, em função da razão molar Cr:EDTA empregada para a etapa de complexação/extração do cromo presente na amostra.

Tabela 3: Efeito da razão molar Cr:EDTA na extração do cromo.

Razão Molar (Cr:EDTA)	Massa couro tratado (g)	Teor de Cr no couro tratado (mg/kg)	Massa de Cr Extraída (mg)*	Extração (%)
1:1	2,35 ± 0,25	6.045,14 ± 468,92	61,77 ± 0,56	81,38 ^b ± 0,74
1:3	2,41 ± 0,29	3.286,69 ± 217,20	68,01 ± 0,43	89,60 ^a ± 0,57
1:6	2,39 ± 0,31	3.187,03 ± 296,75	68,33 ± 0,38	90,03 ^a ± 0,49

Média (n=3) ± desvio padrão seguido de letras iguais não difere estatisticamente em nível de 5 % (Teste de Tukey). * Massa de cromo de referência presente nas 3 gramas de couro = 75,9 mg. Condições experimentais: 3 gramas de couro; 100 mL água; 70 °C / 2 horas.

A razão molar 1:1, além de diferir estatisticamente das demais, foi a que apresentou o pior desempenho, com uma extração de cromo de 81,38 %. As demais razões molares avaliadas (1:3 e 1:6) apresentaram estatisticamente resultados iguais, com uma extração de cromo de aproximadamente 90 %.

Extrações de cromo de couro residual curtido são relatadas na literatura para diferentes tipos de agentes extratores (ácidos, bases e complexantes). Brown et al., (1986) estudaram a descromagem dos resíduos de couro utilizando ácidos hidroxâmicos, obtendo após 36 horas de reação uma extração de 67 %. Quando do emprego de soluções a 2 % dos ácidos oxálico, cítrico e tartárico como agentes extratores, o rendimento da extração chegou a 90 %.

Mahler (1999) ao utilizar peróxido de hidrogênio e perborato de sódio obteve remoções de cromo de 99,1 %, com o couro tratado apresentando um teor residual médio de cromo de 237 mg.kg⁻¹ (colágeno). Cabe destacar que ambos os agentes extratores são de caráter oxidante.

Para o tratamento dos rejeitos de couro “wet-blue”, na forma de serragem, Oliveira (2007) estudou os processos de hidrólise ácida e básica (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, NaOH), variando parâmetros como tempo (1, 2 e 3 horas), temperatura (25, 40, 50, 60, 70 e 80 °C) e

relação estequiométrica $\text{Cr:H}^+/\text{Cr:OH}^-$ nas proporções de 1:1, 1:1,5 e 1:2. A extração do cromo foi mais eficiente utilizando-se hidróxido de sódio na proporção 1:2 a 70 °C e 1 hora de reação. Nessa condição de extração houve uma redução de 98,8 % do cromo presente no rejeito, passando o teor de cromo de 27.150 mg.kg^{-1} (rejeito de couro “*wet-blue*”) para 327 mg.kg^{-1} (colágeno). A extração do cromo utilizando-se o ácido fosfórico foi mais eficiente que o hidróxido de sódio e a melhor condição foi com a proporção 1:1, 70 °C e 2 horas de reação. Nessa condição de extração, houve uma redução de 99,6 % do cromo presente no rejeito, passando o teor de cromo de 27.150 mg.kg^{-1} (rejeito de couro “*wet-blue*”) para 84,7 mg.kg^{-1} (colágeno). Em relação à extração ácida, comportamento similar ao H_3PO_4 foi observado quando foram utilizados os ácidos sulfúrico (H_2SO_4) e clorídrico (HCl).

No entanto, cabe destacar que tanto Oliveira (2007) quanto Mahler (1999) apresentaram perdas significativas de colágeno devido ao caracter oxidativo e hidrolisante de seus processos.

Com base nestes resultados, os quais demonstraram-se, além de promissores quando comparados com a literatura, passíveis de otimização. Para as demais etapas experimentais deste trabalho, visando melhorar o rendimento de extração, optou-se por fixar a razão molar Cr:EDTA em 1:3.

5.3. Influência da temperatura e do tempo na etapa de complexação/extração

Considerando que as reações de formação do complexo do cromo (III), em meio aquoso, apresentam dificuldades devidas à inércia química natural dos íons Cr (III) fortemente solvatados, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}_{(\text{aq})}$, as mesmas normalmente são conduzidas com aquecimento prolongado, variando de 20 a 130 minutos, a depender do reagente complexante utilizado (COSTA et al., 1999).

No trabalho realizado por Costa et al., (1999), o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) forma um complexo violeta, extremamente estável, com o cromo (III), bastante utilizado na determinação espectrofotométrica de macro-quantidades de cromo. Entretanto, esta reação é muito lenta em temperatura ambiente.

Neste contexto, a reação foi conduzida em uma chapa de aquecimento com agitador magnético, empregando diferentes temperaturas de complexação (60, 70, 80 e 90 °C) e tempos reacionais (30 minutos, 1 e 2 horas), mantendo-se fixa a razão molar Cr:EDTA (1:3). Após o término das reações de complexação do cromo com EDTA, procedeu-se a lavagem

das frações sólidas com 700 mL (14 alíquotas de 50 mL) de água na temperatura ambiente.

Os valores de cromo extraído em valores percentuais, calculados em função da quantidade de cromo presente no couro tratado, encontram-se apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Avaliação dos efeitos da temperatura e do tempo de complexação na extração do Cromo e na massa de couro tratado. Complexação em chapa de aquecimento e lavagem convencional com água na temperatura ambiente.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Massa de couro tratado (g)	Teor de Cr no couro tratado (mg.kg ⁻¹)	Cr Extraído (%)
1	60	1	2,63 ± 0,23	13.321,13 ± 1.030,64	53,94 ^c ± 1,23
2	60	2	2,56 ± 0,24	13.147,83 ± 1.095,27	55,79 ^c ± 1,25
3	70	1	2,49 ± 0,26	5.745,97 ± 550,58	81,26 ^b ± 1,18
4	70	2	2,38 ± 0,31	3.316,30 ± 216,44	89,63 ^a ± 0,75
5	80	0,5	2,41 ± 0,31	3.590,28 ± 726,52	88,77 ^a ± 0,84
6	80	1	2,05 ± 0,29	3.486,00 ± 787,53	90,68 ^a ± 0,71
7	80	2	1,25 ± 0,36	6.827,23 ± 2.130,39	89,41 ^a ± 0,47
8	90	0,5	0,98 ± 0,35	9.438,06 ± 3.851,07	88,96 ^a ± 0,87
9	90	1	0,78 ± 0,37	11.157,90 ± 4.091,25	89,83 ^a ± 0,41
10	90	2	*	*	*

Média (n=3) ± desvio padrão seguido de letras iguais não difere estatisticamente em nível de 5 % (Teste de Tukey);

* Não pôde ser recuperada, pois apresentou degradação total.

Os resultados demonstram que a principal variável que afeta o processo, tanto em termos de extração quanto em rendimento de massa de couro tratado/descromado, é a temperatura. Em relação ao rendimento de extração, com extrações de cromo de 53,94 e 55,79 %, a temperatura de 60 °C foi a que apresentou menores rendimentos. A temperatura de 70 °C, com extrações de cromo de 81,26 %, para 1 hora reacional e 89,63 % para 2 horas reacionais, foi a que apresentou os principais efeitos em relação ao tempo reacional. Para as demais temperaturas avaliadas (80 e 90 °C), independente do tempo reacional (0,5, 1 ou 2 horas) os rendimentos em termos de extração de cromo, foram estatisticamente iguais entre si e com o ensaio conduzido a 70 °C com um tempo reacional de 2 horas.

Em síntese, observa-se um efeito positivo da temperatura (entre 60 e 80 °C) sobre o processo de extração, e este, está diretamente relacionado com a etapa de complexação. Acima desta temperatura, independente do tempo reacional, os valores extraídos foram similares aos observados a 80 °C. Cabe salientar que com o aumento da temperatura, menor o

tempo reacional necessário para obter o mesmo efeito, ou seja, rendimento de extração.

Esta tendência está vinculada às condições experimentais de formação do complexo Cr:EDTA (responsável pela extração do cromo do couro), cuja principal limitação está relacionada à inércia química natural dos íons Cr (III) fortemente solvatados, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, como relatado por Costa et al., (1999). Esta inércia é superada com a aplicação de calor, ou seja, quanto maior a temperatura, mais facilmente a inércia reacional é superada.

Neste contexto, os resultados sugerem que a reação de complexação entre o EDTA e o cromo se manifesta eficientemente em temperaturas a partir de 70 °C. Para essa temperatura, o tempo reacional é uma variável a ser considerada.

No que se refere à massa de couro tratado (descromado), a temperatura exerce um efeito negativo, o qual é potencializado com o aumento do tempo reacional, principalmente para as maiores temperaturas (80 e 90 °C). O ensaio conduzido a 90 °C durante 2 horas, apresentou degradação total da amostra, impedindo sua recuperação do meio reacional, a qual é feita por filtração.

Dentre os ensaios que apresentaram os maiores rendimentos de extração do cromo, os ensaios conduzidos a 70 °C por 2 horas, 80 °C por 30 minutos e 80 °C por 1 hora reacional, com massas de couro tratado/descromado de 2,38, 2,41 e 2,05 g, respectivamente, foram os que apresentaram os maiores rendimentos em massa de couro tratado. O efeito da temperatura, bem como do tempo reacional na descromação de couro residual são relatadas na literatura para diferentes agentes descromantes.

Catalina et al., (2007) utilizaram o peróxido de hidrogênio como agente extrator do cromo e observaram um efeito positivo do tempo reacional sobre o rendimento de extração, o qual passou de 67 %, com 8 horas reacionais, para 88 % em 18 horas. Os autores também observaram que o emprego de duas etapas sucessivas de descromagem proporcionava uma extração de 96 %.

Malek et al., (2009), conseguiram uma remoção de 95,5 % no teor de cromo de couro residual utilizando tartarato de potássio. Remoções similares foram relatadas por Taylor et al., (1990) quando da descromagem por meio de hidrólise enzimática.

Garcia (2015), mediante tratamento alcalino com adição de hidróxido de cálcio, constatou que a taxa de descromagem aumenta com o tempo de oxidação. No tempo de 8 horas obteve uma remoção de 95,79 %, com 18 horas obteve 98,11 %, atingindo o máximo em 36 horas com 99,29 % de remoção de cromo.

Tahiri et al. (2004) estudaram a extração de proteínas a partir de aparas de couro cromadas com hidróxido de sódio e a reutilização do cromo no processo de curtimento. No trabalho foi estudada a digestão alcalina das aparas de couro cromadas com hidróxido de sódio (NaOH). Os autores demonstraram que as melhores condições para o processo são concentração de 0,5 M de NaOH durante 15 minutos de reação. O processo resulta em duas fases, na líquida estão proteínas e na sólida os sais metálicos. O cromo presente na fase sólida foi transformado em sulfato básico de cromo e testado no curtimento de peles.

Ferreira et al., (2010) estudaram a extração ácida de cromo de resíduos de couro acabado e a biodegradação anaeróbia dos produtos desta extração. Foram estudados os efeitos da dimensão dos resíduos de couro, concentração de ácido sulfúrico e sulfato de sódio nas soluções, bem como o tempo e a temperatura de extração para recuperação do cromo, além da avaliação da degradação da matriz orgânica. As melhores condições para a recuperação do cromo foram o condicionamento do resíduo de couro utilizando 25 mL de ácido sulfúrico concentrado por litro de solução a 293 ou 313 K durante 3 ou 6 dias. Sob tais condições, 30 a 60 % de cromo foi recuperado e 3 a 6 % do carbono orgânico total (TOC) do couro foi dissolvido. Com o uso deste tratamento, a área e volume dos resíduos de couro foram reduzidos e o resíduo torna-se mais frágil apresentando biodegradabilidade anaeróbia avançada.

Bruns (2004) realizou extrações com ácidos a frio (ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido cítrico e ácido oxálico). A concentração dos ácidos de 1 M, 1 grama de couro para 25 mL de solução ácida e 48 horas de agitação no banho-maria Dubnoff, foi a condição na qual os resultados mostraram os melhores rendimentos, os quais foram obtidos com os ácidos cítrico e oxálico (aproximadamente 1,5 % e 2,0 % de cromo extraído, respectivamente). Devido ao alto custo dos reagentes não foi dado sequência a mais estudos com condições semelhantes, o que descarta a possibilidade de utilização. De um modo geral, os demais ácidos estudados não apresentaram bons resultados, mesmo com a vantagem de não destruir o couro, o que facilitaria a utilização. Uma desvantagem das extrações a frio é não ser muito enérgica, o que diminui o rendimento.

Bruns (2004) também realizou extrações com ácidos a quente. Estas extrações mostraram-se muito enérgicas, solubilizando todo o cromo e as aparas de couro em pouco tempo. Os ácidos testados foram o acético, fosfórico, sulfúrico e nítrico em diversas concentrações com temperaturas de 70 e 90 °C.

Todos os ácidos testados com concentrações entre 5 e 10 % conseguem solubilizar as aparas num tempo entre 1 e 3 horas. O ácido sulfúrico, por ser de baixo custo e bom rendimento é um dos melhores ácidos utilizados na extração. Segundo o autor, as extrações com ácido a quente requerem normalmente uma posterior separação do cromo e da proteína, assim como qualquer outra extração que solubilize o couro.

E por último, o autor estudou a extração com base a quente (hidrólise). Este procedimento refere-se a uma hidrolização do cromo com óxido de magnésio e precipitação de cromo na forma de óxido, utilizando uma enzima protease (Savinase Type EX) que auxilia na hidrólise, facilitando assim a extração do cromo. As aparas de couro, juntamente com a água, foram trituradas em um liquidificador para diminuir o tamanho das partículas, aumentando assim a área de contato.

Posteriormente foram tratadas a 75 °C sob agitação por 15 horas em pH 8 a 9 pela adição de óxido de magnésio e verificou que esta extração apresentou resultados de boa qualidade conseguindo extrair grande parte do cromo. Mesmo extraindo pouca proteína, cerca de 0,581 gramas na fração proteína e 0,355 gramas na fração hidrolizada, ambas apresentaram menos de 0,5 % de cromo presente, se considerarmos as massas sem a água.

