

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

JULIA LISBOA BERNARDI

AVALIAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO HIDROGENOSSULFATO DE
TRIETILAMÔNIO [TEA][HSO₄] NA REMOÇÃO DE CROMO III DO COURO
“WET-BLUE” RESIDUAL

ERECHIM – RS

2023

JULIA LISBOA BERNARDI

**AVALIAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO HIDROGENOSSULFATO DE
TRIETILAMÔNIO [TEA][HSO₄] NA REMOÇÃO DE CROMO III DO COURO
“WET-BLUE” RESIDUAL**

**Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito à obtenção do grau de Mestre,
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos da Universidade
Regional Integrada do Alto Uruguai e das
Missões – Campus de Erechim.**

**Orientador: Dr. Rogério Marcos Dallago
Coorientador: Dr. Marcelo Luís Mignoni**

ERECHIM – RS

2023

JULIA LISBOA BERNARDI

**AVALIAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO HIDROGENOSSULFATO DE
TRIETILAMÔNIO [TEA][HSO₄] NA REMOÇÃO DE CROMO III DO COURO
“WET-BLUE” RESIDUAL**

**Dissertação de Mestrado apresentado como
requisito à obtenção do grau de Mestre,
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos da Universidade
Regional Integrada do Alto Uruguai e das
Missões – Campus de Erechim.**

Erechim, ____ de _____ de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago (Orientador)

Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim

Prof. Dr. Marcelo Luís Mignoni (Coorientador)

Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim

Dra. Bruna Maria Saorin Puton

Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim

Prof. Dr. Alexander Junges

Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Erechim

Prof. Dra Gean Delise Leal Pasquali

Universidade Federal da Fronteira Sul – Erechim

B523a Bernardi, Julia Lisboa

Avaliação do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA] [HSO_4] na remoção de cromo III do couro Wet-Blue residual [recurso eletrônico] / Julia Lisboa Bernardi. – 2023.

1 recurso eletrônico

Dissertação (Mestrado) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2023.

“Orientação: Prof^º Rogério Marcos Dallago, Prof. Dr. Marcelo Luís Mignoni”

1. Líquido iônico 2. Couro Wet-blue 3. Descromagem 4. Química I. Título

C.D.U.: 66.0

Catálogo na fonte: bibliotecária Sandra Milbrath CRB 10/1278

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Gilberto Jorge Bernardi e Tânia Maria Lisboa Bernardi, por sempre me apoiarem em todas as minhas decisões e por sempre acreditarem que essa conquista seria possível. À minha Irmã Daniela, por toda caminhada juntas e por toda ajuda, incentivo e apoio sempre. Essa conquista é de vocês também!

Ao meu namorado Leandro Lopes Tizoco, por toda ajuda e incentivo, por estar ao meu lado me dando todo apoio, amor e suporte.

Ao meu orientador Rogério Marcos Dallago pela oportunidade, confiança e por todas as contribuições durante toda a graduação e mestrado, por ser exemplo e inspiração para a minha vida, te admiro demais. Obrigada por todos os conselhos, ajuda durante toda a dissertação e por todo apoio e por tudo que me ensinou, sem você essa conquista não seria possível.

Ao meu coorientador Marcelo Luis Mignoni por todo apoio e suporte durante essa caminhada, obrigada pelas oportunidades que me deu durante o mestrado e pela confiança e todo aprendizado sempre.

Às minhas amigas Andressa Franco Denti, Gabriela de Bastos e Carolina Oro por todos esses anos juntas, por toda ajuda, pela grande amizade e conhecimentos compartilhados. Obrigada por sempre estarem presentes nos momentos bons e ruins me apoiando, incentivando e dando todo suporte que precisei nessa etapa.

Em especial gostaria de agradecer à minha grande amiga, companheira de laboratório e membro da minha banca avaliadora, Bruna Maria Saorin Puton. Obrigada por toda ajuda durante os experimentos e por dividir todas as etapas de análise comigo também, obrigada por ter me dado apoio e suporte durante todo esse processo, te admiro infinitamente. Obrigada por ter me acompanhado não só durante o mestrado, mas também em toda a graduação, me ensinando tudo que aprendi no laboratório.

Gostaria de agradecer também ao professor Alexander Junges por contribuir tão significativamente para a dissertação, por todas as oportunidades e ajuda nesse processo e no tratamento de dados.

À professora Gean por aceitar fazer parte da banca e pelas contribuições para a melhoria do trabalho.

À Ilizandra Aparecida Fernandes, pela amizade e por todo conhecimento compartilhado.

À Uri Erechim, pelo fornecimento de toda estrutura para que a realização desse trabalho fosse possível

À todos os professores do curso e funcionários, por toda a dedicação, por todos os ensinamentos e por todo auxílio e carinho.

À CAPES, pela concessão da bolsa de Mestrado e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da URI – Erechim.

Agradeço a todos que não citei, mas que de alguma forma colaboraram para a realização desse trabalho. Sou muito grata a todos, pela oportunidade, apoio e carinho. Essa conquista é por todos vocês. Vou leva-los sempre no coração. Muito obrigada.

*“Viva como se fosse morrer amanhã. Aprenda
como se fosse viver para sempre”*

(Mahatma Gandhi)

Resumo da dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

AVALIAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO HIDROGENOSSULFATO DE TRIETILAMÔNIO [TEA][HSO₄] NA REMOÇÃO DE CROMO III DO COURO “WET-BLUE” RESIDUAL

O curtimento é o processo de tratamento de peles de animais para convertê-las em couro, um material durável e versátil usado em uma ampla gama de aplicações. Um dos métodos mais comuns de curtimento envolve o uso de sais básicos de cromo, um método bastante difundido na indústria coureira devido às características desejáveis que confere às peças de couro. Apesar de seus benefícios, o uso de sais cromo como agente curtente tem se tornado cada vez mais controverso, uma vez que são conhecidos por gerar quantidades significativas de resíduos sólidos e líquidos contendo uma alta carga de cromo trivalente, uma substância tóxica que pode causar sérios problemas à saúde e ao meio ambiente se geridos de forma inadequada. Como resultado, devido aos impactos ambientais negativos associados ao uso desse método, há um interesse crescente no desenvolvimento de propostas de tratamento desses resíduos baseados na remoção do cromo da composição do mesmo. Dessa forma, o objetivo do presente estudo foi sintetizar o líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA] [HSO₄] e avaliar sua capacidade de remoção de cromo do couro “wet-blue” residual em diferentes temperaturas e razões molares para três métodos de extração (agitador orbital, forno microondas e banho de ultrassom) com posterior recuperação dos princípios ativos (couro tratado, hidróxido de cromo e o líquido iônico) utilizados no processo. A metodologia proposta mostrou-se eficiente para a extração de cromo em condições de temperatura e razões molares de líquido iônico mais altas, sendo a melhor condição do processo observada na temperatura de 50 °C e razão molar de líquido iônico 1:15 (mols de cromo/mols de líquido iônico) com um teor de cromo removido de 84,67% em um tempo reacional de 96 h. O tempo de contato apresentou-se como um limitante de processo, onde a gelatinização do material proteico em tempos muito elevados de tratamento com as condições ótimas de extração pode ser observada. O uso do forno de microondas facilitou a extração do cromo presente no couro “wet-blue” residual, diminuindo o tempo de contato com o agente extrator e a degradação do material proteico. A aplicação de ultrassom, não apresentou efeitos positivos na remoção do cromo, porém, mostrou-se eficiente na recuperação do material proteico tratado, viabilizando possíveis aplicações futuras do mesmo. Em comparação, a utilização dos precursores de síntese do líquido iônico (ácido sulfúrico e trietilamina) como agentes extratores foram estudados, mostrando que apenas o ácido sulfúrico, em função de suas propriedades oxidantes e do pH da solução, possui capacidade de solubilizar o cromo da estrutura e lixiviá-lo para o meio extrator, apresentando um rendimento de extração de 35,06% em um período de 9 h, mostrando que o líquido iônico apresenta um maior potencial de remoção (61,81%) para a melhor condição no mesmo tempo de extração, com capacidade de mais de 10 ciclos contínuos.

Palavras-chave: Couro “wet-blue”, Líquido Iônico, Cromo, Descromagem.

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master in Food Engineering.

EVALUATION OF THE IONIC LIQUID TRIETHYLAMMONIUM HYDROGEN SULFATE [TEA][HSO₄] IN THE REMOVAL OF CHROMIUM III FROM RESIDUAL “WET-BLUE” LEATHER

Tanning is the process of treating animal skins to convert them into leather, a durable and versatile material used in a wide range of applications. One of the most common methods of tanning involves the use of basic chromium salts, a method that is widespread in the leather industry due to the desirable characteristics it confers on leather pieces. Despite its benefits, the use of chromium as a tanning agent has become increasingly controversial, as they are known to generate significant amounts of solid and liquid waste containing a high load of trivalent chromium. This toxic substance that can cause severe problems in health and the environment if managed improperly. As a result, due to the negative environmental impacts associated with the use of this method, there is a growing interest in the development of treatment proposals for this waste based on the removal of chromium from its composition. Thus, the objective of the present study was to synthesize the ionic liquid triethylammonium hydrogen sulfate [TEA] [HSO₄] and to evaluate its ability to remove chromium from residual “wet-blue” leather at different temperatures and molar ratios for three extraction methods (orbital shaker, microwave oven and ultrasonic bath) with subsequent recovery of the active principles (treated leather, chromium hydroxide and ionic liquid) used in the process. The proposed methodology proved to be efficient for the extraction of chromium under conditions of higher temperature and molar ratios of ionic liquid, with the best process condition observed at a temperature of 50 °C and the molar ratio of ionic liquid 1:15 (moles of chromium /moles of ionic liquid) with a removed chromium content of 84.67% in a reaction time of 96 h. The contact time presented itself as a process limiting factor, where the gelatinization of the proteinaceous material in very long treatment times with optimal extraction conditions can be observed. The use of a microwave oven facilitated the extraction of chromium present in the residual “wet-blue” leather, reducing the time of contact with the extracting agent and the degradation of the proteinaceous material. The application of ultrasound did not present positive effects on the removal of chromium. However, it proved to be efficient in the recovery of the treated proteinaceous material, enabling possible future applications of the same. In comparison, the use of ionic liquid synthesis precursors (sulfuric acid and triethylamine) as extracting agents was studied, showing that only sulfuric acid, due to its oxidizing properties and the pH of the solution, has the capacity to solubilize the chromium in the structure and leaching it into the extractor medium, presenting an extraction yield of 35.06% in a period of 9 h, showing that the ionic liquid has a greater removal potential (61.81%) for the best condition in the same time extraction, with capacity for more than 10 continuous recycling.

Keywords: “Wet-blue” leather, Ionic Liquid, Chromium, Dechroming.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variáveis estudadas para a extração de cromo do couro “wet-blue” residual.....	29
Tabela 2 - Matriz do delineamento experimental (valores codificados e reais) do processo de extração de cromo com 5 g de couro, 250 mL de solução, 150 rpm de agitação e 96 h de reação.....	30
Tabela 3 – Parâmetros cinéticos do modelo de Weibull para a extração de cromo utilizando líquido iônico.....	39
Tabela 4 - Planejamento experimental e cinética de extração de cromo do couro “wet-blue” residual	41
Tabela 5 – Comparativo da remoção de cromo nos diferentes métodos de extração utilizando massa de couro de 5 g para os ensaios com agitador orbital e 2,5 g para análise em banho de ultrassom e microondas	47
Tabela 6 – Parâmetros cinéticos do modelo de Weibull para a extração de cromo utilizando líquido iônico em agitador orbital, microondas e ultrassom	48
Tabela 7 – Balanço de massa do processo de tratamento do couro utilizando três métodos de extração.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ligações cruzadas entre diferentes agentes de curtimento (A) vegetal e (B) mineral.....	20
Figura 2 - Mecanismo de curtimento da pele com sais básicos de cromo.	21
Figura 3 - Aspecto visual do couro “wet-blue” residual (A) serragem utilizada nos experimentos, (B) aparas retiradas do teste e (C) partículas finas retiradas do teste.	25
Figura 4 - Esquema de tratamento do couro "wet-blue" com líquido iônico	28
Figura 5 - Aspecto visual do couro "wet-blue" com diferentes volumes de água testados (A) 10 mL, (B) 40 mL, (C) 60 mL, (D) 70 mL e (E) 100 mL.	37
Figura 6 – Cinética global de extração de cromo.	39
Figura 7 – Curva de contorno para (A) remoção de cromo (%) em 5 h de extração; (B) remoção de cromo (%) em 18 h de extração e (C) cinética global de extração utilizando o coeficiente cinético (k) do modelo de Weibull.....	43
Figura 8 – Efeito do ultrassom (A) e microondas (B) na remoção do cromo do couro “wet-blue” residual.....	46
Figura 9 – Cinética de remoção de cromo utilizando ácido sulfúrico como agente extrator. .	49
Figura 10 – Microscopia óptica das amostras de couro antes e após tratamento com líquido iônico em agitador orbital (A) Sem tratamento (B) Planejamento Experimental (50 °C e RM 1:5), (C) Planejamento Experimental (40 °C e RM 1:17), (D) Planejamento Experimental (40 °C e RM 1:10), (E) Ácido Sulfúrico (24 h em agitador orbital), (F) Ultrassom, (G) Ácido Sulfúrico (9 h em ultrassom), (H) Microondas	51
Figura 10 – Reciclos do líquido iônico em agitador orbital	53
Figura 12 - Curva padrão de cromo.....	63
Figura 13 - (A) Efeitos estimados para a remoção de cromo em 5 h de extração, (B) ANOVA, (C) Coeficientes de Regressão e (D) Cálculos GL, SQ, QM e Fcalc.	64
Figura 14 - (A) Efeitos estimados para a remoção de cromo em 18 h de extração, (B) ANOVA, (C) Coeficientes de Regressão e (D) Cálculos GL, SQ, QM e Fcalc.	65
Figura 15 - (A) Efeitos estimados para a remoção de cromo para a cinética de extração (96 h) Modelo de Weibull, (B) ANOVA, (C) Coeficientes de Regressão e (D) Cálculos GL, SQ, QM e Fcalc.....	66

LISTA DE SIGLAS

H_2SO_4 – Ácido Sulfúrico;

LI/LIs – Líquido Iônico;

[TEA] $[\text{HSO}_4]$ ou $[\text{H}(\text{C}_2)_3\text{N}]$ – Líquido Iônico Hidrogenossulfato de Trietilamônio;

FO - Função Objetivo;

Cr – Cromo;

HNO_3 – Ácido Nítrico;

M – Molaridade/Molar

rpm – Rotação por minuto;

g – Grama;

mg – miligrama;

mg/L – miligramas por litro;

mL – mililitro;

EAA – Espectrometria de Absorção Atômica;

Abs – Absorbância;

HNO_3 – Ácido Nítrico;

NaOH – Hidróxido de Sódio;

DQO – Demanda Química de Oxigênio;

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio;

OH – Hidroxila;

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3. REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1 Indústria de Couro	17
3.1.1 Produção de Couro	18
3.2 Metodologias de Curtimento de Couro	19
3.3 Problemas Ambientais Relacionados à Indústria de Couro.....	21
3.4 Líquido Iônico	23
4. MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1 Materiais	25
4.1.1 Resíduo	25
4.2 Método Experimental	26
4.2.1 Caracterização do couro “wet-blue”	26
4.2.2 Curva de calibração para o cromo	26
4.2.3 Síntese do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA] [HSO ₄].....	26
4.2.4 Processo de tratamento do couro residual “wet-blue” com líquido iônico.....	27
4.2.5 Estudo do volume de solução <i>versus</i> massa de couro utilizada no processo de tratamento	28
4.2.6 Planejamento experimental.....	29
4.2.7 Ensaios de extração de cromo com líquido iônico	30
4.2.8 Avaliação da remoção de cromo em forno microondas e banho de ultrassom	31
4.2.9 Avaliação do processo de lavagem da fração sólida após o processo de tratamento.	32
4.2.10 Modelagem da cinética de extração.....	32
4.2.11 Recuperação do cromo e do LI.....	33
4.2.12 Avaliação da estrutura do couro por microscopia óptica	34
4.2.13 Reciclos com líquido iônico recuperado em agitador orbital	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35

5.1	Caracterização do couro “wet-blue”	35
5.2	Rendimento do líquido iônico	36
5.3	Estudo do volume de água <i>versus</i> massa de couro	37
5.4	Planejamento experimental, cinética de extração e modelagem matemática	38
5.5	Avaliação do efeito do ultrassom e microondas na remoção do cromo	45
5.6	Análise das amostras “Branco”	48
5.7	Microscopia ópticas das amostras de couro	51
5.8	Reciclos	52
6.	CONCLUSÃO.....	56
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	57
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
9.	APÊNDICE – A	63

1. INTRODUÇÃO

O couro é um produto de origem natural, obtido a partir da transformação da pele animal em um material funcional durável, que apresenta alta estabilidade térmica e mecânica (CHINA et al., 2020; SIVAKUMAR, 2022).

Seu processamento envolve etapas de pré-curtimento (etapa de limpeza e preparo da pele), realizados visando a remoção de resíduos não colagênicos da peça de couro, seguido da etapa de curtimento, considerada como a mais importante do processo produtivo, no qual a conversão de pele em couro é realizada por meio da estabilização do colágeno contra o calor, impedindo sua degradação e a ação microbiana e enzimática sobre a matriz de pele. Por fim, a etapa de acabamento (pós-curtimento) confere à peça de couro as propriedades desejadas para a confecção de artigos para a comercialização (BEGHETTO et al., 2013; SIVAKUMAR, 2022; ZEINER et al., 2011).

O curtimento utilizando sais básicos de cromo é um método muito aplicado na indústria de couros, o qual forma complexos estáveis com as moléculas de colágeno a partir de ligações covalentes, conferindo ao material uma excelente estabilidade térmica, além de uma maior maciez à peça, melhor tingibilidade e resistência à água (CHINA et al., 2020; KANAGARAJ; CHANDRA BABU e MANDAL, 2008).

Por outro lado, o curtimento de peles utilizando cromo tem causado grandes preocupações ambientais, sendo considerado como um dos processos mais poluentes por conta da alta quantidade de resíduos sólidos e líquidos gerados e por conta da liberação íons de cromo trivalente [Cr^{+3}] em corpos hídricos (CHINA et al., 2020; CRUDU et al., 2010).

A elevada geração de resíduos sólidos em curtumes tem se tornado um dos poluentes mais significativos a serem geridos pelo setor coureiro, sendo que sua gestão inadequada pode causar vários impactos ambientais (CHEN et al., 2022). Nesse sentido, técnicas para diminuir a carga de poluentes nos resíduos sólidos torna-se essencial para a redução do impacto ambiental, além de possibilitarem a conversão dos custos relacionados ao descarte desses resíduos, em ganhos ambientais e econômicos para a empresa (ORO, 2018).

