

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais-
PPGEM

DESCROMAGEM ÁCIDA DE RESÍDUOS DE COURO
(SERRAGEM DE REBAIXADEIRA)

Carlos Atalla Hidalgo Hijazin

Dissertação para obtenção do título de Mestre
Em Engenharia

Porto Alegre
2003

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais-
PPGEM

DESCROMAGEM ÁCIDA DE RESÍDUOS DE COURO
(SERRAGEM DE REBAIXADEIRA)

Carlos Atalla Hidalgo Hijazin
Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais-PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre
2003

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração metalurgia extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof.Dr.André Jablonski

Banca Examinadora:

Prof.Dra.Ângela Garcia de Souza

Prof.Dra.Iara Maria de Souza Dutra

Prof.Dra.Márcia Silva da Rocha - CNPq

Prof.Dr.Carlos Arthur Ferreira
Coordenador do PPGEM

Dedico esta dissertação a minha esposa Silvia Macedo Hijazin, que em todos os momentos incentivou-me e deu-me todo o seu apoio. Dedico também a minha filha Natália por me receber todos os dias com seu lindo sorriso tornado meus dias mais felizes.

Aos meus pais Atalla Abdalla Odeh Hijazin e Irma de Las Mercedes Hidalgo Saez pelo seu carinho, apoio e preocupações constantes.

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao professor Doutor André Jablonski pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado.

Ao mestre em Engenharia Eduardo de Maio Francisco pela sua amizade e apoio nesta etapa de minha vida.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Geoquímica Ambiental (LAGEAMB) pela compreensão, sugestões e observações valiosas.

À Prof.Dra. Andréa Moura Bernardes , do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) e a Enga.Quím. Virginia Rodrigues Dihl e seus bolsistas, pela realização das análises das amostras, incentivo e atenção.

Ao Instituto Euvaldo Lodi de Santa Catarina (IEL/SC) e parcerias do Projeto Couro, em especial ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 A Indústria do Couro	3
2.2 Curtimento ao Cromo	4
2.2.1 Mecanismos de Curtimento.....	5
2.3 Resíduos Sólidos Gerados em Curtumes	7
2.4 Toxicidade da Serragem de Rebaixadeira	9
2.5 Rotas Ambientais do Cromo.....	11
2.5.1 Cromo na Água	11
2.5.2 Cromo no Solo	16
2.5.3 Cromo no Ar.....	18
2.6 Hidrólise Ácida da Serragem de Rebaixadeira.....	18
2.7 Complexos de Cr III com Ácidos Orgânicos	20
2.7.1 Complexos de Cr III com o Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA sódico)	23
2.7.2 Complexos de Cr III com o Ácido 2,6-piridinadicarboxílico (2,6-PDC)	27
2.7.3 Complexos de Cr III o Ácido Cítrico	28
2.8 Constantes de Estabilidade dos Complexos Orgânicos Metálicos.....	30
2.9 Métodos Analíticos para Determinação do Cromo	30
2.9.1 Método Titulométrico	30
2.9.2 Espectrofotometria (Método Colorimétrico)	31
2.10 Estudo dos Interferentes na determinação do Cromo	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Reagentes e Soluções	35
3.1.1 Reações de Complexação	35

3.1.2 Determinação de Cromo	35
3.2 Equipamentos para Preparação e Análise das Amostras	36
3.3 Metodologia	36
3.3.1 Coleta e Preparação das Amostras.....	36
3.3.2 Análise de Caracterização Física da Serragem de Rebaixadeira	40
3.3.3 Análises de Caracterização Química e Físico Química da Serragem de Rebaixadeira	41
3.3.3.1 Teor de Umidade da Serragem de Rebaixadeira	41
3.3.3.2 Teor de Cinzas da Serragem de Rebaixadeira	41
3.3.3.3 Análise Elementar da Serragem de Rebaixadeira.....	41
3.3.3.4 Cifra Diferencial e pH do Extrato Aquoso da Serragem de Rebaixadeira	42
3.3.3.5 Determinação do Teor de Metais da Serragem de Rebaixadeira.....	42
3.3.4 Estudos de Descromagem Ácida da Serragem de Rebaixadeira.....	44
3.3.4.1 Reações de Complexação Cr-EDTA sódico.....	44
3.3.4.2 Reações de Complexação Cr-Ácido Cítrico	45
3.3.4.3 Reações de Complexação Cr-2,6-PDC.....	46
3.3.5 Planejamento Estatístico dos Experimentos	47
3.3.5.1 Identificação das Variáveis.....	47
3.3.5.2 Identificação do Projeto Experimental	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1 Análise de Caracterização Física de Serragem de Rebaixadeira	52
4.2 Análises de Caracterização Química e Físico Química da Serragem de Rebaixadeira	53
4.2.1 Análise Imediata da Serragem de Rebaixadeira	53
4.2.2 Análise Elementar da Serragem de Rebaixadeira.....	53
4.2.3 Análises Químicas e Físico Químicas da Serragem de Rebaixadeira	54
4.2.4 Análise de Metais da Serragem de Rebaixadeira	55
4.3 Estudos de Descromagem Ácida da Serragem de Rebaixadeira.....	55
4.3.1 Descromagem da Serragem de Rebaixadeira com EDTA sódico	56
4.3.2 Descromagem da Serragem de Rebaixadeira com Ácido Cítrico	63
4.3.3 Descromagem da Serragem de Rebaixadeira com Ácido 2,6-PDC	70
4.3.4 Comparação entre os Agentes Complexantes	77

5 CONCLUSÕES	80
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

LISTA DE FIGURAS

2.1 - Cadeia de couros e derivados.....	4
2.2 - Reações cromo-colágeno	7
2.3 - Representação esquemática de uma Rebaixadeira.....	8
2.4 - Fluxograma da produção de couro e geração de resíduos sólidos.....	10
2.5 - Ciclo ambiental do cromo.....	12
2.6 - Diagrama da distribuição das espécies de Cr III em função do pH.....	14
2.7- Diagrama da distribuição das espécies de Cr VI em função do pH	15
2.8 - Oxidação-Redução em solos do Cr III e Cr VI	17
2.9 - Formas estruturais da difenilcarbazida e seu complexo de cromo.....	32
3.1 - Fluxograma do processo de amostragem	37
3.2 - Fluxograma das etapas da parte experimental	38
3.3 - Serragem de rebaixadeira seca a 40°C em estufa por 24h	39
3.4 - Moinho de facas	39
3.5 - Misturador de casca gêmea em V.....	40
3.6 - Serragem de rebaixadeira seca, moída e homogeneizada.....	40
4.1 - Resultados da análise granulométrica da serragem de rebaixadeira.....	53
4.2 - Efeito da temperatura no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira com EDTA sódico em função do pH.....	60
4.3 - Efeito do tempo no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira com EDTA sódico em função do pH	60
4.4 - Efeito da razão molar (Cr/EDTA sódico) no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira em função do pH	61
4.5 - Efeito do tempo no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira com EDTA sódico em função da temperatura.....	62
4.6 - Efeito da razão molar (Cr/EDTA sódico) no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira em função da temperatura.....	62
4.7 - Efeito da razão molar (Cr/EDTA sódico) no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira em função do tempo	63
4.8 - Efeito da temperatura no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira com ácido cítrico em função do pH	66
4.9 - Efeito do tempo no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira com ácido cítrico em função do pH	67

4.10 - Efeito da razão molar ($\text{Cr}/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira em função do pH	68
4.11 - Efeito do tempo no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira com Ácido Cítrico em função da temperatura	69
4.12 - Efeito da razão molar ($\text{Cr}/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira em função da temperatura.....	69
4.13 - Efeito da razão molar ($\text{Cr}/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira em função do tempo	70
4.14 - Efeito da temperatura no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira com Ácido 2,6-PDC em função do pH.....	73
4.15 - Efeito do tempo no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira com Ácido 2,6-PDC em função do pH.....	74
4.16 - Efeito da razão molar ($\text{Cr}/2,6\text{-PDC}$) no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira em função do pH	75
4.17 - Efeito do tempo no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira com Ácido 2,6-PDC em função da temperatura	75
4.18 - Efeito da razão molar ($\text{Cr}/2,6\text{-PDC}$) no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira em função da temperatura.....	76
4.19 - Efeito da razão molar ($\text{Cr}/2,6\text{-PDC}$) no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira em função do tempo	76
4.20 - Efeito da razão molar ($\text{Cr}:\text{Ligante}$) no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira em função do tipo de agente quelante.....	77
4.21 - Efeito do tempo no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira em função do tipo de agente quelante	78
4.22 - Efeito da temperatura no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira em função do tipo de agente quelante	78
4.26 - Efeito do pH no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira em função do tipo de agente quelante	79

LISTA DE TABELAS

2.1 - Limites para o cromo estabelecidos pela NBR 10004.....	9
2.2 - Potenciais padrão do sistema Cr (VI)/Cr (III).....	17
2.3 - Estados de oxidação e estereoquímica do cromo.....	22
2.4 - Constantes de estabilidade para complexos orgânicos metálicos	30
2.5 - Métodos analíticos para determinação do cromo.....	31
3.1 - Características do experimento de descromagem ácida.....	47
3.2 - Variáveis de processo (fatores controláveis).....	48
3.3 - Parâmetros de processo da descromagem ácida	49
4.1 - Análise granulométrica da serragem de rebaxadeira seca e moída.....	52
4.2 - Análise imediata da serragem de rebaxadeira	54
4.3 - Análise elementar da serragem de rebaxadeira.....	54
4.4 - Propriedades químicas e físico-químicas da serragem de rebaxadeira	55
4.5 - Análise de metais da serragem de rebaxadeira	55
4.6 - Zonas de transição de pH para o EDTA sódico, Ácidos 2,6-PDC e Cítrico.....	56
4.7 - Descromagem percentual da serragem de rebaxadeira com EDTA sódico	57
4.8 - Anova para descromagem da serragem de rebaxadeira com EDTA sódico	59
4.9 - Descromagem percentual da serragem de rebaxadeira com Ácido Cítrico.....	64
4.10 - Anova para descromagem da serragem de rebaxadeira com Ácido Cítrico...65	
4.11 - Descromagem percentual da serragem de rebaxadeira com Ácido 2,6-PDC.....	71
4.12 - Anova para descromagem da serragem de rebaxadeira com Ácido 2,6-PDC.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- A Fator pH;
- a Número de níveis do fator A;
- B Fator temperatura (°C);
- b Número de níveis do fator B;
- C Fator tempo (h);
- CMM Comparação múltipla de médias;
- c Número de níveis do fator C;
- D Fator razão molar Cr:Ligante (mol/mol) ;
- d Número de níveis do fator D;
- F Teste F de snedecor;
- GDL Graus de liberdade;
- k Número de fatores;
- Ld Limite de decisão;
- MQ Média quadrada;
- N Número de ensaios;
- n Número de repetições para cada condição experimental;
- SQ Variância;
- SQR Variância residual;
- $S_{\bar{x}}$ Desvio padrão das médias;
- TC Termo de correção da variância;
- T... Percentual total de extração do cromo da serragem de rebaixadeira;
- $\Sigma T_{i...}$ Somatório dos percentuais de extração do cromo em relação ao pH;
- $\Sigma T_{.j.}$ Somatório dos percentuais de extração do cromo em relação à temperatura;
- $\Sigma T_{.k.}$ Somatório dos percentuais de extração do cromo em relação ao tempo;
- $\Sigma T_{...l}$ Somatório dos percentuais de extração do cromo em relação à razão molar Cr:Ligante ;
- $\Sigma T_{ij.}$ Somatório dos percentuais de extração do cromo em relação à interação entre o pH e à temperatura;
- $\Sigma T_{i.k.}$ Somatório dos percentuais de extração do cromo em relação à interação entre o pH e o tempo;
- $\Sigma T_{i..l}$ Somatório dos percentuais de extração do cromo em relação à interação entre o pH e à razão molar Cr:Ligante ;