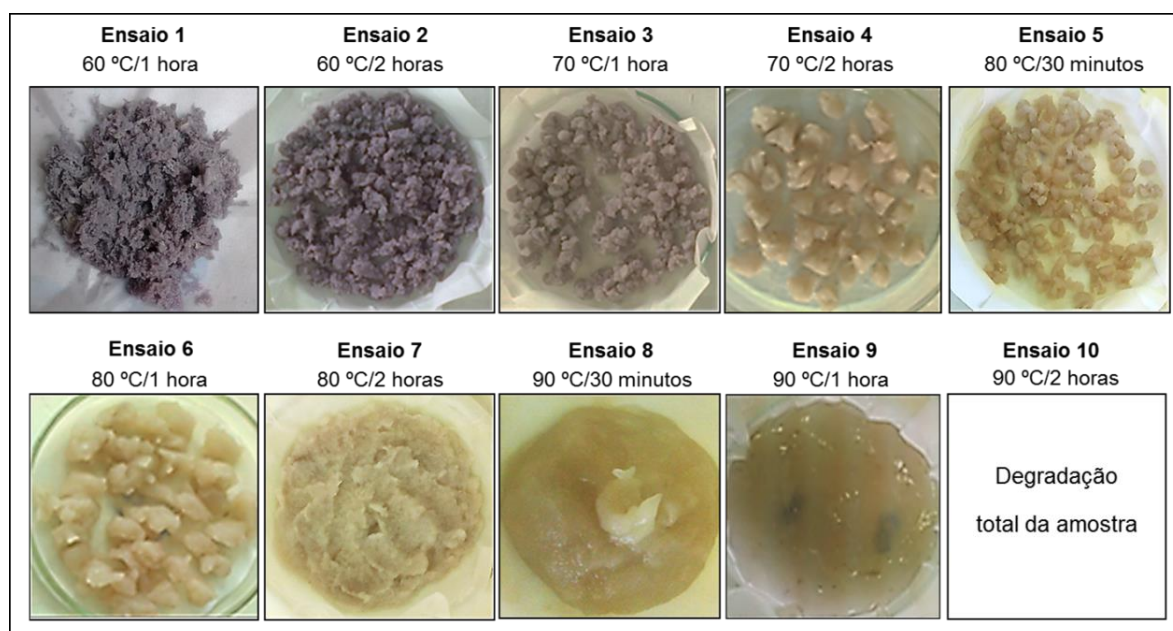
A proteína foi separada por simples centrifugação, sendo lavado o resíduo de cromo com água e novamente centrifugado e separada mais uma fração de proteína. O restante do material foi tratado novamente com óxido de magnésio e uma protease (Savinase Type EX) a 50 °C por 3 horas.

O “resíduo pastoso” por apresentar elevado grau de impureza devido a grande massa obtida foi dissolvido com ácido sulfúrico, sendo regulado o pH para 2 com hidróxido de sódio em solução aquosa, aquecido por 30 minutos a 60 °C e deixado em repouso até atingir a temperatura ambiente. Por centrifugação foi precipitado e separado o resíduo orgânico insolúvel.

Na solução remanescente foi adicionado hidróxido de sódio até pH 9, sendo aquecida a 100 °C por 10 minutos. Esta solução foi resfriada a temperatura ambiente, precipitando o cromo. Por centrifugação e filtração foi separado o cromo na forma de óxido sendo lavado com água. A solução remanescente contém proteína e outras impurezas.

A Figura 7 apresenta o couro descromado, após as sucessivas lavagens com água na temperatura ambiente, antes de ser submetido a uma etapa de secagem.

Figura 7: Aspecto do couro tratado logo após o processo de extração do cromo.

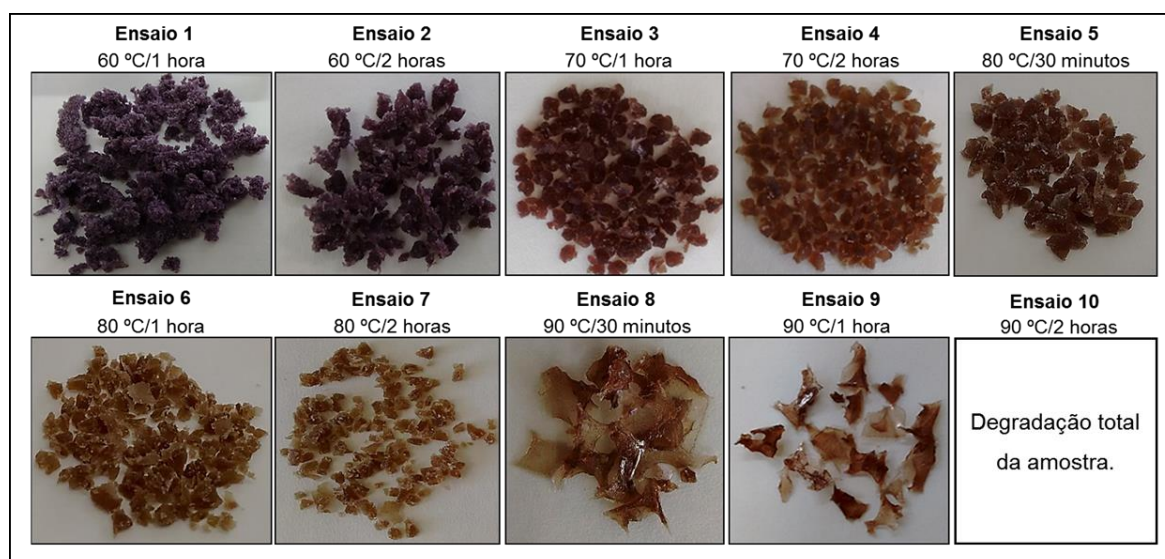


Tanto a coloração quanto o aspecto estrutural são coerentes com os resultados de extração e massa de couro tratado relatados na Tabela 4. Os ensaios conduzidos a 60 °C apresentaram, além de uma estrutura intacta, uma tonalidade lilás característica do complexo Cr-EDTA, indicativa da presença de cromo, o qual encontra-se complexado em sua estrutura. Resultados estes coerentes com o baixo rendimento de extração do cromo (aproximadamente 56 %) observado para estes ensaios.

Para os demais ensaios, com o aumento da temperatura, observa-se, além da diminuição gradativa da coloração lilás, coerente com os valores de extração observados em cada ensaio, uma degradação gradual da estrutura do couro tratado, corroborando com o efeito negativo da temperatura relatado na perda de massa e rendimento de extração, relatados na Tabela 4.

Após uma etapa de secagem em temperatura ambiente (25 °C por 3 dias), as amostras apresentaram um aspecto rígido, de coloração variada (Figura 8).

Figura 8: Aspecto visual do couro tratado após etapa de secagem na temperatura ambiente.



Cabe salientar que as amostras com rendimento de extração de cromo similares (ensaios 4 a 9) apresentaram mesma coloração final (marrom claro), diferenciando-se apenas em sua intensidade, porém distintas da coloração observada para os outros ensaios (1, 2 e 3), que apresentaram os piores rendimentos.

Na literatura encontram-se algumas alternativas de uso destes resíduos sólidos tratados. O couro “*wet-blue*” residual, após a extração do cromo, tem potencial utilização na agricultura, pois além de fornecer nutrientes, melhora a capacidade de armazenamento e de infiltração da água no solo, diminuindo a erosão, facilitando a penetração das raízes e a vida microbiana (TAMANINI et al., 2008).

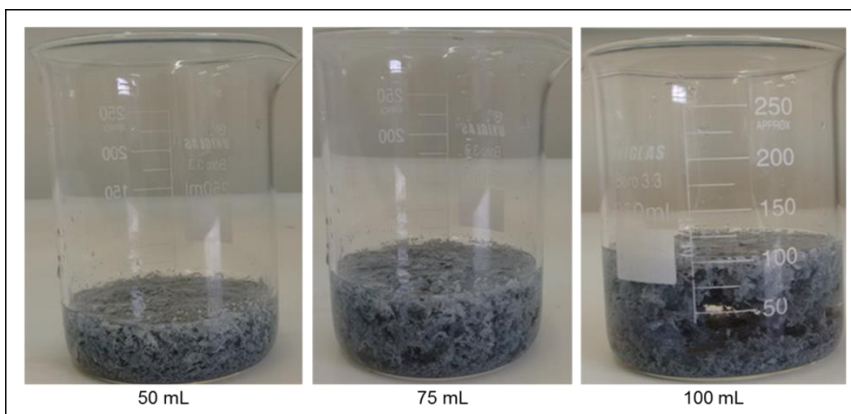
Neste contexto vem despertando o interesse na sua utilização para produção de fertilizantes (WIONCZYK et al., 2011) para o suprimento de nitrogênio no cultivo de plantas ornamentais de jardim (DAUDT et al., 2007); feijão (LIMA et al., 2010); arroz e trigo (NOGUEIRA et al., 2010 e 2011; COELHO et al., 2015) e capim-elefante (OLIVEIRA et al., 2008b).

Silva et al., (2012) realizaram estudos do potencial uso do hidrolisado proteico do couro “*wet-blue*” como alimento para animais, indicando que sua utilização na alimentação de ruminantes poderia ser uma alternativa viável, tecnicamente e legalmente, que supriria aminoácidos para degradação ruminal ou os disponibilizaria para absorção no duodeno.

5.4. Estudo do volume de solução *versus* massa de couro utilizada na complexação

Como referência partiu-se da ideia de que era preciso manter a serragem de couro totalmente submersa na solução, de modo que todo o resíduo permanecesse em contato com a solução. Neste contexto foram testados 3 volumes, 50, 75 e 100 mL para 3 gramas de couro “wet-blue” residual (Figura 9).

Figura 9: Volumes de água testados.



O sistema foi submetido a uma etapa reacional por 30 minutos a 80 °C, na razão molar 1:3. Neste período acompanhou-se a variação do volume de solução e constatou-se que o ensaio conduzido com 50 mL de solução, com 30 minutos reacionais apresentava parte do couro exposto fora da solução, impedindo que esta parte da amostra reagisse efetivamente com o EDTA.

Neste contexto, a análise do teor de cromo no couro tratado, a qual indica a quantidade de cromo extraído, foi estatisticamente igual para os volumes de 75 e 100 mL, com uma eficiência de 90,45 e 91,01 % de extração do cromo, respectivamente, porém diferente em relação ao volume de 50 mL de solução, com uma extração de 88,55 %, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Teor de Cr extraído em função do volume de solução.

Volume solução (mL)	Massa de couro tratado (g)	Teor de cromo (mg/kg)	Cromo extraído (%)
50	1,87 ± 0,29	4.746,7 ± 896,3	88,55 ^b ± 0,47
75	2,12 ± 0,25	3.459,1 ± 459,3	90,45 ^a ± 0,26
100	1,96 ± 0,33	3.536,7 ± 467,4	91,01 ^a ± 0,34

Média (n=3) ± desvio padrão seguido de letras iguais não difere estatisticamente em nível de 5 % (Teste de Tukey). Condições experimentais: razão molar Cr:EDTA (1:3); 3 gramas de couro; 80 °C / 30 minutos.

Neste contexto, a condição experimental empregando 50 mL de água foi excluída em função de não manter a totalidade do couro em solução no período reacional e a condição experimental empregando 75 mL foi selecionado para os demais ensaios, em função de empregar menor volume em relação à terceira condição, a qual foi conduzida com 100 mL, o que acarreta em menor volume de extrato a ser tratado para a recuperação e reutilização dos princípios ativos presentes no extrato, como o EDTA e o cromo.

5.5. Avaliação do efeito do ultrassom na reação de complexação e na lavagem da fração sólida

O efeito do ultrassom na etapa da lavagem foi avaliado com amostras tratadas convencionalmente na etapa de complexação, ou seja, em chapa de aquecimento. Para o estudo do efeito do ultrassom na etapa de complexação as amostras foram lavadas em sistema ultrassônico. Em ambos os ensaios, a água empregada na etapa de lavagem foi na temperatura ambiente.

Os resultados obtidos para ambos os estudos, na forma de cromo extraído, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Avaliação do tipo de lavagem (convencional e ultrassônica) e do tempo na etapa de complexação ultrassônica na extração de cromo e massa de couro tratado.

Complexação	Tempo (min.)	Lavagem	Massa couro tratado (g)	Teor de cromo (mg.kg⁻¹)	Extração (%)
Chapa de aquecimento	60	Convencional	2,05 ± 0,29	3.486,00 ± 787,53	90,68 ^b ± 0,71
Chapa de aquecimento	60	Ultrassom	2,11 ± 0,19	2.761,51 ± 314,35	92,31 ^a ± 0,36
Ultrassom	15	Ultrassom	2,30 ± 0,36	9.236,10 ± 1.632,64	72,55 ^c ± 0,46
Ultrassom	30	Ultrassom	2,26 ± 0,42	2.694,19 ± 716,02	92,27 ^a ± 0,46
Ultrassom	60	Ultrassom	2,34 ± 0,27	2.418,82 ± 458,70	92,64 ^a ± 0,51

Média (n=3) ± desvio padrão seguido de letras iguais não difere estatisticamente em nível de 5 % (Teste de Tukey).

Condições experimentais: Razão Molar Cr:EDTA de 1:3; 3 gramas de couro; 80 °C; 75 mL de água.

Em ambas as etapas (complexação e lavagem) observa-se um efeito positivo do ultrassom. Para o estudo da lavagem, cuja complexação foi conduzida em sistema convencional, ou seja, em chapa de aquecimento, o emprego do ultrassom proporcionou um aumento da extração de cromo de 90,68 para 92,31 %.

Outro efeito observado foi em relação à eficiência das etapas de lavagem. De acordo com o teor de cromo presente nas frações das águas de lavagem (Tabela 7), responsáveis pela extração, constatamos que o sistema ultrassônico proporcionou a partir da 3ª lavagem, extratos menos intensos (concentração de cromo (mg/kg)) do que os observados para as lavagens onde foi empregada a chapa de aquecimento na etapa de complexação e lavagem convencional, apresentando uma extração de cromo superior a 90 % e, conseqüentemente, diminuindo o número de lavagens de 14 para 10. Valor semelhante somente foi observado no sistema convencional após a 6ª lavagem.

Esta tendência foi vinculada às propriedades vibracionais do ultrassom, as quais favorecem a lixiviação do complexo Cr:EDTA da estrutura do couro, melhorando assim o processo de lavagem do couro, destinado a extração do complexo Cr:EDTA (BENDICHO et al., 2012, SUSLICK et al., 1999).

A Tabela 7 apresenta os resultados referentes à concentração de cromo no extrato aquoso de cada lavagem, com a respectiva massa de cromo correspondente.

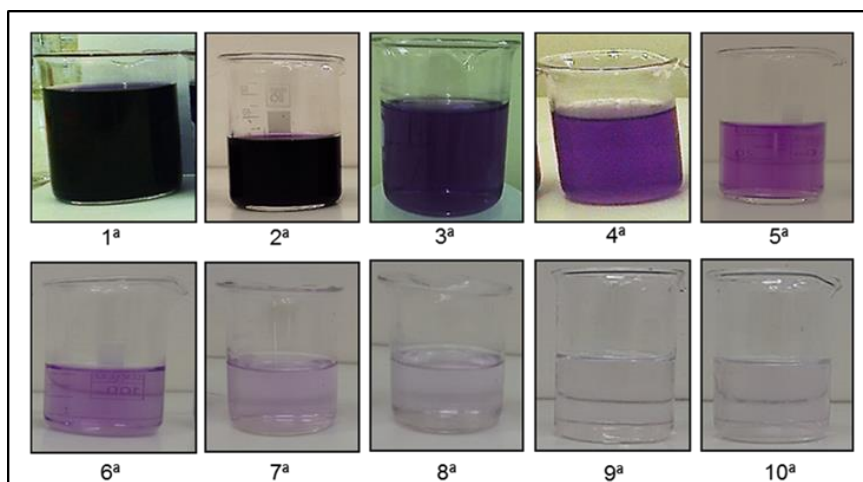
Tabela 7: Concentração de cromo nas águas de lavagem com a respectiva massa de cromo correspondente.