Dentre as técnicas para a redução de metais pesados, a extração do cromo presente nos resíduos sólidos de curtumes baseada no emprego de líquidos iônicos como agentes extratores tem se tornado uma alternativa atrativa do ponto de vista ambiental e econômico.

Os líquidos iônicos são uma classe de sais orgânicos compostos basicamente de cátions e íons de origem orgânica ou inorgânica, que apresentam um ponto de fusão inferior a 100 °C (GHANDI, 2014; HO; CANESTRARO e ANDERSON, 2011; K.K. et al., 2020).

Nos últimos anos, o uso de líquidos iônicos como agentes extratores de metais pesados, poluentes orgânicos e demais contaminantes contidos em efluentes líquidos, solos, água, tem atraído atenção e o interesse de diversos pesquisadores. Por conta de suas características, como baixa toxicidade, elevada solubilidade em água, ao seu poder de formar complexos, além de serem menos corrosivos comparados aos ácidos minerais, não serem inflamáveis ou voláteis e da possibilidade de reutilização nos processos de tratamento de efluentes, os líquidos iônicos recebem o título de solventes verdes (AMBRÓSIO et al., 2021; GHANDI, 2014; GOUTHAM et al., 2022; MEKSI e MOUSSA, 2017; SINGH e SAVOY, 2020).

O líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA] [HSO₄] ou [H(C₂)₃N] [HSO₄], pertence à classe de líquidos iônicos próticos e é sintetizado por meio da doação de prótons a partir de uma ácido de Brønsted - Lowry para uma base ou de uma base Brønsted - Lowry para um ácido (ABOUELELA et al., 2022; GREAVES e DRUMMOND, 2008). Sua produção caracteriza-se por sua baixa complexidade, apresentando poucas etapas de síntese. Chen et al. (2014) em seus estudos sobre líquidos iônicos de baixo custo à base de [HSO₄]⁻, relata que a produção em escala a granel do líquido iônico [TEA] [HSO₄] apresenta um custo total de US\$ 1,24 kg⁻¹, preço equivalente à alguns solventes orgânicos como o tolueno e acetona, o que pode tornar processos baseados na utilização de líquidos iônicos uma alternativa viável economicamente em escala industrial (BRANDT-TALBOT et al., 2017).

Devido à alta possibilidade de combinações entre ânions e cátions, as propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos podem ser facilmente adaptadas conforme a sua finalidade (AMBRÓSIO et al., 2021; ISOSAARI; SRIVASTAVA e SILLANPÄÄ, 2019). Dessa forma, em função da vasta aplicabilidade dos líquidos iônicos para a remoção de diferentes poluentes encontrados em resíduos sólidos e líquidos e das perspectivas ecológicas e industriais promissoras, a proposta do estudo da potencialidade de emprego do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA] [HSO₄] para a remoção do cromo presente no couro do tipo “wet-blue” residual, torna-se de grande interesse objetivando a redução dos custos relacionados à disposição desse resíduo em aterros sanitários e a reutilização do agente utilizado no processo de tratamento.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e avaliar ao efeito do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA] [HSO₄] para a remoção do cromo presente no couro do tipo “wet-blue” residual.

2.2 Objetivos Específicos

Na realização do projeto, além do aprofundamento teórico através da revisão bibliográfica e com base no objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- Sintetizar o líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA] [HSO₄];
- Caracterizar o couro “wet-blue” em relação ao seu teor de cromo utilizando espectrometria de absorção atômica;
- Avaliar o efeito da razão molar (Cromo:LI) e da temperatura na remoção de cromo do couro residual em estudo;
- Estudar diferentes meios de extração (agitador orbital, banho de ultrassom e forno microondas) na remoção de cromo utilizando como agente extrator o líquido iônico sintetizado;
- Investigar a potencialidade de reuso do líquido iônico recuperado na extração de cromo do couro residual;
- Analisar a estrutura do couro residual após o processo de tratamento utilizando microscopia óptica;
- Realizar o balanço de massa do processo de tratamento proposto.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Neste item será apresentada uma breve revisão sobre o estado da arte no que concerne à indústria de couro, problemas ambientais causados pelo setor coureiro, metodologias de curtimento de couro e uso de líquidos iônicos para descromagem e remoção de metais pesados.

3.1 Indústria de Couro

A produção nacional de proteína de origem animal, bem como os demais setores do agronegócio brasileiro, tem apresentado um crescimento significativo ao longo das últimas décadas, contribuindo de forma muito expressiva para a economia do país, sendo considerado como um dos setores de alta relevância no PIB nacional (CEPEA, 2018; NEHRING e FABRE, 2020).

Com um dos maiores rebanhos comerciais do mundo, o Brasil destaca-se por sua elevada produção de couro. De acordo com dados do Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB), o país apresenta cerca de 244 plantas curtidoras em atividade, 2.800 indústrias de componentes para calçados e couro e 120 fábricas de máquinas e equipamentos, empregando mais de 30.000 pessoas e movimentando mais de US\$ 2 bilhões a cada ano, com exportação para 80 países. Segundo dados apresentados pela SECEX (Secretaria de Comércio Exterior) do Ministério da Economia, no mês de março de 2022, o Brasil registrou um valor de vendas de peles e couros para o mercado externo de US\$ 120,2 milhões, somando um aumento de 9,5% em relação ao mês de fevereiro de 2022 e de 7,4% em relação ao mês de março 2021, totalizando US\$ 331,8 milhões vendidos no primeiro trimestre, um aumento de 3,9% em comparação com o primeiro trimestre de 2021(CICB, 2023).

No ano de 2022, o Brasil apresentou-se como o maior fornecedor de couros “wet-blue” e semi-acabados para a China, a qual juntamente com Hong-Kong, ocupam o primeiro lugar como os maiores importadores de couros do mundo. Considerando os tipos de couros produzidos, o Brasil também se destaca como maior fornecedor de couro acabado para a Itália, considerada como referência mundial no setor, e em sétimo lugar como fornecedor de couros para o Vietnã. Dados 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, mostram que os principais destinos dos couros produzidos no Brasil entre janeiro-março de 2022 foram: China e Hong-Kong (30,9%), Estados Unidos (18,5%),

Itália (16,1%) e Vietnã (5,3%) e entre os estados com o maior percentual de participação na exportação estão o Rio Grande do Sul (27,4%), seguido do estados do Paraná (16,8%), São Paulo (15,8%) e Goiás (15,5%) (CICB, 2023).

3.1.1 Produção de Couro

Curtume é o nome dado à uma instalação industrial que realiza o processamento de pele, um subproduto do gado de corte, fornecendo a matéria-prima acabada para as demais etapas da cadeia produtiva, sendo classificados de acordo com seus processos em: Curtumes Integrados, os quais realizam todo o processamento do material bruto, desde o couro cru (peles salgadas ou frescas), até o produto acabado; Curtumes “wet-blue”, que realizam o processamento da pele crua até a etapa de curtimento com sais básicos de cromo, os quais conferem às peças um aspecto úmido de coloração azulada; Curtumes de Semi-Acabados, os quais utilizam o couro “wet-blue” como matéria-prima, empregando etapas de rebaixamento e engraxe das peças, transformando-as em couro semi-acabado, também conhecido como *crust*; e os Curtumes de Acabamento, os quais fazem a conversão do couro *crust* em couro acabado, pronto para a comercialização (CETESB, 2015; NEHRING e FABRE, 2020; PATI; CHAUDHARY e SUBRAMANI, 2014).

O processo de beneficiamento de peles envolve um conjunto de etapas que busca conferir estabilidade e qualidade ao material bruto, conhecido como pele “verde” ou salgada. A execução dessas etapas envolve a aplicação de diversos procedimentos mecânicos e químicos, que ocorrem de forma sequencial, sendo fundamentais para a produção de couros de qualidade (MELLA, 2013).

De acordo com a Fundação Estadual do Meio Ambiente (2018), a produção de couro envolve um processo complexo e detalhado que consiste em três etapas principais. A primeira etapa, conhecida como ribeira, prepara a pele para o processo de curtimento, incluindo os processos de remolho, necessários para remover o excesso de sal que foi depositado sobre as peles cruas para a sua conservação, permitindo, assim, um processo mais eficiente de descarte por meio reposição de parte da água removida (SENAI-RS, 2003).

A segunda etapa, conhecida como depilação e caleiro, tem como objetivo abrir as fibras de colágeno que constituem a derme e remover a epiderme e os pelos a partir do uso de agentes depilantes, como o sulfeto de sódio (Na_2S) e cal (CaO). A terceira etapa é o descarte, que remove o material não colagênico da peça, seguida do processo de separação, que resulta

na divisão da pele em duas camadas, conhecidas como camada nobre e a raspa. Posterior a isso, ocorre a descalcinação, que envolve a remoção do cálcio e dos sulfetos adicionados nas etapas anteriores, a partir do aumento do pH com a utilização de sais de amônia. A purga, em seguida, remove materiais queratinosos, gorduras e proteínas residuais, preparando o material para o processo denominado como píquel, utilizado para reduzir a reatividade do grupo carboxílico da cadeia lateral do colágeno, a fim de aumentar a difusão do material curtente. A etapa de curtimento e acabamento que pode ser dividido em acabamento molhado ou pós-curtimento, o qual envolve etapas de rebaixamento, neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe, seguido do pré-acabamento (secagem e lixamento) e, por fim, o acabamento final (pintura e prensagem) (HOINACKI, 1989; SENAI-RS, 2003).

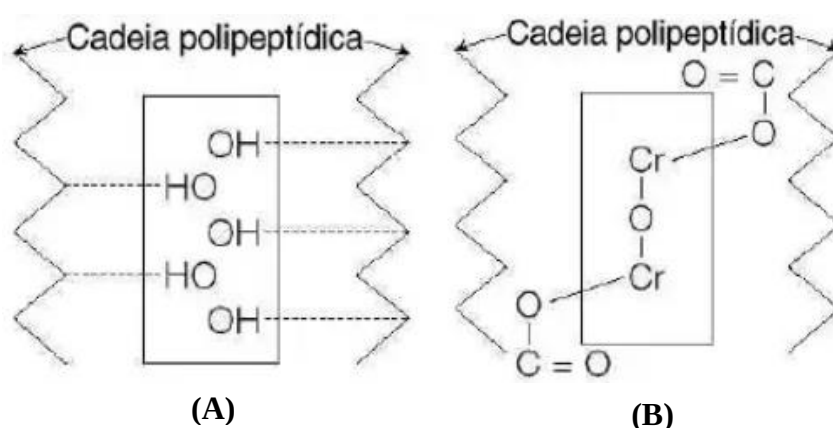
3.2 Metodologias de Curtimento de Couro

O processo de curtimento é uma etapa crucial na produção de couros e envolve uma série de operações unitárias que visam a transformação das peles, pré-tratadas previamente na etapa ribeira, em couro. A estabilização química e física das peles é alcançada por meio da difusão dos agentes curtentes na matriz da pele, o que resulta em uma ligação eficiente do mesmo com as fibras de colágeno presentes no material. Os processos de curtimento são categorizados de acordo com o tipo de agente curtente utilizado, sendo os mais comuns o curtimento mineral, que utiliza o sulfato básico de cromo, o curtimento vegetal, que faz uso de compostos de taninos vegetais, e o curtimento sintético. Atualmente, o curtimento mineral é amplamente empregado, devido à sua eficiência e baixo custo, seguido do curtimento vegetal e do sintético, utilizado na maioria dos casos como agente curtente auxiliar, devido aos seu alto custo, promovendo um curtimento mais uniforme e aumentando a difusão dos demais agentes de curtimento a serem utilizados. A escolha do tipo de agente curtente depende de diversos fatores, buscando sempre a maximização da estabilidade química e física do material, bem como suas propriedades mecânicas e estéticas. Dessa forma, a escolha e a aplicação adequada do agente de curtimento são fundamentais para garantir que o processo alcance as propriedades desejadas para o couro e a qualidade do produto final (AGUSTINI, 2018; CETESB, 2015).

A fixação do material curtente se dá através da formação de ligações cruzadas entre as fibras do colágeno, o principal componente estrutural da pele. A natureza e a intensidade dessas ligações cruzadas variam de acordo com o tipo de agente curtente utilizado, podendo

ser influenciadas por fatores como pH, temperatura, concentração do meio de curtimento, tempo de exposição, entre outros (AGUSTINI, 2018; DA SILVA, 2019). A Figura 1 apresenta a ligação entre a cadeia peptídica e um agente curtente vegetal (A) em comparação com a ligação entre a mesma com o cromo (B).

Figura 1 - Ligações cruzadas entre diferentes agentes de curtimento (A) vegetal e (B) mineral.

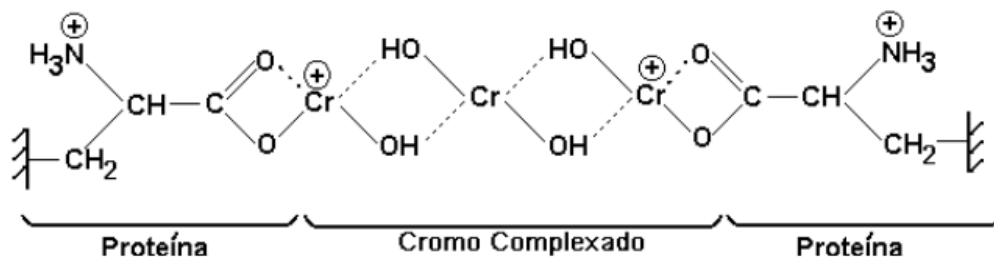


Fonte (LEHMANN e SCHUCK, 2004).

Segundo Lehmann e Schuck (2004), a ligação entre a cadeia polipeptídica e o agente de curtimento vegetal se dá por meio de valências secundárias através de pontes de hidrogênio com os grupos hidroxila (OH) presentes na molécula do agente curtente. Já a ligação com sais básicos de cromo é feita pelas valências principais através de ligações covalentes entre o agente curtente e o grupo COOH do colágeno.

De acordo com Fuck (2008), o processo de curtimento de couro envolve duas etapas distintas e essenciais para o seu sucesso. A primeira etapa diz respeito à penetração do agente curtente na pele, que é responsável por realizar a modificação das propriedades químicas e físicas da mesma. Já a segunda etapa corresponde à fixação química do material curtente na matriz da pele, sendo que a qualidade do couro obtido está diretamente relacionada à uniformidade da deposição e fixação do agente de curtimento. A Figura 2 apresenta o mecanismo de curtimento ao cromo, agente mais utilizado para esta finalidade.

Figura 2 - Mecanismo de curtimento da pele com sais básicos de cromo.



Fonte: (DALLAGO; SMANIOTTO e OLIVEIRA, 2005).

Os sais de cromo convencionais, especialmente o sulfato básico de cromo, possuem uma basicidade de 33% e um teor de óxido de cromo que varia entre 16 a 26%, os quais apresentam solubilidade em meio ácido. Tais sais são capazes de formar macromoléculas que estabelecem ligações covalentes com a cadeia polipeptídica do colágeno, apresentadas na Figura 2 (FUCK, 2008).

Porém, o processo de produção de couro e o curtimento ao cromo geram vários poluentes orgânicos e inorgânicos, sendo que as serragens provenientes da etapa de rebaixamento, são os principais resíduos a serem geridos pelas indústrias coureiras, pois apresentam alta toxicidade e não podem ser descartados diretamente no solo.

3.3 Problemas Ambientais Relacionados à Indústria de Couro

A indústria de couro exerce um importante papel para o avanço da economia, contribuindo em alguns aspectos para a sustentabilidade ambiental por meio do uso de subprodutos de indústrias de carne como matéria-prima para seus processos (VIDAURRE-ARBIZU et al., 2021). Porém, durante o beneficiamento de peles, o grande consumo de água e a utilização de diferentes produtos químicos para a conversão do material bruto em couro acabado, conduzem a geração de quantidades elevadas de resíduos sólidos e líquidos, considerados como potenciais poluentes se descartados de forma inadequada. Estima-se que para cada tonelada de matéria prima bruta utilizada, apenas 150 kg são convertidos em produtos acabados prontos para a comercialização, somando 1,2 milhões de toneladas/ano de resíduos sólidos provenientes desse processo (DOWLATH et al., 2021; KANAGARAJ; CHANDRA BABU; MANDAL, 2008; MAHARAJA et al., 2021; RAJAMANI et al., 2012).

Segundo Rajamani et al. (2012), Cooper; Gutterres e Marcilio (2011) e Mella (2013) calcula-se que para cada quilo de pele processada, o consumo médio de água seja de 30 a 40 litros, totalizando um volume de efluentes líquidos de aproximadamente 400 milhões de litros/dia, derivados dos processos produtivos de curtumes da América Latina, os quais apresentam altos níveis de DQO (demanda química de oxigênio), DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e sólidos suspensos, além de uma alta carga de nitrogênio orgânico, sulfetos e cromo.

De acordo a Lei Federal nº 12.305/2010, resíduos industriais são todos aqueles oriundos de instalações industriais ou resultantes de processos produtivos (BRASIL, 2010). Sua classificação é realizada por meio de listagens de resíduos onde o impacto ambiental é conhecido, variando de acordo com suas características e principalmente pelos seus constituintes, os quais são inerentes ao processo que os deu origem, podendo ser classificados como resíduos Perigosos (Classe I) e Não Perigosos (Classe II) (ABNT NBR 10.004/2004).

Os resíduos Classe I são todos aqueles apresentam algum risco a saúde pública e ao meio ambiente se gerenciados de forma inadequada. Nesse sentido, enquadram-se nesta definição todo resíduo que apresentar alguma das características de periculosidade especificadas na Norma, tais como: Inflamabilidade; Corrosividade; Toxicidade; Reatividade e Patogenicidade (ABNT NBR 10.004/2004).

Nesse contexto, destaca-se o resíduo gerado no processo de curtimento de matrizes de pele, classificado segundo a norma como Perigoso (Classe I), as quais utilizam cromo trivalente (Cr^{3+}) como agente curtente, que em condições favoráveis (oxidativas), como em elevados pHs do solo ou altas concentrações de óxido de manganês por exemplo, pode ser facilmente oxidado para o seu estado hexavalente (Cr^{6+}) e lixiviado para o ambiente, contaminando o solo e água. Em função disso, lodos provenientes das estações de tratamento de curtumes, serragens de couro “wet-blue” acabado e cortes de couro semi-acabados devem ser descartados em aterros sanitários especializados, a fim de evitar esse tipo de problema (FUCK, 2008; MELLA, 2013; POPIOLSKI, 2017).

Propostas e estudos recentes de tratamento e reaproveitamento de resíduos sólidos de curtumes para a produção de gelatina para a formulação de filmes para embalagens (CHEN et al., 2022), extração da elastina (YOSEPH et al., 2020), como material adsorvente de baixo custo para remoção de corantes (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005), fonte de nitrogênio para a agricultura após a remoção de cromo (NOGUEIRA et al., 2011), para a produção de energia (biogás) (PRIEBE et al., 2016), entre outros, vêm sendo relatadas na literatura, visando a diminuição do impacto ambiental causado pelos mesmos.