- $\Sigma T.jk$. Somatório dos percentuais de extração do cromo em relação à interação entre a temperatura e o tempo;
- $\Sigma T.j.l$ Somatório dos percentuais de extração do cromo em relação à interação entre a temperatura e a razão molar Cr:Ligante ;
- $\Sigma T..kl$ Somatório dos percentuais de extração do cromo em relação à interação entre o tempo e a razão molar Cr:Ligante ;
- $\Sigma Tij.k$. Somatório dos percentuais de extração do cromo em relação à interação entre o pH, a temperatura e o tempo;
- $\Sigma Tij.l$ Somatório dos percentuais de extração do cromo em relação à interação entre o pH, a temperatura e a razão molar Cr:Ligante ;
- $\Sigma Ti.kl$ Somatório dos percentuais de extração do cromo em relação à interação entre o pH, o tempo e a razão molar Cr:Ligante ;
- $\Sigma T.jkl$ Somatório dos percentuais de extração do cromo em relação à interação entre a temperatura, o tempo e a razão molar Cr:Ligante ;
- $\Sigma Tij.kl$ Somatório dos percentuais de extração do cromo em relação à interação entre o pH, a temperatura, o tempo e a razão molar Cr:Ligante ;
- Σy^2_{ijkl} Somatório do quadrado dos percentuais de extração do cromo de todos experimentos realizados;
- α Nível de significância;

RESUMO

O presente trabalho trata do processo de descromagem da serragem de rebaixadeira com a utilização de ácidos orgânicos. A metodologia utilizada apresenta potencial para aplicação em problemas ambientais e industriais, relacionados com resíduos cromados, especialmente para indústria de curtimento. Foram testados três tipos diferentes de agentes complexantes: ácido 2,6-piridinadicarboxílico, ácido cítrico e o ácido etilenodiaminotetracético sódico. A melhor eficiência de extração do cromo da serragem de rebaixadeira foi encontrada com os ácidos 2,6-piridinadicarboxílico e cítrico, alcançando-se níveis de remoção de cromo de 87,75 % e 87,24% respectivamente, no entanto o ácido cítrico é o melhor agente complexante em relação ao ácido 2,6-piridinadicarboxílico e ao ácido etilenodiaminotetracético sódico, não só pela sua alta eficiência de extração do cromo do resíduo de couro, mas também pelo seu menor custo e pela sua natureza não tóxica. A determinação quantitativa do cromo dos complexos organometálicos foi realizada utilizando-se o método colorimétrico. O processo foi analisado e otimizado através de um projeto de experimentos fatorial cruzado completo para avaliação dos diversos efeitos, resultando em uma proteína de coloração branca. O projeto experimental foi aplicado de forma a possibilitar a análise da influência de quatro fatores controláveis na variável de resposta. Os fatores controláveis analisados foram o pH, temperatura, tempo de reação e razão molar (cromo: ligante).

ABSTRACT

This work concerns the dechroming process of leather shavings, using organic acids. The methodology using has potential for application to environmental and industrial problems concernig chromium waste, especially in the tanning industry. Three different types of complexants agents were studied: 2,6-pyridinedicarboxylic acid, citric acid and sodium ethylenediaminetetraacetic acid. The better efficiency of chromium extraction from leather shavings was achieved with 2,6-pyridinedicarboxylic and citric acids, reaching 87,75 % and 87,24% of chrome removing respectively, but citric acid is the preferred chelating agent over 2,6-pyridinedicarboxylic acid and sodium ethylenediaminetetraacetic acid not only because of its high efficiency of chromium extraction from leather waste , but also its relatively low cost an non-toxic nature. The quantitative determination the chromium of the organometallic complexes was realized using colorimetric method. The process was analyzed through the complete crossing factorial experimental designs that enables the study of most significant variables resulting in a good consistence an white protein. The experimental design was applied to analyze the influence of four control factors on the response variable. The control factors analyzed were the pH, temperature, reaction time and molar ratio (chromium:ligant).

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação com o meio ambiente, os curtumes passaram a receber severas abordagens pelos órgãos ambientais devido à elevada quantidade de resíduos gerados especialmente sólidos. No Rio Grande do Sul, segundo levantamentos de dados aplicados à região metropolitana de Porto Alegre, 90% dos resíduos cromados são serragem de rebaixadeira, originada através da operação mecânica que tem a função de uniformizar a espessura do couro e cerca de 3 a 6kg são gerados por couro trabalhado (MÄHLER,1999). A região do Vale do Rio dos Sinos considerada a mais importante do complexo coureiro calçadista brasileiro, é também grande geradora da serragem de rebaixadeira, que de acordo com a norma NBR 10004 é classificada como resíduo sólido perigoso, classe I, motivando desta forma o desenvolvimento de processos que propiciem uma destinação ambientalmente adequada para estes resíduos no estado.

O sulfato básico de cromo (III) oferece ao couro proteção à putrefação, maciez, flexibilidade, e outras propriedades que fazem deste sal ser o mais empregado na indústria curtente e não possuir substituto a altura. Embora muitos autores afirmem que o estado trivalente do cromo é completamente inofensivo à saúde e ao meio ambiente, além de ser elemento traço fundamental à saúde do ser humano, existem condições em que este elemento pode ser oxidado em contato com o solo, ou pode ser lixiviado pelas chuvas ácidas e oxidado ao cromo (VI), reconhecidamente nocivo (JAMES, 2002).

Existem alternativas viáveis, do ponto de vista técnico, para destinação da serragem de rebaixadeira através da produção de couro regenerado, separação do cromo da proteína (descromagem ácida, alcalina, enzimática, destruição termoquímica), aterros industriais perigosos (ARIPs), incineração etc. Apesar disso, a maior parte dos resíduos cromados é armazenada em depósitos, descartada como lixo, queimada sem condições

controladas ou disposta aleatoriamente no solo, sem nenhum tratamento prévio ou reaproveitamento devido ao cromo existente. De acordo com os dados da Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM), cerca de 1610 m³ de aparas, retalhos e serragem com cromo são dispostos irregularmente em aterros ou lixões municipais (VIERO, 2000).

Este trabalho teve como objetivo verificar a viabilidade tecnológica do descurtimento da serragem de rebaxadeira utilizando-se reações de complexação entre o cromo da proteína e ácidos orgânicos (Ácido Cítrico, 2,6-PDC e EDTA sódico), o processo de descromagem ácida foi utilizado com o intuito de se buscar uma solução adequada para promover a eliminação segura e ambientalmente aceitável da serragem rebaxadeira com o possível reaproveitamento do cromo no processo de curtimento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A Indústria do Couro

A origem do complexo -coureiro calçadista brasileiro remonta a meados do século XIX, quando imigrantes europeus implementaram a atividade de curtume do couro, visando a fabricação de selas para a montaria e sandálias possibilitadas em função da existência anterior da pecuária de corte nessas regiões (COSTA, 1993). O Brasil, com o terceiro maior rebanho do mundo, abrigando somente no processamento de couros bovinos 596 empresas entre curtumes completos e de acabamento fornece à indústria de couros cerca de 24 milhões de peles bovinas por ano, além de oito milhões de peles caprinas e ovinas, esta abastece o parque fabril calçadista (400 indústrias espalhadas pelo país), que responde pela exportação de 140 milhões de calçados por ano gerando divisas na ordem de US\$ 1,4 bilhões por ano (ABQTIC, 1994). A disponibilidade de couros bovinos ao longo dos anos apresenta uma taxa histórica de crescimento com um aumento de 23,8 para 33 milhões de couros bovinos no período de 1990 a 1999 representando uma taxa de crescimento de 4,1% neste período (SANTOS, 1999). De acordo com Gorine e Siqueira (1998), a indústria de curtume no Brasil, muito favorecido pelo maior rebanho bovino comercializável no mundo, começou a sofrer os primeiros aperfeiçoamentos após o término da primeira guerra mundial, com a incorporação dos equipamentos e tecnologias advindos da Europa, permitindo inclusive o início da exportação do couro. Na configuração mais comum do fluxo produtivo, o couro salgado é fornecido pelos frigoríficos aos curtumes, que podem processá-lo total (couros acabados) ou parcialmente (wet blue ou semi-acabados (crust)). Os curtumes por sua vez, abastecem as empresas nacionais, tendo destaque à indústria de artefatos de couro e, sobretudo, a de calçados, assim como o mercado externo. Finalmente, as empresas de artefatos de couro e calçados abastecem ambos os mercados externo e interno.

Gorine e Siqueira (1998) relatam que de acordo com publicações do banco nacional de desenvolvimento (BNDES), apenas 30% da produção de curtumes destina-se ao mercado externo, enquanto 70% destina-se às empresas brasileiras de calçados e artefatos de couro.