Lavagem	Concentração de cromo (mg.L^{-1})		Massa de cromo correspondente* (mg)
	Lavagem convencional	Lavagem ultrassônica	
1	229,03	477,49	23,87
2	220,46	459,77	22,99
3	213,89	170,74	8,54
4	192,74	157,60	7,88
5	181,03	93,31	4,67
6	165,60	31,03	1,55
7	91,60	10,17	0,51
8	47,03	0,17	0,01
9	11,31	0,17	0,01
10	4,17	0,17	0,01

* Considerando 50 mL; lavagem ultrassônica.

A Figura 10 apresenta os extratos aquosos referentes às lavagens realizadas no ultrassom com água na temperatura ambiente.

Figura 10: Extrato aquoso das lavagens com água na temperatura ambiente.



Os embasamentos para aplicação do ultrassom no processo de lavagem da amostra estão relacionados às ondas de choque, resultantes da aplicação do campo acústico sobre um meio material. Essas ondas acentuam a interação entre a fase líquida e a superfície dos sólidos, aumentando a concentração das espécies presentes na fase líquida (SUSLICK et al., 1989; SUSLICK et al., 1999). Portanto, pode-se concluir que o ultrassom melhora o processo de arraste do cromo da matriz sólida para a água, havendo assim, uma remoção mais eficiente já nas primeiras lavagens, podendo reduzir o número de lavagens empregadas.

A extração com ultrassom é baseada na ação de ondas mecânicas de baixa frequência às quais resultam na cavitação, fenômeno responsável pela formação e colapso de bolhas de cavitação que refletem em áreas pontuais de alta pressão e temperatura, facilitando o processo de extração dos elementos (KRUG, 2008; BENDICHO et al., 2012).

Em relação à etapa de complexação, observa-se para o sistema ultrassônico um aumento de 20 % da quantidade de cromo extraída entre 15 e 30 minutos reacionais. Após este período, a quantidade de cromo extraída permanece estável, apresentando 92,64 % de extração para 60 minutos reacionais.

Comparativamente, a amostra cuja complexação foi conduzida em ultrassom proporcionou uma extração de cromo (92,26 %) equivalente à obtida para o modo convencional, em um tempo (30 minutos) 50 % inferior ao observado para o estudo convencional, cujo tempo foi de 60 minutos. Outra característica observada foi o maior rendimento em massa (76 %) de couro tratado observado para as amostras tratadas com ultrassom.

Ambas as tendências estão coerentes com a literatura, que cita dentre as vantagens do emprego do ultrassom a redução do tempo de extração e de danos térmicos na amostra (CORBIN et al., 2015), e foram vinculadas às diferentes formas de propagação do calor entre os sistemas. Quando a energia térmica é transferida para uma solução através de uma chapa de aquecimento, ocorre uma diferença considerável de temperatura, gerando um gradiente decrescente de temperatura com a distância entre a solução e a superfície da placa de aquecimento. Em métodos não-convencionais (ultrassom), a transferência de energia térmica ocorre através de cavitações acústicas, as quais facilitam a penetração do solvente através da matriz da amostra, aumentando a área de contato entre o solvente e os compostos alvos, permitindo que estes sejam liberados de forma eficiente na fase líquida (PORTO et al., 2013; TABARAKI et al., 2014; BOTH et al., 2014; GONZÁLEZ-CENTENO et al., 2015; CORBIN et al., 2015).

No entanto, verifica-se que o menor teor de cromo remanescente no couro tratado ($2.418,82 \pm 458,70$ mg/kg) não encontra-se dentro do limite permitido para que o mesmo possa ser utilizado tanto como substrato para plantas e condicionadores do solo quanto para fertilizantes minerais (500 mg/kg e 200 mg/kg, respectivamente) (BRASIL, 2006).

5.6. Influência da temperatura da água de lavagem

De acordo com Moraes et al., (2009) a ação do ultrassom empregando temperatura de 50 °C favorece a formação de núcleos de cavitação, o que por sua vez aumenta a eficiência de extração (lixiviação). No entanto, quando a temperatura do meio extrator se aproxima da temperatura de ebulição da fase líquida, ocorre um decréscimo na eficiência da sonificação devido à diminuição da tensão superficial do meio e aumento da pressão de vapor dentro das microbolhas, o que provoca uma diminuição nas ondas de choque.

Nesse contexto, visando reduzir o teor de cromo remanescente na amostra tratada, realizaram-se novos experimentos empregando para a etapa de lavagem em ultrassom água a 50 e 80 °C. A etapa de complexação foi conduzida em ultrassom a 80 °C durante 30 minutos reacionais.

Os resultados referentes ao rendimento de extração, massa de couro tratado e teor de cromo no couro tratado empregando diferentes tempos de contato (1, 3, 5 e 10 minutos) na etapa de lavagem com 5 frações de 50 mL de água a 50 °C, encontram-se apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Avaliação do efeito do tempo de lavagem em ultrassom com água a 50 °C.

Parâmetros	Tempo de lavagem no ultrassom a 50 °C (minutos)			
	1	3	5	10
Massa de couro tratado (g)	2,81 ± 0,23	2,70 ± 0,32	2,51 ± 0,26	2,44 ± 0,35
Teor de Cr (mg/kg)	1.605,40 ± 129,50	485,39 ± 132,44	450,65 ± 15,68	422,84 ± 6,85
Massa de Cr extraída (mg)	71,41 ± 0,19	74,62 ± 0,31	74,77 ± 0,17	74,88 ± 0,20
Extração (%)	94,07 ^b ± 0,25	98,31 ^a ± 0,40	98,51 ^a ± 0,23	98,66 ^a ± 0,26

Ensaio conduzido com 3 gramas de couro (2,53 % de cromo) correspondente a 75,9 mg de cromo e submetido à complexação durante 30 minutos reacionais a 80 °C no ultrassom, 75 mL de água, razão molar Cr:EDTA de 1:3.

Observa-se, em função do tempo de contato empregado na etapa de lavagem, um aumento na quantidade de cromo extraído a partir de 3 minutos de contato da amostra no ultrassom na etapa de lavagem. Em relação ao teor de cromo presente no couro tratado, com exceção do ensaio empregando 1 minuto de contato, todas as demais condições conduziram à amostras, após lavagem com 5 frações de 50 mL de água a 50 °C, com teores de cromo remanescente inferior ao limite permitido para que o mesmo possa ser utilizado tanto como substrato para plantas e condicionadores do solo quanto para fertilizantes minerais (500 mg/kg e 200 mg/kg, respectivamente) (BRASIL, 2006).

Em termos de eficiência estes resultados são superiores aos observados por Brown et al., (1986) ao estudarem a descromagem dos resíduos de couro utilizando ácidos hidroxâmicos, obtendo após 36 horas de reação um colágeno com um teor de cromo remanescente superior a 1.700 mg.kg^{-1} , o qual corresponde a uma extração de 67 %.

Já no trabalho de Arain et al., (2008) estudaram a extração de metais em sedimentos utilizando ultrassom e obtiveram uma extração de cromo de 114 %. Os teores de metais pesados obtidos foram medidos por espectrometria de absorção atômica. O tempo reacional foi de 30 minutos.

O teor de cromo presente nas frações das águas de lavagem, responsáveis pela extração, pode ser visualizado na Tabela 9.

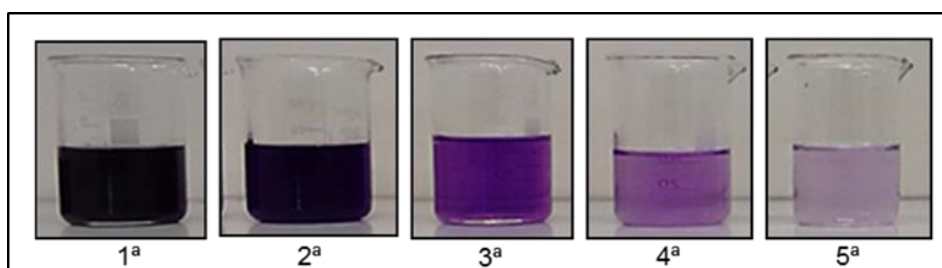
Tabela 9: Concentração de cromo nas águas de lavagem com a respectiva massa de cromo correspondente.

Lavagem	Concentração de Cr (mg.L^{-1})	Massa de Cromo correspondente* (mg)
1	720,34	36,02
2	450,63	22,53
3	159,31	7,97
4	91,89	4,59
5	70,17	3,51

* Considerando 50 mL.

A Figura 11 apresenta visualmente a tonalidade da água em cada lavagem correspondente ao valor apresentado na Tabela 7.

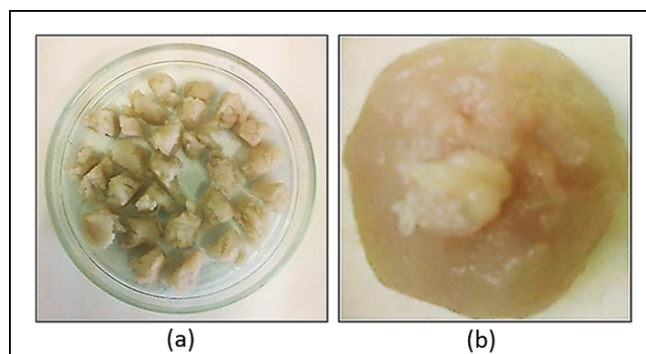
Figura 11: Extrato aquoso resultante das lavagens com água na temperatura de 50°C .



Os resultados sugerem que o sistema ultrassônico associado com a temperatura de 50°C facilita a lixiviação do cromo da estrutura do couro na etapa de lavagem e, consequentemente, diminui o número de lavagens de 10 para 5.

O emprego da água a 80 °C, diferentemente do observado quando do emprego da água a 50 °C (Figura 12a), proporcionou após a 5ª lavagem uma gelatinização do couro, indicando sua degradação (Figura 12b).

Figura 12: Aspecto visual do couro tratado após complexação em ultrassom a 80 °C / 30 minutos e 5ª lavagem com água a 50 °C (a) e a 80 °C (b).



Complexação com ultrassom a 80 °C durante 30 minutos e razão molar Cr:EDTA de 1:3.

Outro aspecto a considerar foi a massa de colágeno referente ao couro tratado resultante ao final do processo ($1,02 \pm 0,09$ gramas), a qual corresponde a menos da metade da obtida quando do emprego da água a 50 °C ($2,70 \pm 0,32$ gramas). Além disto, o teor de cromo remanescente no couro tratado foi de $7.120,00 \text{ mg.kg}^{-1}$, o qual corresponde a um rendimento de extração de $90,61 \pm 0,68 \%$, ou seja, inferior à observada para o processo de lavagem conduzido com água a 50 °C ($98,30 \pm 0,34 \%$).

A extração assistida por ultrassom tem recebido destaque, pois se trata de uma metodologia de intensificação do processo (SHIRSATH et al., 2012) tornando possível a obtenção de elevadas taxas de extração em menores tempos (KHAN et al., 2010). No entanto, quando de seu emprego associado com elevada temperatura, esta última pode inviabilizar o processo.

Al-Merey et al., (2002) descreveram um método para a lixiviação ácida em banho de ultrassom de solos do Oriente Médio (Síria). O tempo de sonicação otimizado foi de 4 horas, sendo que, nesta condição, as recuperações foram semelhantes àsquelas obtidas pelo uso de técnicas de digestão convencionais (14 horas) para Zn, Pb e Cu, enquanto que Sr, Mn, Fe, Al, Cr, Co e Ni foram recuperados apenas parcialmente.

A sonoquímica de suspensões contendo partículas sólidas depende das ondas de choque e campos elétricos gerados pelo ultrassom. Este fenômeno tem como principal consequência o movimento das partículas, favorecendo a colisão entre elas, melhorando assim

a reatividade, bem como proporcionando modificações da morfologia superficial, o que facilita a extração (SUSLICK et al., 1989; SUSLICK et al., 1999).

A utilização da extração assistida por ultrassom é uma alternativa para o preparo de amostras, sendo um procedimento simples, rápido e que, geralmente, não requer a utilização de reagentes perigosos (BORTOLUZZI et al., 2010; RODRIGUES et al., 2011; ALMEIDA et al., 2013). Assim, a extração assistida por ultrassom vem sendo utilizada para a extração de metais em amostras biológicas e ambientais para a posterior determinação por diversas técnicas analíticas (MORAES et al., 2009; LIMA et al., 2011; BENDICHO et al., 2012).

Freitas et al., (2015) utilizaram o método de extração assistida por ultrassom e determinação colorimétrica por espectrometria de absorção molecular UV-Vis para a determinação colorimétrica de ferro em amostras de solo. Avaliaram as extrações em temperatura ambiente (25 ± 3 °C) e sob aquecimento (55 ± 5 °C), utilizando o ácido clorídrico (HCl) como agente extrator, variando de 0 a 12 mol L⁻¹. Os resultados obtidos demonstraram que o aquecimento de 55 ± 5 °C proporcionou uma eficiência maior na extração do ferro quando comparada à extração sem aquecimento (25 ± 3 °C).

Avaliaram, também, o tempo de contato no ultrassom para extração de ferro (entre 0 e 60 minutos) e observaram que a extração não foi efetiva até 10 minutos de extração. No entanto, a partir de 20 minutos não houve diferença significativa entre os resultados obtidos nos diferentes tempos de extração avaliados. Assim, as condições ótimas para extração de ferro em amostras de solo foram: HCl 12 mol L⁻¹ como agente extrator, temperatura de 55 ± 5 °C e tempo de extração de 30 minutos reacionais. Entretanto, a extração assistida por ultrassom, além de não requerer a digestão completa da amostra, utiliza quantidades reduzidas de reagentes, o que minimiza os custos e os resíduos gerados durante a análise (FREITAS et al., 2015).

Pode-se concluir que o ultrassom tem forte influência na reação de complexação/extração do cromo e na lavagem da fração sólida, pois o complexo (Cr:EDTA) é mais facilmente formado e separado, uma vez que, o volume de água de lavagem pode ser reduzido de 700 mL para 500 mL na etapa de lavagem da amostra.

O efeito promotor do ultrassom também foi relatado por outros autores para diferentes processos, como por exemplo, Minami et al., (1996); Mierzwa et al., (1997); Babic et al., (1998); El Azouzi et al., (1998); Bermejo-Barrera et al., (2000); Bermejo-Barrera et al., (2001); Davidson e Delevoye (2001); Nascentes et al., (2001); Al-Merey et al., (2002) e Domínguez-González et al., (2005).

5.7. Avaliação do efeito do forno micro-ondas nas etapas de complexação e lavagem

Analizando os resultados obtidos anteriormente, seja mediante aquecimento convencional ou ultrassônico, percebe-se que a elevada temperatura associada ao tempo de exposição, induz à degradação do couro, com perda do material sólido e dificuldade de separação do meio reacional. Desta maneira, optou-se por utilizar a energia de micro-ondas para acelerar a velocidade de reação do cromo com o EDTA, minimizando possíveis degradações do couro tratado em função do tempo reacional. Na etapa da complexação, variou-se o tempo de irradiação sobre a amostra no forno de micro-ondas em 1, 2, 3 e 4 minutos.