3.4 Líquido Iônico

Os líquidos iônicos (LIs) são uma classe de compostos orgânicos que possuem uma estrutura molecular constituída unicamente por íons, podendo ser classificados como líquidos iônicos próticos (PILs) ou apróticos (AILs). Os AILs geralmente consistem em um íon orgânico (como um imidazólio ou piridínio) combinado com um ânion inorgânico (como cloreto ou brometo), o qual faz com que seu custo de produção seja relativamente mais alto e sua síntese mais complexa, enquanto os PILs são gerados a partir da doação de prótons de um ácido de Brønsted para uma base de Brønsted. Uma característica distintiva de ambas as classes de líquidos iônicos é seu baixo ponto de fusão, que os torna líquidos em temperatura ambiente ou até mesmo abaixo dela (EGOROV et al., 2010; PERIC et al., 2013; VERGARA et al., 2014).

O interesse crescente no uso de líquidos iônicos como solventes em processos químicos deve-se em grande parte às suas propriedades físicas e químicas. Por exemplo, os líquidos iônicos são termicamente estáveis e possuem uma pressão de vapor muito baixa, o que significa que eles não evaporam facilmente e nem se decompõem em altas temperaturas, tornando-os eficientes para processos de reação em que a temperatura é uma variável crítica. Além disso, os líquidos iônicos possuem uma alta polaridade e estabilidade, o que os torna capazes de dissolver uma ampla variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, sem afetar a reatividade ou sofrer degradação. Isso faz com que eles sejam úteis em uma variedade de aplicações químicas e de engenharia (MARWANI; BAKHSH, 2017; PERIC et al., 2013; VIJAYARAGHAVAN et al., 2006).

É possível ajustar e modular as propriedades físicas dos líquidos iônicos, tais como a pressão de vapor, estabilidade térmica, capacidade de transferência e miscibilidade com outros solventes, por meio da alteração da composição estrutural ou da composição catiônica e aniônica do mesmo, fazendo com que os líquidos iônicos possam ser utilizados para uma vasta gama de aplicações, incluindo na extração de metais pesados contidos em efluentes líquidos e resíduos sólidos (EGOROV et al., 2010; HO; CANESTRARO; ANDERSON, 2011).

Eliodório; Pereira e Morandim-Giannetti (2021) estudaram a possibilidade de remoção de Cr^{6+} de soluções aquosas a partir do uso de quitosana (material adsorvente) funcionalizada com três tipos de líquidos iônicos (acetato de *n*-butilamônio, acetato de *sec*-butilamônio e acetato de *terc*-butilamônio. Marwani e Bakhsh (2017) propuseram a produção de um compósito de alto desempenho à base de líquido iônico – sílica, sintetizado utilizando o

método sol-gel, para adsorção seletiva de efluentes líquidos contaminados com 4-clorofenol (4-CP). O líquido iônico $[p_{14}][tf_2N]$, caracterizado por sua hidrofobicidade, foi utilizado nos estudos de Vijayaraghavan et al. (2006) para a extração e recuperação de corantes azo utilizados em indústrias processadoras de couro.

Um estudo recente realizado por Yee Foong et al. (2022), mostra que a adição do líquido iônico glicinato de colina em nylon 6,6 para uma membrana adsortiva para remoção de Fe(III) de efluentes, apresentou resultados positivos, com alta capacidade de adsorção do metal, com uma perda de líquido iônico lixiviado para o meio de apenas 0,16%. A utilização do líquido iônico hidróxido de tetrametil amônio pentahidratado para remoção de metais pesados em óleo se mostrou eficiente segundo os dados apresentados nos estudos de Adebiyi e Yoade (2022). Abdi Hassan et al. (2022) estudaram a viabilidade de aplicação de líquidos iônicos magnéticos à base de 2-antraceno amônio, visando a remoção de íons metálicos de corpos hídricos, alcançando uma eficiência de remoção superior a 90%, demonstrando a alta capacidade de adsorção do mesmo.

Em função das grandes potencialidades de emprego de líquidos iônicos para a remoção de metais pesados e demais poluentes orgânicos em efluentes e devido ao risco ambiental da disposição de resíduos sólidos de curtumes nos solos, a proposta de utilização do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio $[TEA][HSO_4]$ visando a remoção do cromo terciário presente em aparas de couro “wet-blue” apresenta-se como um método alternativo atrativo, devido à sua facilidade de síntese e seu caráter cíclico.

4. MATERIAL E MÉTODOS

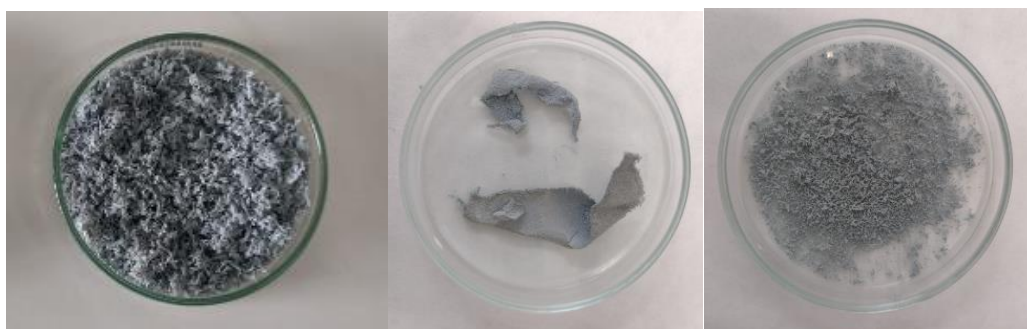
A seguir serão descritos os materiais e procedimentos experimentais, bem como a metodologia analítica utilizada para o desenvolvimento do estudo que visa avaliar a o efeito do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA][HSO₄] na remoção de Cr III presente no couro “wet-blue” residual, com posterior recuperação do cromo removido, bem como do líquido iônico aplicado. Todas as análises foram realizadas em triplicata ou em mais repetições sendo conduzidas na área experimental do Campus I e II da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, município de Erechim, RS.

4.1 Materiais

4.1.1 Resíduo

O resíduo de couro bovino tipo “wet-blue” avaliado neste estudo foi cedido por uma indústria de couros localizada na região Norte do estado do Rio Grande do Sul. O resíduo encontra-se na forma de serragem, sendo utilizado desta mesma forma em todos os testes experimentais, sendo apenas separadas com o auxílio de pinças as aparas com tamanhos maiores, as quais não apresentavam aspecto de serragem e partículas mais finas, separadas por peneiramento (abertura da malha de 2,0 mm - mesh 9 TY), a fim de tornar o teste mais homogêneo, uma vez que partículas de tamanho muito reduzido apresentam uma área de contato maior, podendo influenciar na resposta do teste. A Figura 3 apresenta o aspecto visual da serragem de couro utilizada no presente estudo, bem como o aspecto visual das aparas retiradas do teste.

Figura 3 - Aspecto visual do couro “wet-blue” residual (A) serragem utilizada nos experimentos, (B) aparas retiradas do teste e (C) partículas finas retiradas do teste.



Fonte: Os Autores.

4.2 Método Experimental

4.2.1 Caracterização do couro “wet-blue”

Para a caracterização do couro em relação ao seu teor de cromo foram conduzidas digestões ácidas, realizadas com base na metodologia descrita por Popiolski (2017) com algumas modificações. A técnica consistiu na digestão de 0,1 g de couro “wet-blue” residual em 2,0 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3) ($\text{NEON}^{\text{®}}$) a 148 °C por um período de 10 min, em um bloco digestor (MARCONI/MA 4004/25DQO). Após, as amostras foram retiradas do bloco digestor e deixadas em repouso em temperatura ambiente até o total resfriamento das mesmas. Feito isso, o conteúdo dos frascos de digestão foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL, que foi prontamente aferido com água deionizada. O teor de cromo no couro “wet-blue” residual foi quantificado por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) (SAVANTAA/GBC), cujas leituras ocorreram na faixa espectral correspondente a 428,9 nm. A análise teve como objetivo avaliar a quantidade de cromo inicial presente no couro para posterior cálculo das massas de líquido iônico a serem empregadas para atender as razões molares avaliadas. A mesma metodologia foi aplicada para a determinação do cromo residual nas amostras de couro tratadas.

4.2.2 Curva de calibração para o cromo

A metodologia analítica empregada para determinação do teor de cromo presente nas amostras foi a espectrometria de absorção atômica com leitura das mesmas na faixa espectral correspondente a 428,9 nm. Os teores de Cr foram determinados de forma comparativa com uma curva de calibração construída com padrões externos entre 0,2 - 50 mg/L, preparados a partir de uma solução estoque contendo 1.000 mg/L, mediante diluição em ácido nítrico (HNO_3) 1 mol/L.

4.2.3 Síntese do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA] [HSO_4]

A síntese do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA][HSO_4] seguiu a metodologia descrita Dastyar et al. (2019) e Peralta (2019) com algumas modificações. Em um balão fundo redondo de 500 mL, foram adicionados 104,5 mL de trietilamina ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$) (P.A., VETEC). Após, foi realizado o gotejamento de 150 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 5 mol/L sobre a mesma, resultando em uma razão molar de 1:1 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} : \text{H}_2\text{SO}_4$ 5 mol/L). A

mistura foi mantida em banho de gelo com agitação mecânica constante até o fim da primeira etapa de reação, a fim de deslocar o equilíbrio da mesma para os produtos, aumentando o rendimento final do líquido iônico. Após o término da adição do H_2SO_4 5 mol/L (Química Moderna[®]), a mistura reacional foi retirada do banho de gelo e mantida sob agitação (FISATOM/752A), por um período de 2 h a temperatura ambiente, para que a Equação Química (1) fosse concluída:



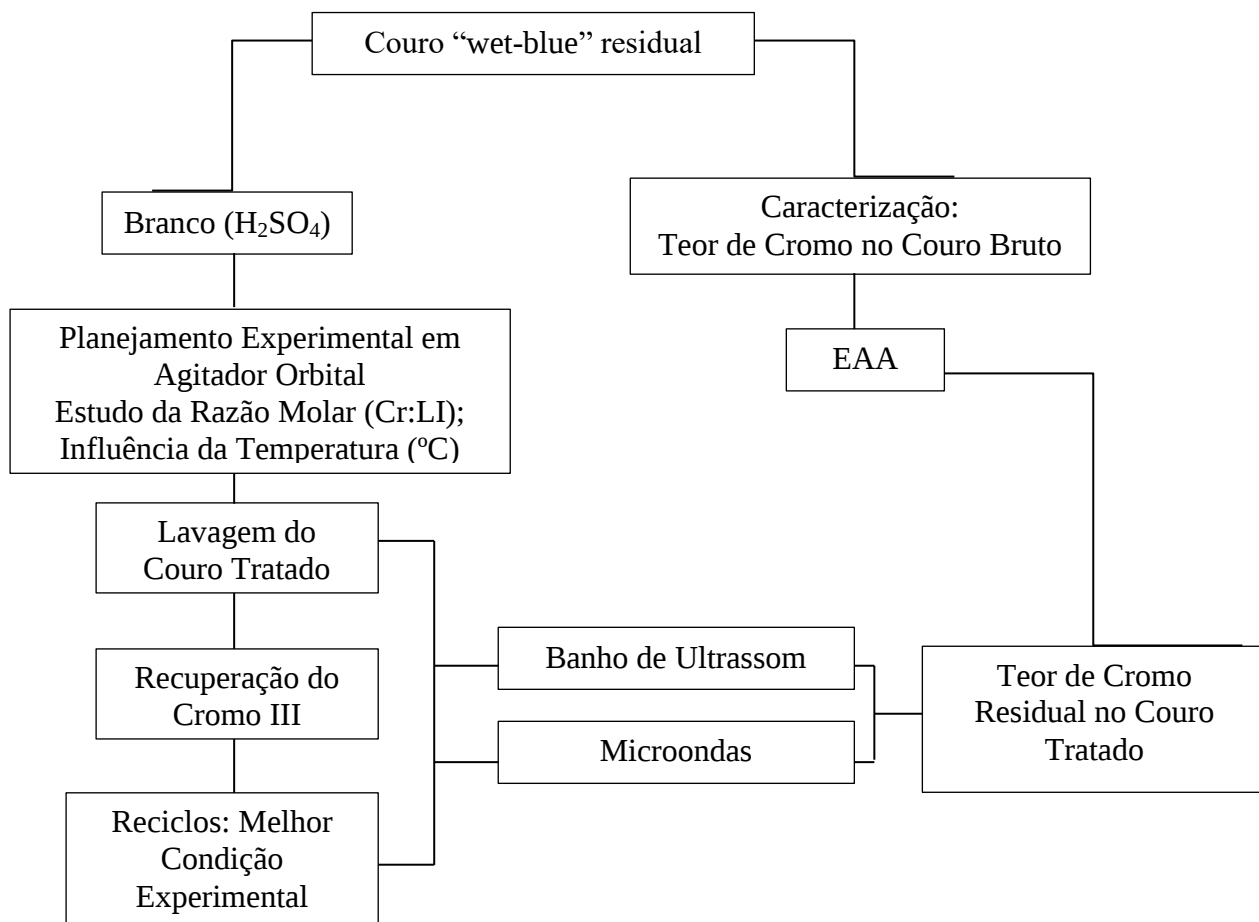
Posterior a etapa de síntese, a mistura reacional foi rotaevaporada (modelo IKA HB10) a 95 °C por 2 h e filtrada empregando sulfato de sódio anidro (PROTON QUÍMICA) para a total remoção da água contida da mistura. O cálculo do rendimento do líquido iônico sintetizado foi realizado conforme a Equação (2).

$$h (\%) = \frac{100 * MM_f}{MM_i} \quad (2)$$

onde h refere-se ao rendimento (%) do líquido iônico, MM_f a massa (g) de líquido iônico sintetizado e MM_i a massa (g) do balão vazio sem amostra.

4.2.4 Processo de tratamento do couro residual “wet-blue” com líquido iônico

A Figura 4 apresenta um esquema da sequência de etapas realizadas no processo de tratamento do couro tipo “wet-blue” residual utilizado no presente estudo. O mesmo foi baseado no tratamento realizado por Popielski (2017) até a obtenção do couro tratado, sendo realizado posterior a isso a recuperação do cromo e do líquido iônico aplicado para posterior reuso no processo.

Figura 4 - Esquema de tratamento do couro "wet-blue" com líquido iônico

Fonte: Os Autores.

4.2.5 Estudo do volume de solução *versus* massa de couro utilizada no processo de tratamento

Visando a otimização da técnica de extração aplicada e a redução de volume de água necessário para o processo de tratamento do couro “wet-blue” residual com líquido iônico, diferentes volumes de água foram testados a fim de encontrar a melhor relação de massa de couro *versus* volume de solução a ser utilizada durante o processo de extração de cromo. A metodologia aplicada foi baseada nos estudos de Popielski (2017), com algumas modificações. Para tanto, 5 g de couro foram pesadas (BEL ENGINEERING/236P) e colocadas em um bequer com diferentes volumes de água (10, 40, 60, 70 e 100 mL) sob agitação mecânica constante. Para os testes pré determinou-se que o couro deveria estar totalmente submerso na água e que o mesmo não poderia absorver completamente a solução ou impedir a agitação magnética.

4.2.6 Planejamento experimental

Para determinação das condições experimentais que maximizassem o processo de tratamento e visando avaliar o efeito das variáveis independentes na extração de cromo do couro residual utilizando o líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA] [HSO₄] em agitador orbital, um planejamento experimental - Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2² completo foi realizado (Tabela 1).

Tabela 1 - Variáveis estudadas para a extração de cromo do couro “wet-blue” residual

Variáveis	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Temperatura (°C)	26	30	40	50	54
Cr:LI (mol/mol)	1:3	1:5	1:10	1:15	1:17

Onze experimentos foram realizados variando a temperatura de extração (°C) e a razão molar de Cr:líquido iônico [LI] (mols de Cr/mols de LI) a ser empregado, com agitação fixa de 150 rpm, no tempo de reação de 96 h com um volume de solução de 250 mL e massa fixa de couro de 5 g. As faixas de temperatura (26-54 °C) e razão molar (1:3-1:17) estudadas foram escolhidas tendo em vista a aplicação do processo de tratamento em escala industrial, visando a diminuição dos custos energéticos e da aplicação do líquido iônico. Os valores também foram definidos com base nos estudos realizados por Popiolski (2017) que demonstram que o emprego de temperaturas elevadas de processo conduzem à perdas significativas de massa de couro, impedindo aplicações futuras do material tratado.

A Tabela 2 apresenta a matriz do planejamento com os valores reais e codificados das variáveis independentes.

Tabela 2 - Matriz do delineamento experimental (valores codificados e reais) do processo de extração de cromo com 5 g de couro, 250 mL de solução, 150 rpm de agitação e 96 h de reação.

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão Molar de Cr:LI (mol/mol)
1	-1 (30)	-1 (1:5)
2	+1 (50)	-1 (1:5)
3	-1 (30)	+1 (1:15)
4	+1 (50)	+1 (1:15)
5	-1,41 (26)	0 (1:10)
6	+1,41 (54)	0 (1:10)
7	0 (40)	-1,41 (1:3)
8	0 (40)	+1,41 (1:17)
9	0 (40)	0 (1:10)
10	0 (40)	0 (1:10)
11	0 (40)	0 (1:10)

Para a análise estatística utilizou-se o *software* Statistica® 5.0 (Statsoft Inc., EUA) para auxiliar na elaboração e análise estatística dos dados experimentais, adotando-se em todos os casos estudados um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) e Erro Puro. Cabe salientar que os efeitos não significativos foram ignorados para a análise de ANOVA (Apêndice – A).

4.2.7 Ensaios de extração de cromo com líquido iônico

Para os ensaios, a massa de líquido iônico referente a concentração molar avaliada foi adicionada em erlenmeyers juntamente com 250 mL de água destilada, volume no qual seria possível a retirada de alíquotas durante o processo de extração, totalizando um volume inferior a 10% o qual garantiria que a concentração do meio reacional permanecesse quase que inalterada. Feito isso, os frascos foram levados para um agitador orbital (EXCELLA/25E) por um período de 30 min sem a adição do couro até a estabilização da temperatura de solução. Posteriormente, 5 g de couro foram adicionados ao meio reacional e levados novamente ao agitador. Alíquotas de 1 mL foram retiradas em tempos determinados (5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 540, 720, 900, 1080, 1260, 1440, 2880,

4320, 5760 min) para a realização da cinética de extração. A mudança de coloração da solução extratora de transparente para verde, foi vinculada a remoção de cromo do material sólido.