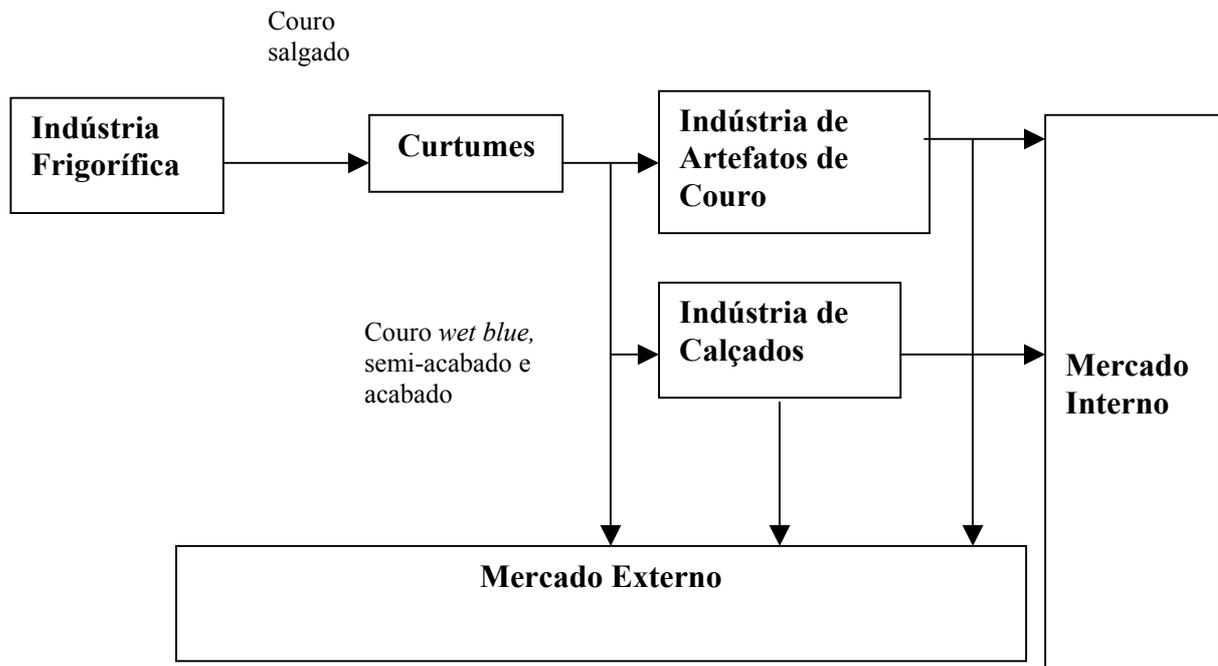


Figura 2.1: Cadeia de Couros e Derivados

Fonte : IEL , et al. (2000)

2.2 Curtimento ao Cromo

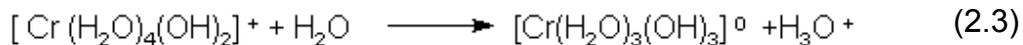
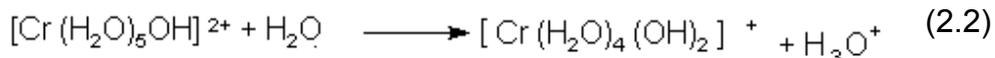
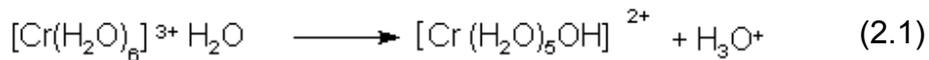
O curtimento ao cromo consiste de uma reticulação das cadeias de colágeno (cross-linking) pela ação do agente curtente. O processo envolve a formação de um complexo entre o Cr III e a cadeia lateral de grupos carboxílicos dos ácidos glutâmico e aspártico do colágeno, o principal componente do couro e da pele (COVINGTON et al., 2001). Os grupos de colôgênio ($C_{102}H_{149}N_{31}O_{38}$), proteína coloidal nitrogenada da pele, que reagem face aos agentes curtentes usados pelos curtidores até agora são os ácidos carboxílicos, os grupos amino e as ligações peptídicas (HERNADEZ, 1995). Os aminoácidos carboxílicos reagem principalmente com os sais curtentes metálicos, os aminoácidos com grupos amino reagem principalmente com aldeídos e as ligações peptídicas que são as regiões para a formação de pontes de hidrogênio com taninos vegetais e sintéticos. A partir do curtimento, onde adquirem estabilidade, as peles passam a ser chamadas de couro. O couro tem por característica a resistência à putrefação e a influências orgânicas. Dentre os processos de curtimento, aquele com o uso de sais de cromo é, em todo o mundo, o sistema mais utilizado atualmente, em função das características conferidas aos couros, como elasticidade, resistência ao rasgamento, estabilidade hidrotérmica, e principalmente devido à grande versatilidade do couro curtido. No curtimento ao cromo utiliza-se exclusivamente Cr III, normalmente sob a forma de

sulfato básico de cromo $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$. As reticulações formadas pelos grupos cromo-carboxílico são mais fortes que a interação entre os polifenóis e as ligações peptídicas do colágeno por pontes de hidrogênio, no entanto estas últimas são muito estáveis, pois reforçam toda estrutura do colágeno.

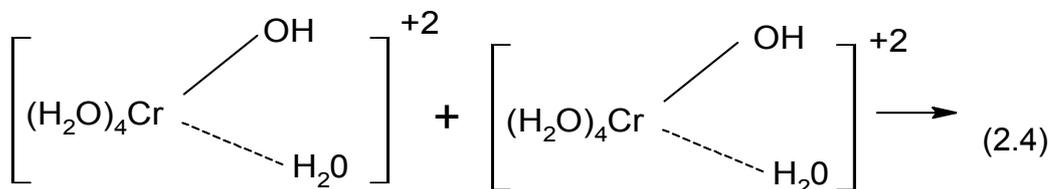
2.2.1 Mecanismos de Curtimento

As principais reações envolvidas no processo de curtimento são a hidrólise, a olifização, a oxolifização, o mascaramento e as reações cromo-colágeno.

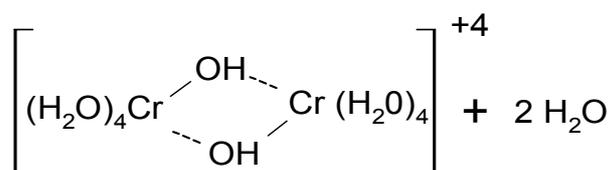
Os sais de Cr III quando dissolvidos em água apresentam hidrólise ácida e grande tendência à formação de complexos. Em solução aquosa o Cr III se encontra associado a seis moléculas de água formando o íon hexa-aquo cromo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ (FLORES e GONÇALVES, 1997).



Observando as reações de hidrólise acima se verifica que o complexo de cromo trivalente recebeu elétrons em solução aquosa sendo assim considerado um agente redutor. Na reação de olifização ou envelhecimento os complexos de cromo hidrolisados reagem entre si formando um composto de maior volume molecular que pode-se chamar oligômero.

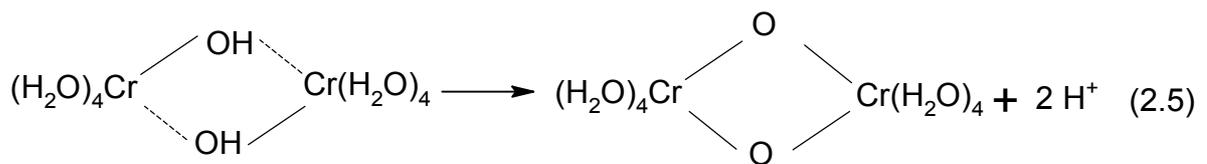


Complexo de cromo com basicidade 33%



Observa-se que a basicidade do complexo permanece constante, porém aumenta o tamanho do complexo e a carga catiônica deste (HOINACKI et al., 1994). A reação de olifação, entre dois complexos hidrolisados é mostrada na figura 2.4.

Segundo Hoinacki et al. (1994), as soluções com sais de cromo olificados com o tempo se modificam, e tornam-se mais ácidas devido à eliminação dos íons hidrogênio, isto ocorre por simples envelhecimento dos complexos olificados ou por aquecimento prolongado, estes novos compostos são chamados oxolificantes.



O mascaramento dos sais de cromo consiste na substituição parcial dos grupos aquo desse sal por grupos ácidos, que tem maior tendência a formar complexos (FLÔRES e GONÇALVES, 1997). Pelo mascaramento resulta uma penetração mais profunda e uniforme dos sais na pele, pois se reduz a reatividade do curtente. Os agentes mascarantes podem ser orgânicos e inorgânicos. Os agentes orgânicos são os radicais ácidos como o formiato, acetato, citrato, ftalato, oxalato etc. Os sais inorgânicos são os sulfatos, sulfitos, silicatos e polifosfatos.

Na reação cromo-colágeno ocorre inicialmente à difusão do sal de cromo para o interior da fibra e posteriormente a fixação do mesmo. Inicialmente o sal de cromo não tem reatividade com a pele, possuindo maior velocidade de difusão. Após a penetração em toda a superfície da pele, inicia-se o aumento da alcalinidade (pH) e da temperatura, fazendo com que o complexo de cromo reaja com a estrutura protéica, promovendo o curtimento. Durante a difusão o pH da pele deve ser ácido (entre 3 e 4) para que não ocorra reação do cromo com a proteína. No meio ácido os grupos carboxílicos da molécula de colágeno se encontram na forma não ionizada, não estando disponíveis para reação. Outro fator que afeta a reatividade do cromo com a pele é a basicidade do curtente, ou seja, o percentual do total das valências primárias do átomo de cromo que se encontram ocupadas por grupos hidroxila, esta é proporcional a sua reatividade. Usualmente empregam-se curtentes com 33% de basicidade para garantir a penetração do cromo evitando curtimentos superficiais; a seguir, a basicidade dos sais de cromo é aumentada com finalidade de fixar o curtente à pele, através da adição de produtos alcalinos até atingir a basicidade

entre 45 e 50% (FLÔRES e GONÇALVES, 1997). Abaixo são mostradas as estruturas do sal de cromo, da pele antes do curtimento e também do couro curtido.

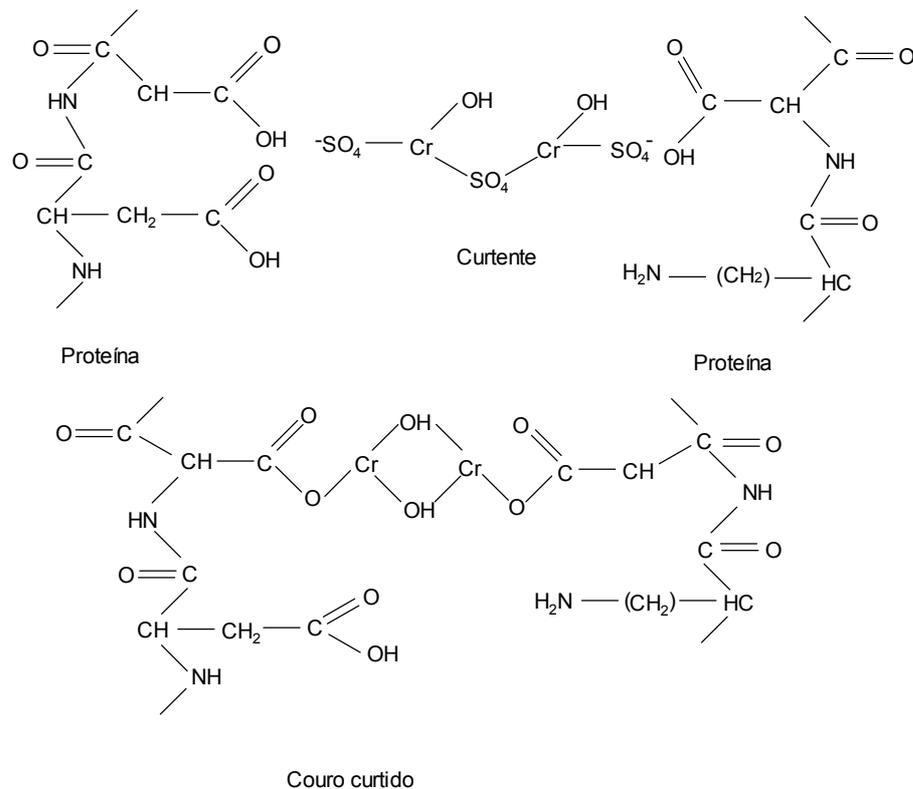


Figura 2.2: Reações cromo-colágeno

Fonte: Flôres e Gonçalves (1997)

2.3 Resíduos Sólidos Gerados em Curtumes

Os resíduos sólidos gerados no processamento do couro podem ser classificados em não curtidos, curtidos e em lodos de tratamento de efluentes, sendo os resíduos curtidos, oriundos do rebaixamento (operação que visa atingir a espessura uniforme em todo o couro) os que apresentam maior volume nos curtumes (GODOLPHIM, 2000). A figura 2.3 apresenta uma representação esquemática de uma rebaixadeira que produz o resíduo que é objeto de estudo deste trabalho.