Após a etapa de complexação, as frações sólidas foram submetidas a dois processos distintos de lavagem, uma utilizando o ultrassom (5 frações de 50 mL de água na temperatura de 50 °C) e outra com o forno micro-ondas, sendo que para esta última, avaliou-se o tempo de contato da amostra no forno de micro-ondas entre 1 e 4 minutos. Tanto as águas de lavagem quanto as frações sólidas obtidas foram caracterizadas em relação ao teor de cromo por UV-Vis.

A combinação de aquecimento por irradiação de micro-ondas e ondas ultrassônicas estão entre as ferramentas mais simples, baratas e valiosas em química aplicada. Além de economizar energia, essas técnicas verdes promovem transformações mais rápidas e mais seletivas (CRAVOTTO et al., 2007; LEONELLI et al., 2010; MARTINA et al., 2016).

A Tabela 10 apresenta os resultados referentes à complexação em micro-ondas e lavagem ultrassônica após os diferentes tempos reacionais avaliados.

Tabela 10: Avaliação do efeito do tempo no forno de micro-ondas na etapa de complexação, utilizando para a extração do cromo a lavagem ultrassônica a 50 °C durante 3 minutos.

Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Massa de couro tratado (g)	Teor de cromo (mg.kg⁻¹)	Extração (%)
1	64	2,80 ± 0,10	1.321,09 ± 83,30	95,10 ^c ± 0,45
2	85	2,75 ± 0,11	887,50 ± 115,13	96,80 ^b ± 0,35
3	90	2,60 ± 0,16	418,79 ± 145,02	98,56 ^a ± 0,53
4	93	2,55 ± 0,12	371,68 ± 198,75	98,75 ^a ± 0,58

Média (n=3) ± desvio padrão seguido de letras iguais não difere estatisticamente em nível de 5 % (Teste de Tukey). Massa de cromo presente nos 3 gramas de couro (2,53% de Cr) corresponde a 75,9 mg de cromo. Condições experimentais: Razão Molar Cr:EDTA de 1:3; 3 g de couro; 75 mL de água.

Para os quatro tempos avaliados na etapa de complexação observam-se valores muito próximos na massa de couro tratado, a qual variou entre 2,55 e 2,80 gramas. Quanto ao rendimento de extração, este oscilou entre 95,10 a 98,75 %. Observa-se um aumento do rendimento de extração entre 1 e 3 minutos reacionais, o qual foi vinculado ao aumento da temperatura de complexação, a qual oscilou entre 64 para 90 °C, respectivamente. Para o tempo de 4 minutos o rendimento de extração foi estatisticamente igual aos 3 minutos. Em relação ao cromo presente no couro tratado, a partir dos 3 minutos reacionais, o teor de cromo remanescente foi inferior ao limite permitido para que o mesmo possa ser utilizado tanto como substrato para plantas e condicionadores do solo quanto para fertilizantes minerais (500 mg/kg e 200 mg/kg, respectivamente) (BRASIL, 2006).

Em relação aos ensaios anteriores, empregando para a reação de complexação o aquecimento ultrassônico, observa-se, além de um aumento nos rendimentos de extração de 92,64 para 98,75 % e de massa de couro tratado, de 2,34 para 2,55 gramas, uma expressiva redução no tempo reacional na etapa de complexação, de 1 hora para 3 ou 4 minutos, sem perda significativa de couro tratado devido à degradação pelo processo, mesmo atingindo elevadas temperaturas (> 90 °C) (Figuras 13 e 14a).

Cabe salientar que no aquecimento convencional, quando do emprego da temperatura de 90 °C por 30 minutos na etapa de complexação, a amostra resultante do processo apresentou-se com aspeco gelatinoso, devido a degradação imposta pelo processo (Figura 14b).

Figura 13: Aspecto visual do couro tratado no micro-ondas após etapa de secagem.

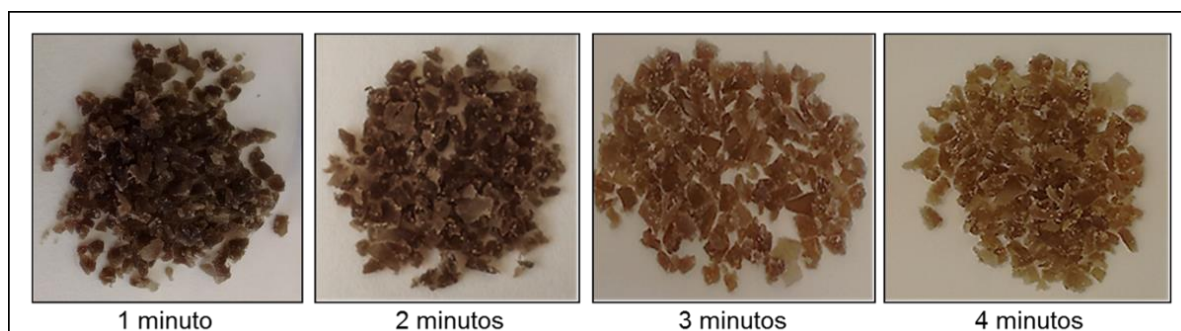
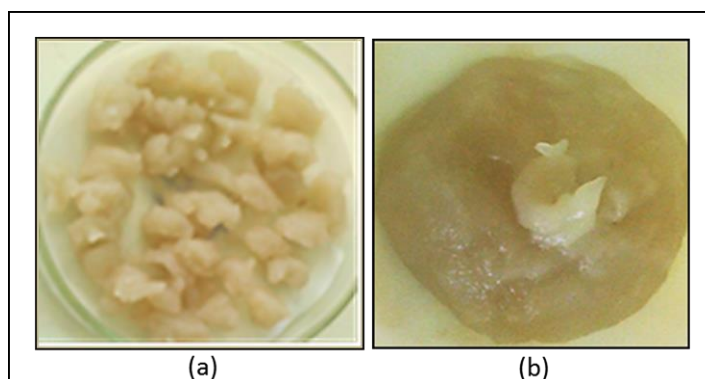


Figura 14: Couro tratado após 3 minutos de complexação a 90 °C em forno micro-ondas (a) e após 30 minutos reacionais a 90 °C em chapa de aquecimento (b).



O maior rendimento deve-se ao tipo de transferência de energia térmica, o qual, no forno de micro-ondas, ocorre através da penetração das ondas na substância (solução). Na medida em que entram em contato com o material elas dissipam sua energia em forma de calor (TSUKUI et al., 2014; FLINIAUX et al., 2014). Um dos mais interessantes aspectos relacionados com o forno de micro-ondas é o aquecimento seletivo (BARBOZA et al., 2001).

Num contexto geral, os resultados observados com o forno de micro-ondas são coerentes com os relatos da literatura, a qual descreve, em relação aos métodos de aquecimentos convencionais, aumentos na velocidade das reações induzidas por micro-ondas devido ao aumento da taxa de aquecimento proporcionada por este sistema. O aquecimento em forno de micro-ondas, onde a energia é transferida diretamente para a amostra, não havendo contato físico com a fonte de aquecimento, reduz o tempo de reação, há menor formação de subprodutos, não ocorrem decomposições térmicas dos materiais (vinculada principalmente com o baixo tempo de exposição) e, além disso, os rendimentos das extrações são maiores quando comparados aos obtidos por outros sistemas de aquecimento, como por exemplo, o aquecimento convencional (chapa de aquecimento) ou ultrassônico (LANGA et al., 1997; GABRIEL et al., 1998; NUCHTER et al., 2000; BARBOZA et al., 2001; KAPPE et al., 2009; PORTO et al., 2013; TABARAKI et al., 2014; BOTH et al., 2014; FLINIAUX et al., 2014).

Segundo a literatura estas tendências devem-se ao fato de que, no forno de micro-ondas, as substâncias que se encontram no seu interior, após absorverem a energia em diversos pontos, a transferem de seu interior para as partes externas do corpo na forma de calor, tornando assim o sistema de aquecimento mais eficiente que o convencional, onde uma substância é aquecida de fora para dentro e, quando a energia térmica é transferida para uma

solução, esta ocorre com uma diferença considerável de temperatura, chamada de gradiente de temperatura. A temperatura decresce com a distância entre a solução e a superfície da placa de aquecimento, reduzindo assim a eficiência do processo. Nestes casos, observa-se que as reações são aceleradas quando o aquecimento é realizado por meio de um forno de micro-ondas ao invés do aquecimento convencional (NUCHTER et al., 2000; BARBOZA et al., 2001; KAPPE et al., 2009; PORTO et al., 2013; BOTH et al., 2014; TABARAKI et al., 2014).

Paula et al., (2012) avaliaram a extração de Cr por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) em amostras de formulações farmacêuticas e matérias-primas de uso farmacêutico contendo os antibióticos cefalexina e ciprofloxacino. As extrações foram conduzidas utilizando energia de forno de micro-ondas com radiação focalizada.

A influência da concentração do ácido foi avaliada variando-se as concentrações dos ácidos de 0,1 a 2,0 mol.L⁻¹. A extração foi realizada com 0,20 gramas de amostra e 25 mL de solução extratora. De modo geral, soluções contendo apenas HCl apresentaram maior eficiência de extração, especialmente para soluções com concentrações de ácido iguais ou superiores a 0,5 mol.L⁻¹. O tempo de extração foi fixado em 15 min e a temperatura de extração foi estabelecida em 70 °C. O emprego da extração assistida por radiação micro-ondas focalizada resultou em uma extração de 85 % de Cr.

De acordo com Costa et al., (1999), o uso do forno de micro-ondas pode ser considerado uma ferramenta importante para a reação de extração do cromo presente no couro “wet-blue” residual. As reações que levavam horas ou que necessitavam de temperaturas elevadas podem, agora, ser facilmente conduzidas em minutos, o rendimento obtido é maior e pode-se evitar a decomposição térmica dos compostos, quando comparados com o aquecimento convencional. O método estudado permitiu a determinação de cromo de maneira rápida, prática, exata, seletiva e por um baixo custo, onde aquecimentos prolongados são evitados.

Lombardi et al., (2002) estudaram a extração de micronutrientes em solo com solução de DTPA e relataram que a principal vantagem no uso de forno de micro-ondas com radiação focalizada é a significativa redução no tempo de extração, que é de 120 minutos no procedimento convencional e de 10 minutos no procedimento assistido por forno de micro-ondas focalizada.

Por fim, no presente trabalho, o emprego do forno de micro-ondas também foi avaliado na etapa de lavagem da fração sólida após complexação no mesmo por 3 minutos. A lavagem foi conduzida com 5 frações de 50 mL de água na temperatura ambiente, variando o

tempo de exposição no forno de micro-ondas (1 a 4 minutos) entre cada fração utilizada.

Os resultados referentes a esta etapa, empregando diferentes tempos de extração no forno de micro-ondas na etapa de lavagem, encontram-se apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Efeito do forno de micro-ondas na etapa de lavagem.

Parâmetros	Tempo de lavagem no forno de micro-ondas (minutos)			
	1	2	3	4
Temperatura (°C)	64	85	90	93
Massa couro tratado (g)	2,84 ± 0,12	2,79 ± 0,15	2,68 ± 0,20	2,74 ± 0,11
Teor de Cr (mg/kg)	1.210,78 ± 140,12	484,85 ± 155,79	191,06 ± 163,03	172,97 ± 155,51
Massa Cr extraída (mg)	72,46 ± 0,42	74,58 ± 0,50	75,35 ± 0,50	75,42 ± 0,43
Extração (%)	95,46 ^b ± 0,56	98,26 ^a ± 0,65	99,27 ^a ± 0,65	99,37 ^a ± 0,57

Média (n=3) ± desvio padrão seguido de letras iguais não difere estatisticamente em nível de 5 % (Teste de Tukey). Massa de cromo presente nos 3 gramas de couro (2,53 % de cromo) corresponde a 75,9 mg de cromo.

Os resultados de extração apresentam uma melhora com o tempo de contato entre 1 (95,46 %) e 2 minutos (98,26 %). Acima de 2 minutos os valores de extração não apresentam diferenças estatísticas entre si. Em termos de massa de couro tratado, os quatro intervalos de tempo avaliados apresentam os mesmos resultados. Em relação ao teor de cromo remanescente no couro tratado, com exceção do ensaio empregando 1 minuto de contato, todas as demais condições conduziram à amostras com teores de cromo remanescente inferior ao limite permitido para que o mesmo possa ser utilizado tanto como substrato para plantas e condicionadores do solo quanto para fertilizantes minerais (500 mg/kg e 200 mg/kg, respectivamente) (BRASIL, 2006).

Comparando com a lavagem ultrassônica, a qual apresentou uma extração de 98,56 % após 5 ciclos com 3 minutos de contato, o emprego do forno de micro-ondas proporcionou extrações similares (98,26 %) com 2 minutos de contato.

Cabe lembrar que Oliveira (2007) ao estudar o processo de hidrólise básica utilizando hidróxido de sódio na proporção 1:2 a 70 °C e 1 hora de reação obteve uma extração de 98,8 % do cromo presente no rejeito, passando o teor de cromo de 27.150 mg.kg⁻¹ (rejeito de couro “wet-blue”) para 327 mg.kg⁻¹ (colágeno). Já para a hidrólise ácida, a extração do cromo utilizando o ácido fosfórico foi mais eficiente que o hidróxido de sódio e a melhor condição foi com a proporção 1:1, 70 °C e 2 horas de reação. Nessa condição de extração, houve uma redução de 99,6 % do cromo presente no rejeito, passando o teor de cromo de 27.150 mg.kg⁻¹ (rejeito de couro “wet-blue”) para 84,7 mg.kg⁻¹ (colágeno).

Arain et al., (2008) ao estudaram a extração de metais em sedimentos utilizando micro-ondas, obtiveram uma extração de cromo de 125,3 %. Os teores de metais pesados obtidos foram medidos por espectrometria de absorção atômica. O tempo reacional foi entre 60-120 segundos. Isso comprova a eficiência do forno de micro-ondas nas reações de extração de metais.

Canepari et al., (2005) avaliaram a extração assistida por forno de micro-ondas para a determinação de metais em sedimentos. Para tanto, 0,25 g de metal extraído dos sedimentos foram adicionados em 8,5 ml de ácido acético. Os resíduos foram recuperados e lavados em 2 mL de ácido acético. Foi possível obter valores de extração próximos de 100 % para Cd, Zn, Cu e Ni e de 80 % para Pb e Cr. A potência utilizada foi de 70 W, temperatura de 70 °C e tempo de 10 minutos. A aplicação de altas temperaturas por períodos prolongados resultou em valores superiores a 100 %. Em 60 e 70 °C foi possível extrair cerca de 80 % de metal.

Tsukui et al., (2014) e Milutinovic et al., (2014) estudaram a extração de polifenóis em extratos de resíduo de cavalinha (*Equisetum arvense*, Equisetaceae). A melhor condição obtida foi a extração por forno de micro-ondas utilizando 40 ml de etanol (solução 54 %), 1 grama do resíduo de cavalinha, e em apenas 80 segundos de extração. O resultado foi bastante interessante, já que superou o teor de polifenóis extraído por 12 h no método convencional com agitação (161,57 e 120,27 mg GAE/g em matéria seca, respectivamente).