Ao término do período de extração, as alíquotas de 1 mL foram transferidas para balões volumétricos de 10 mL, os quais foram aferidos com ácido nítrico 1 mol/L. A determinação do teor de cromo presente nas amostras foi realizada por espectrometria de absorção atômica em 428,9 nm.

Amostras denominadas como “Branco” foram realizadas com os precursores do líquido iônico avaliado (trietilamina e ácido sulfúrico) nas condições do ponto central do planejamento experimental (razão molar 1:10 (Cr/H₂SO₄ ou Trietilamina) e temperatura de extração de 40 °C), com o objetivo de comparar o seu desempenho frente à extração de cromo do couro “wet-blue” com o líquido iônico sintetizado.

4.2.8 Avaliação da remoção de cromo em forno microondas e banho de ultrassom

Para a avaliação do efeito do ultrassom e do microondas na remoção do cromo do couro “wet-blue” residual, testes utilizando a melhor condição do planejamento experimental foram realizados. Para tanto, em um erlenmeyer foram adicionados 125 mL de água destilada juntamente com o líquido iônico em uma razão molar de 1:15 (mols de Cr/mols de LI).

Para os ensaios com ultrassom, os frascos foram levados ao banho (UNIQUE ULTRASONIC CLEANER/USC-1800A -132 W) em uma temperatura de 50 °C sem a adição do couro até a estabilização da temperatura de solução. Feito isso, 2,5 g de couro foram adicionados ao meio reacional e levados novamente ao banho de ultrassom em uma potência de 132 W e 40 kHz de frequência. Alíquotas de 1 mL foram retiradas em tempos determinados (1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 180, 360 e 540 min) para a realização da cinética de extração.

Já os ensaios em forno microondas (PHILCO/PMW 101 – 800W) foram realizados de forma destrutiva na potência máxima do equipamento, avaliando a remoção de cromo nos tempos de 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,50, 2,00, 3,00, 4,00 e 5,00 min, sendo retiradas alíquotas de 1 mL para a realização da cinética de extração. Ao longo do processo, com o auxílio de um termômetro, realizou-se o acompanhamento da temperatura do meio reacional após a saída das amostras do forno microondas.

Ao término do período de extração, as alíquotas de 1 mL foram transferidas para balões volumétricos de 10 mL, os quais foram aferidos com ácido nítrico 1 mol/L. Ao final

dos processos, o couro restante foi filtrado e lavado 3 vezes com 50 mL de água destilada e seco em estufa a 50 °C até peso constante. As águas de lavagem foram aferidas em um balão volumétrico de 250 mL para posterior análise da quantidade de cromo residual presente nas mesmas. A determinação do teor de cromo existente nas amostras foi realizada por espectrometria de absorção atômica em 428,9 nm.

Os dados experimentais da cinética de extração foram ajustados ao modelo de Weibull (Equação 3), sendo que os coeficientes empíricos dessa equação foram estimados mediante o ajuste das curvas de cinética aos dados experimentais utilizando o *software* Statistica® versão 5.0.

Amostras denominadas como “Branco” foram realizadas somente com água destilada e com ácido sulfúrico para os dois métodos avaliados, utilizando a melhor condição do planejamento experimental (concentração de 1:15 (mols de Cr/mols de H₂SO₄) e temperatura de extração de 50 °C), com o objetivo de comparar o teor de cromo removido pelos mesmos, com o extraído pelo líquido iônico sintetizado.

4.2.9 Avaliação do processo de lavagem da fração sólida após o processo de tratamento

Após a extração, a fração sólida foi filtrada e submetida a lavagens sucessivas com 50 mL de água destilada, na temperatura de aproximadamente 25 °C por um período de 5 min, até a obtenção de uma água de lavagem transparente. As águas de lavagem foram analisadas por espectrometria de absorção atômica em 428,9 nm para quantificação do teor de cromo presente nas mesmas. Após, a fração sólida foi seca em estufa a 50 °C até peso constante para verificação da massa de couro restante. Ao término do processo de secagem, 0,1 g de amostra foi submetida a uma etapa de digestão ácida com ácido nítrico concentrado a 148 °C durante 10 min para posterior análise do teor de cromo residual no couro tratado.

4.2.10 Modelagem da cinética de extração

Visando a representação matemática da remoção de cromo III presente no couro “wet-blue” residual, o modelo empírico de Weibull (KITANOVIĆ; MILENOVIĆ e VELJKOVIĆ, 2008) proposto para a extração e recuperação de variados compostos de diferentes tipos de matrizes sólidas, com o objetivo de esclarecer o mecanismo de extração foi utilizado (TRIGUEROS et al., 2021). Os dados experimentais da cinética de extração foram ajustados ao modelo escolhido, sendo que os coeficientes empíricos dessa equação foram estimados

mediante o ajuste das curvas de cinética aos dados experimentais utilizando o *software* Statistica[®] versão 5.0. A Equação (3) apresenta o modelo matemático de Weibull.

$$C \text{ (mg/L)} = A \cdot (1 - \exp(-kt^m)) \quad (3)$$

onde C é a concentração de cromo durante a extração, A representa o rendimento máximo de extração, t indica o tempo de extração (min), k é a constante de velocidade que representa a extração de Cr III (min^{-1}) nas amostras e m (adimensional) é uma constante de forma em que $m > 1$ representa uma função crescente, $m < 1$ representa uma função decrescente e $m = 1$ representa uma distribuição exponencial (KASHANINEJAD et al., 2020; RAWSON; BRUNTON e TUOHY, 2012; WANG et al., 2021; WOLOSZYN et al., 2022). Posterior a isso, o tempo de meia vida, classificado como tempo necessário para reduzir 50% do cromo em cada um dos ensaios testados foi calculado (Equação 4).

$$t_{1/2} \text{ (min)} = \frac{(\ln(2))^{1/m}}{k} \quad (4)$$

onde k é a constante de velocidade que expressa a remoção de cromo (min^{-1}) nos ensaios e m (adimensional) é um parâmetro que representa a forma da curva de redução de cromo.

4.2.11 Recuperação do cromo e do LI

A recuperação dos princípios ativos foi conduzida por precipitação do cromo mediante adição de hidróxido de sódio 1 mol/L (DINÂMICA[®]) à solução aquosa proveniente da etapa de extração, sendo feita a correção do pH da mesma até 11, o qual conduz a formação do hidróxido de cromo (Cr(OH)_3) conforme o apresentado na Equação Química (5), que apresenta baixa solubilidade em água. Cabe salientar que pHs acima de 11 conduzem a formação do complexo $[\text{Cr(OH)}_4]^-$, caracterizado por sua alta solubilidade em água, não sendo possível fazer sua recuperação do meio aquoso conforme o apresentado na Equação Química (6). Após a etapa de precipitação, o meio reacional foi filtrado e o cromo recuperado foi seco em estufa a 50 °C até peso constante, para que o cálculo do teor de cromo recuperado fosse realizado.



4.2.12 Avaliação da estrutura do couro por microscopia óptica

A avaliação da estrutura das amostras de couro obtidas após os tratamentos para a remoção de cromo com líquido iônico como agente extrator foi realizada por microscopia óptica. Para tanto, as amostras das matrizes sólidas secas antes e após os tratamentos foram dispostas em lâminas e fotografadas com o auxílio de uma câmera fotográfica (MOTICAM 580/0715 CVDA -580), acoplada ao microscópio óptico (ZEISS/STANDARD 20) com o aumento de 40x.

4.2.13 Reciclos com líquido iônico recuperado em agitador orbital

Após a avaliação do planejamento experimental, bem como dos métodos de extração aplicados, a melhor condição e o melhor método de extração no qual se observou uma maior remoção de cromo da matriz sólida, foi submetida a ciclos operacionais contínuos por um período de 24 h até a redução de 50% da remoção de cromo inicial ou 10 ciclos. O tempo de contato de 24 h foi escolhido por ser um período no qual houve uma remoção superior à 80% de cromo observado na cinéticas realizadas no planejamento experimental na melhor condição do planejamento, a fim de evitar a perda substancial de massa de couro.

A extração foi realizada seguindo a metodologia utilizada para a avaliação da remoção de cromo no planejamento experimental, empregando uma temperatura de extração de 50 °C, razão molar Cr:LI de 1:15 (mols de Cr/mols de LI) (condição experimental de maior rendimento) com agitação fixa de 150 rpm, volume de solução de 250 mL e massa fixa de couro de 5 g. Após 24 h de contato, o couro restante foi separado da solução extratora por filtração, lavado com água destilada para a remoção total do meio reacional e seco em estufa à 50 °C até peso constante. O cromo presente na solução aquosa foi precipitado pela adição de hidróxido de sódio 1 mol/L até pH 11, sendo separado do meio após total precipitação, por filtração. O pH inicial da solução extratora foi recorrigido utilizando uma solução de ácido sulfúrico (1:4) para o recomeço da nova extração.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do couro “wet-blue”

O teor de cromo encontrado no couro “wet-blue” residual foi de $2,55 \pm 0,01 \%$, o qual corresponde à $25.500,00 \text{ mg}_{\text{Cr}}/\text{kg}$ couro, indicando que o mesmo se classifica como um resíduo perigoso e não pode ser descartado ao meio ambiente sem um tratamento prévio visando a remoção do cromo.

Resultados semelhantes ao encontrado no estudo foram relatados por Popiolski (2017) cujo teor de cromo encontrado no couro “wet-blue” por espectrometria de absorção atômica foi de $25.284,50 \pm 94,10 \text{ mg/kg}$ (2,53%). Dallago et al., (2005) em seus estudos sobre a utilização de resíduos sólidos de curtumes para a adsorção de corantes, relatam que o couro residual utilizado como adsorvente apresentou um teor de cromo de $20.000,00 \text{ mg/kg}$, cujas leituras foram realizadas por espectroscopia de absorção atômica.

No processo de beneficiamento, a etapa de curtimento visa a modificação química do colágeno por meio da troca da ligação da água depositada na estrutura pelo agente curtente através de ligações covalente com os grupos carboxílicos da matriz de colágeno, fazendo com que o mesmo se torne mais estável e não sofra mais alterações por deterioração. Esse processo pode ser classificado em curtimento sintético, mineral ou vegetal, o qual varia conforme o agente curtente empregado. Dentre as possibilidades, o curtimento mineral utilizando sulfato básico de cromo trivalente (CrOHSO_4) é o mais utilizado por conta da rapidez de processamento e da qualidade conferida ao material acabado (FUCK, 2008; GANEM, 2007; GUTTERRES, 2001).

Segundo Fuck (2008), anterior à etapa de curtimento, a pele passa por um processo denominado como píquel, cuja função principal é ajustar o pH da peça para 2-3 com o auxílio de um meio salino-ácido para o tipo de agente curtente a ser utilizado. No processo de curtimento mineral, a etapa de píquel é de extrema importância, pois está altamente relacionada com a fixação do agente curtente, sendo que em peças mal acidificadas, há a conversão do sulfato de cromo (CrOHSO_4) em hidróxido de cromo (Cr(OH)_3) que apresenta baixa solubilidade, impossibilitando sua penetração na estrutura da pele.

Segundo Pedrotti et al. (2022) a concentração de cromo trivalente presente nos resíduos sólidos de curtumes varia entre 2-3%, sendo que a fixação do óxido de cromo (Cr_2O_3) na pele pode variar de 3 a 6%, dependendo da quantidade de sal básico de cromo utilizado e das condições do processo. Se aplicado em excesso, o material curtente pode

permanecer na estrutura da peça sem estar quimicamente ligado às moléculas de colágeno, explicando a variação do teor de cromo encontrado em aparas de couro “wet-blue” (FUCK, 2008; POPIOLSKI, 2017).

5.2 Rendimento do líquido iônico

O rendimento de líquido iônico após as etapas de purificação foi de $71,77 \pm 0,002\%$ (p/p). Davarpanah; Zare e Zamani (2021) investigaram a preparação de poli (*p* - fenilenodiamina) em líquidos iônicos ácidos, com síntese do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA] [HSO₄] com um rendimento final de 99% (14,90 g) após rotaevaporação do mesmo até peso constante. Peralta (2019) em seus estudos, observou que a síntese do líquido iônico [TEA] [HSO₄] apresenta um rendimento de 98% na ausência de etapas de purificação. Já Gundupalli et al. (2022) apresentaram um rendimento de síntese do líquido iônico [TEA] [HSO₄] de 94% (6,71 g), resultados superiores aos encontrados no estudo.

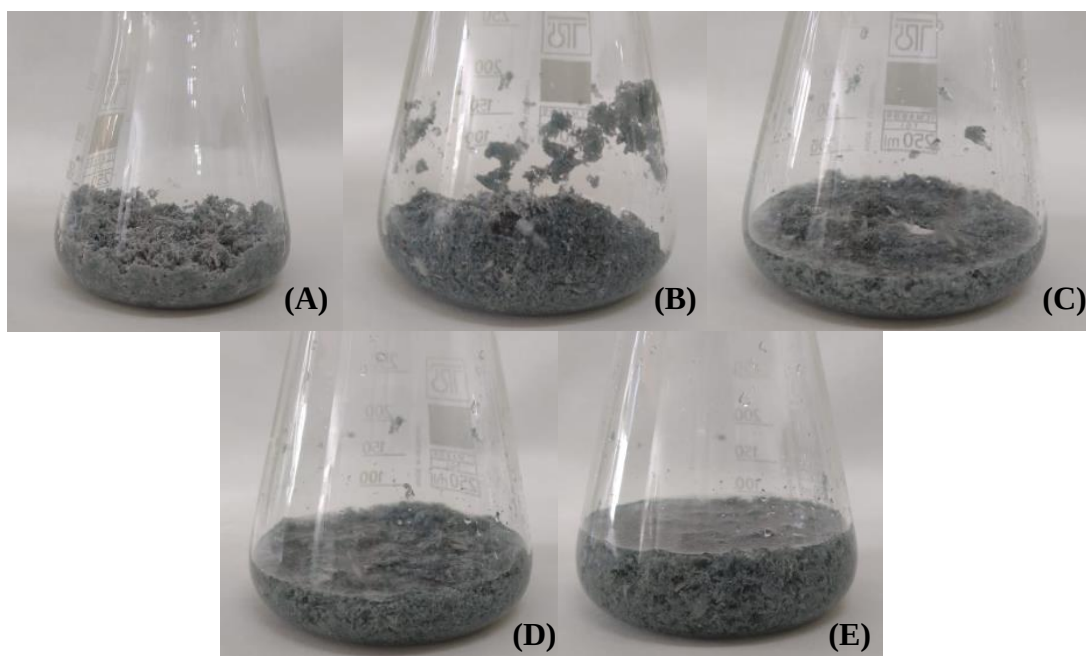
No presente estudo, após a etapa de rotaevaporação destinada à remoção de água, a massa de líquido iônico gerada foi superior a 100% da massa dos precursores (H₂SO₄ e Trietilamina) adicionados ao meio reacional, indicando a presença de água residual na composição do líquido iônico. Dessa forma, uma segunda etapa de secagem foi empregada utilizando como secante o sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄), resultando em um rendimento de $71,77 \pm 0,002\%$. Ao final do processo, o sal restante foi colocado em estufa com circulação de ar a 105 °C por um período de 24 h a fim de verificar se a perda de massa estava relacionada a remoção de água ou se havia perdas de produto durante esta etapa. Após o período de secagem do sal, constatou-se que o mesmo apresentava aspecto oleoso, sugerindo que parte do líquido iônico encontrava-se incorporado ao mesmo, justificando assim o menor rendimento encontrado em relação aos verificados na literatura.

Dessa forma, conclui-se que apesar de contribuir para a obtenção de um líquido iônico de maior pureza, a etapa de secagem utilizando Na₂SO₄ conduz à perdas significativas do produto. Cabe salientar que o cálculo de rendimento de produtos de síntese por gravimetria é subjetivo pois, não refere-se exclusivamente à porcentagem de conversão dos reagentes em produtos, levando em consideração o peso de todos os componentes presentes no meio reacional, como água e traços dos precursores que não reagiram.

5.3 Estudo do volume de água *versus* massa de couro

Para o estudo pré determinou-se que o couro deveria estar totalmente submerso na água e que o mesmo não poderia absorver completamente a solução ou impedir a agitação magnética. Para tanto, 5 volumes distintos (10, 40, 60, 70 e 100 mL) foram testados para 5 g de couro “wet-blue” residual. A Figura 5 apresenta o aspecto visual do couro com os diferentes volumes de solução testados.

Figura 5 - Aspecto visual do couro "wet-blue" com diferentes volumes de água testados (A) 10 mL, (B) 40 mL, (C) 60 mL, (D) 70 mL e (E) 100 mL.



Com base na Figura 5 observa-se que houve a absorção total da água pelo couro quando utilizado um volume de solução de 10 e 40 mL, o que impossibilitaria a lixiviação do cromo para o meio extrator e posterior recuperação do cromo e do líquido iônico.

Apesar de atender um dos critérios pré determinados para o ensaio (imersão completa do couro em solução), os volumes de 60 e 70 mL não permitiram agitação magnética constante, o que dificultaria a homogeneização do agente extrator com a matriz de couro, diminuindo a solubilização do cromo pela interação com o agente extrator, diminuindo a eficiência do processo. Com a utilização de 100 mL houve agitação magnética constante e imersão completa do couro em solução, atendendo todos os pré-requisitos determinados no início do teste, visando a máxima eficiência do processo de tratamento e remoção do cromo.

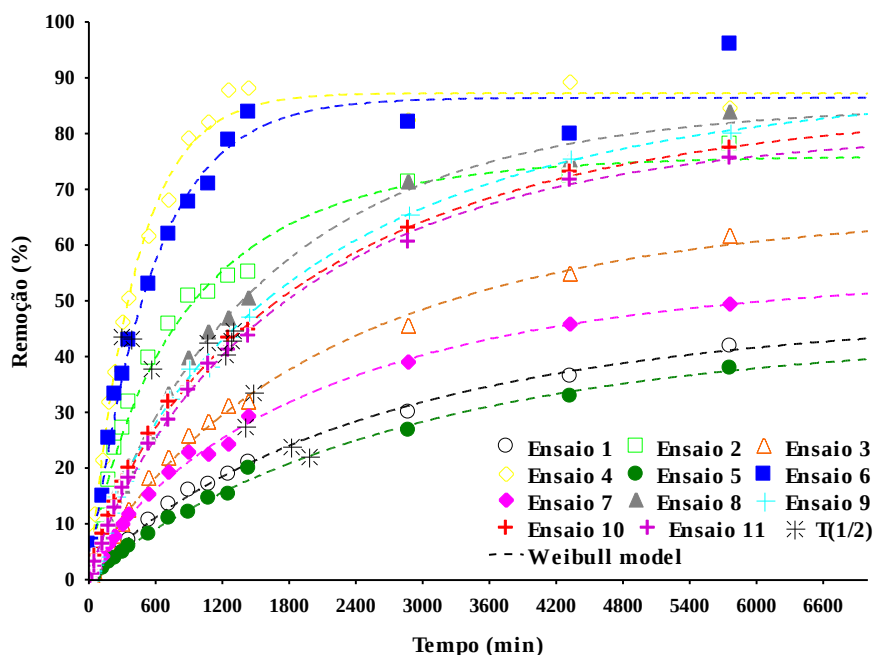
Popiolski (2017) em seus estudos sobre a remoção de cromo do couro “wet-blue” residual utilizando EDTA (ácido etilenodiamino tetraacético), observou que o emprego de 75 e 100 mL de solução para uma massa de couro de 3 g resultou em um teor de remoção de cromo estatisticamente igual para as duas condições empregadas com uma eficiência de remoção 90,45 e 91,01% de extração do cromo, respectivamente. Esse resultado é muito similar ao encontrado no presente estudo para 5 g de couro, sendo escolhido o volume de 100 mL como adequado para a continuidade do processo de tratamento.