Os resíduos não curtidos são gerados desde a pele bruta até os resíduos do descarte e da divisão, sendo constituídos por: recortes efetuados nos couros ainda em estado “in natura”, antes do remolho conhecidos como aparas não caleadas (recorte de parte da cabeça, garras, rabo etc.), resíduos provenientes da operação de descarte conhecidos como carnaça (restos de carne e gordura aderentes à

pele), aparas caleadas (testa ou cabeça, rebarbas da carnaça, etc.) obtidas após o descarte onde é efetuado um recorte na pele que já passou pelo processo de depilação e caleiro (tripa) e finalmente por raspas caleadas obtidas após a etapa de divisão (TEIXEIRA, 1985).

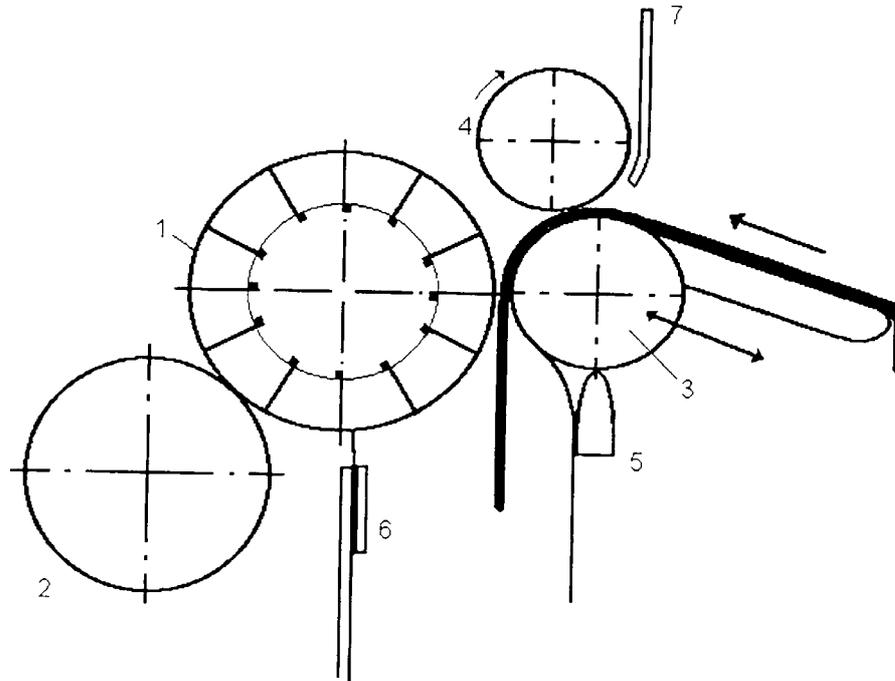


Figura 2.3: Representação Esquemática de uma Rebaixadeira.

Fonte: Mähler (1999)

- | | |
|---------------------------|------------------------|
| 1. Cilindro de lâminas | 5. Ventilador |
| 2. Pedra de afiar | 6. Proteção |
| 3. Cilindro de apoio | 7. Sistema de Proteção |
| 4. Cilindro transportador | |

Os resíduos curtidos são originados nas operações de rebaixamento (serragem), lixamento (pó da lixadeira) e recorte em fase final e das operações de corte em fábricas de calçados e artigos de couro.

Os lodos de tratamentos de efluentes podem conter cromo ou não de acordo com o sistema de tratamento separado por tipo de efluente ou unificado.

Através do fluxograma apresentado na figura 2.4 pode-se visualizar, de maneira bastante clara e objetiva, o processo de curtimento em sua totalidade e a origem dos diversos resíduos sólidos de curtume.

2.4 Toxicidade da Serragem de Rebaixadeira

A legislação brasileira classifica os resíduos sólidos cromados das indústrias de curtumes como resíduos perigosos por apresentarem toxicidade devido ao teor de cromo presente em sua constituição, sendo classificados, segundo a norma brasileira NBR 10.004 da ABNT, de setembro de 1987 como Classe I. A Tabela 2.1 mostra os limites de toxicidade para o cromo em testes de lixiviação e solubilização.

Tabela 2.1: Limites para o cromo estabelecidos pela NBR 10.004

	Lixiviação	Solubilização
Cromo total	5mg/L	0,05mg/L
Cromo total	5ppm	50ppb

Fonte: NBR 10.004 (1987)

O monitoramento da geração dos resíduos cromados pelos curtumes no Rio Grande do Sul é realizado pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) que estabelece como limite máximo permissível de cromo aplicado ao solo de 500 mg.kg⁻¹ (RODRIGUES et al., 1993).

Segundo Mähler (1999) a serragem de rebaixadeira possui de 3,6 a 4,6% de Cr₂O₃, isto equivale a teores de cromo aproximados entre 24600 mg.kg⁻¹ a 31500 mg.kg⁻¹, ou seja, valores bem acima dos permitidos pela legislação ambiental.

Compostos de cromo existem em vários estados de oxidação os mais importantes para o meio ambiente são as formas trivalente (Cr III) e hexavalente (Cr VI). As diferenças entre estes dois estados de oxidação estão relacionadas à compatibilidade ambiental, mais especificamente às características de solubilidade e toxicidade destes compostos. Sob condições ambientais normais, compostos de Cr VI são mais solúveis mais móveis e mais tóxicos do que o Cr III, e são bases para o estabelecimento de todos os padrões reguladores de cromo (SOARES, 1997).

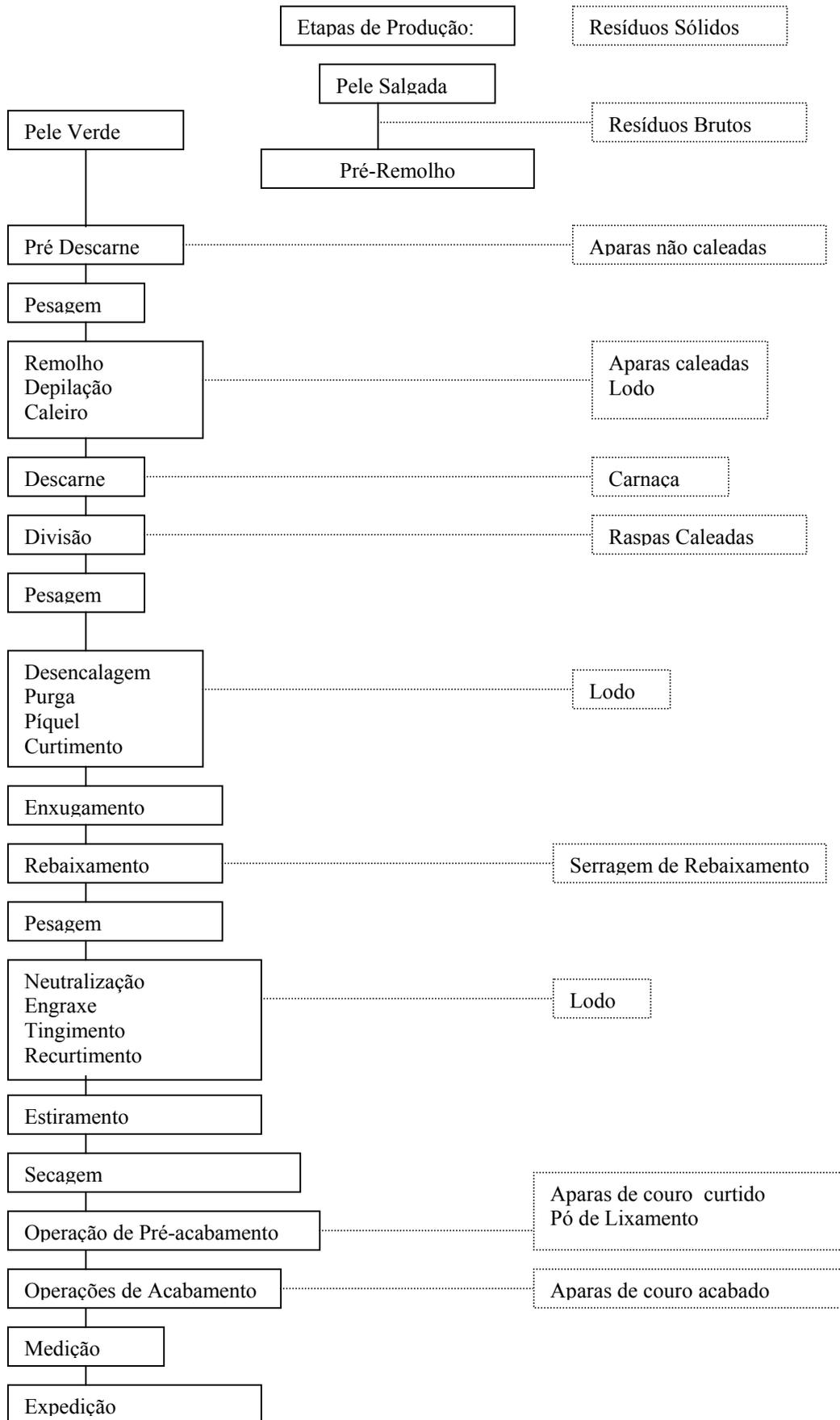


Figura 2.4: Fluxograma de produção de couro e geração de resíduos sólidos

Fonte: Soares (1996)

Segundo a NBR 10004 (1987) os resíduos cromados não podem ter limites superiores à 100mg de Cr VI / kg de resíduo. Apesar dos resíduos cromados de curtume, a exemplo da serragem de rebaixadeira, apresentar-se na forma trivalente, o seu acúmulo constante em altas concentrações de cromo, associado a determinadas condições do solo pode promover a sua oxidação ao estado hexavalente provocando sua lixiviação para o lençol freático e espalhamento pelas cadeias alimentares promovendo características tóxicas, carcinogênicas e mutagênicas para os animais superiores, plantas e microrganismos (MILACIC e STUPAR, 1995).

A fiscalização por parte dos órgãos ambientais e o desenvolvimento de estratégias limpas (clean-up) como, por exemplo: remediação do solo utilizando reações químicas ou biológicas de redução do potencial de oxidação do Cr III; disposição dos resíduos Classe I em aterros de resíduos industriais perigosos (ARIPs), separação de cromo e proteína através de hidrólises (ácida, alcalina, destruição termoquímica), produção de couro regenerado produzido através da combinação de serragem, aparas ou recortes de couro e resinas acrílicas e elastômeros, incineração em condições controladas, etc. diminuem a periculosidade e conseqüentemente o impacto ambiental dos resíduos cromados.