A eficiência do processo de aquecimento por micro-ondas é a principal vantagem da técnica de extração assistida por forno de micro-ondas. O volume de solvente usualmente empregado na extração assistida por micro-ondas é cerca de 10 vezes menor do que o volume empregado nas técnicas convencionais de extração, com usual aumento do rendimento e da reprodutibilidade do processo (TSUKUI et al., 2014).

O teor de cromo presente nas frações das águas de lavagem, com 3 minutos de contato, responsáveis pela extração, pode ser visualizado na Tabela 12.

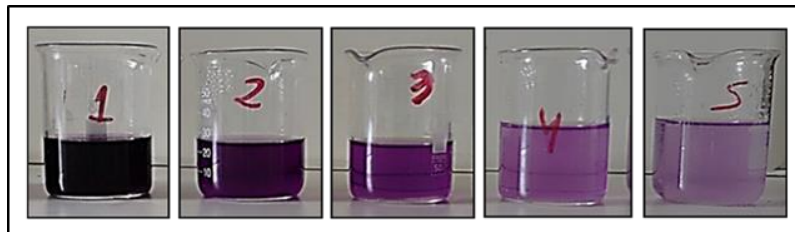
Tabela 12: Concentração de cromo nas águas de lavagem com a respectiva massa de cromo correspondente.

Lavagem	Concentração de Cr (mg.L ⁻¹)	Massa de cromo correspondente* (mg)
1	723,77	36,19
2	414,63	20,73
3	171,03	8,55
4	106,74	5,34
5	90,74	4,54

* Considerando 50 mL.

A Figura 15 apresenta a tonalidade visual das águas em cada lavagem correspondente ao valor apresentado na Tabela 12.

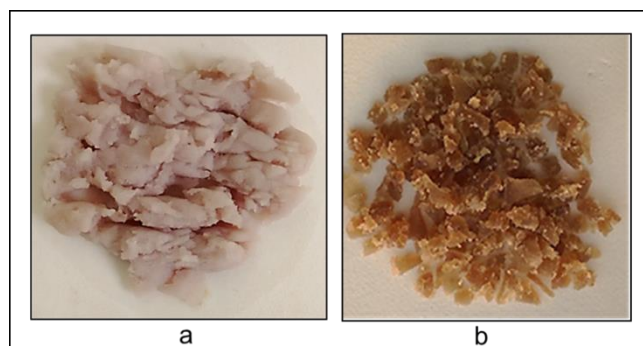
Figura 15: Extrato aquoso resultante das lavagens em forno de micro-ondas.



Pode-se dizer que a utilização do forno de micro-ondas em ambas as etapas (complexação e lavagem) facilita tanto a reação de complexação quanto a lixiviação do cromo da estrutura do couro a partir da 3ª lavagem.

Na Figura 16 pode-se visualizar o couro úmido (a) e seco (b) após tratamento conduzido em forno de micro-ondas.

Figura 16: Aspecto visual do couro tratado em forno de micro-ondas após a etapa de extração (a) e seco (b).



* Tempo de complexação: 3 minutos.

* Tempo de contato entre as lavagens: 3 minutos.

O couro manteve uma boa integridade estrutural, similar à observada para o ensaio empregando ultrassom na etapa de complexação, porém melhor que a observada para o ensaio cuja complexação ocorreu em chapa de aquecimento. Esta tendência foi vinculada as diferenças entre as formas de transferência térmica entre os sistemas.

Enquanto que a chapa de aquecimento apresenta um gradiente de temperatura, com a temperatura decrescendo com a distância entre a solução e a superfície da placa de aquecimento, nos métodos não-convencionais (forno de micro-ondas e ultrassom) a transferência de energia térmica ocorre através da penetração das ondas na substância

(solução) (PORTO et al., 2013; TABARAKI et al., 2014; BOTH et al., 2014; FLINIAUX et al., 2014; GONZÁLEZ-CENTENO et al., 2015), tornando estes métodos mais eficientes, resultando em tempos de contato menores, ou seja, em menor degradação estrutural do couro.

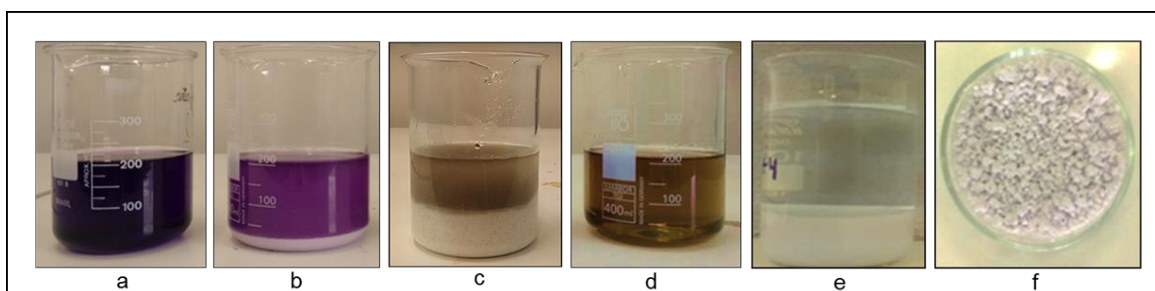
5.8. Recuperação do cromo e do agente complexante (EDTA)

Muitas vezes, uma das formas de tornar viável um processo em escala industrial, é através da recuperação dos princípios ativos empregados no processo, principalmente se for o agente responsável pelo mesmo, no nosso caso, o agente extrator (EDTA).

A metodologia escolhida baseou-se na baixa solubilidade do EDTA em sua forma ácida ($\text{EDTA-H}_4 \cong 0,5 \text{ g/L}$, 20°C), a qual é aproximadamente 200 vezes menor que a solubilidade de sua forma sódica ($\text{EDTA-Na}_2 \cong 100 \text{ g/L}$, a 20°C). Para proporcionar o deslocamento do EDTA de seu complexo Cr:EDTA , de elevada solubilidade, para sua forma ácida (EDTA-H_4), fez-se o emprego de ácido sulfúrico concentrado, o qual foi adicionado a solução extratora resultante da mistura das cinco frações aquosas empregadas na etapa de lavagem em forno de micro-ondas, ou seja, 250 mL.

A efetivação do deslocamento do EDTA de seu complexo com o cromo em sua forma ácida, após a adição de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), foi visualizada logo nos primeiros mililitros (2 a 4 mL) adicionados, mediante a formação de um precipitado branco em solução, bem como pela alteração da cor da solução, de lilás (Cr:EDTA) para verde ($\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$), como pode ser visualizado na Figura 17.

Figura 17: Aspecto visual da evolução da recuperação do EDTA em sua forma ácida.



Solução contendo o complexo Cr:EDTA (a); após adição de 4 mL de ácido sulfúrico (b); após adição de 7 mL de ácido sulfúrico (c), solução de sulfato de cromo (III) (d); EDTA ácido com água $\rightarrow$ lavagem (e); EDTA ácido seco (80°C por 24 horas) (f).

A decantação total do precipitado formado se manifestou após a adição da 7ª alíquota (correspondendo a um volume de H₂SO₄ concentrado de 7 mL), indicando ser o suficiente para o deslocamento do EDTA de seu complexo com o cromo (EDTA-Cr).

A mistura reacional foi deixada em repouso por 24 horas. Posteriormente a mistura foi submetida a uma etapa de separação por filtração, sendo a fração sólida, correspondente à forma ácida do EDTA (EDTA-H₄), submetida a uma etapa de lavagem com água deionizada para remoção de traços ácidos adsorvidos a ele.

Após a etapa de lavagem, o EDTA ácido foi seco em estufa a 80 °C por 24 horas e pesado para verificar a recuperação do mesmo (Tabela 13).

Tabela 13: Recuperação do agente complexante EDTA-H₄.

Agente Complexante	Massa (g)	Peso Molecular (g/mol)	Nº mols
EDTA-Na ₂ (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ .2H ₂ O)	3,86	372,24	0,0104
EDTA-H ₄ (recuperado) (C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈)	2,97	292,25	0,0102
Recuperação (%)			98,08 %

Considerando que os pesos moleculares das formas ácida e sódica são diferentes, a verificação da recuperação deve ser conduzida considerando o número de mols e não a massa.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 13, constatamos uma recuperação do EDTA empregado na etapa de extração superior a 98 %. Como ele encontra-se na forma ácida, insolúvel, seu emprego em um novo ciclo de extração depende de uma re-solubilização, a qual verificou-se possível, mediante a adição de hidróxido de sódio (NaOH), também comercializado como soda, um produto de baixo custo e facilmente acessível.

Cabe destacar que ambos os produtos (EDTA-Na₂ e Cr³⁺) recuperados nesta etapa podem ser reutilizados no processo industrial. O agente complexante (EDTA) precipitado na sua forma ácida, após transformá-lo em sua forma sódica (solúvel) pode ser empregado para uma nova etapa de extração e o cromo em solução, na forma de sulfato de cromo, no processo de curtimento de uma nova peça de couro.

De acordo com Carrio et al., (1999), Mella et al., (2015) e MA et al., (2017) a reutilização do cromo no processo de curtimento, em qualquer concentração, não apresenta modificação nas propriedades do couro. O reuso de água para o curtimento, além de economizar água limpa empregada, propõe o reaproveitamento de um banho com cromo que seria tratado e descartado ao meio ambiente, maximizando assim o aproveitamento deste

insumo. Esta proposta de reuso tem sua importância denotada devido ao cromo ser um elemento químico de grande impacto ambiental.

Para Cooper et al., (2011) a reutilização de águas residuais é uma prática racional que contribui para a proteção ambiental. Esta técnica está sendo implementada para reduzir o consumo de água e os altos custos no tratamento de efluentes. Portanto, mais do que uma medida ambiental, o reuso de água tem um impacto econômico.

Segundo Gutterres et al., (2010 e 2013), a reutilização de águas residuais é o processo de aproveitamento de água tratada ou não tratada para a mesma ou outra finalidade. O reaproveitamento dos efluentes líquidos em curtumes é feito principalmente em banhos de depilação/caleiro e de curtimento das peles.

5.9. Reciclos com o EDTA recuperado

Após re-solubilização do EDTA-H₄ recuperado mediante a adição de hidróxido de sódio (NaOH), seu emprego em um novo ciclo de extração torna-se possível. A Tabela 14 apresenta os resultados referentes à reutilização do EDTA em novos processos de extração do cromo presente no couro “wet-blue” residual.

Tabela 14: Efeito do EDTA recuperado sobre o rendimento de extração do cromo utilizando forno de micro-ondas.

Parâmetros	Experimento inicial	Reciclos			
		1	2	3	4
Massa EDTA utilizada (g)	3,86	2,97	2,17	1,57	0,67
EDTA recuperado (%)	98,08	71,44	51,92	22,12	
Massa de couro tratado (g)	2,70	2,60	2,65	2,60	*
Extração (%)	99,40	99,35	99,25	98,83	*
Teor Cr couro tratado (mg/kg)	185,19	192,31	226,42	346,15	*
Massa de Cr extraída (mg)	75,44	75,41	75,33	75,01	*

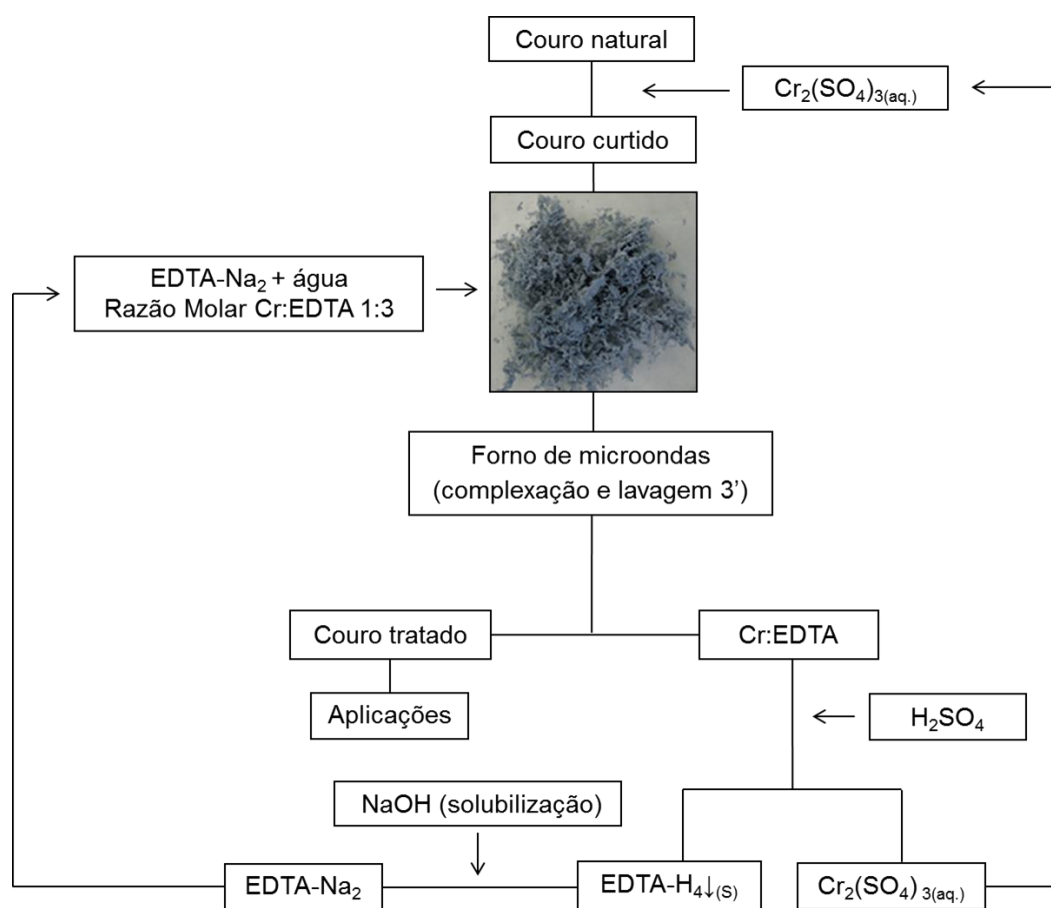
Massa de cromo presente nos 3 gramas de couro (2,53 % de cromo) corresponde a 75,9 mg de cromo. Condições experimentais: Razão Molar Cr:EDTA de 1:3; 3 gramas de couro; 75 mL de água. * Não foi realizado experimento devido a quantidade de EDTA recuperada ser menor que a razão molar Cr:EDTA de 1:1.

Com base nos resultados apresentados na tabela acima, percebe-se que o EDTA não perde suas propriedades como agente complexante. Mostrando-se eficiente após sua recuperação, na aplicação de novos processos de extração do cromo. Observa-se uma perda na quantidade recuperada com os ciclos de reutilização, apresentando após a terceira reutilização, com uma massa de 1,57 gramas, uma perda de aproximadamente 50 %.

Ao observar o caminho percorrido pela pesquisa ao longo dos anos, percebe-se a preocupação crescente com o desenvolvimento científico *versus* sustentabilidade. Segundo o exposto anteriormente, conclui-se que é crescente o interesse pela irradiação por micro-ondas, que vem apresentando benefícios referentes à eficiência, redução do tempo de extração, etapas reduzidas no preparo de amostra e menor geração de resíduos, focando em um melhoramento da qualidade dos resultados concomitantemente à preocupação com o meio ambiente.