5.4 Planejamento experimental, cinética de extração e modelagem matemática

Segundo Woloszyn et al. (2022), a importância da análise das curvas de cinética deve-se ao fato das mesmas elucidarem o comportamento e as etapas de extração ao longo do tempo. Dessa forma, as curvas de cinética de extração não-linearizadas de cromo foram ajustadas ao modelo empírico de Weibull, visando avaliar o comportamento de cada condição de temperatura e razão molar de líquido iônico aplicada no período de 96 h de extração.

Dalcanton (2006), descreve em seus estudos que o método de modelagem não-linear de Weibull tem ganhado destaque devido a sua relativa simplicidade de aplicação, bem como sua ampla flexibilidade, sendo capaz de descrever funções decrescentes, crescentes e lineares. Na literatura, a aplicação do modelo empírico de Weibull é relatada em vários estudos para descrever as reações de degradação da atividade antioxidante (BARBIERI et al., 2020), eficiência da hidrólise enzimática para a liberação de diferentes biocompostos (TRIGUEROS et al., 2021), para obtenção de extratos, visando avaliar o comportamento de extração de compostos bioativos (KASHANINEJAD et al., 2020; WOLOSZYN et al., 2022), entre outros.

A Figura 6 apresenta os dados experimentais de cinética, bem como o modelo empregado representado através de linhas tracejadas e a Tabela 3 apresenta os parâmetros cinéticos do modelo de Weibull, estimados mediante o ajuste das curvas aos dados experimentais utilizando o *software* Statistica[®] versão 5.0.

Figura 6 – Cinética global de extração de cromo.**Tabela 3** – Parâmetros cinéticos do modelo de Weibull para a extração de cromo utilizando líquido iônico.

Ensaio	T (°C)	Cr:LI (mol/mol)	Parâmetros				
			A	k	m	R ²	T _{1/2}
1	30	1:5	48,19	0,00036	0,88	99,81	1807
2	50	1:5	76,06	0,00115	0,82	99,51	555
3	30	1:15	67,19	0,00044	0,87	99,72	1480
4	50	1:15	87,28	0,00243	1,01	99,62	286
5	26	1:10	44,23	0,00034	0,93	99,72	1973
6	54	1:10	86,43	0,00181	1,00	99,16	384
7	40	1:3	55,48	0,00046	0,82	99,75	1400
8	40	1:17	85,39	0,00063	0,90	99,87	1055
9	40	1:10	89,76	0,00049	0,80	99,91	1295
10	40	1:10	86,30	0,00049	0,79	99,92	1283
11	40	1:10	81,09	0,00054	0,86	99,86	1217

* C = concentração de cromo durante a extração (mg/L); A = rendimento máximo de extração; k = constante de velocidade (min⁻¹); m (adimensional) = constante de forma; R² = coeficiente de determinação; T_{1/2} = tempo de meia vida (min).

De acordo com Vieira (2012) e Anjos (2013), o coeficiente de determinação (R²) descreve a força da relação entre os dados estimados e os observados. Para que sejam considerados adequados, os modelos matemáticos devem apresentar um R² superior a 91,00

sendo que quando mais próximo a 100, maior é o ajuste do modelo aos dados experimentais (ALMEIDA et al., 2009; CAVALCANTE et al., 2020). Com base na Tabela 3, a partir dos valores dos coeficientes de correlação (R^2) encontrados, os quais variaram entre 99,16 – 99,87, observa-se que o modelo de Weibull apresenta um desempenho satisfatório para descrever a redução de cromo presente no couro “wet-blue” residual, garantindo uma boa relação entre os dados observados por meio de testes experimentais e dos estimados através do modelo matemático. O bom ajuste encontrado também pode ser observado na Figura 6, onde o modelo Weibull foi representado por meio de linhas tracejadas.

O parâmetro cinético de Weibull (k) fornece a taxa de remoção de cromo em função do tempo, sendo que quanto maior o valor desse parâmetro, mais rápido é o processo de remoção do cromo para o meio extrator (RAWSON; BRUNTON e TUOHY, 2012). A partir dos resultados observados na Tabela 3, conclui-se que a taxa de extração de cromo é maior nas maiores condições de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e razão molar de líquido iônico empregada, sendo que o Ensaio 4 apresentou o maior valor cinético ($k=0,00243$), seguido do Ensaio 6 ($k=0,00181$) e do Ensaio 2 ($k=0,00115$). A mesma tendência pode ser observada para os valores máximos de extração (A), onde novamente as maiores condições de processo empregadas apresentaram os maiores rendimentos, com valores de 87,28, 86,43 e 76,06 para os Ensaios 4, 6 e 2 respectivamente. Em relação ao tempo de meia vida ($T_{1/2}$), observa-se que o Ensaio 4 apresenta um tempo menor para a redução de 50% do teor de cromo inicial, seguido do Ensaio 6 e do Ensaio 2.

Com o objetivo de verificar a melhor condição de processo para a continuidade do estudo em relação aos ciclos dos precursores e para aplicação das demais metodologias de extração, um estudo pontual de cinética em 5, 18 e 96 h foi realizado. Cabe salientar que nas condições experimentais 4 e 6 a massa de couro empregada degradou-se completamente em 96 h de exposição à condições de extremo de temperatura e de razão molar de Cr:LI. Dessa forma, optou-se por avaliar também tempos de extração nos quais a estrutura do couro não tivesse sido muito prejudicada, uma vez que a recuperação do couro com menor teor de cromo, viabilizando uma futura aplicação, como por exemplo na produção de fertilizantes orgânicos, é umas das respostas de interesse do processo, explicando assim a escolha dos tempos reacionais de 5 e 18 h.

Outra resposta importante está relacionada à massa de cromo recuperada na forma de hidróxido de cromo. Neste aspecto, cabe destacar que com o aumento da degradação do couro durante o processo de extração, observa-se uma tendência de diminuição na quantidade de cromo recuperado, com as menores massas de cromo sendo observadas para os ensaios que

conduziram à degradação total do couro (Tabela 4 – ensaio 4 e 6). Esta tendência foi vinculada ao aumento do material proteico em solução, proporcionado pela degradação do couro, o qual tende a interferir negativamente no processo de precipitação dos íons cromo (Cr^{3+})_{aq} em meio alcalino, como hidróxido de cromo. Corrobora com essa hipótese o caráter complexante das proteínas, as quais tendem a estabilizar íons metálicos em meio aquoso na forma de complexos ou quelatos, dificultando a interação desses íons com o meio alcalino (OH^-)_{aq}, e, conseqüentemente a formação de seus respectivos hidróxidos, os quais quando metais de transição como por exemplo o Cr III, caracterizam-se pelas suas baixas solubilidades.

Os resultados referentes à cinética de remoção de cromo (%) nos tempos determinados, bem como a cinética global do processo de tratamento, obtida por meio do modelo empírico não-linearizado de Weibull e a massa de couro tratado restante encontram-se apresentadas na Tabela 4. Esses resultados foram utilizados para o tratamento estatístico de Erro Puro, utilizando em todos os casos estudados, um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Tabela 4 - Planejamento experimental e cinética de extração de cromo do couro “wet-blue” residual

Ensaio	Temperatura (°C)	Teor de LI (mol/mol) (Cr/LI)	Remoção de Cromo (%)			Cinética - Modelo de Weibull (k)	Massa de Couro Restante (g) 96 h	Massa de Cr recuperada (g) 96 h
			5 h	18 h	96 h			
1	-1	-1	06,400	17,200	41,967	0,00036	4,06 ± 0,03	0,24 ± 0,06
2	1	-1	27,267	51,633	78,067	0,00115	3,67 ± 0,06	0,25 ± 0,08
3	-1	1	10,063	28,349	61,460	0,00044	4,00 ± 0,02	0,37 ± 0,02
4	1	1	46,317	82,000	84,667	0,00243	0,51 ± 0,03	-
5	-1,41	0	04,889	14,571	38,063	0,00034	4,05 ± 0,07	0,20 ± 0,01
6	1,41	0	36,967	70,933	95,967	0,00181	1,09 ± 0,39	-
7	0	-1,41	10,100	22,467	49,567	0,00046	3,69 ± 0,02	0,14 ± 0,01
8	0	1,41	16,800	44,300	83,733	0,00063	3,79 ± 0,05	0,45 ± 0,05
9	0	0	17,788	38,242	80,242	0,00049	3,81 ± 0,04	0,35 ± 0,01
10	0	0	17,545	38,242	77,273	0,00049	3,85 ± 0,01	0,33 ± 0,02
11	0	0	16,364	38,758	75,758	0,00054	3,55 ± 0,01	0,35 ± 0,02

A partir da Tabela 4, observa-se que nos tempos reacionais de 5 e 18 h, os ensaios aplicando as maiores condições de temperatura e razão molar apresentaram as maiores taxas de remoção de cromo. Os ensaios 4 e 6 destacam-se por sua elevada extração de cromo (46,32 e 36,97% respectivamente), em um período relativamente curto de extração (5 h). Em 18 h, a remoção de cromo nas duas condições experimentais foi muito superior em relação aos

demaís tratamentos, com uma remoção de cromo de 82,0% para o ensaio empregando 50°C e razão molar 1:15 (Cr:LI) (Ensaio 4) e 70,9% para o ensaio empregando 54 °C e razão molar de 1:10 (Cr:LI). Em 96 h de extração, o ensaio 6 apresentou o maior percentual de remoção em relação aos demais, porém, em função do ensaio 4 ter apresentado o melhor desempenho em menos tempo de extração, com um tempo de meia vida menor, o mesmo foi selecionado para as etapas posteriores como a melhor condição de processo.

As Equações (7) (8) e (9) apresentam os modelos codificados de segunda ordem, que descrevem a remoção de cromo em função das variáveis independentes (temperatura, e razão molar de líquido iônico), no período de 5 e 18 h e para a cinética de remoção, respectivamente. O modelo foi validado pela análise de variância (Apêndice A) com um coeficiente de correlação de 0,97 e F calculado 5,32 vezes maior que o valor tabelado (4,53) para 5 h de extração, $R^2 = 0,99$ e F calculado 7,71 vezes maior que o F tabelado (5,05) para a cinética de extração em 18 h e $R^2 = 0,96$ e F calculado 2,28 vezes maior que o F tabelado (5,05) para a cinética global de extração, os quais permitiram a validação do modelo e a construção da curva de contorno para todas as faixas de tempo avaliadas, sendo apresentadas na Figura 7.

$$R_{remoção\ de\ Cr\ (5h)} = 17,21 + 12,83x + 3,21x^2 + 4,03y + 3,85xy \quad (7)$$

$$R_{remoção\ de\ Cr\ (18h)} = 38,39 + 21,01x + 3,89x^2 + 9,06y - 0,82y^2 + 4,80xy \quad (8)$$

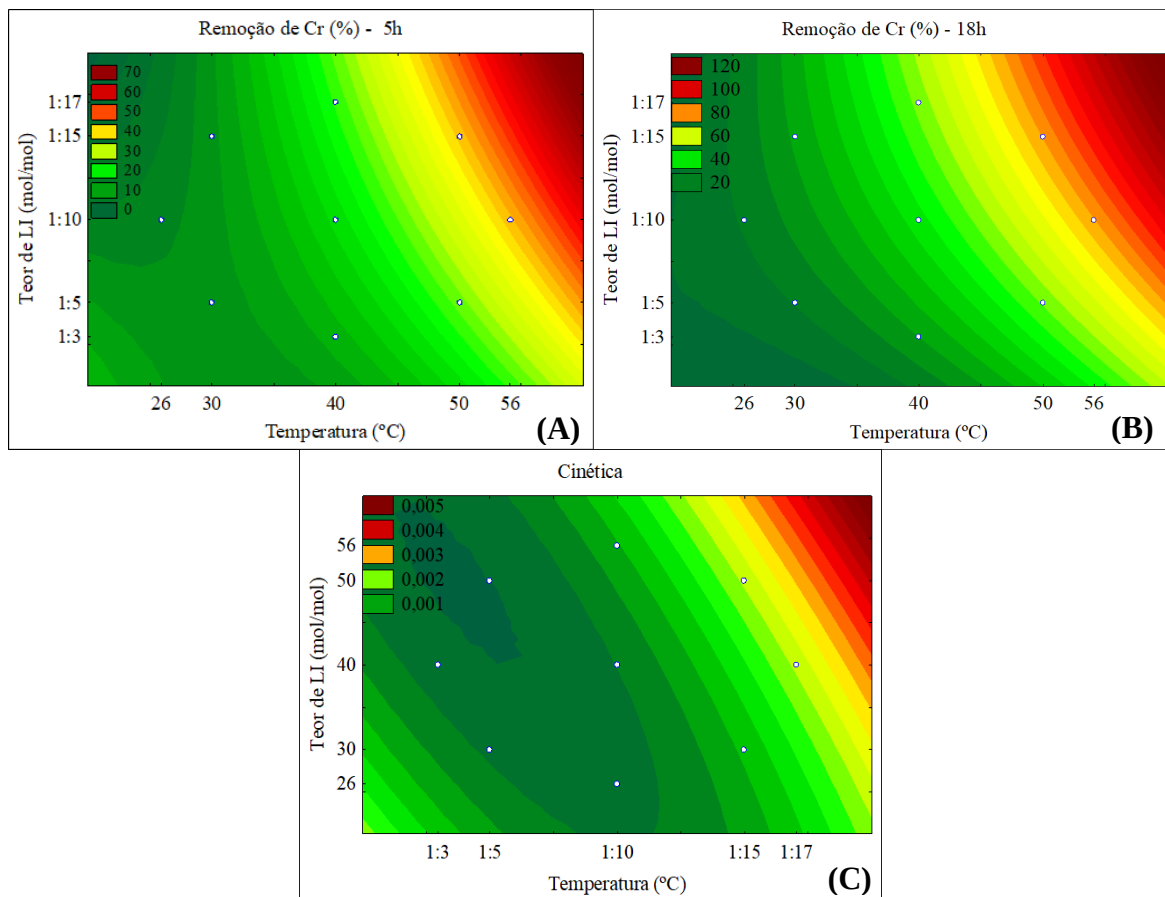
$$R_{cinética\ (96h)} = 0,00051 + 0,00061x + 0,00036x^2 + 0,00020 + 0,00009y^2 + 0,00030xy \quad (9)$$

onde x representa a temperatura de extração de cromo (°C) e y a razão molar de líquido iônico empregado no tratamento do couro “wet-blue” residual.

Com base nas Equações (6), (7) e (8), observa-se que a temperatura, a razão molar de líquido iônico e a correlação entre a temperatura/razão molar de líquido iônico empregada foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$) no processo de remoção de cromo em agitador orbital, utilizando como agente extrator o líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio.

A Figura 7 apresenta as curvas de contorno para a remoção de cromo nos tempos de 5 e 18 h de extração e para a cinética global estimada através do modelo de Weibull.

Figura 7 – Curva de contorno para (A) remoção de cromo (%) em 5 h de extração; (B) remoção de cromo (%) em 18 h de extração e (C) cinética global de extração utilizando o coeficiente cinético (k) do modelo de Weibull.



Conforme observado nas Figuras 7 (A), (B) e (C), as quais permitem acompanhar o comportamento das variáveis independentes em relação a porcentagem de remoção de cromo, a região de máxima eficiência, encontra-se nas maiores faixas de temperatura e de razão molar (Cr:LI), as quais apresentaram efeito positivo.

O efeito da temperatura foi vinculado ao fato de o aumento da mesma favorecer as reações de complexação/descromagem do cromo trivalente e de degradação do couro, bem como a solubilidade do cromo, características estas que tendem a favorecer sua lixiviação da estrutura do couro para a solução. Costa et al. (1999) em seus estudos, relata que íons de cromo terciário fortemente solvatados apresentam uma inércia natural, a qual só é superada pela adição de calor ao meio reacional. Sendo assim, quanto maior a temperatura aplicada em processos de complexação, mais rápida será a superação dessa inércia reacional, facilitando o processo de complexação e remoção do mesmo da matriz.

Em relação à razão molar, sabe-se que o aumento da mesma, ou seja, o aumento de um

dos componentes do meio reacional em relação ao outro, tende a favorecer a formação dos produtos em reações que apresentam equilíbrio químico, como nas reações de complexação, visualizadas no presente trabalho (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018). Cabe salientar, que o produto em questão neste trabalho é o complexo LI/Cr^{+3} o qual corresponde a forma lixiviada do cromo presente no couro.

Bizzi et al. (2020) em seus estudos sobre extração de cromo do couro residual utilizando ultrassom, relatam que a remoção de cromo aumentou conforme o aumento da temperatura e da amplitude utilizada, resultado semelhante ao observado nos ensaios, onde a região de máxima eficiência do processo de lixiviação encontra-se nas maiores faixas de temperatura. Além disso, os meios extratores utilizados pelos autores foram soluções ácidas a 5% de ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fórmico (CH_2O_2) e ácido acético ($C_2H_4O_2$), os quais permitem a solubilização do cromo e consequente migração para o meio extrator. Segundo os autores, a solução extratora de maior eficiência para a remoção de cromo foi a de ácido nítrico, seguida da solução de ácido sulfúrico, tendência explicada pelos mesmos devido ao alto poder oxidante dos ácidos e a sua capacidade de desmineralização realizada pelo contato do mesmo com materiais sólidos.

Popiolski et al. (2022) avaliaram o efeito da temperatura (60, 70, 80 e 90 °C) para a remoção de cromo do couro “wet-blue” residual, o qual apresentou um efeito positivo na faixa de temperatura de 60-80 °C para o processo de extração do metal pesado da matriz sólida, sendo que com o aumento da temperatura observou-se um aumento na taxa de remoção do cromo com um menor tempo de contato, tendo como efeito negativo uma redução da massa de couro tratada. A mesma tendência foi observada no presente estudo (Tabela 4), onde maiores temperaturas resultaram em maiores taxas de remoção e menores massas de couro recuperadas.