2.5 Rotas Ambientais do Cromo

A química inorgânica do cromo é rica em cores, geometria e estados de oxidação. Seus estados de oxidação vão de -2 até +6. Os estados +2 e +3 são os mais estáveis termodinamicamente, enquanto +3 e +6 são os de maior importância em solução aquosa (SENA et al., 2001). A mobilidade do cromo e biodisponibilidade do cromo em solos, ar e águas naturais estão ligadas a transferência de elétrons entre esse metal e outros constituintes nesses ambientes, onde processos biológicos e químicos controlam as reações de oxidação e redução.

2.5.1 Cromo na Água

Segundo Bossche (1997), cerca de 4 a 9,5 kg de cromo (calculado como Cr_2O_3) por tonelada de pele, não são quimicamente fixadas durante o processo de curtimento e dois terços deste valor são rejeitados no efluente líquido. No meio

aquoso e pH neutro, compostos de Cr III formam óxidos, hidróxidos e fosfatos altamente insolúveis na forma de sólidos em suspensão que são rapidamente eliminados da superfície da água na forma de sedimentos. Estes complexos de cromo são relativamente estáveis e escassamente disponíveis biologicamente.

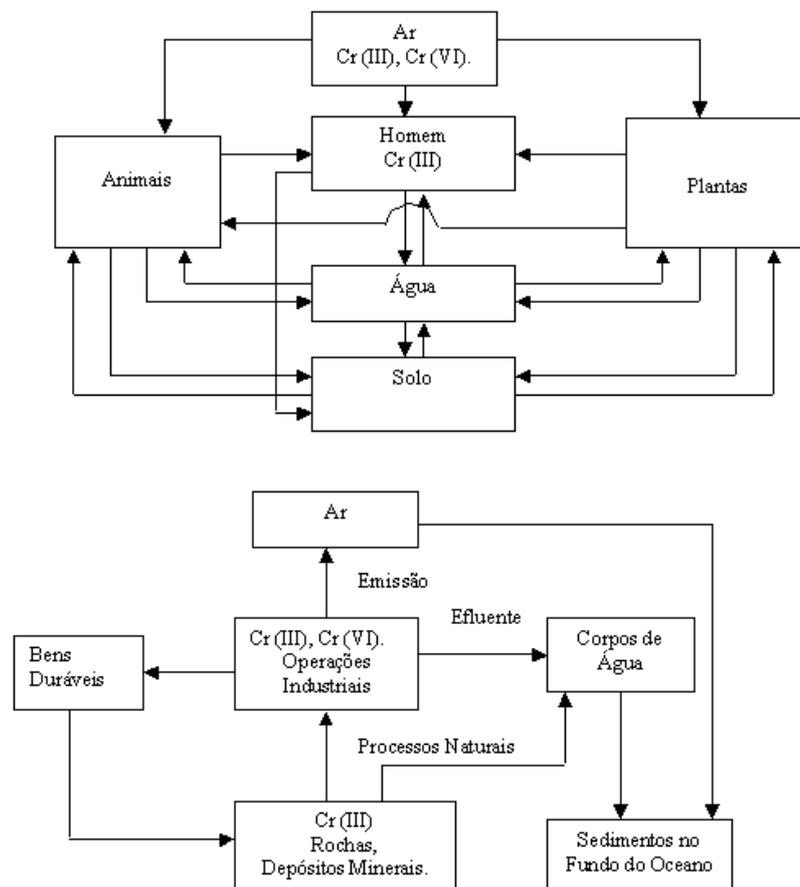
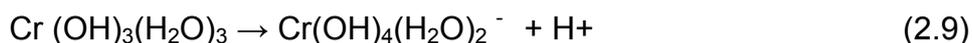
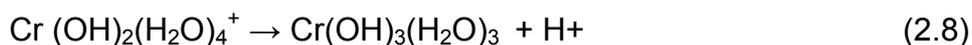
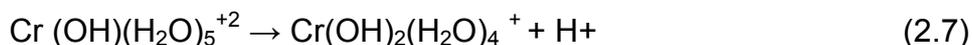
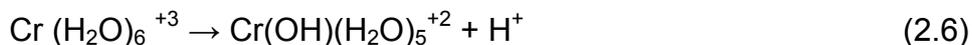


Figura 2.5: Ciclo ambiental do cromo

Fonte: Bingheng (1998)

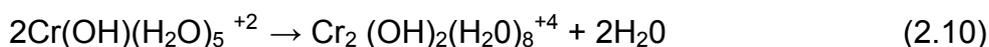
A hidrólise do Cr III é o processo fundamental que ocorre na maioria das soluções aquosas e é freqüentemente um precursor natural para a formação da maioria das espécies de complexos poliméricos. A formação de espécies poliméricas de Cr III em águas naturais tem um impacto significativo na mobilização, transporte e destino do cromo no meio ambiente, isto é relevante para resíduos industriais e efluentes, os quais são as maiores fontes de cromo no meio ambiente. A química das espécies poliméricas de Cr III inclui a caracterização de pequenos oligômeros tais como dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e hexâmeros, bem como outras formas maiores de espécies poliméricas. A polimerização hidrolítica do

chromo é fortemente dependente da concentração do íon metálico, do pH da solução e da matriz. Um resumo de várias espécies de monômeros hidrolisado é dado abaixo (STEWART e OLESIK, 2000):



A adição de base rapidamente desprotona o íon Cr III aquoso. As reações de protonação/desprotonação são rápidas (equações 2.6 a 2.9), enquanto reações de substituição ou troca envolvendo a formação de oligômeros são lentas (reações 2.10 a 2.14). Os oligômeros mostrados nas reações abaixo representam formas totalmente protonadas e só existem em baixos valores de pH (STEWART e OLESIK, 2000).

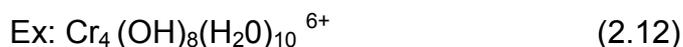
Dimerização



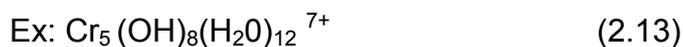
Monômero + Dímero → Trímero



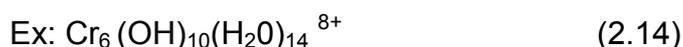
Monômero + Trímero → Tetrâmero



Dímero + Trímero → Pentâmero



Trímero + Pentâmero → Hexâmero



A figura abaixo mostra o diagrama das espécies de Cr (III) em função do pH, Na construção do diagrama foi utilizado o sal $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, por ser solúvel em água e NaOH para hidrólise e promoção da polimerização.

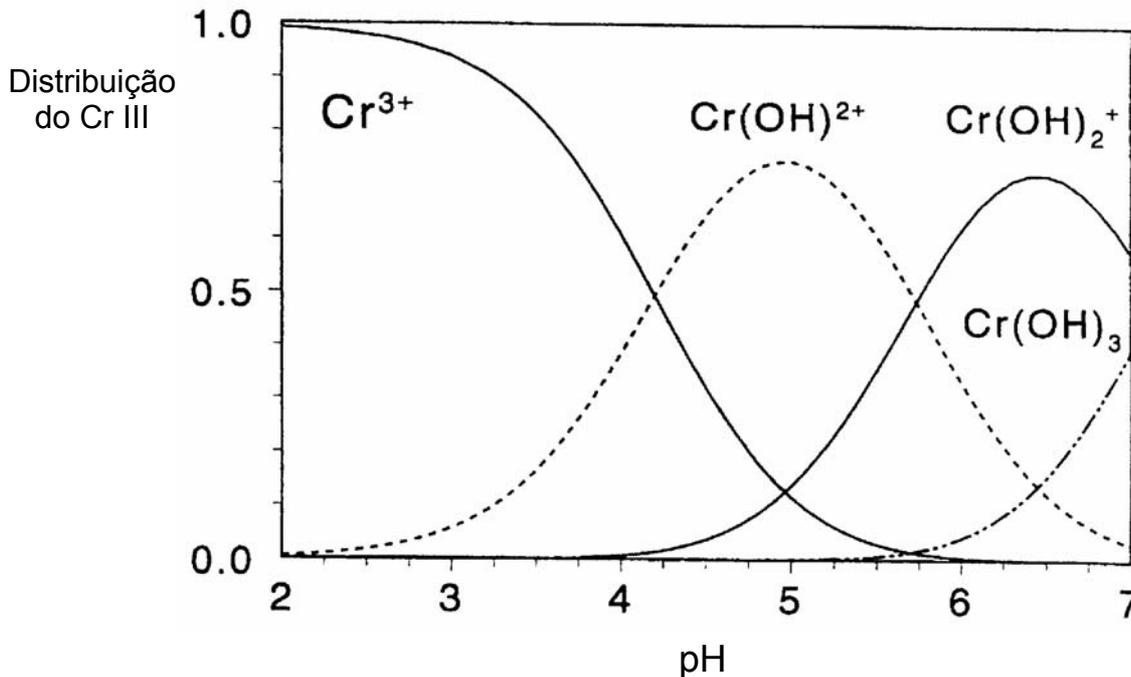


Figura 2.6: Diagrama da distribuição das espécies de Cr III em função do pH

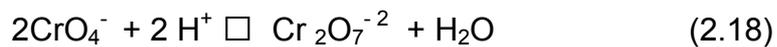
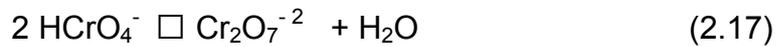
Fonte: Stewart e Olesik (2000)

Verifica-se, através do diagrama que as hidrólises iniciam significativamente a um pH = 3 com a formação de $\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ e que em valores baixos de pH ($\text{pH} < 3$) prevalece à forma iônica do Cr III que apresenta maior mobilidade no meio ambiente, enquanto espécies monoméricas $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ou $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ prevalecem em valores de pH maiores ($\text{pH} > 4$) com menor mobilidade no meio ambiente.

Segundo Bingheng et al. (1998) o Cr III existe em compostos coordenados e tem uma forte afinidade pelo oxigênio contido nos grupos ligantes de íons hidroxilas formando compostos praticamente insolúveis, concentrações de Cr III solúvel em equilíbrio com esses componentes são menores que 0,05ppb ($< 10^{-9}$ M) em água a um pH=6 e menor que 10^{-15} M a um pH=8, sua solubilidade aumenta significativamente em valores de pH menores que 5,5 (íon aquoso Cr III) e levemente em pH maiores que 8 com a formação de $\text{Cr}(\text{OH})_4$.