Portanto, segundo a metodologia aplicada neste trabalho, o sistema apresenta um caráter inovador, permitindo um reciclo de todos os reagentes empregados no processo. Podendo assim, o EDTA ser novamente utilizado em reações de extração e o sulfato de cromo retornar ao processo de curtimento, conforme apresentado no fluxograma abaixo (Figura 18).

Figura 18: Fluxograma referente à extração do cromo e recuperação dos princípios ativos (agente complexante-EDTA e solução de sulfato de cromo).



Fonte: A autora.

6. CONCLUSÃO

Para o processo de tratamento do couro “*wet-blue*” residual, a metodologia proposta mostrou-se eficiente para a extração de cromo presente no couro “*wet-blue*” residual, apresentando teores de cromo remanescente inferior ao limite permitido para que o mesmo possa ser utilizado tanto como substrato para plantas e condicionadores do solo quanto para fertilizantes minerais, possibilitando seu uso na agricultura, além de proporcionar a recuperação dos princípios ativos (cromo, EDTA e couro tratado). O sistema apresenta um caráter inovador, permitindo um reciclo de todos os reagentes empregados no processo, sem a geração de resíduos. Podendo assim, o EDTA ser novamente utilizado em reações de extração e o sulfato de cromo retornar ao processo de curtimento.

O uso do forno de micro-ondas pode ser considerado uma ferramenta importante para a reação de extração do cromo presente no couro “*wet-blue*” residual. As reações que levavam horas ou que necessitavam de temperaturas elevadas podem, agora, ser facilmente conduzidas em minutos, com rendimentos superiores, além de minimizar a decomposição térmica do couro, quando comparado com o aquecimento convencional (chapa de aquecimento).

Diante das vantagens apresentadas, as reações irradiadas com micro-ondas podem ser gradativamente incorporadas em práticas de laboratórios, possibilitando o aprendizado de novas técnicas e propiciando o contato com uma nova tecnologia para preparação de diversos compostos, como por exemplo, o produto obtido neste trabalho com diversas aplicações industriais, demonstrando ser uma técnica promissora do ponto de vista industrial.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar o processo de recuperação do EDTA, mediante estudos de pré-concentração do extrato aquoso obtido;
- Avaliação de possíveis aplicações do colágeno produzido, como para geração de fertilizante, colas, etc;
- Avaliação da aplicação do sulfato de cromo (III) recuperado do processo no curtimento de uma nova peça de couro.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDI – Agência Brasileira de Desenvolvimento **Industrial. Relatório de acompanhamento setorial – Indústria de couro.** Março de 2011. Disponível em: http://www.abdi.com.br/Estudo/Couro_Relat%C3%B3rio%20de%20Acompanhamento%20Setorial_mar%C3%A7o2011_vers%C3%A3o%20eletr%C3%B4nica.pdf%20copy.pdf. Acesso em março de 2015.
- ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS) - NBR 10.004 de 31/05/2004. **Classificação de Resíduos Sólidos.** 71 p.
- ACOSTA-RODRÍGUEZ, I.; ARÉVALO-RANGEL, D. L.; CÁRDENAS-GONZÁLEZ, J. F. **Hexavalent chromium(VI) removal by *Penicillium* sp.** IA-01. In: Shiomi, Naofumi (Ed.), *Advances in Bioremediation of Wastewater and Polluted Soil.* (Chapter 8), 2015.
- ALI, S. J.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. **Novel approaches to the recovery of chromium from the chrome-containing wastewaters of the leather industry.** *Green Chemistry*, vol. 2, p. 298-302, 2000.
- ALMEIDA, T. S.; Sant'Ana, M. O.; Cruz, J. M.; Tormen, L.; Curtius, A. J.; Alves, J. P. H.; Garcia, C. A. B.; Santos, P. A.; Araujo, R. G. O. **Optimization method for sequential determination of Cu and Fe in airborne particulate matter collected on glass fiber filters by slurry sampling FAAS.** *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 24, No. 4, p. 700-706, 2013.
- AL-MEREY, R.; AL-MASRI, M. S.; BOZOU, R.; **Cold ultrasonic acid extraction of copper, lead and zinc from soil samples.** *Anal. Chim. Acta* 452 (2002) 143-148.
- ALVES, Vanessa Cintra; BARBOSA, Agnaldo Sousa. **Práticas de gestão ambiental das indústrias coureiras de Franca-SP.** *Gest. Prod.* Vol. 20, nº. 4, p. 883-898. São Carlos, 2013.

- ALVES, C. R.; BUZIN, P. J. W. K.; HECK, N. C.; SCHNEIDER I. A. H. **Utilization of ashes obtained from leather shaving incineration as a source of chromium for the production of HC-FeCr alloy.** Minerals Engineering, Vol. 29, p.124-126, 2012.
- ANDERSON, R. A. **Effects of chromium on body composition and weight loss.** Nutr. Rev., Vol. 56, Nº 9, p. 266-270, 1998.
- ANDRIOLI, E.; PETRY, L.; GUTTERRES, M. **Environmentally friendly hide unhairing: enzymatic–oxidative unhairing as an alternative to use of lime and sodium sulfide.** Process Safety and Environmental Protection. Vol. 93, p. 9–17. 2015.
- ARAIN, M. B.; KAZI, T. G.; JAMALI, M. K.; JALBANI, N.; AFRIDI, H. I.; BAIG, J. A. **Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure.** Journal of Hazardous Materials. Volume 154, Issues 1–3, 15 June 2008, Pages 998–1006.
- ARAVINDHAN, R.; MADHAN, B.; RAO, J. R.; NAIR, B. U.; RAMASAMI, T. **Bioaccumulation of Chromium from Tannery Wastewater: An Approach for Chrome Recovery and Reuse.** Environ. Sci. Technol. v.38, p.300 - 306, 2004.
- BABIC, S.; PETROVIC, M.; KASTELAN-MACAN, M.; **Ultrasonic solvent extraction of pesticides from soil.** Journal of Chromatography A 823 (1998) 3-9.
- 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.
- BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. **Aquecimento em forno de micro-ondas/desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais.** Química Nova, Vol. 24, Nº 6, p. 901-904, 2001.

- BASEGIO, T.; LEÃO, A. B.; BERNARDES, A.; BERGMANN, C. **Vitrification: An alternative to minimize environmental impact caused by leather industry wastes.** Journal of Hazardous Materials. Vol. 165, p. 604-611, 2009.
- BENDICHO, C.; De La Calle, I.; Pena, I.; Costas, M.; Cabaleiro, N.; Lavilla, I. **Ultrasound-assisted pretreatment of solid samples in the context of green analytical chemistry.** Volume 31, Pages 50–60, January 2012.
- BERMEJO-BARRERA, A. **The multivariate optimization of ultrasonic bath-induced acid leaching for the determination of trace elements in seafood products by atomic absorption spectrometric.** Analytica Chimica Acta, Amsterdam, vol. 439, nº 2, p. 211-227, 2001.
- BERMEJO-BARRERA, P.; MOREDA-PINEIRO, A. BERMEJO-BARRERA, A. **Factorial designs for Cd, Cr, Hg, Pb and Se ultrasound-assisted acid leaching from human hair followed by atomic absorption spectrometric determination.** Journal of Analytical Atomic Spectrometric , London, vol. 15, nº 2, p. 121-130, 2000.
- BINI, C; MALECI, L.; ROMANIN, A. **The chromium issue in soils of the leather tannery district in Italy.** Journal of Geochemical Exploration, v. 96, p 194-202, 2008.
- BLOWES, D. **Tracking hexavalent Cr in groundwater.** Science, v. 295, p. 2024-2025, março, 2002.
- BOOPATHY, R.; KARTHIKEYAN, S.; MANDAL, A. B.; SEKARAN, G. **Characterisation and recovery of sodium chloride from salt-laden solid waste generated from leather industry.** J. Clean Technol. Environ. Policy. Vol. 15, p. 117-124, 2013.
- BORTOLUZZI, E. C.; Poleto, C.; Baginski, A. J.; Silva, V. R. **Aggregation of subtropical soil under liming: a Study using laser diffraction.** Rev. Bras. Ciênc. Solo, 34: 725-734, 2010.

- BOTH, S;CHEMAT, F.; STRUBE, J. **Extraction of polyphenols from black tea – conventional and ultrasound assisted extraction.** Ultrason Sonochem, vol. 21, p. 1030-1034, 2014.
- BRASIL, 2006. **INSTRUÇÃO NORMATIVA SDA Nº 27, 05 DE JUNHO DE 2006** - alterada pela IN SDA nº 7, de 12/04/2016, republicada em 02/05/2016.
- BRASIL, 2010. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos.** Altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998.
- BROWN, D. A; GLASS, W. K; JAN, M. R; MULDER, R. M. W. **Investigation of carboxylicacids for the extraction of chromium (III) from leather waste and the possible re-use of the extracted chromium in the tanning industry.** Environmental Technology Letters, Londres, Inglaterra, vol.7, nº.5, p.289-298, Maio/1986.
- BRUNS, L. **Estudo de extrações sequenciais de cromo em resíduos sólidos do processamento de couro.** Monografia, Curso de Bacharelado em Química-Departamento de Química, UFSC. Florianópolis, 2004.
- CABEZA, L. F; TAYLOR, M. M; BROWN, E. M; MARMER, W. N. **Chemical modification of protein products isolated from chromium-containing solid tannery waste and resultant influence on physical and functional properties.** Journal of the American Leather Chemists Association, Cincinnati, Ohio – USA, vol. 94, nº.5, p.171-181, julho/1999.
- CAMERON, D. H.; MCLAUGHLIN, G. D. **The adsorption nature of chrome tanning.** Journal of physical chemistry. Vol. 41, p. 961-974, 1937.
- CANEPARI, S.; CARDARELLI, E.; GHIGHI, S.; SCIMONELLI, L. **Ultrasound and microwave assisted extraction of metals from sediment: a comparison with the BCR procedure.** Talanta, London, vol. 66, nº 5, p. 1122-1130, 2005.

- CARNEIRO, S.; ALMEIDA, M. F.; FERREIRA, M. J.; **Factors Influencing Chromium Recovery From Chromium sulphatetanned Leather Scrap Ashes**. JALCA, vol. 87, p. 1-10, 2002.
- CARRIO, R; CABEZA, L. F.; TAYLOR, M. M.; BROWN, E. M.; MARMER, W. N.; GRAU, E; CELMA, P. J.; COT, J; MANICH, A. M. **Treatment of sheepskin chrome shavings: Isolation of high value protein products and reuse of chromium in the tanning process**. Journal of the American Leather Chemists Association, Cincinnati, Ohio – USA, vol. 94, n.7, p.268-287, setembro/1999.
- CATALINA, M; ATTENBURROW, G. E.; COT, J.; COVINTON, A. D.; ANTUNES, A. P. M. **Application of gelatin extracted from chrome shavings for the glazed finishing of leather**. Journal of the American Leather Chemists Association. v. 105, p. 138- 144, 2010.
- CATALINA, M; ANTUNES, A. P. M.; ATTENBURROW, G.; COT, J.; COVINGTON, A. D.; PHILIPS, P. S. **Sustainable management of waste-reduction of the chromium content of tannery solid waste as a step in the cleaner production of gelatin**. Journal of solid waste technology and management. v. 33; p 173-181, 2007.
- CHEN, W. Y.; COOKE, P. H.; DI MAIO, G.; TAYLOR, M. M.; BROWN, E. M. **Modified collagen hydrolysate, potential for use as a filler**. Journal of the American Leather Chemists Association. Vol. 96, nº7, p. 262-267, 2001.
- CICB - CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL. **Exportações Brasileiras de Couros e Peles**. Março de 2017. Disponível em: <http://www.cicb.org.br/wp-content/uploads/2017/04/TOTAL-EXP-MAR17-VR.pdf>. Acesso em março de 2017.
- COELHO et al. **Resíduo de curtumes como fonte de nitrogênio para trigo e arroz em sucessão**. Revista Brasileira Ciência do Solo, Vol. 39, nº 5, p. 1445-1455, 2015.

- COOPER, M.; GUTERREZ, M.; MARCÍLIO, N. **Environmental Developments and Researches in Brazilian Leather Sector**. SLTC Journal, v.95, p.243-249, 2011.
- CORBIN, C.; FIDEL, T.; LECLERC, E. A; BARAKZOY, E.; SAGOT, N.; FALGUIÉRES, A.; RENOUEAU, S.; BLONDEAU, J. P.; FERROUD, C.; DOUSSOT, J.; LAINÉ, E.; HANO, C. **Development and validation of an efficient ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from flax (*Linum usitatissimum* L.) seeds**. Ultrason Sonochem, vol. 26, p. 176-185, 2015.
- COSTA, A. C. S.; ASSIS, J. C. R.; FERREIRA, A. L. C.; KORN, M. G. A.; TEIXEIRA, L.S.G. **Uso de irradiação de micro-ondas na determinação espectrofotométrica de cromo com EDTA**. Química Nova 22:194-196 (1999).
- COT, J; MANICH, A. M.; MARSAL, A; FORT, M.; GIRONA, J; CELMA, P. J.; CARRIO, R; CHOQUE, R; CABEZA, L. F. **Processing of collagenic residues. Isolation of gelatin by the action of peroxochromates**. Journal of the American Leather Chemists Association, Cincinnati, Ohio – USA, vol.94, nº.4, p.115-127, junho/1999.
- CRAVOTTO, G.; CINTAS, P. **The combined use of microwaves and ultrasound: improved tools in process chemistry and organic synthesis**. CHEMISTRY - A European Journal. Vol. 13, Issue 7, February 23, Pages: 1902–1909, DOI: 10.1002/chem.200601845. 2007.
- CRUDU, Marian DESELCU, Viorica DESELCU, Dana Corina ALBU, Luminita. **Valorization of titanium metal wastes as tanning agent used in leather industry**. Journal Waste Management. Volume 34, Issue 10, Pages 1806–1814, October 2014.
- DALLAGO, Rogério Marcos; OLIVEIRA, Luiz Carlos Alves de; GONCALVES, Maraísa; OLIVEIRA, Diana Quintão Lima De; GUERREIRO, Mário C.; GUILHERME, Luiz R. G. **Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium**. Journal of Hazardous Materials, Estados Unidos, v. 141, p. 344-347, 2007.

- DALLAGO, Rogério Marcos; SMANIOTO, Alessandra. OLIVEIRA, Luiz Carlos Alves de. **Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso.** Química Nova, São Paulo, v. 28, p. 433-437, 2005.
- DAUDT, R. H. S.; GRUSZYNSKI, C.; KÄMPF, A. N. **Uso de resíduos de couro “wet-blue” como componente de substrato para plantas.** Ciência Rural, Santa Maria, vol. 37, nº. 1, p. 91-96, 2007.
- DAVIDSON, C. M.; DELEVOYE, G. **Effect of ultrasonic agitation on the release of copper, iron, manganese and zinc from soil and sediment using the BCR threestage sequential extraction.** Journal of Environmental Monitoring, Brighton, Vol. 3, nº 4, p. 398 – 403, 2001.
- DETTMER, A.; NUNES, K. G. P.; GUTERRES, M.; MARCÍLIO, N. R. **Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather.** Journal of Hazardous Materials, v. 176, p. 710-714, 2010a.
- DETTMER, A.; NUNES, K. G. P.; GUTERRES, M.; MARCÍLIO, N. R. **Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes.** Chemical Engineering Journal, v. 160, p. 8-12, 2010b.
- DOMÍNGUEZ-GONZÁLEZ, R.; MOREDA-PINEIRO, A.; BERMEJO-BARRERA, A.; BERMEJO-BARRERA, P. **Application of ultrassound-assisted acid leaching procedure for major and trace elements determination in edible seaweed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry.** Talanta, London, vol. 66, nº 4, p. 937-942, 2005.
- EL AZOUZI, H.; CERVERA, M. L.; DE LA GUARDIA, M. **Multi-elemental analysis of mussel samples by atomic absorption spectrometric after room temperature sonification.** Journal of Analytical Atomic Spectrometric, London, vol. 13, nº 6, p. 533-538, 1998.