Malek et al. (2009) relatam em seus estudos referentes à descromagem de resíduos sólidos de indústrias de couro utilizando sais orgânicos, que em seu processo, a temperatura e o tempo de reação apresentaram efeito positivo na remoção do cromo das aparas de couro, destacando que o alto teor de remoção encontrado no estudo deve-se em maior parte pelo aumento da temperatura do meio reacional, diminuindo consequentemente o tempo de reação. Os autores também observaram que em temperaturas e tempos maiores de reação há a degradação completa das amostras, impedindo aplicações futuras do material tratado. Ambas as observações dos autores corroboram com os resultados encontrados neste estudo, mostrando que apesar de contribuir significativamente para a remoção do cromo, a temperatura apresenta um efeito negativo na recuperação do couro tratado.

5.5 Avaliação do efeito do ultrassom e microondas na remoção do cromo

A geração de ultrassom é um fenômeno físico baseado em um processo conhecido como cavitação, fenômeno onde há a produção, o aumento e o colapso de cavidades de vapor e gases, os quais promovem efeitos de ativação em reações químicas. Para que as ondas ultrassônicas se dissipem, o meio de propagação deve possuir necessariamente propriedades elásticas, permitindo que a vibração seja dissipada para às moléculas adjacentes criando ciclos de compressão e expansão, os quais caracterizam o fenômeno de cavitação (MARTINES; DAVOLOS e JAFELICCI JÚNIOR, 2000).

De acordo com Bizzi et al. (2020), o colapso energético das bolhas de cavitação faz com que haja um aumento da solubilidade do cromo na solução extratora e consequentemente um aumento da lixiviação do cromo da matriz sólida, proporcionado pela geração de um ambiente de alta temperatura localizada, facilitando o processo de remoção desse elemento de forma menos destrutiva. Dessa forma, por meio dos resultados obtidos, onde a taxa de remoção de cromo foi maior em condições de temperatura e razões molares mais altas e devido à grande perda de massa de couro nessas condições, um estudo sobre o efeito do ultrassom e microondas, visando uma possível diminuição de perda de massa de couro e também do tempo reacional foi estudado.

A Figura 8 apresenta os resultados de extração utilizando forno microondas e banho de ultrassom, comparados com os resultados obtidos em agitador orbital, na melhor condição experimental de temperatura e razão molar de líquido iônico encontrada a partir dos ensaios do planejamento experimental. A Tabela 5 apresenta um comparativo de remoção de cromo para os três métodos de extração aplicados.

Figura 8 – Efeito do ultrassom (A) e microondas (B) na remoção do cromo do couro “wet-blue” residual

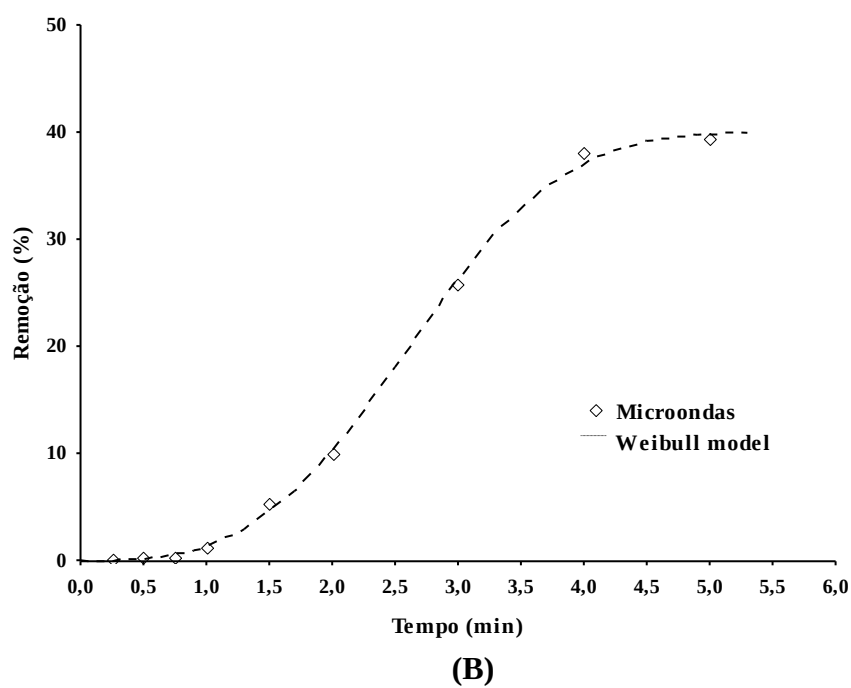
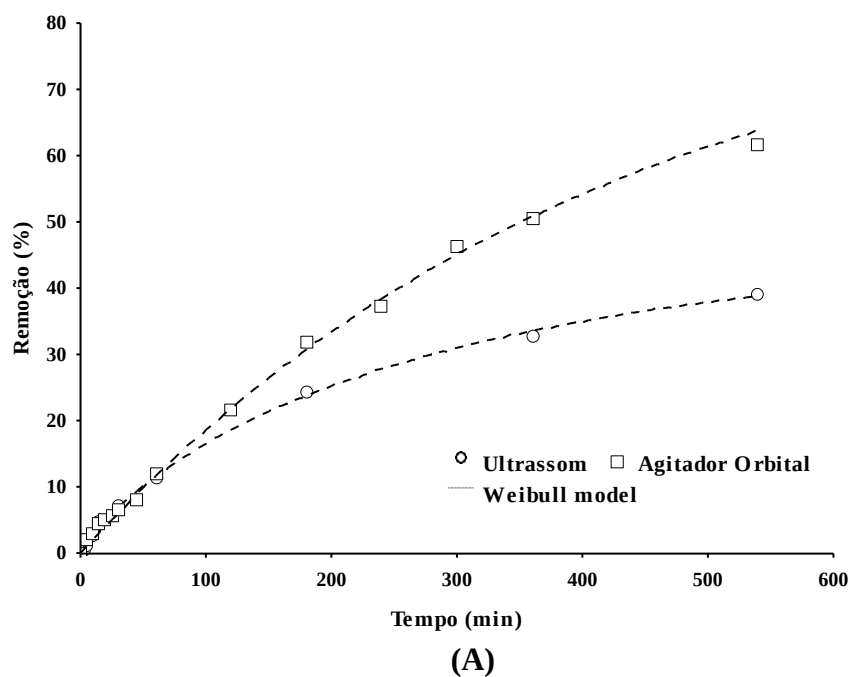


Tabela 5 – Comparativo da remoção de cromo nos diferentes métodos de extração utilizando massa de couro de 5 g para os ensaios com agitador orbital e 2,5 g para análise em banho de ultrassom e microondas

Tempo (min)	Ultrassom	Agitador Orbital	Microondas		
	Remoção (%)	Remoção (%)	Tempo (min)	Remoção (%)	Temperatura (°C)
1	0,383	-	0,25	0,106	27,0
3	0,667	-	0,50	0,202	37,0
5	1,085	2,095	0,75	0,362	45,0
10	2,546	3,048	1,00	1,170	57,0
15	4,681	4,381	1,50	5,415	75,0
30	7,059	6,508	2,00	9,926	85,0
60	11,288	11,873	3,00	25,851	91,0
180	24,263	32,000	4,00	38,011	91,0
360	32,904	50,508	5,00	39,351	93,0
540	39,103	61,810	-	-	-
Massa de Couro restante (g)	1,734 ± 0,01	0,510 ± 0,03	Massa de Couro restante (g)	1,794 ± 0,04	
Massa de Cr recuperada (g)	0,330 ± 0,04	-	Massa de Cr recuperada (g)	0,384 ± 0,02	

Com base na Figura 8, observa-se que o ultrassom não apresentou efeito positivo em relação à extração de cromo do couro, com um teor de cromo removido de 39,10% em um tempo reacional de 9 h, valor inferior ao encontrado para o tratamento em agitador orbital (61,81%) no mesmo tempo de reação. No entanto, a aplicação de ultrassom diminuiu a degradação do couro (Figura 9 F), resultado importante para a viabilidade do processo, bem como na posterior recuperação dos precursores, a qual é dificultada quando há a degradação excessiva de material proteico. Esse resultado pode estar vinculado com a transferência de calor do banho com o ambiente externo, visto que o sistema reacional é aberto em comparação ao agitador orbital, que mantém a temperatura completamente estável durante todo o processo de tratamento e também há a influência da agitação, a qual proporciona um aumento da área de contato com a solução extratora, facilitando o processo de solubilização do agente curtente.

Já o microondas mostrou efeito positivo tanto na remoção de cromo quanto na recuperação da matriz sólida. Essa tendência está vinculada ao aumento rápido de temperatura que é favorecida pela aplicação de microondas, facilitando a agitação das fibras e o contato com o meio extrator, fazendo com que a lixiviação do mesmo seja mais eficiente. Dessa forma, a partir dos dados apresentados, observa-se que o uso de microondas diminuiu significativamente o tempo de contato do material com a solução extratora, com um teor de

remoção de cromo de 39,35% em 5 min. Em função da temperatura apresentar efeito significativo na remoção de cromo, o rápido aumento da mesma no forno microondas auxilia o processo, tornando-o mais eficiente.

Popiolski (2017) avaliou o uso do ultrassom em um banho de ultrassom de 37 kHz e de microondas na complexação do cromo com um agente quelante (EDTA), os quais apresentaram um efeito significativo na remoção de cromo.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros cinéticos de Weibull estimados para os três sistemas de aquecimento avaliados.

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos do modelo de Weibull para a extração de cromo utilizando líquido iônico em agitador orbital, microondas e ultrassom

Ensaio	Parâmetros			
	A	k	m	R ²
Agitador Orbital	87,28	0,0024	1,0083	99,62
Microondas	39,99	0,3406	3,1774	99,91
Ultrassom	46,69	0,0037	0,8336	99,90

* C = concentração de cromo durante a extração (mg/L); A = rendimento máximo de extração; k = constante de velocidade (min^{-1}); m (adimensional) = constante de forma; R² = coeficiente de determinação; T_{1/2} = tempo de meia vida (min).

Com base na Tabela 6, observa-se um ótimo ajuste do modelo de Weibull às curvas de cinética de extração com coeficientes de correlação (R²) superiores à 91,00. Corrobora com os resultados mostrados, os quais apresentam o forno microondas como o método mais rápido e eficiente, o maior valor do parâmetro cinético de Weibull (k) (0,3406), o qual fornece a taxa de remoção em função do tempo, sendo que quando maior esse resultado, mais rápida é a lixiviação do cromo para o meio extrator.

5.6 Análise das amostras “Branco”

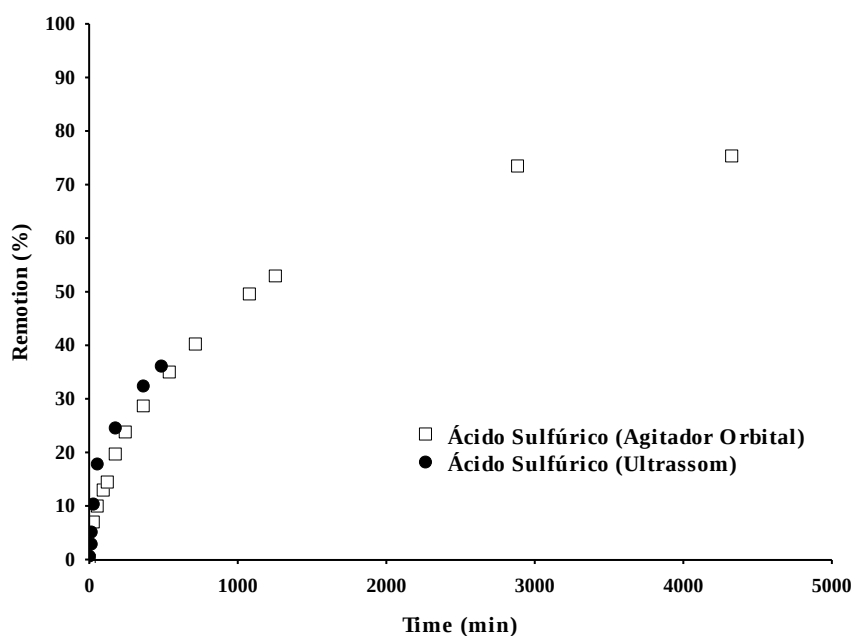
Com o objetivo de verificar comparativamente o teor de remoção de cromo a partir do emprego dos precursores do líquido iônico como agentes extratores em relação ao teor de cromo removido utilizando o líquido iônico sintetizado, estudos cinéticos denominados como “Branco” foram empregados, utilizando a condição do ponto central do planejamento experimental (1:10 mols de Cr: mols de H₂SO₄/Trietilamina) e 40 °C.

Com base no estudo das amostras “Branco”, observaram-se características distintas em relação à extração de cromo. Esta tendência foi vinculada às características de acidez e basicidade dos agentes empregados.

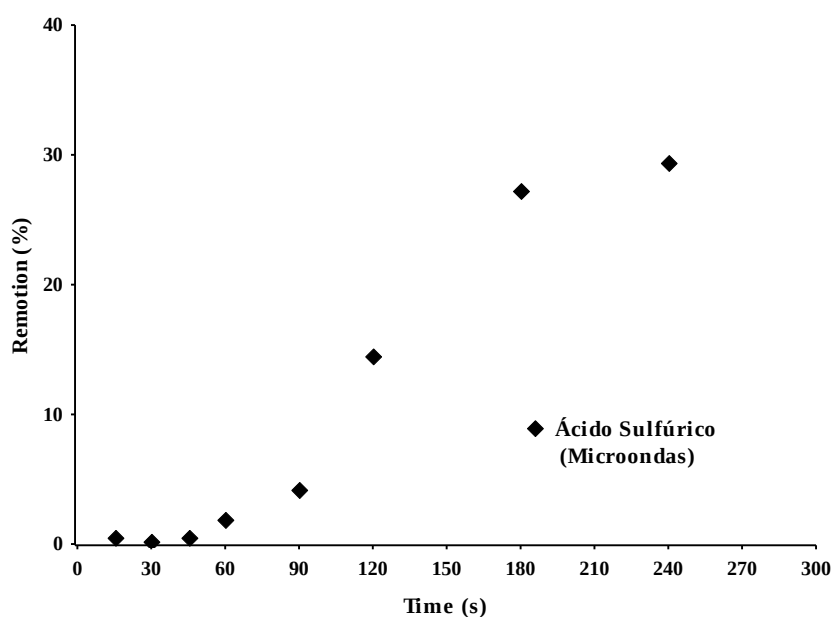
Para os ensaios de extração utilizando a trietilamina como agente extrator, não foi observada remoção de cromo do couro “wet-blue” residual devido ao seu caráter básico, o qual tende a induzir a precipitação do cromo na forma de hidróxido de cromo. Considerando o processo de extração, onde o contato do agente extrator com o cromo tende a se manifestar no interior da estrutura proteica do couro, para que a extração ocorra efetivamente, o agente empregado deve proporcionar a solubilização do cromo para ser lixiviado do interior da estrutura do couro e não sua precipitação, a qual inviabiliza a sua extração.

A Figura 9 apresenta as cinéticas de extração de cromo utilizando o ácido sulfúrico como agente extrator (A) em banho de ultrassom e agitador orbital, (B) em forno microondas. Cabe salientar que o couro após o tratamento com ácido sulfúrico como precursor degradou totalmente a massa de couro empregada nos ensaios

Figura 9 – Cinética de remoção de cromo utilizando ácido sulfúrico como agente extrator.



(A)



(B)

Com base na Figura 9 (A), observa-se o ácido apresentou efeito positivo na remoção do metal pesado, com um teor de extração de cromo em agitador orbital e banho de ultrassom de 35,06% e 36,15% respectivamente, em um tempo reacional de 9 h. A aplicação do ultrassom não apresentou efeito significativo na remoção de cromo com o ácido em estudo no mesmo período de tempo. Apesar de conduzir a remoção de cromo, os valores observados foram inferiores aos encontrados no estudo aplicando o líquido iônico sintetizado como agente de extração em 9 h para a melhor condição experimental.

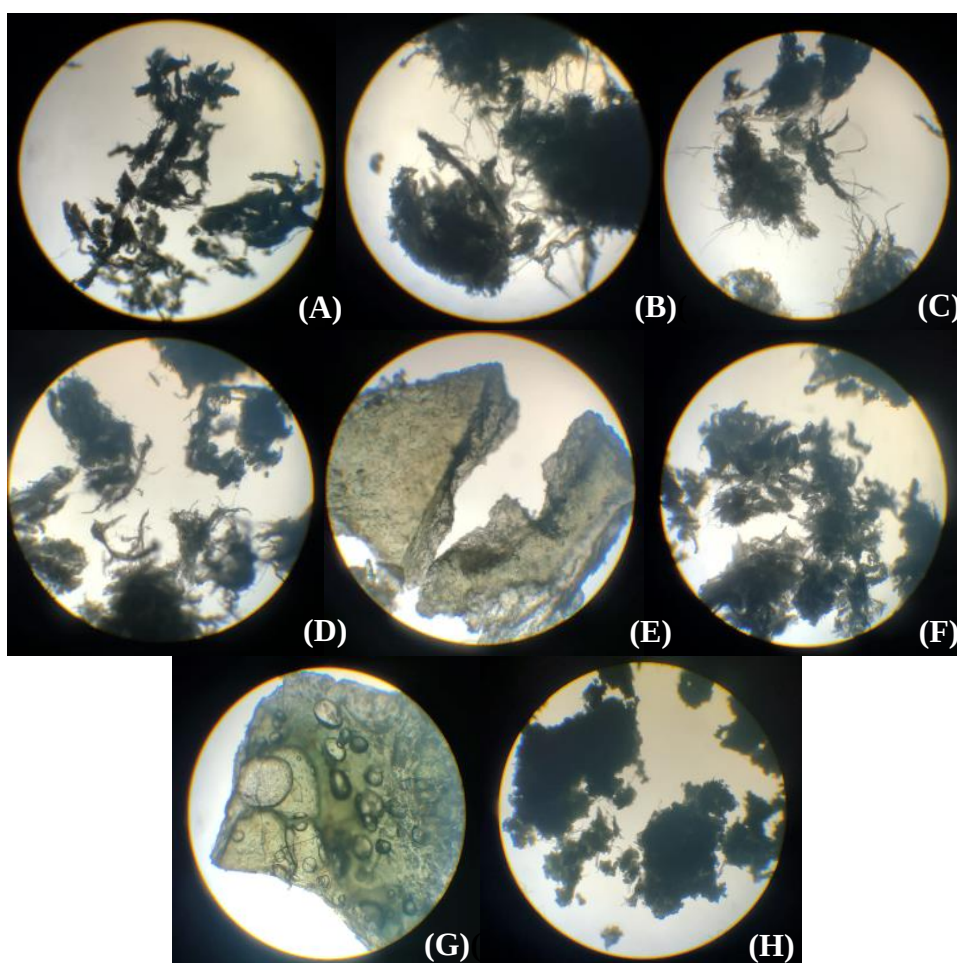
Em relação à aplicação de forno microondas (Figura 9 B), observa-se que o mesmo apresentou efeito significativo para a remoção de cromo, com um percentual de extração de 29,46% em um tempo reacional de 4 min, havendo a degradação total do material proteico nesse período de tempo, o que não aconteceu com o uso do líquido iônico em 5 min de extração.