Três regiões de pH podem ser diferenciadas para as espécies de Cr VI em solução: pH abaixo de um, onde H_2CrO_4 é a espécie significativa, pH=2-6, onde HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ocorrem juntas, e pH > 6, onde CrO_4^- predomina

(TANDON et al., 1984). O Cr VI é encontrado apenas na forma de oxo-espécies. Os equilíbrios químicos mais estudados envolvendo o Cr VI são (SENA et al., 2001):



Considerando as equações acima verificamos que as concentrações relativas de Cr VI dependem da concentração total de Cr VI e da acidez da solução. Cruywagen (1998) realizou um estudo das espécies de Cr VI em solução em função do pH em uma faixa 2,5-8 e obteve o diagrama mostrado na figura abaixo.

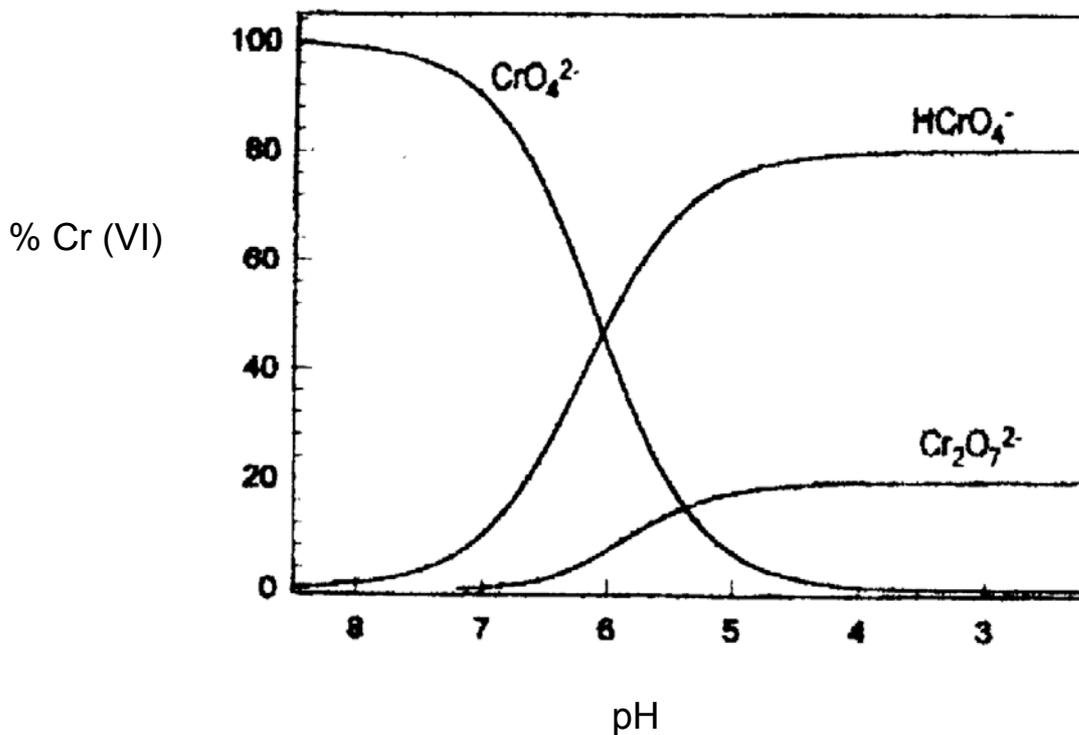


Figura 2.7: Diagrama da distribuição das espécies de Cr VI em função do pH

Fonte: Cruywagen (1998)

Verifica-se através do diagrama que as principais espécies de Cr VI presumivelmente presentes em solução aquosas são os íons bicromato (HCrO_4^-) em $\text{pH} < 6$ e cromato (CrO_4^{2-}) a altos valores de pH. Em soluções ácidas concentradas,

dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) pode existir, mas é revertido rapidamente em bicromato ou cromato em cima de neutralização ou diluição (SENA et al., 2001).

A presença de cromo em quantidades traços é considerada tóxica para a vida aquática. A Portaria n.5 (1984) da Secretaria da Saúde e Meio Ambiente estabelece como padrão para emissão de Cr III dos efluentes líquidos tratados das indústrias do ramo de couros e peles como sendo 1mg.L^{-1} e de acordo com o Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (2002) este limite é de $0,5\text{mg.L}^{-1}$ para o Cr VI em efluentes de curtumes.

2.6.2 Cromo no Solo

No solo o Cr III é a forma mais estável apresentando baixa solubilidade e mobilidade com o aumento do pH, devido a formação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ ou mesmo de $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ (ARMIENTA et al., 1995). Como um cátion trivalente Cr III tem uma forte afinidade por íons com cargas negativas formando colóides em solos, plantas, microorganismos e animais sendo dessa maneira relativamente imóvel e não tóxico nesses ambientes e organismos. O Cr III ocorre naturalmente nos solos a níveis superiores a 3000 ppm (solos serpentínicos) e em valores menores 20, 40, 100 ppm (solos graníticos) e não tem se apresentado tóxico a níveis de 500 ppm, em solos ácidos e a níveis maiores se o pH for menor do que 5,5 (MONEY, 1991).

O Cr III normalmente possui baixa mobilidade em solos, plantas, animais e águas naturais o Cr VI ao contrário é mais solúvel, móvel e biodisponível. A oxidação de certas formas de Cr III para Cr VI em solos pode ocorrer via reações com óxidos de manganês em suas formas oxidadas (Mn III e Mn IV), baixo teor de carbono orgânico e boa aeração (MILACIC e STUPAR, 1995).

A extensão da oxidação do Cr III em solos é fortemente dependente do pH, da forma do Cr III, do potencial de oxidação do solo para o Cr III e do potencial de redução do Cr VI; esses quatro parâmetros podem ser quantificados para se obter um marcador do potencial de oxidação do cromo Cr III (Potential Chromium Oxidizing Score) ou abreviadamente PCOS, para uma combinação particular de solo e resíduo cromado (JAMES, 2002). As reações de oxidação-redução representadas

e quantificadas pelo PCOS podem ser visualizadas numa balança sobre uma gangorra, com pH do solo agindo como um controlador sobre essas posições.

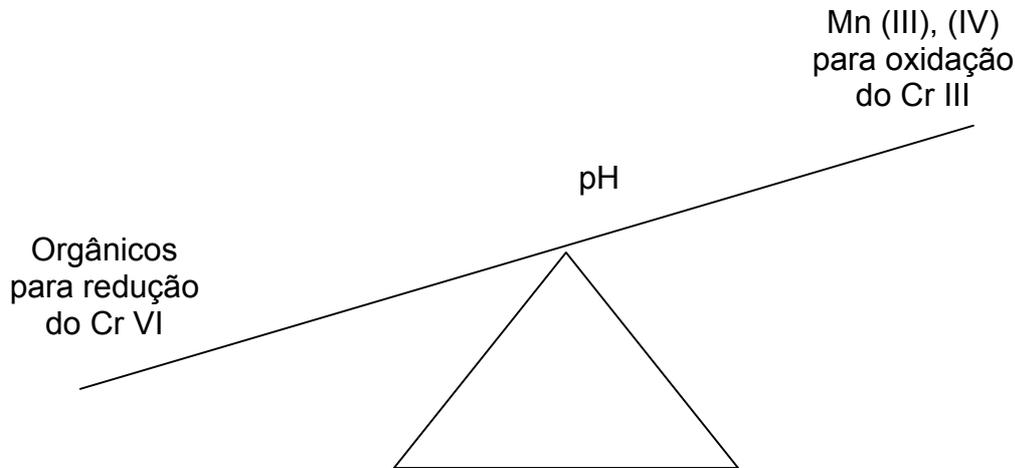


Figura 2.8: Oxidação-Redução em solos do Cr III e Cr VI.

Fonte: James (2002)

A presença de agentes redutores para o Cr VI (por exemplo, Fe (0), Fe (III), sulfetos e matéria orgânica) conduz aos menores valores de PCOS. O efeito do pH no potencial padrão do cromo pode ser visto na tabela 2.2. Observando-se os potenciais padrões do sistema Cr (VI)/Cr (III) da tabela 3 verifica-se que é muito difícil de ocorrer à oxidação do Cr III em meio ácido, pois a reação é espontânea no sentido da redução do Cr VI. Em meio básico ocorre ao contrário a reação é espontânea no sentido da oxidação do Cr III.

Tabela 2.2: Potenciais padrão do sistema Cr (VI)/Cr (III).

Semi -reação	E^0
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33 V
$\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13 V

Fonte: Font et al. (1998)

Ambientes de solo natural são caracterizados pelo pH com valores de aproximadamente 3 a 10. Na presença de ácidos minerais tais como ácido sulfúrico formado a partir da oxidação de sulfitos em solos aerados, valores de pH de solo menor que 3 podem ser encontrados, enquanto em solos calcáriosos devido a

presença de carbonato de cálcio valores de pH entre 7.5 a 8 são freqüentemente encontrados e na presença de carbonato de sódio o pH do solo pode exceder 10. Esses extremos de pH são algumas vezes encontrados em solos aos quais são adicionados resíduos fortemente ácidos ou fortemente alcalinos onde pode-se encontrar uma faixa de potenciais de oxidação-redução (Eh) desde 300 a 1000 mv, dependendo da textura do solo, umidade, chuva, temperatura, vegetação, todos estes fatores integrados por taxas relativas de crescimentos de plantas e matéria orgânica em decomposição (JAMES, 2002).

Milacic e Stupar (1995) constaram a oxidação de 1,1% do Cr III adicionado na forma de lodo de curtume em um solo argiloso contendo MnO_2 e pH= 5,4, James e Bartlett (1983a) constataram a oxidação de pequenas frações (acima de 1%) de Cr III contido nos resíduos de curtumes em um solo com alto teor de manganês.

2.5.3 Cromo no Ar

Segundo a World Health Organization (1996), o cromo apresenta-se no ar na forma de aerossol sendo transmitido a partir das poeiras das indústrias de cromato, aço inoxidável, produção de cromato, galvanoplastia, ligas ferro-cromo, pigmentos de cromo, indústrias de curtimento ou processos de combustão, incluindo queima de florestas. Este material particulado em contato com a pele pode causar dermatites de contato alérgicas, eczemas e sensibilizar indivíduos, dependendo da concentração de Cr VI e tempo de exposição do material na pele. A exposição do cromo ao ar nas indústrias curtidoras é quase que exclusivamente ao Cr III na forma solúvel (pós de couro) em uma faixa típica de 10-50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ATSDR, 1993b). Em áreas não industrializadas o cromo ocorre no ar em concentrações menores que 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (BINGHENG et al. , 1998).

2.6 Hidrólise Ácida da Serragem de Rebaixadeira

A primeira utilização da hidrólise ácida utilizando a serragem cromada surgiu na Segunda Guerra Mundial, quando os industriais alemães descurtiavam a serragem com ácido láctico, separando o cromo e a pele, esta era cozida para alimentação humana (gelatina) e o cromo era reutilizado (SPIER e WESTHAUSER, 1994). A hidrólise da proteína é definida como a quebra das cadeias polipeptídicas em

pequenos fragmentos peptídicos ou nos constituintes aminoácidos, ela pode ser alcançada pelo aquecimento da proteína em soluções concentradas ácidas ou alcalinas (REIS e BELEZA,1991).