- ELZINGA, E. J.; CIRMO, A. **Application of sequential extractions and X-ray absorption spectroscopy to determine the speciation of chromium in Northern New Jersey marsh soils developed in chromite ore processing residue (COPR).** Journal of Hazardous Materials. Amsterdam, v. 183, n. 1/3, p. 145-154, July 2010.
- ERDEM, M.; ÖZVERDI, A. **Leaching behavior of chromium in chrome shaving generated in tanning process and its stabilization.** Journal of Hazardous Materials, Amsterdam, v. 156, n. 1/3, p. 51-55, Aug. 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.
- FERREIRA, M. J.; ALMEIDA, M. F.; PINHO, S. C.; SANTOS, I. C. **Finished Leather Waste Chromium Acid Extraction and Anaerobic Biodegradation of the Products.** Waste Management, vol. 30, n. 6, pg. 1091-1100, 2010.
- FERREIRA, A. D. Q. **The impact of chromium on biological systems.** Química Nova, vol. 25, nº 4, p. 572-578, 2002.
- FISCH, J. **Redução do desperdício sob o ponto de vista ambiental.** Revista do Couro, Novo Hamburgo, nº 110, p.32-323, 1995.
- FITCH, J. R.; CHEESEMAN, C. R. **Characterization of environmentally exposed cimentbased stabilized/solidified industrial waste.** Journal of Hazard Materials A, v. 101, p. 239-255, 2003.
- FLINIAUX, O.; CORBIN, C.; RAMSAY, A.; RENOUARD, S.; BEEJMOHUN, V.; DOUSSET, J.; FALGUIÉRES, A.; FERROUD, C.; LAMBLIN, F.; LAINÉ, E.; ROSCHER, A.; GRAND, E.; MESNARD, F.; HANO, C. **Microwave-assisted extraction of herbacetin diglucoside from flax (*Linum usitatissimum* L.) seed cakes and its quantification using an RP-HPLC-UV system.** Molecules, vol. 19, p. 3025–3037, 2014.

- FREITAS, P. C.; CARVALHO, R. M.; SILVA, J. S. A.; PRADO, T.; DUARTE, E. R.; FRESCURA, V. L. A.; CHAVES, E. S. **Extração assistida por ultrassom para determinação colorimétrica de ferro em solo: uma comparação com espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.** Quim. Nova, Vol. 38, No. 4, 570-574, 2015.
- GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E. H.; HALSTEAD, B. S. J.; MINGOS, D. M. P. **Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating.** Chemical Society Reviews. DOI: 10.1039/A827213Z. Vol. 27, Pag. 213-224, 1998.
- 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.
- GARCIA, N. G. **Descontaminação do resíduo industrial de couro, uma proposta para o desenvolvimento sustentável nos curtumes.** Dissertação - Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - 2015.
- GARCIA, N. G.; REIS, E. A. P.; BUDEMBERG, E. R.; AGOSTINI, D. L. S., SALMAZO, L. O.; CABREIRA, F. C.; JOB, A. E. **Natural rubber/leather waste composite: A new eco-friendly material and recycling approach.** Journal of Applied Polymer Science, v. 133, 2014.

- 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.
- 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, M.; MARCILIO, N. R.; LANSARIN, M. A. **Kinetic parameters for the reactions of leather shavings with oxygen and carbon dioxide.** The Journal of the American Leather Chemists Association, vol.102, p.175-181, 2007.
- GONZÁLEZ-CENTENO, M. R.; COMAS-SERRA, F.; FEMENIA, A.; ROSSELLÓ, C.; SIMAL, S. **Effect of power ultrasound application on aqueous extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity from grape pomace (Vitis vinifera L.): experimental kinetics and modeling.** Ultrason Sonochem, vol. 22, p. 506-514, 2015.
- GUPTA, V. K.; RASTOGI, A.; NAYAK, A. **Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material.** Journal of Colloid and Interface Science. New York, vol.342, nº.1, p.135-141, 2010.
- GUTTERRES, M.; AQUIM, P. M. Chapter 5: **Wastewater Reuse Focused on Industrial Applications.** Book Wastewater Reuse and Management. Editora Springer, Londres, 2013.
- GUTTERRES, M. **Curtimento ao cromo ainda é predominante.** Jornal Exclusivo NH, Novo Hamburgo, p. 10, Fev. 2011.
- GUTTERRES, M.; AQUIM, P. M.; PASSOS, J. B.; TRIERWEILER, J. O. **Water Reuse in Tannery Beamhouse Process.** Journal of Cleaner Production, v.18, p.1543 – 1550, 2010.

- HEDBERG, Y. S., LINDEN, C.; WALLINER, I. O. **Correlation between bulk- and surface chemistry of cr-tanned leather and the release of Cr(III) and Cr(VI)**. J. Hazard. Mat. 280, 654-661, 2014.
- HEIDEMANN, Eckhart. **Fundamentals of leather manufacture**. Darmstadt: Eduard Roether KG, 1993.
- HIJAZIN, C. A. H.; SIMÕES, A. T.; SILVEIRA, D. R. **Hidrólise ácida, alcalina e enzimática**. Revista Atitude - Faculdade Dom Bosco de Porto Alegre. Ano IV. Número 7. Janeiro-Junho de 2010.
- HOINACKI, Eugênio; KIEFER, Carlos; MOREIRA, Marina. **Manual básico de processamento do couro**. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994.
- HOINACKI, Eugênio. **Peles e couros: origens, defeitos, industrialização**. 2. ed. Porto Alegre: SENAI/RS, 1989.
- HU, J.; XIAO, Z.; ZHOU, R.; DENG, W.; MA, S. **Ecological utilization of leather tannery waste with circular economy model**. Journal of Cleaner Production, Knoxville, v. 19, n. 2-3, p. 221-228, jan./fev. 2011.
- ISLAM, B. I.; MUSA, A. E.; IBRAHIM, E. H.; SHARAF, S. A. A.; ELFAKI, B. M. **Evaluation and Characterization of Tannery Wastewater**. J. For. Prod. Ind. 3, 141-150, 2014.
- JACOBS, J. A.; TESTA, S. M. **Overview of chromium (VI) in the environment: background and history**. In: GUERTIN, J.; JACOBS, J. A. AVAKIAN, C. P. (Ed.). Chromium (VI) handbook: CRC Press, p. 1-22, 2005.
- JOHN SUNDAR, V.; RAGHAVARAO, J.; MURALIDHARAN, C.; MANDAL, A. B.; **Recovery and Utilization of Chromium-Tanned Proteinous Wastes of Leather Making: A Review**. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v.41, n.22, p. 2048-2075, 2011.

- JOSEPH, K.; NITHYA, N. **Material flows in the cycle of leather**. Journal of Cleaner Production. Amsterdam, vol. 17, nº. 7, p. 676-682, 2009.
- KANTARLI, I. C.; YANIK, J. **Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of toxic materials**. Journal of Hazardous Materials, vol. 179 (1-3), p. 348 - 356, 2010.
- KAPPE, C. O.; DALLINGER, D.; MURPHREE, S. S. **Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists**. Wiley-VCH: Weinheim, Alemanha, 2009.
- KHAN, M. K.; ABERT-VIAN, M.; FABIANO-TIXER, A. S.; DANGLES, O.; CHEMAT, F. **Ultrassond-assisted extraction of polyphenols (flavonone glycosides) from orange (Citrus sinensis L.) peel**. Food Chem, vol. 119, n. 2, p. 851-858, 2010.
- KOLOMAZNIK, K.; ADAMEK, M.; ANDEL, I.; UHLIROVA, M. **Leather waste: potential threat to human health, and a new technology of its treatment**. Journal of Hazardous Materials. Vol. 160, p. 514-520, 2008.
- KRISHNAMOORTHY, G.; SADULLA, S.; SEHGAL, P. K.; MANDAL, A. B. **Green chemistry approaches to leather tanning process for making chrome-free leather by unnatural amino acids**. J. Hazard. Mater. 173–182, 2012.
- KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras – Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. Francisco José Krug, cap. 3-5, ed.; Piracicaba, 2008.
- LAKRAFLI, H. S.; TAHIRI, S.; ALBIZANE, A.; EL OTMANI, M. E. **Effect of wet blue chrome shaving and buffing dust of leather industry on the thermal conductivity of cement and plaster based materials**. Journal Construction and Building Materials. Vol. 30, p. 590–596, 2012.

- LANGA, F.; DE LA CRUZ, P.; DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, A.; DÍEZ-BARRA, E. **Microwave irradiation: more than just a method for accelerating reactions.** Contemporary Organic Synthesis, 1997, vol. 4, p. 373-386.
- LANGARD, S.; COSTA, M. **Chromium.** In: NORBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORBERG, M.; FRIBERG, L. (Ed.). Handbook on the Toxicology of Metals. Academic Press, p. 487-510, 2007.
- LEONELLI, C.; MASON, T. J. **Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry.** Chemical Engineering and Processing . Vol. 49 p. 885–900. 2010.
- LIMA, A. F.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A. **Alternative analytical method for metal determination in inorganic fertilizers based on ultrasound-assisted extraction.** J. Braz. Chem. Soc., Vol. 22, No. 8, 1519-1524, 2011.
- LIMA, D. Q.; OLIVEIRA, L. C. A.; BASTOS, A. R. R.; CARVALHO, G. S.; MARQUES, J. G. S. M.; CARVALHO, J. G.; SOUZA, G. A. **Leather Industry SolidWaste as Nitrogen Source for Growth of Common Bean Plants.** Hindawi Publishing Corporation. Applied and Environmental Soil Science., Article ID 703842, 7 pages - doi:10.1155/2010/703842, 2010.
- LOMBARDI, M. C. C.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. **Extração de micronutrientes em solo com solução de DTPA em forno de micro-ondas com radiação focalizada.** R. Bras. Ci. Solo, 26:789-794, 2002.
- MA, Hongrui; ZHOU, Jianjun; HUA, Li; CHENG, Fengxia; ZHOU, Lixiang; QIAO, Xianrong. **Chromium recovery from tannery sludge by bioleaching and its reuse in tanning process.** Journal of Cleaner Production. Vol. 142, p. 2752-2760, 2017.
- MAHLER, A. P. D. **Descromagem hidrometalúrgica de resíduos sólidos (serragem) de couro.** Porto Alegre, 1999. 140p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Curso de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.

- MALEK, A.; HACHEMI, M.; DIDIER, V. **New approach of depollution of solid chromium leather waste by the use of organic chelates: economical and environmental impacts.** Journal of Hazardous Materials, Amsterdam, vol. 170, n° 1, p. 156-162, Oct. 2009.
- MARCILLA, A.; LEÓN, M.; GARCÍA, A. N.; BAÑON, E.; MARTÍNEZ, P. **Upgrading of tannery wastes under fast and slow pyrolysis.** Ind. Eng. Chem. Res. 51, 3246-3255, 2012.
- MARTINA, K.; TAGLIAPIETRA, S.; BARGE, A.; CRAVOTTO, G. **Combined Microwaves/Ultrasound, a Hybrid Technology.** Top Curr Chem (J). Dec;374-379. Epub 2016. Review. PMID: 27832428. US National Library of Medicine National Institutes of Health Search database Search term. 2016.
- MELLA, Bianca; GLANERT, Ana Cláudia; GUTTERRES, Mariliz. **Removal of chromium from tanning wastewater and its reuse.** Process Safety and Environmental Protection . Vol. 95, p. 195–201, 2015.
- MEYNDT, R.; GERMANN, H. P. **Relationships in the Formation of Hexavalent Chrome (VI).** World Leather, p. 14-17. June/July 2011.
- MIERZWA, J.; ADELOJU, S. B.; DHINDSA, H. S. **Ultrasound accelerated solid-liquid extraction for the determination of selenium in biological samples by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry.** Analytical Sciences, Tokyo, vol. 13, n° 2, p. 189-193, 1997.
- MILUTINOVIC, M.; RADOVANOVIC, N.; RAJILIC-STOJANOVIC, M.; SILER-MARINKOVIC, S.; DIMITRIJEVIC, S.; DIMITRIJEVIC-BRANKOVIC, S. **Microwave-assisted extraction for the recovery of antioxidants from waste Equisetum arvense.** Industrial Crops and Products, 2014, 61, 388.

- MINANI, H.; HONJYO, T.; ATSUYA, I. **A new solid-liquid extraction sampling technique for direct determination of trace elements in biological materials by graphite furnace atomic absorption spectrometric.** Spectrochimica Acta Part B, Oxford, vol. 51, n° 2, p. 211-220, 1996.
- MIRETZKY, P.; CIRELLI, A. F. **Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review.** Journal of hazardous material, Amsterdam, vol.180, n°.1/3, p.1-19, Apr. 2010.
- MONTAÑES, M. J.; SÁNCHEZ-TOVAR R.; ROUSE, M. S. **The effectiveness of the stabilization/solidification processo n the leachability and toxicity of the tannery sludge chromium.** Journal of Environmental Management, v. 143, p. 71-79, 2014.
- MORAES, Paula M. de; LOUREIRO, Vanessa R.; PADILHA, Pedro M.; NEVES, Renato de Cássio F.; SALEH, Mayra A. D.; SANTOS, Felipe A. dos; SILVA, Fábio A. **Determinação de fósforo biodisponível em rações de peixes utilizando extração assistida por ultrassom e espectrofotometria no visível.** Quim. Nova, Vol. 32, No. 4, 923-927, 2009.
- MORETTO, A. **Hexavalent and trivalent chromium in leather: What should be done?** Regulatory Toxicology and Pharmacology. Vol. 73, p. 681-686, 2015.
- NASCENTES, C. C.; KORN, M.; ARRUDA, M. A. Z. **A fast ultrasound-assisted extraction of Ca, Mg, Mn and Zn from vegetables.** Microchimical Journal, New York, vol. 69, n° 1, p. 37-43, 2001.
- NAZER, D. W.; AL-SA'ED, R. M.; SIEBEL, M. A. **Reducing the environmental impact of the unhairing: liming process in the leather tanning industry.** Journal of Cleaner Production. Amsterdam, vol. 14, n°. 1, p. 65-74, 2006.
- NDUNG'U, K. *et al.* **Chromium oxidation by manganese (hydr)oxides in a California aquifer.** Applied Geochemistry, Oxford, vol.25, n°3, p.377-381, 2010.

NOGUEIRA et al. **Recycling of solid waste rich in organic nitrogen from leather industry: mineral nutrition of rice plants.** Journal of Hazardous Materials. Vol. 186, p. 1064-1069, 2011.