L. Wang et al. (2019) em seus estudos, relatam que o uso de ácido sulfúrico influencia positivamente o processo de remoção de cromo III do couro. Os mesmos observaram que além da concentração de ácido utilizado, a temperatura e o tempo de reação tiveram o maior efeito sobre a lixiviação do metal pesado. Para taxas mais altas de remoção, os autores utilizaram as seguintes condições experimentais: temperatura de 70 °C, tempo reacional de 2,5 h, concentração do ácido de 8% (fração mássica) e relação sólido-líquido de 1:11 (g/mL).

5.7 Microscopia óptica das amostras de couro

A microscopia óptica foi utilizada visando a observação da estrutura da matriz sólida antes e após os tratamentos realizados com um aumento de 40x. A Figura 10 apresenta as imagens do couro “wet-blue” residual sem tratamento, bem como o ensaio realizado com o precursor do líquido iônico (ácido sulfúrico) e das amostras tratadas em ultrassom, microondas e agitador orbital que foram submetidas às maiores temperaturas e razões molares de líquido iônico, as quais poderiam afetar mais a estrutura fibrosa da matriz de couro.

Figura 10 – Microscopia óptica das amostras de couro antes e após tratamento com líquido iônico em agitador orbital (A) Sem tratamento (B) Planejamento Experimental (50 °C e RM 1:5), (C) Planejamento Experimental (40 °C e RM 1:17), (D) Planejamento Experimental (40 °C e RM 1:10), (E) Ácido Sulfúrico (24 h em agitador orbital), (F) Ultrassom, (G) Ácido Sulfúrico (9 h em ultrassom), (H) Microondas

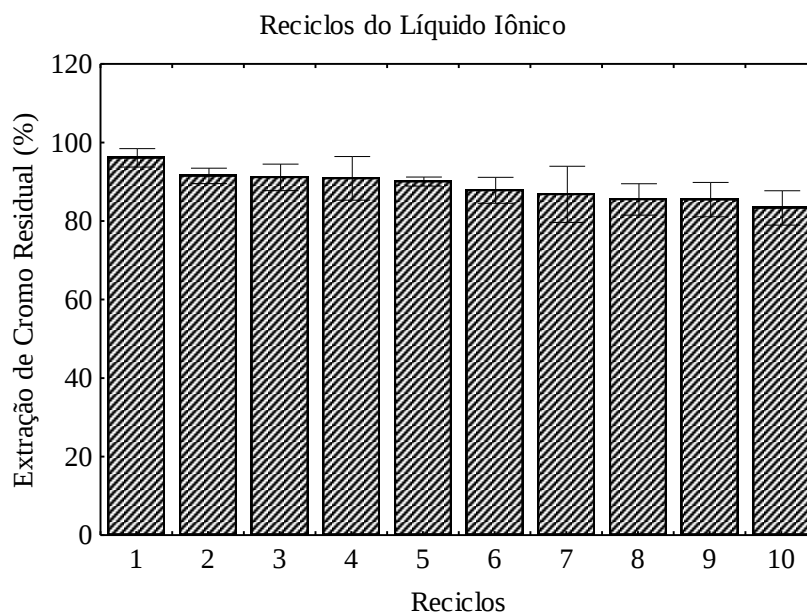


Na microscopia óptica, a imagem observada é resultado da diferença de refletividade da luz incidida sobre o material avaliado. Para materiais que impedem ou interferem na passagem da luz, como é o caso da matriz de couro, somente a superfície do mesmo pode ser observada (RUIZ, 2014). Dessa forma, com base na Figura 10 (A), verifica-se que o couro “wet-blue” apresenta um emaranhado de fibras bem definido, o qual é parcialmente modificado quando submetido à altas temperaturas e razões molares de líquido iônico em agitador orbital.

Observa-se também que nos tratamentos em forno microondas e banho de ultrassom, a estrutura das fibras permaneceu muito semelhante à original, fato que pode ser explicado pelo curto período de tempo reacional empregados nesses ensaios. Em comparação, a estrutura do couro utilizando ácido sulfúrico como agente extrator é totalmente modificada pela degradação das fibras, mostrando que dependendo das condições reacionais, a técnica utilizando líquidos iônicos para a remoção de cromo pode preservar parcialmente ou totalmente a estrutura do couro, viabilizando aplicações futuras.

5.8 Reciclos

A Figura 11 apresenta os resultados de remoção de cromo utilizando o líquido iônico , empregando uma temperatura de extração de 50 °C, razão molar de líquido iônico [LI] de 1:15 (mols de Cr/mols de LI) com agitação fixa de 150 rpm, volume de solução de 250 mL e massa fixa de couro de 5 g para a avaliação de ciclos contínuos até obtenção de rendimento menor que 50% do inicial ou 10 ciclos.

Figura 11 – Reciclos do líquido iônico em agitador orbital

Pode-se observar, a partir dos dados acima, que o rendimento de extração permaneceu constante durante os reusos, mostrando que o líquido iônico sintetizado possui capacidade de reutilização e pode ser reaproveitado no processo de tratamento do couro por mais de 10 ciclos. Esses resultados convergem em relação às características dos líquidos iônicos, os quais podem ser recuperados e reutilizados nos processos produtivos, sendo que seu alto poder complexante com metais, os tornam mais atrativos para o tratamento de efluentes que apresentam metais pesados em sua composição (SOUZA RAMOS et al., 2015).

Outro fato que torna o processo baseado no emprego de líquidos iônicos como agentes extratores, é que após o processo de recuperação de cromo com o aumento do pH da solução, o ácido sulfúrico sofre neutralização total, inviabilizando seu reuso no processo de tratamento. Dessa forma, não foram realizados estudos de reutilização dos precursores do líquido iônico para a extração de cromo do couro “wet-blue” residual.

5.9 Balanço de Massa

A Tabela 7 apresenta o balanço de massa do processo de tratamento do couro “wet-blue” residual utilizando o líquido iônico sintetizado.

Tabela 7 – Balanço de massa do processo de tratamento do couro utilizando três métodos de extração

Método de Extração	Ensaio	Cromo no Extrato (mg)	Cromo Residual no Couro Tratado (mg)	Cromo Lavagem I (mg)	Cromo Lavagem II (mg)	Cromo Lavagem III (mg)	Cromo (mg)	Erro (%)
Agitador Orbital	Branco	94,28 ± 1,77	12,31 ± 2,31	6,95 ± 0,25	-	-	113,54	9,17
	1	52,46 ± 1,76	67,62 ± 0,60	4,54 ± 0,84	1,01 ± 0,08	0,21 ± 0,02	125,84	0,67
	2	97,58 ± 8,58	35,49 ± 2,13	8,47 ± 1,22	1,45 ± 0,22	0,30 ± 0,04	143,29	14,63
	3	76,82 ± 5,65	62,05 ± 1,16	9,68 ± 0,12	2,03 ± 0,07	0,44 ± 0,03	151,03	20,82
	4	96,31 ± 4,76	-	-	-	-	96,31	22,95
	5	47,58 ± 2,10	92,77 ± 1,99	11,15 ± 0,16	1,89 ± 0,06	0,29 ± 0,01	153,68	22,94
	6	119,96 ± 1,80	-	-	-	-	119,96	4,03
	7	61,96 ± 3,03	75,04 ± 0,74	5,50 ± 1,26	0,92 ± 0,04	0,14 ± 0,01	143,56	14,85
	8	104,67 ± 1,04	32,14 ± 1,62	10,63 ± 1,86	1,38 ± 0,03	0,22 ± 0,02	149,04	19,23
	9	100,30 ± 1,93	36,40 ± 0,75	10,81 ± 0,67	1,21 ± 0,01	0,21 ± 0,03	148,93	19,14
	10	96,59 ± 6,94	36,65 ± 1,17	7,92 ± 0,41	0,96 ± 0,06	0,16 ± 0,01	142,28	13,82
	11	75,79 ± 1,37	33,16 ± 1,13	8,63 ± 1,60	1,05 ± 0,192	0,19 ± 0,04	119,12	4,70
Ultrassom	540 min	39,10 ± 0,55	24,40 ± 1,05	0,64 ± 0,01	-	-	64,16	2,66
Microondas	300 min	39,35 ± 0,65	21,30 ± 2,10	0,49 ± 0,02	-	-	61,14	2,18

A elaboração do balanço de massa é de extrema importância para a análise de um novo processo, muitas decisões podem ser tomadas em escala industrial a partir do conhecimento do fluxo de matéria do processo de tratamento (AQUIM et al., 2004).

Para o desenvolvimento do balanço de massa do processo de tratamento do couro com líquido iônico, as amostras líquidas contendo cromo foram analisadas por espectrometria de absorção atômica após cada etapa de tratamento, assim como o cromo residual presente no couro tratado. A massa inicial de cromo em 5 g do material era de 125 mg e com base na Tabela 7 percebe-se que possíveis erros analíticos sucessivos durante o procedimento de amostragem, resultaram em um balanço de massa com valores de cromo superiores ao inicial. A degradação do material proteico em solução também afetou negativamente a realização dos cálculos, pois a recuperação do cromo da solução não pode ser realizada.

6. CONCLUSÃO

O estudo teve como objetivo a síntese do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA] [HSO₄], visando sua utilização como agente extrator para a remoção do cromo presente no couro do tipo “wet-blue”.

A metodologia proposta mostrou-se eficiente para a extração de cromo em condições de temperatura e razões molares de líquido iônico mais altas. O tempo de contato apresentou-se como um limitante de processo, onde a gelatinização do material proteico em tempos muito elevados de tratamento com as condições ótimas de extração pode ser observada.

O modelo de Weibull não linearizado apresentou um desempenho satisfatório para descrever a redução de cromo presente no couro “wet-blue” residual, com coeficientes de correlação (R^2) superiores a 91,00 para todas as metodologias de extração empregadas.

O uso do forno de microondas facilitou a extração do cromo presente no couro “wet-blue” residual, diminuindo o tempo de contato com o agente extrator, apresentando um rendimento de remoção satisfatório em 5 min, minimizando a degradação térmica do couro. A aplicação de ultrassom, apesar de não ter tido efeitos significativos, também mostrou-se eficiente na recuperação do material proteico tratado, viabilizando possíveis aplicações futuras do mesmo.

Dessa forma, percebe-se que o processo de remoção de metais pesados baseados no emprego de líquidos iônicos é uma alternativa atrativa tanto do ponto de vista ambiental por conta da possibilidade de mais de 10 reúsos contínuos no processo, gerando uma menor quantidade de efluente, bem como do ponto de vista econômico, visto que os líquidos iônicos práticos apresentam um baixo custo de produção e poucas etapas de síntese, com possibilidade de recuperação do agente curtente ao final do processo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação do emprego de outros líquidos iônicos como agentes extratores do cromo presente no couro “wet-blue” residual.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDI HASSAN, A. et al. Selective removal of Cd(II), As(III), Pb(II) and Cr(III) ions from water resources using novel 2-anthracene ammonium-based magnetic ionic liquids. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 10, p. 104136, out. 2022.
- ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004: **Resíduos Sólidos – Classificação**, 2004.
- ABOUELELA, A. R. et al. Industrial sludge valorization and decontamination via lipid extraction and heavy metals removal using low-cost protic ionic liquid. **Science of The Total Environment**, v. 835, p. 155451, ago. 2022.
- ADEBIYI, F. M.; YOADE, R. O. Thermodynamic study of the removal of heavy metal ions from heavy oils using tetramethyl ammonium hydroxide pentahydrate ionic liquid. **Petroleum Research**, v. 7, n. 4, p. 545–550, dez. 2022.
- AGUSTINI, C. B. **Co-digestão anaeróbia de resíduos sólidos de curtumes**. [s.l.] Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.
- ALMEIDA, D. P. . et al. Cinética de secagem do feijão adzuki (*Vigna angularis*). **Global Science and Technology**, v. 2, p. 72–83, 2009.
- AMBIENTE, F. E. DO M. **Guia técnico do setor de curtumes / Fundação Estadual do Meio Ambiente**. Disponível em: <https://biblioteca.meioambiente.mg.gov.br/publicacoes/BD_FEAM/Guia_Curtume_Final_logo_Governo.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2023.
- AMBRÓSIO, N. et al. Remoção de metais pesados de efluentes utilizando líquidos iônicos: uma revisão / Removal of heavy metals from effluents using ionic liquids: a review. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 5, p. 50189–50209, 2021.
- ANJOS, D. L. **Modelos de crescimento de psicrotróficos em diferentes temperaturas e pH**. [s.l.] Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2013.
- AQUIM, P. M. . et al. Balanço de massa nos processos de ribeira e curtimento. In **Congresso FLATIQ, Buenos Aires, Argentina.**, 2004.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Bookman Editora: [s.n.].
- BARBIERI, J. B. et al. Deep eutectic solvents applied in the extraction and stabilization of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) phenolic compounds. **Industrial Crops and Products**, v. 144, p. 112049, fev. 2020.
- BEGHETTO, V. et al. The leather industry: a chemistry insight part i: an overview of the industrial process. **Ciências em Ca'Foscari**, n. 1, 2013.
- BIZZI, C. A. et al. Ultrasound-assisted extraction of chromium from residual tanned leather: An innovative strategy for the reuse of waste in tanning industry. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 64, p. 104682, jun. 2020.
- BRANDT-TALBOT, A. et al. An economically viable ionic liquid for the fractionation of lignocellulosic biomass. **Green Chemistry**, v. 19, n. 13, p. 3078–3102, 2017.
- BRASIL. **Lei nº 12305 de 2 de agosto de 2010. Dispõe sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos** Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, Distrito Federal, 2010.
- CAVALCANTE, A. M. DE M. et al. Modelos de predição da cinética de secagem dos grãos da algaroba. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 3, p. 11192–11209, 2020.
- CEPEA. **Centros de estudos avançados em economia aplicada. Dados gerais**. Disponível em: <<https://cepea.esalq.usp.br/boi/?page=100116>>. Acesso em: 15 fev. 2023.
- CETESB, C. DE TECNOLOGIA E DE S. A. **Guia técnico ambiental de curtumes**.

- Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/camaras-ambientais/wp-content/uploads/sites/21/2013/12/Guia-Técnico-Ambiental-de-Curtumes-v2015.pdf>>. Acesso em: 10 fev. 2023.
- CHEN, L. et al. Inexpensive ionic liquids: [HSO₄]⁻-based solvent production at bulk scale. **Green Chem.**, v. 16, n. 6, p. 3098–3106, 2014.
- CHEN, L. et al. Gelatin from leather waste to tough biodegradable packaging film: One valuable recycling solution for waste gelatin from leather industry. **Waste Management**, v. 145, p. 10–19, maio 2022.
- CHINA, C. R. et al. Alternative tanning technologies and their suitability in curbing environmental pollution from the leather industry: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 254, p. 126804, set. 2020.
- CICB. **Exportações Brasileiras de Couros e Peles**. Disponível em: <<https://www.cicb.org.br/cicb/dados-do-setor>>. Acesso em: 19 fev. 2023.
- COOPER, M. ; GUTTERRES, M. ; MARCILIO, N. Environmental developments and researches in brazilian leather sector. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 95, n. 6, p. 243–249, 2011.
- COSTA, A. C. S. . et al. Uso de irradiação de micro-ondas na determinação espectrofotométrica de cromo com EDTA. **Química Nova**, v. 22, p. 194–196, 1999.
- CRUDU, M. et al. New tanning agents based on titanium and zirconium. **Bioterra**, p. 6, 2010.
- DA SILVA, K. M. **Hidrólise de resíduos sólidos da indústria coureira**. [s.l.] Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
- DALCANTON, F. **Produção, extração e caracterização de Poli(3-Hidroxibutirato) por Ralstonia eutropha em diferentes substratos**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. DE. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433–437, jun. 2005.
- DASTYAR, W. et al. Effective pretreatment of heavy metal-contaminated biomass using a low-cost ionic liquid (triethylammonium hydrogen sulfate): optimization by response surface methodology–box behnken design. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 13, p. 11571–11581, 1 jul. 2019.
- DAVARPANA, A.; ZARE, E. N.; ZAMANI, M. Acidic ionic liquid-mediated preparation of shaped electrically conductive poly(p-phenylenediamine). **Journal of Polymer Research**, v. 28, n. 6, p. 224, 28 jun. 2021.
- DOWLATH, M. J. H. et al. Application of advanced technologies in managing wastes produced by leather industries—An approach toward zero waste technology. In: **Concepts of Advanced Zero Waste Tools**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 143–179.
- EGOROV, V. M. et al. Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions. **Talanta**, v. 80, n. 3, p. 1177–1182, jan. 2010.
- ELIODÓRIO, K. P.; PEREIRA, G. J.; MORANDIM-GIANNETTI, A. Functionalized chitosan with butylammonium ionic liquids for removal of Cr(^{VI}) from aqueous solution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 9, p. 49912, 5 mar. 2021.
- FUCK, W. F. **Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavante no couro**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- GANEM, R. S. **Curtumes: aspectos ambientais**. Brasília: BDC Dep, , 2007.