A reações de hidrólise do colágeno e de todas proteínas consistem no ataque de uma molécula de água ao enlace amídico fazendo com que ela se rompa em polipeptídios e no caso de ser total, se obtém os aminoácidos, dissolvidos em solução aquosa (COT et al., 1991). A hidrólise apresenta-se como uma solução alternativa comercial de diminuição de toxicidade em resíduos, em seu processo são geradas duas fases, uma protéica e uma fase cromo (FISH, 1995).

Covington et al. (2001) verificou que a temperatura é uma variável importante a ser controlada durante o processo de hidrólise para que não ocorra desnaturação do colágeno, enquanto o colágeno puro pode sofrer desnaturação próxima a 60 °C, o colágeno curtido com cromo pode resistir a temperaturas superiores a 130°C. Para reações com aquecimento que envolvam complexação de ácidos orgânicos com resíduos cromados de couro, Brown et al. (1986) sugere não se utilizar temperaturas maiores que 70° C para que não ocorra gelatinização do colágeno , o colágeno dissolvido pode interferir com a qualidade do couro com cromo reciclado.

Uma alternativa para a solução de cromo complexado resultante de um processo inicial de hidrólise ácida da serragem cromada e posterior reação de quelação do cromo é utilizá-la para recurtimento. Kocsis-Siss e Deme (1991) desenvolveram um processo que utiliza a solução resultante da hidrólise ácida da serragem cromada no recurtimento do couro. A solução foi aquecida com temperaturas entre 120-130°C, pressões de 2 a 3 bar, volumes de banho de 150% tempo de processo entre 2- 4 h e com 10% de ácido sulfúrico em presença de um sintano especial de reação aniônica. Os couros que foram recurtidos com este produto não apresentaram diferenças significativas nas propriedades químicas e mecânicas dos couros recurtidos pelo método padrão.

Côrrea et al. (1998) realizou um estudo de hidrólise ácida em resíduos de couro cromados, utilizando ácido sulfúrico e sulfato de alumínio com injeção de

vapor em recipiente fechado por 60 min. O hidrolisado obtido foi utilizado como banho de píquel, no processo de curtimento, constatando a viabilidade deste uso, sem prejuízo das peles obtidas.

Brown et al. (1986) realizou experiências com resíduos de couro cromados envolvendo reação de hidrólise do colágeno e posterior complexação do cromo com ácidos hidroxâmicos. O ácido benzohidroxâmico (BHA) foi encontrado ser um efetivo agente quelante para extração do Cr III de resíduos de couro por apresentar baixa solubilidade em água, alta eficiência de extração do cromo e recuperação do ácido. Nas condições de pH=8, agitação por 36h do resíduo, temperatura ambiente e percentual de 80% em peso do complexante (BHA) em relação à serragem cromada, 91% do Cr III foi extraído. Através da adição de H₂SO₄, 90% do ácido BHA foi recuperado através da decomposição do complexo Cr-BHA. O método proposto por Brown et al. (1986) apresenta aplicação em problemas ambientais e industriais no que se refere ao resíduo cromado, fazendo com que o cromo recuperado na forma de sulfato de Cr III apresente possibilidade de reutilização no curtimento, no entanto não se apresenta economicamente atrativo devido ao alto custo do BHA e da energia no processo de reciclagem.

2.7 Complexos de Cromo III com Ácidos Orgânicos.

Os ácidos orgânicos (L) utilizados na separação do cromo da proteína que formam complexos são conhecidos como agentes complexantes e suas reações envolvem o íon metálico (M) com formação de um complexo suficientemente estável. O caso mais simples é o de uma reação que origina um complexo do tipo 1:1.



As reações de hidrólise ácida orgânica fazem com que ocorra a quebra das reticulações dos grupos Cr III-COOH e Cr III-OH dos resíduos de couro cromados. Após a fragmentação do complexo protéico curtido (Cr III-proteína), o Cr III liga-se aos grupos doadores de elétrons do ácido orgânico, ocorrendo a formação de quelatos estáveis de cromo (Cr III-ácidos orgânicos). O Cr III ligado à proteína é muito mais biodegradável do que quando ligado a ácidos orgânicos

(WALSH e O`HALLORAN, 1996). A interação de um íon metálico com dois ou mais grupos funcionais de uma mesma molécula origina um quelato, isto é um composto de coordenação que inclui o átomo metálico central e um anel heterocíclico. O quelato é formado quando um íon metálico, conhecido como acceptor de elétrons é ligado por dois ou mais grupos doadores de elétrons contidos em um ligante simples formando cinco ou seis anéis heterocíclicos associados (SKOOG et al., 1991).

Os átomos dos ácidos orgânicos mais utilizados como doadores de elétrons são o nitrogênio, que se encontra em aminas ou aminas substituídas e o oxigênio que pode estar com o grupo carboxílico, fosfato ou grupos hidroxí ionizados. Ainda que os ligantes puramente inorgânicos sejam bem conhecidos, o desenvolvimento e aplicação da complexometria se têm produzido especialmente no campo dos ligantes orgânicos, pela variedade de produtos que são possíveis de se sintetizar e cada um deles com propriedades específicas (OLWEILER, 1981).

Conforme o número de átomos capazes de ocupar posições de coordenação em torno do átomo central, o agente quelante pode ser bidentado, caso forme duas ligações por ligante; três ligações, tridentado, etc. Um grande número de metais é capaz de formar quelatos; a tendência mais acentuada para isso é observada entre os metais de transição como o cromo, pois estes possuem orbitais “d” vazios que podem acomodar pares de elétrons doados. A estabilidade dos quelatos é tanto maior quanto mais elevada à carga, menor o raio e maior a afinidade eletrônica do átomo central (OLWEILER, 1981).

Existem milhares de complexos de Cr III que, com poucas exceções, são hexacoordenados e octaédricos, enquanto os complexos de Cr VI possuem geometria tetraédrica (COTTON et al., 1999). Uma importante característica destes complexos é que em solução aquosa apresentam uma relativa cinética inerte, desta maneira muitas espécies de complexos podem ser isoladas de sólidos e permanecer em solução por um longo período de tempo. Na tabela 2.3, verificamos os possíveis números de coordenação e estados geométricos para o Cr III e Cr VI. O número de coordenação de um íon metálico é o número de ligações covalentes que tendem a se formar com as espécies doadoras de elétrons ou ligantes, determina o número de moléculas quelantes capazes de se combinarem com o íon metálico, dessa maneira,

um íon metálico com número de coordenação seis pode fixar três moléculas bidentadas duas moléculas tridentadas ou uma hexadentada.

Tabela 2.3: Estados de oxidação e estereoquímica do cromo

Estado de Oxidação	Número de coordenação	Geometria
Cr III	3	Planar
	4	Tetraédrica
	4	Tetraédrica distorcida
	5	tbp
	5	sp
	6	Octaédrica
Cr VI	4	Tetraédrica

Fonte: COTTON (1999)

Da reação de hidrólise do colágeno e quelação do Cr III da serragem de couro com ácidos orgânicos, é formada uma fase protéica sólida e uma solução que apresenta um complexo organometálico. O produto da proteína isolada apresenta-se como uma pasta com aspecto gelatinoso, esta pasta pode ser utilizada em cosméticos, adesivos, fotografias, aditivos para os produtos acabados da indústria do couro ou como alimentação animal e fertilizante devido ao alto teor de nitrogênio. (CABEZA et al., 1998).

O cromo complexado com ácido orgânico pode ser recuperado com reações de precipitação do cromo através da variação do pH da solução complexada adicionando-se álcalis ou ácidos ou ainda através do processo de eletrólise, sendo então reutilizado no processo de curtimento. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA R82-1050) realizou um estudo de extração de metais pesados (Cr III, Cd II e Fe II) de solos contaminados utilizando agentes quelantes (EDTA e Ácido Cítrico), testes preliminares com Cd e EDTA mostraram que 95% de recuperação de EDTA e Cd foram alcançados por eletrólise, então medidas voltamétricas podem ser utilizadas para estabelecer as condições necessárias para a recuperação do metal e do agente quelante. Em altas concentrações de agente

quelante o custo da eletrólise é minimizado, no entanto a sua recuperação é menor conseqüentemente estudos de otimização são necessários.

De acordo com o Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (2002), a escolha do ligante complexante deve levar em conta alta resposta no ultravioleta (UV) e seletividade e satisfazer várias exigências incluindo:

- O ligante deve formar um complexo simples e único com Cr III em condições de derivatização;
- O complexo deve permanecer estável durante a análise quantitativa;
- Deve possuir estabilidade química em condições oxidantes e redutoras;
- Estabilidade química a pH 4-14 de 25 a 100°C;
- Não devem formar espuma;
- Boa eficácia aplicada em concentrações substequiométricas;
- Efeito dispersante de sais Ca, Mg, Fe, Cu, corantes, pigmentos.
- Ecológicos;
- Mínima toxicidade em humanos, plantas e animais;
- Facilmente degradáveis.

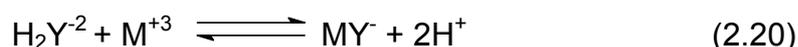
Nas reações de complexação envolvendo resíduos de couro cromados e ácidos orgânicos é importante para se obter reprodutibilidade nos resultados que pH do agente quelante seja ajustado antes da mistura com o resíduo devido à rápida mudança que ocorre após este ser adicionado ao resíduo (BROWN et al., 1986).

2.7.1 Complexos de Cr III com o Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA sódico)

O EDTA pertence ao grupo dos aminocarboxilatos sendo um excelente agente quelante capaz de formar quelatos estáveis com 62 metais diferentes devido às altas constantes de estabilidade (K_f). A introdução do EDTA como agente complexante ocorreu em 1945 ampliando notavelmente o campo da análise complexométrica (CHEN e JEN, 1992). Os ácidos aminocarboxílicos, conhecidos como complexonas ou quelões, formam complexos (Cr/Ligante) do tipo 1:1 (mol/mol), solúveis em água e excepcionalmente estáveis com a maioria dos metais (OHLWEILER, 1981). Outros compostos importantes neste grupo são o ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) e o ácido nitrilotriacético (NTA).

O EDTA sódico cristalizado diidratado, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é o composto mais usado para preparar as soluções de EDTA, ele forma um complexo violeta extremamente estável com o Cr III, bastante utilizado na determinação de macroquantidades de cromo, entretanto esta reação é muito lenta, levando mais de três dias para ocorrer à temperatura ambiente devido à inércia química natural dos íons Cr III por esse motivo à reação de complexação do cromo normalmente envolve reações com aquecimento para a formação do complexo (JUNG et al., 1997),

A taxa de complexação do Cr III com EDTA pode ser acelerada pela adição do íon bicarbonato, sal de manganês ou pelo aquecimento da solução. Abaixo verificamos as reações do EDTA sódico ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) também conhecido como Tritriplex III ou simplesmente H_2Y^{-2} com o Cr III na razão molar 1:1.



Verifica-se através das reações acima que o H_2Y^{-2} se coordena com o Cr III através de dois átomos de nitrogênio e dois grupos carboxilos livres de forte interação com o metal, comportando-se, portanto como ligante tetradentado.