NOGUEIRA et al. **Incorporation of mineral phosphorous and potassium on leather waste (collagen): a new N_{collagen} PK-fertilizer with slow liberation.** Journal of Hazardous Materials. Amsterdam, vol. 176, nº. 1-3, p. 374-380, Nov. 2010.

NUCHTER, M.; ONDRUSCHKA, B.; JUNGnickel, A.; MULLER, U. **Organic processes initiated by non-classical energy sources.** Journal of Physical Organic Chemistry. Vol. 13, p. 579-586, 2000.

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, 2008a.

OLIVEIRA, Diana Quintão Lima de; CARVALHO, Kele Tatiane Gomes; BASTOS, Ana Rosa Ribeiro; OLIVEIRA, Luiz Carlos Alves de; MARQUES, João José Granate de Sá e Melo; NASCIMENTO, Robervone Severina de Melo Pereira do. **Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim-elefante.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG. Vol.32, nº.1, p. 417-424, jan./fev. 2008b.

OLIVEIRA, D. Q. L. **Tratamento de rejeitos sólidos contendo Cr da indústria de couro: uso em processos de adsorção e como fonte de nitrogênio na agricultura.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, UFLA, 2007.

- PACHECO, J. W. F. **Curtumes**. CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), Série P + L, 2005. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/downloads/curtumes.pdf>. Acesso em: 26 Junho 2014.
- 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.
- PAULA, C. E. R.; BRUM, D. M.; CALDAS, L. F. S.; CASSELLA, R. J. **Avaliação de métodos de extração para a determinação de cromo e níquel em formulações farmacêuticas e em matérias-primas usadas na fabricação de medicamentos à base de cefalexina e ciprofloxacino**. Química Nova, Vol. 35, Nº. 9, p. 1858-1864, 2012.
- PEREIRA, S. V. **Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas da incineração de resíduos de couro do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo**. (Mestrado em Eng. Química - PPGEQ) – Escola de Engenharia, 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.
- PIMENTA, Alexandre Santos; VITAL, Benedito Rocha. **Alcatrão ou creosote de eucalipto na produção de adesivos fenólicos para colagem de madeira**. Química Nova, 20(4), p. 365-371, (1997).
- PORTO, C. D.; PORRETTO, E.; DECORTI, D. **Comparison of ultrasound assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitisvinifera* L.) seeds**. Ultrason Sonochem, vol. 20, n. 4, p. 1076-1080, 2013.

- PUCCINI, M.; SEGGIANI, M.; CASTIELLO, D., VILOLO, S. **Use of tannery sludge ash as filler in waterproofing membranes.** Applied mechanics and materials, v. 467, p. 240-246, 2014.
- REICH, G. In: (Ed.). **From collagen to leather - the theoretical background. Ludwingshafen,** The theory of tanning - past, present, future, p.93-129, 2007b.
- RENNER, M.; WEIDINER, E.; GEIHSHER, A. **Clean Chromium Tanning without chromium and water residues.** Journal of the American leather Chemists Association, v. 108, p. 289-293, 2013.
- RIEHL, Simone.; ZEIDI, Mohsen.; CONARD, Nicholas J. **Emergence of Agriculture in the Foothills of the Zagros Mountains of Iran.** Science 05 Jul 2013. Vol. 341, Issue 6141, p. 65-67. DOI: 10.1126/science.1236743.
- RODRIGUES, C.; OLIVEIRA, V. A.; SILVEIRA, P. M.; SANTOS, G. G. **Chemical dispersants and pre-treatments to determine clay in soils with different mineralogy.** Rev. Bras. Ciênc. Solo, 35: 1589-1596, 2011.
- RUIZ, M. R.; BUDEMBERG, E. R.; DA CUNHA, G. P., BELLUCI, F. S., DA CUNHA, H. N., JOB, A. E. **An innovative material based on natural rubber and leather tannery waste to be applied as antistatic flooring.** Journal of Applied Polymer Science. v. 132, 2015.
- SALWA, H. E.; OLA, A. M. **Recycling of Chrome-Tanned Leather Waste in acrylonitrile Butadiene Rubber.** Journal of Applied Polymer Science. Vol. 121, p. 979-988, 2011.
- SEKARAN, G.; SHANMUGASUNDARAM, K.; MARIAPPAN, M. **Characterization and utilization of buffing dust generated by the leather industry.** Journal of Hazardous Materials. B63 (1998) 53–68.

- SENTHIL, R.; INBASEKARAN, S.; GOBI, N.; DAS, B. N., SATRY, T. P. **Utilization of finished leather waste for the production of blended fabrics.** Clean Technologies and Environmental Policy, v. 102, p. 1-12, 2014.
- SHAKIR, L.; EJAZ, S.; ASHRAF, M.; AZIZ QURESHI, N.; AHMAD ANJUM, A.; ILTAF, I. **Ecotoxicological risks associated with tannery effluent wastewater.** Environ. Toxicol. Pharmacol. 34, 180–191, 2012.
- SHANKER, A.; VENKATESWARLU, B. **Chromium: Environmental Pollution, Health Effects and Mode of Action.** Encyclopedis of Environmental Health, p.650- 659, 2011.
- SHANTHI, C.; BANERJEE, P.; BABU, N. K. **Recovery and Characterization of protein hydrolisate from chrome shavings by microbial degradation.** Journal of the American Leather Chemists Association, v. 108, p. 231-239, 2013.
- SHIRSATH, S. R.; SONAWANE, S. H.; GOGATE, P. R. **Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations – a review of current status.** Chem Eng Process, vol. 53, p. 10-23, 2012.
- SHRIVER, Duward; ATKINS, Peter. **Química inorgânica.** 4ª ed.; p. 848. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- SILVA, R. C.; JÚNIOR, J. C. R.; LIMA, R. F.; SOUSA, R. V.; OLIVEIRA, L. C. A.; DANIEL, J. L. P.; MOREIRA, A. O. **Potential of wet blue leather waste for ruminant feeding.** Revista Brasileira de Zootecnia, vol. 41, n. 4, pg. 1070-1073, 2012.
- SPRINGER, H.; LUCCHESI, F. A.; **Estágio atual do tratamento de efluentes industriais líquidos e do aproveitamento de resíduos em curtumes no Rio Grande do Sul.** Tecnicouro. São Paulo, v.4, n 4, p 28-34, 1982.
- STERN, A. H. *et al.* **Hexavalent chromium in house dust: a comparison between an area with historic contamination from chromate production and background locations.** Science of the Total Environment. Amsterdam, v. 408, n. 21, p. 4993-4998, Aug. 2010.

- 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.
- SUNDAR, V. J.; RAO, J. R.; MURALIDHARAN, C. **Cleaner chrome tanning: emerging options**. Journal of Cleaner Production. Amsterdam, v. 10, n. 1, p. 69-74, Feb. 2002.
- SURESH, V.; KANTHIMATHI, M.; THANIKAIVELAN, P.; RAO RAGHAVA, J.; NAIR, B. U. **An improved product process for cleaner chrome tanning in leather processing**. J. Cleaner Produc. 9, 483–491, 2001.
- SUSLICK, K. S.; DIDENKO, Y.; FANG, M. M.; HYEON, T.; KOLBERG, K. J.; MACNAMARA, W. B.; MDLELENI, M. M.; WONG, M. **Acoustic cavitation and its chemical consequences**. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A – Mathematical Physical and Engineering Sciences, London, vol. 357, n° 1751, p. 335-353, 1999.
- SUSLICK, K. S. **The chemical effects of ultrasound**. Science American, New York, vol. 260, n° 2, p. 80-86, 1989.
- TABARAKI, R.; RASTGOO, S. **Comparison between conventional and ultrasound-assisted extractions of natural antioxidants from walnut green husk**. Korean Journal Chem Eng, vol. 31, n. 4, p. 676-683, 2014.
- 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.; BOUHRIA, M.; ALBIZANE, A.; MESSAOUDI, A.; AZZI, M.; ALAMI, S.; YOUNSSI, S. A.; MABROUR, J. **Extraction of Proteins from Chrome Shavings with Sodium Hydroxide and Reuse of Chromium in the Tanning Process**. Journal of the American Leather Chemists Association, vol. 99, n. 1, pg. 16-25, 2004.

- TAMANINI, C. R. *et al.* **Land reclamation recovery with the sewage sludge use.** Brazilian Archives of Biology and Technology, Curitiba, v. 51, n. 4, p. 843-855, 2008.
- TAYLOR, M. M.; DIEFENDORE, E. J.; MARMER, W. N. **Efficiency of enzymatic solubilization of chrome shavings as influenced by choice of alkalinity-inducing agents.** Journal of the American Leather Chemists Association, v.86, n° 6, p.199-208 – 1991.
- TAYLOR, M. M.; DIEFENDORE, E. J.; NA, G. C. **Enzymatic treatment of chrome shavings.** Journal of the American Leather Chemists Association, v.85, n° 8, p.264-275 – 1990.
- TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N. **Waste with chrome in the Portland cement clinker production.** Journal of Hazardous Materials. Vol. 147, p. 188-196, Ano 2007.
- TSUKUI, A.; REZENDE, C. M. **Extração Assistida por Micro-ondas e Química Verde.** Revista Virtual de Química. ISSN 1984-6835. Vol. 6, n° 6, p. 1713-1725, 2014.
- VERMA, P; SRIVASTAVA, S. C.; TRIPATHI, M. **Chromium (III) and Chromium (VI) in relation to human physiology: a review.** Pollution Research, v. 33, p. 281-284, 2014.
- VITALE, R. J.; CPC; MUSSOLINE, G. R. RINEHIMER, K. A. **Environmental monitoring of chromium in air, soil and water.** Regulatory toxicology and pharmacology. Vol. 26, p. S80-S85, 1997.
- WANG, X. C.; HAO, H. L.; REN, L. F.; QUIANG, T. T.; ZHANG, S. F. **Study on the preparation and characterization of the surface sizing agent for papers based on leather waste.** Journal of Functional Materials, vol. 45, p. 9061-9064, 2014.
- WIONCZYK B.; APOSTOLUK W.; CHAREWICZ W. A.; ADAMSKI Z. **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.

- YILMAZ, O.; KANTARLI, C.; YUKSEL, M.; SAGLAM, M.; YANIK, J. **Conversion of leather wastes to useful products**. Resources, Conservation and Recycling. Amsterdam, vol. 49, n. 3, p. 436-448, Apr. 2007.
- ZADRA- STONE, S.; BAGGHI, M.; PREUSS, H. G.; BAGGHI, D. **Benefits of chromium (III) complexes in animal and human health**. In: VINCENT, J. (Ed.). The Nutritional Biochemistry of Chromium (III). Elsevier, p. 183-206, 2007.
- 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.
- ZUPANCIC, G. D.; JEMEC, A. **Anaerobic digestion of tannery waste: Semi-continuous and anaerobic sequencing batch reactor processes**. Bioresource Technology, vol. 101, p. 26-33, (2010).
- ZURIAGA-AGUSTÍ, E.; GALIANA-ALEIXANDRE, M. V.; BES-PI, A.; MENDOZA-ROCA, J. A.; RISUEÑO-PUCHADES, V.; SEGARRA, V. **Pollution reduction in an eco-friendly chrome-free tanning and evaluation of the biodegradation by composting of the tanned leather wastes**. Journal of Cleaner Production. Vol. 87, p. 874-881, 2015.

APÊNDICE A - Preparação da curva de calibração para determinação do cromo por Espectrofotometria molecular no UV-Vis.

A faixa de concentração empregada para a elaboração da curva de calibração baseou-se em um estudo desenvolvido por Costa et al., (1999). As soluções padrões empregadas para a elaboração da curva de calibração (25 a 250 mg.L⁻¹) foram obtidas mediante diluições de uma solução mãe contendo uma concentração de cromo correspondente a 1.000 mg.L⁻¹. As concentrações empregadas, bem como as diluições e as absorbâncias correspondentes, encontram-se apresentadas na Tabela abaixo.

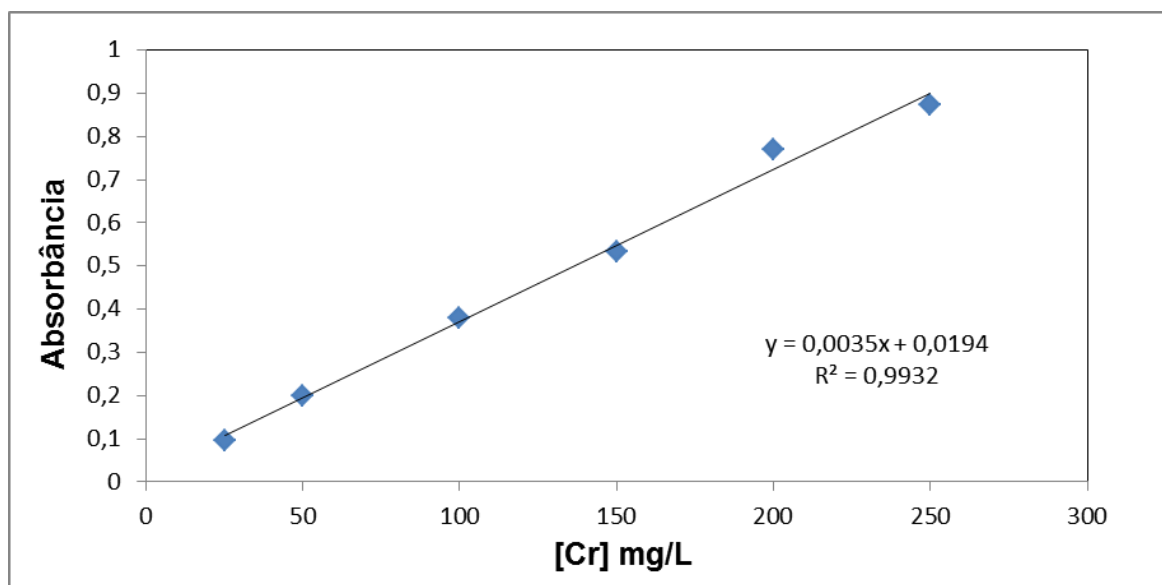
Tabela 15: Concentrações empregadas para a preparação dos padrões de cromo (Caracterização do teor de Cromo do couro “*wet-blue*” residual).

[Cr] mg.L ⁻¹	Volume Solução mãe [Cr] 1000 mg/L (mL)	Volume Solução Saturada de EDTA (mL)	Absorbância
25	0,25	9,75	0,096
50	0,5	9,5	0,200
100	1,0	9,0	0,379
150	1,5	8,5	0,533
200	2,0	8,0	0,769
250	2,5	7,5	0,872

Volume final (10 mL), aquecimento em forno de micro-ondas (3°); solução mãe: 1000 mg/L; sal precursor: CrCl₃.6H₂O.

A curva de calibração, com a respectiva equação da reta e coeficiente de correlação (R^2), encontram-se apresentados na Figura 19.

Figura 19 – Curva de calibração do Cromo.



O coeficiente de correlação obtido, maior que 0,99, indica uma excelente linearidade para a região de concentração avaliada. Cabe salientar que os resultados obtidos são coerentes ao observado na literatura e empregado como referência para este trabalho (COSTA et al., 1999).