- GHANDI, K. A review of ionic liquids, their limits and applications. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 04, n. 01, p. 44–53, 2014.
- GOUTHAM, R. et al. Ionic liquids in wastewater treatment: A review on pollutant removal and degradation, recovery of ionic liquids, economics and future perspectives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 349, p. 118150, mar. 2022.
- GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J. Protic ionic liquids: properties and applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 1, p. 206–237, 1 jan. 2008.
- GUNDUPALLI, M. P. et al. Understanding the effect of low-concentrated protic ionic liquids (PILs) on coconut (*Cocos nucifera*) residues. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 24 mar. 2022.
- GUTTERRES, M. . Distribuição, deposição e interação química de substâncias de engraxe no couro. In **Congresso FLAQTIC, Salvador**, v. Anais, p. 108–119, 2001.
- HO, T. D.; CANESTRARO, A. J.; ANDERSON, J. L. Ionic liquids in solid-phase microextraction: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 695, n. 1–2, p. 18–43, jun. 2011.
- HOINACKI, E. **Peles e Couros: origens, defeitos e industrialização**. 2. ed. Porto Alegre, SENAI: [s.n.].
- ISOSAARI, P.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Ionic liquid-based water treatment technologies for organic pollutants: Current status and future prospects of ionic liquid mediated technologies. **Science of The Total Environment**, v. 690, p. 604–619, nov. 2019.
- K.K., T. et al. Thermal and spectroscopic investigations on three phosphonium based ionic liquids for industrial and biological applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 307, p. 112960, jun. 2020.
- KANAGARAJ, J.; CHANDRA BABU, N. K.; MANDAL, A. B. Recovery and reuse of chromium from chrome tanning waste water aiming towards zero discharge of pollution. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, n. 16, p. 1807–1813, nov. 2008.
- KASHANINEJAD, M. et al. Freeze dried extract from olive leaves: Valorisation, extraction kinetics and extract characterization. **Food and Bioproducts Processing**, v. 124, p. 196–207, nov. 2020.
- KITANOVIĆ, S.; MILENOVIĆ, D.; VELJKOVIĆ, V. B. Empirical kinetic models for the resinoid extraction from aerial parts of St. John's wort (*Hypericum perforatum* L.). **Biochemical Engineering Journal**, v. 41, n. 1, p. 1–11, ago. 2008.
- LEHMANN, D. .; SCHUCK, F. K. **Vade-mécum do curtidor**. 4. ed. Alemanha: [s.n.].
- MAHARAJA, P. et al. Simultaneous brine recovery and water depollution in highly saline leather industry wastewater using a united halophiles supported nano porous carbon catalyst. **Journal of Cleaner Production**, v. 326, p. 129419, dez. 2021.
- MALEK, A.; HACHEMI, M.; DIDIER, V. New approach of depollution of solid chromium leather waste by the use of organic chelates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 156–162, out. 2009.
- MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JÚNIOR, M. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 251–256, abr. 2000.
- MARWANI, H. M.; BAKHSH, E. M. Selective adsorption of 4-chlorophenol based on silica-ionic liquid composite developed by sol–gel process. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 794–802, out. 2017.
- MEKSI, N.; MOUSSA, A. A review of progress in the ecological application of ionic liquids in textile processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 105–126, set. 2017.
- MELLA, B. **Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

- NEHRING, C.; FABRE, V. V. Modelagem da cadeia produtiva do couro onde a bovinocultura é leiteira. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 14, n. 1, 2020.
- NOGUEIRA, F. G. E. et al. Recycling of solid waste rich in organic nitrogen from leather industry: Mineral nutrition of rice plants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 1064–1069, fev. 2011.
- ORO, C. E. D. **Purificação do sal residual da etapa de destilação da glicerina bruta**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2018.
- PATI, A.; CHAUDHARY, R.; SUBRAMANI, S. A review on management of chrome-tanned leather shavings: a holistic paradigm to combat the environmental issues. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 19, p. 11266–11282, 8 out. 2014.
- PEDROTTI, M. F. et al. Ultrasound-assisted extraction of chromium from tanned leather shavings: A promising continuous flow technology for the treatment of solid waste. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 89, p. 106124, set. 2022.
- PERALTA, A. K. A. N. **Líquidos iônicos como solventes para incrustações em tubulações industriais**. [s.l.] Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná., 2019.
- PERIC, B. et al. (Eco)toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 99–105, out. 2013.
- POPIOLSKI, A. S. **Extração de cromo (Cr) presente em couro “wet-blue” residual com recuperação dos princípios ativos**. [s.l.] Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - Erechim, 2017.
- POPIOLSKI, A. S. et al. Microwave-assisted extraction of Cr from residual tanned leather: A promising alternative for waste treatment from tannery industry. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 107081, fev. 2022.
- PRIEBE, G. P. S. et al. Anaerobic digestion of chrome-tanned leather waste for biogas production. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 410–416, ago. 2016.
- RAJAMANI, S. . et al. Desafios ambientales en la industria del cuero Latinoamericana. **Tecnología del Cuero**, v. 24, p. 16, 2012.
- RAWSON, A.; BRUNTON, N.; TUOHY, M. High pressure–temperature degradation kinetics of polyacetylenes in carrots. **Food Chemistry**, v. 133, n. 1, p. 15–20, jul. 2012.
- RUIZ, M. R. **Caracterização do compósito obtido a partir de borracha natural com negro e resíduos de couro aplicado como pisos e revestimentos**. [s.l.: s.n.].
- SENAI-RS, S. N. DE A. I. **Estado da Arte Tecnológico em Processamento do Couro: Revisão Bibliográfica no âmbito Internacional**. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas: [s.n.].
- SINGH, S. K.; SAVOY, A. W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, p. 112038, jan. 2020.
- SIVAKUMAR, V. Towards environmental protection and process safety in leather processing – A comprehensive analysis and review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 163, p. 703–726, jul. 2022.
- SOUZA RAMOS, T. J. DE et al. Thermoreversible luminescent ionogels with white light emission: an experimental and theoretical approach. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 41, p. 10934–10942, 2015.
- TRIGUEROS, E. et al. Enzymatic hydrolysis of the industrial solid residue of red seaweed

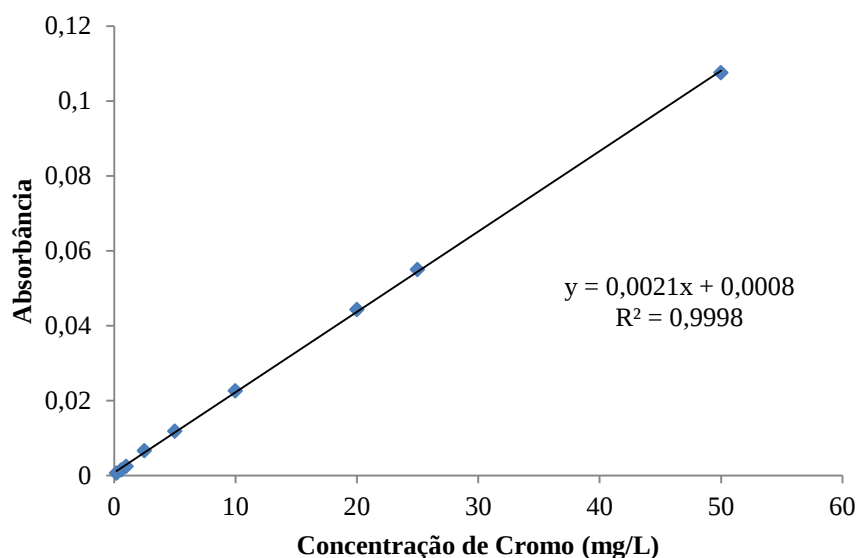
- after agar extraction: Extracts characterization and modelling. **Food and Bioproducts Processing**, v. 126, p. 356–366, mar. 2021.
- VERGARA, M. A. V. et al. The removal of heavy metal cations from an aqueous solution using ionic liquids. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 92, n. 11, p. 1875–1881, nov. 2014.
- VIDAURRE-ARBIZU, M. et al. From the leather industry to building sector: Exploration of potential applications of discarded solid wastes. **Journal of Cleaner Production**, v. 291, p. 125960, abr. 2021.
- VIEIRA, G. N. . **Caracterização e secagem de grãos de linhaça marrom (*Linum usitatissimum* L.) em leito fixo e fluidizado**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2012.
- VIJAYARAGHAVAN, R. et al. Extraction and recovery of azo dyes into an ionic liquid. **Talanta**, v. 69, n. 5, p. 1059–1062, 15 jul. 2006.
- WANG, D. et al. Ultrasonic degradation kinetics and isomerization of 3- and 4-O-caffeoylquinic acid at various pH: The protective effects of ascorbic acid and epigallocatechin gallate on their stability. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 80, p. 105812, dez. 2021.
- WANG, L. et al. Study on the removal of chromium(III) from leather waste by a two-step method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 79, p. 172–180, nov. 2019.
- WOLOSZYN, N. et al. Use of pressurized liquid extraction technique to obtain extracts with biological and antioxidant activity from *Mentha pulegium*, *Equisetum giganteum* and *Sida cordifolia*. **Chemical Papers**, 5 jun. 2022.
- YEE FOONG, C. et al. Blended nylon 6,6 and choline glycinate-ionic liquid for adsorptive nanofiber membrane on the removal of Fe(III) from synthetic wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 368, p. 120677, dez. 2022.
- YOSEPH, Z. et al. Extraction of elastin from tannery wastes: A cleaner technology for tannery waste management. **Journal of Cleaner Production**, v. 243, p. 118471, jan. 2020.
- ZEINER, M. et al. Determination of total chromium in tanned leather samples used in car industry. **Collegium antropologicum**, v. 35, n. 1, p. 89–92, 2011.

9. APÊNDICE – A

Curva de calibração

A curva de calibração sem a presença do líquido iônico empregada para determinação do teor de cromo nas amostras foi realizada por espectrometria de absorção atômica do cromo é apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Curva padrão de cromo.



A partir da Figura 12, observa-se que a relação absorbância *versus* concentração de cromo (mg/L), apresentou uma excelente linearidade para a faixa de concentração avaliada, entre 0,2 - 50 mg/L, com um coeficiente de correlação (R^2) de 99,98. A curva padrão foi desenvolvida para a quantificação do teor de cromo presente no couro bruto e tratado com líquido iônico. Resultados semelhantes foram encontrados por Popiolski (2017) em seus estudos sobre extração de cromo do couro “wet-blue” residual utilizando como agente complexante o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), no qual o presente estudo foi baseado.

Análise Estatística

A análise estatística dos dados experimentais foi realizada utilizando o o *software* Statistica® 5.0 (Statsoft Inc., EUA) com um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) adotado em

todos os casos e Erro Puro, utilizando os dados com três casas decimais para os ensaios de 5 e 18 h e cinco casas decimais para a cinética global (k), ignorando os efeitos não significativos para a análise de ANOVA. A Figura 13 apresenta (A) Efeitos Estimados para a remoção de cromo para 5 h de extração, (B) Tabela de ANOVA para 5 h de extração, (C) Coeficientes de Regressão para 5 h de extração e (D) Tabela dos cálculos dos Graus de Liberdade (GL); Soma dos Quadrados (SQ), Quadrado Médio (QM) e F calculado (Fcalc).

Figura 13 - (A) Efeitos estimados para a remoção de cromo em 5 h de extração, (B) ANOVA, (C) Coeficientes de Regressão e (D) Cálculos GL, SQ, QM e Fcalc.

Effect Estimates; Var.:Remoção de Cr (%) 5h; R-sqr=,94246; Adj:,88492 (Spreadsheet7) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Pure Error=,5802643 DV: Remoção de Cr (%) 5h					
Factor	Effect	Std.Err. Pure Err	t(2)	p	
Mean/Interc.	17,21122	0,439792	39,13492	0,000652	
(1)Temperatura (°C)(L)	25,66410	0,539442	47,57525	0,000442	
Temperatura (°C)(Q)	6,41635	0,643695	9,96800	0,009915	
(2)Teor de LI (mol/mol)(L)	8,06399	0,539442	14,94876	0,004445	
Teor de LI (mol/mol)(Q)	-1,10641	0,643695	-1,71884	0,227783	
1L by 2L	7,69350	0,761751	10,09976	0,009662	

ANOVA; Var.:Remoção de Cr (%) 5h; R-sqr=,94143; Adj:,90239 (Spreadsheet7) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Pure Error=,5802643 DV: Remoção de Cr (%) 5h					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Temperatura (°C)(L)	1313,373	1	1313,373	2263,404	0,000442
Temperatura (°C)(Q)	69,495	1	69,495	119,764	0,008247
(2)Teor de LI (mol/mol)(L)	129,669	1	129,669	223,465	0,004445
1L by 2L	59,190	1	59,190	102,005	0,009662
Lack of Fit	96,618	4	24,155	41,627	0,023597
Pure Error	1,161	2	0,580		
Total SS	1669,505	10			

Regr. Coefficients; Var.:Remoção de Cr (%) 5h; R-sqr=,94246; Adj:,88492 (Spreadsheet7) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Pure Error=,5802643 DV: Remoção de Cr (%) 5h				
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err. Pure Err	t(2)	p
Mean/Interc.	17,21122	0,439792	39,13492	0,000652
(1)Temperatura (°C)(L)	12,83205	0,269721	47,57525	0,000442
Temperatura (°C)(Q)	3,20818	0,321847	9,96800	0,009915
(2)Teor de LI (mol/mol)(L)	4,03200	0,269721	14,94876	0,004445
Teor de LI (mol/mol)(Q)	-0,55320	0,321847	-1,71884	0,227783
1L by 2L	3,84675	0,380875	10,09976	0,009662

Erro Puro

ANOVA				
	SQ	GL	QM	Fcalc
Regressão	1571,7260	4,0000	392,9315	24,1114
Residuo	97,7790	6,0000	16,2965	
Falta de Ajuste	96,6180	4		
Erro Puro	1,1610	2		
Total	1669,5050	10		
Ftab	4,534			

A Figura 14 apresenta (A) Efeitos Estimados para a remoção de cromo para 18 h de extração, (B) Tabela de ANOVA para 18 h de extração, (C) Coeficientes de Regressão para 18 h de extração e (D) Tabela dos cálculos dos Graus de Liberdade (GL); Soma dos Quadrados (SQ), Quadrado Médio (QM) e F calculado (Fcalc).

Figura 14 - (A) Efeitos estimados para a remoção de cromo em 18 h de extração, (B) ANOVA, (C) Coeficientes de Regressão e (D) Cálculos GL, SQ, QM e Fcalc.

Effect Estimates; Var.:Remoção de Cr (%) 18h; R-sqr=,97497; Adj.:94994 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Pure Error=,088752 DV: Remoção de Cr (%) 18h				
Factor	Effect	Std.Err. Pure Err	t(2)	p
Mean/Interc.	38,38731	0,171998	223,1847	0,000020
(1)Temperatura (°C)(L)	42,01360	0,210970	199,1447	0,000025
Temperatura (°C)(Q)	7,77573	0,251742	30,8877	0,001047
(2)Teor de LI (mol/mol)(L)	18,12907	0,210970	85,9319	0,000135
Teor de LI (mol/mol)(Q)	-1,64885	0,251742	-6,5497	0,022526
1L by 2L	9,60900	0,297913	32,2544	0,000960

ANOVA; Var.:Remoção de Cr (%) 18h; R-sqr=,97497; Adj.:94994 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Pure Error=,088752 DV: Remoção de Cr (%) 18h					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Temperatura (°C)(L)	3519,782	1	3519,782	39658,62	0,000025
Temperatura (°C)(Q)	84,674	1	84,674	954,05	0,001047
(2)Teor de LI (mol/mol)(L)	655,371	1	655,371	7384,29	0,000135
Teor de LI (mol/mol)(Q)	3,807	1	3,807	42,90	0,022526
1L by 2L	92,333	1	92,333	1040,35	0,000960
Lack of Fit	112,156	3	37,385	421,23	0,002369
Pure Error	0,178	2	0,089		
Total SS	4487,942	10			

Regr. Coefficients; Var.:Remoção de Cr (%) 18h; R-sqr=,97497; Adj.:94994 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Pure Error=,088752 DV: Remoção de Cr (%) 18h				
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err. Pure Err	t(2)	p
Mean/Interc.	38,38731	0,171998	223,1847	0,000020
(1)Temperatura (°C)(L)	21,00680	0,105485	199,1447	0,000025
Temperatura (°C)(Q)	3,88787	0,125871	30,8877	0,001047
(2)Teor de LI (mol/mol)(L)	9,06453	0,105485	85,9319	0,000135
Teor de LI (mol/mol)(Q)	-0,82442	0,125871	-6,5497	0,022526
1L by 2L	4,80450	0,148956	32,2544	0,000960

Erro Puro

ANOVA				
	SQ	GL	QM	Fcalc
Regressão	4375,6080	5,0000	875,1216	38,95177
Residuo	112,3340	5,0000	22,4668	
Falta de Ajuste	112,1560	3		
Erro Puro	0,1780	2		
Total	4487,9420	10		
Ftab	5,05			

A Figura 15 apresenta (A) Efeitos Estimados para a remoção de cromo para cinética (96 h) Modelo de Weibull de extração, (B) Tabela de ANOVA para 18 h de extração, (C) Coeficientes de Regressão para 18 h de extração e (D) Tabela dos cálculos dos Graus de Liberdade (GL); Soma dos Quadrados (SQ), Quadrado Médio (QM) e F calculado (Fcalc).

Figura 15 - (A) Efeitos estimados para a remoção de cromo para a cinética de extração (96 h) Modelo de Weibull, (B) ANOVA, (C) Coeficientes de Regressão e (D) Cálculos GL, SQ, QM e Fcalc.

Effect Estimates; Var.: Cinética; R-sqr=.9202; Adj.:84041 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Pure Error=0 DV: Cinética					
Factor	Effect	Std.Err. Pure Err	t(2)	p	
Mean/Interc.	0,000506	0,000017	30,33297	0,001085	
(1)Temperatura (°C)(L)	0,001217	0,000020	59,52180	0,000282	
Temperatura (°C)(Q)	0,000715	0,000024	29,32318	0,001161	
(2)Teor de LI (mol/mol)(L)	0,000401	0,000020	19,62145	0,002587	
Teor de LI (mol/mol)(Q)	0,000182	0,000024	7,46615	0,017471	
1L by 2L	0,000600	0,000029	20,78461	0,002307	

ANOVA; Var.: Cinética; R-sqr=.9202; Adj.:84041 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Pure Error=0 DV: Cinética					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Temperatura (°C)(L)	0,000003	1	0,000003	3542,845	0,000282
Temperatura (°C)(Q)	0,000001	1	0,000001	859,849	0,001161
(2)Teor de LI (mol/mol)(L)	0,000000	1	0,000000	385,001	0,002587
Teor de LI (mol/mol)(Q)	0,000000	1	0,000000	55,743	0,017471
1L by 2L	0,000000	1	0,000000	432,000	0,002307
Lack of Fit	0,000000	3	0,000000	150,248	0,006619
Pure Error	0,000000	2	0,000000		
Total SS	0,000005	10			

Regr. Coefficients; Var.: Cinética; R-sqr=.9202; Adj.:84041 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Pure Error=0 DV: Cinética					
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err. Pure Err	t(2)	p	
Mean/Interc.	0,000506	0,000017	30,33297	0,001085	
(1)Temperatura (°C)(L)	0,000608	0,000010	59,52180	0,000282	
Temperatura (°C)(Q)	0,000358	0,000012	29,32318	0,001161	
(2)Teor de LI (mol/mol)(L)	0,000201	0,000010	19,62145	0,002587	
Teor de LI (mol/mol)(Q)	0,000091	0,000012	7,46615	0,017471	
1L by 2L	0,000300	0,000014	20,78461	0,002307	

Erro Puro

ANOVA				
	SQ	GL	QM	Fcalc
Regressão	0,000004	5,0000	8,7E-07	11,5318
Residuo	0,000000	5,0000	7,55E-08	
Falta de Ajuste	0,000000	3		
Erro Puro	0,000000	2		
Total	0,000005	10		
Ftab	5,05			