Existe muita contradição sobre a reação do Cr III com EDTA na literatura, Hamm (1953) relata que a taxa de reação de quelação é independente da concentração de EDTA, no entanto existem autores como Chen e Jen (1992) e Jen e Ou-Yang (1993) que consideram o pH da solução e a concentração de EDTA como os fatores mais importantes na formação do complexo $[\text{Cr-EDTA}]^{-}$.

Inoue et al. (1995) estudaram as reações do Cr III com EDTA na razão molar constante 1:50 e verificaram que a taxa de formação do complexo foi afetada pela temperatura, tempo e pelo pH da solução.

Jung et al. (1997) estudaram o efeito do pH na formação do complexo violeta $[\text{Cr-EDTA}]^{-}$ verificou que em $\text{pH} > 7$ ocorreu a formação de hidroxocomplexos de coloração azul do tipo $\text{Cr}(\text{OH})-\text{EDTA}^{-2}$ em $\text{pH}=8$ e $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{EDTA}^{-3}$ em $\text{pH}=9$.

Jen e Ou-Yang (1993) verificaram que os complexos de cromo são formados mais rapidamente em altos valores de pH, temperatura e concentração de EDTA em uma razão molar de Cr/EDTA de 1:30 a reação de quelação leva 15 min para ocorrer a um pH=6 a temperatura ambiente, se a amostra for aquecida a 40°C somente 5 min é necessário para que a reação de quelação ocorra.

Costa et al. (1999) estudaram o efeito do aumento da concentração de EDTA no sinal de absorvância do complexo [Cr-EDTA]⁻ variando a proporção Cr/EDTA de 1:3 até 1:18 (mol/mol) constatando que o EDTA não influencia de maneira significativa o sinal de absorvância, foi encontrado que a faixa ótima de pH onde o sinal de absorvância é máximo para formação do complexo, está situada entre 2,5 a 5 e que o complexo apresenta estabilidade por mais de 24 horas .

De acordo com a EPA R82-1050, os fatores que podem afetar a extração do metal Cr com EDTA de matrizes sólidas são: a concentração de agente quelante, pH, as características da matriz sólida, a temperatura, o tempo de contato entre o metal/ligante e as reações competição dos íons na solução.

Jen e Ou-Yang (1993) estudaram um método para separar o complexo Cr-EDTA utilizando resinas de troca aniônica e eluentes ácidos e básicos em condições controladas. O eluente ácido utilizado em seu experimento foi o HNO₃ com a resina Dowex 1-X8 obtendo-se uma recuperação de 99,2% de Cr III e o eluente básico foi o NaOH com a resina Chelex-100 obtendo-se percentuais de recuperação de Cr III de aproximadamente 100%. Este método mostrou-se vantajoso por ser alto o percentual de recuperação do Cr III e por apresentar baixo custo de operação.

Brown et al. (1986) utilizaram o ácido tetrabásico hexadentado EDTA também conhecido como Tritriplex II ou simplesmente Y⁻⁴ em um estudo preliminar como agente quelante para a remoção do Cr III do resíduo de couro curtido ao cromo. Nas condições experimentais de pH=8, agitação por 36h do resíduo, temperatura ambiente e percentual de 80% em peso do complexante (EDTA) em relação à serragem cromada, 33% do Cr III foi extraído. Devido à baixa eficiência de extração do Cr III do resíduo “wet blue”, não foram realizados experimentos de otimização de

pH, temperatura e tempo de aquecimento para o complexo [Cr-EDTA]⁻. As reações do ácido EDTA (Y⁴⁻) com o Cr III são mostradas nas reações abaixo na razão molar 1:1.



O Y⁴⁻ se coordena com Cr III através de dois átomos de nitrogênio e mais quatro grupos carboxilos, sendo, portanto um ligante hexadentado. Os valores de pka para este ácido são: pK₁=1,99, pK₂=2,67, pK₃=6,16, pK₄=10,26 (OHLWEILER, 1982), correspondentes a dissociação de um, dois, três e quatro hidrogênios dos grupos carboxílicos respectivamente para ligações com o cromo, estes valores foram obtidos a partir das constantes de ionização deste ácido (K₁, K₂, K₃, K₄) equação 2.24 então a forma Y⁴⁻ existe somente em solução nitidamente alcalina.

De acordo com Vogel et al. (1992) o sistema complexo-ligante apresenta comportamento semelhante à das soluções tampões que encontramos com ácidos e bases, sendo denominado tampão de íon metálico. Em geral, pode-se dizer que a capacidade de tamponamento se mantém nas misturas em que a proporção do ácido para o metal é de 1 para 10 até a proporção de 10 para 1; o tampão aproximado coberto pelo tampão de um ácido fraco é mostrado na equação 2.25.

$$pK_a = -\log K_a \quad (2.24)$$

$$pH = pK_a \pm 1 \quad (2.25)$$

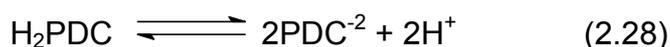
O EDTA pode ser utilizado na determinação de Cr III nos banhos de curtimento de peles com cromo, sendo um método sensível, de baixo custo e de fácil operação. Neste processo a temperatura e o tempo de exposição ao calor influenciam a estabilização do quelato, sendo 60 °C a temperatura ótima para a formação da cor e 2h o tempo ótimo para exposição do quelato ao calor. O método colorimétrico foi utilizado para determinação do Cr (III) no complexo [Cr-EDTA]⁻ e apresentou 95% de confiabilidade quando comparado com o método de absorção atômica (ESPARZA et al., 2002).

2.7.2 Complexos de Cr III com o Ácido 2,6-piridinadicarboxílico (2,6-PDC)

O ácido 2,6-PDC (C₇H₅NO₄) originário da reação de oxidação das butidinas pode formar um complexo estável com os metais de transição e normalmente a reação de quelação ocorre apenas com um átomo metálico, existindo poucos exemplos na literatura de ligação com dois átomos metálicos (RANJBAR et al., 2001),

A complexação do Cr III com o ácido 2,6-PDC apresenta grande resposta no UV e uma alta seletividade para o Cr III devido à alta absorvidade ($\epsilon = 43680 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) do complexo $[\text{Cr}(\text{PDC})_2]^-$ a 192 nm, este resultado é esperado, pois o grupo carboxilato do ligante apresenta uma forte absorbância abaixo de 210 nm (CHEN et al., 2001).

O complexo de Cr III formado com 2,6-PDC ocorre na razão molar Cr III/ 2,6-PDC 1:2 (mol/mol) com a formação do complexo aniônico $[\text{M}(\text{Y})_2]^-$. As reações do ácido 2,6-PDC também conhecido como Ácido Dipicolínico (H₂dipic) ou simplesmente H₂Y⁻² com o Cr III são mostradas abaixo na razão molar 1:2.



O ácido 2,6-PDC se coordena com Cr III através de dois átomos de nitrogênio e mais quatro grupos carboxilos sendo, portanto um ligante hexadentado, Os valores de pka para este ácido são: $\text{pk}_1=2,16$, $\text{pk}_2=6,92$ (SOGA e ROSS,1997), correspondentes a dissociação de um e dois hidrogênios dos grupos carboxílicos respectivamente para ligação com o cromo. Verifica-se através da equação 2.27 que razão molar (Cr: Ligante) afeta a formação do $[\text{Cr}(\text{PDC})_2]^-$, em geral a ocorre uma maior formação do complexo com o aumento da concentração do ligante, dessa maneira uma alta razão molar favorece a reação de quelação.

Chen et al. (2001) observaram que a reação de quelação $[\text{Cr}(\text{PDC})_2]^-$ é favorecida com o aumento da razão de molar Cr III/ 2,6-PDC, com um aumento linear até a razão molar 1:4 e acima da razão molar 1:6 a concentração do complexo

é quase constante, por isso a melhor razão molar para obtenção da máxima sensibilidade é 6. O ácido 2,6-PDC além de formar complexos aniônicos fortes por apresentar altos valores de K_f para cátions metálicos é também um adequado eletrólito “background electrolyte” na análise de ânions orgânicos e inorgânicos e têm sido utilizado em detecção indireta UV de ânions (SOGA e ROSS, 1997).

Chen et al. (2001) verificou que a formação do complexo violeta $[\text{Cr}(\text{PDC})_2]^-$ depende do pH da solução e em valores de pH em torno de 2,5 a 3,5 ocorre a formação de uma grande concentração de PDC^{2-} levando a formação de $[\text{Cr}(\text{PDC})_2]^-$ de acordo com a equação 2.27. Um alto pH da solução leva a hidrólise do Cr III e a formação de um precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e portanto uma diminuição da reação de quelação $[\text{Cr}(\text{PDC})_2]^-$.

Pitsch et al. (1995) estudaram as reações de quelação do ácido 2,6-PDC com metais de transição Ni^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} (equação 2.29) e Cr^{+3} (equação 2.26), utilizando cromatografia de troca iônica sendo a fase móvel o tampão de acetato e o ácido 2,6-PDC e como fase estacionária uma resina de troca de cátions e ânions, o metal complexado eluido da coluna foi então novamente complexado com piridil-2-azo-4-resorcinol (PAR) e detectado espectrofotometricamente. O autor constatou que a formação do quelatos diminui a afinidade aparente da resina, particularmente os quelatos metálicos divalentes $\text{M}(\text{PDC})_2$.

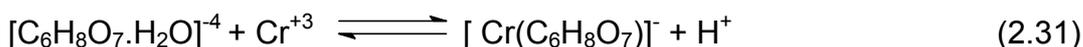
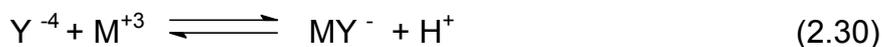


2.7.3 Complexos de Cr III com o Ácido Cítrico

Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) fabricado a partir da fermentação aeróbica do açúcar é um agente complexante orgânico natural, não tóxico e biodegradável, utilizado na separação de actinídeos e na extração de metais pesados (Pb, Cd, Ni, Zn, Mn, Cr) e radioativos (U, Sr, Th) de resíduos, lodos, sedimentos e contaminantes de solos (FRANCIS e DODGE, 1997).

O ácido cítrico pertence ao grupo dos agentes quelantes conhecidos como hidroxicarboxilatos, outros os agentes quelantes conhecidos desta série são o ácido tartárico, glucônico, e o ácido oxálico, no entanto este último não é muito utilizado como agente quelante devido a suas características tóxicas (CEPIS, 2002).

O complexo de Cr III formado com o ácido cítrico ocorre na razão molar Cr III/C₆H₈O₇.H₂O 1:1 (mol/mol) com a formação do complexo aniônico MY⁻. As reações do ácido cítrico ou Y⁻⁴ com o Cr III na razão molar 1:1 são mostradas abaixo.



Verifica-se através das reações acima que o Y⁻⁴ se coordena com o Cr III através de três grupos carboxilos livres de forte interação com o metal, e um grupo hidroxila comportando-se, portanto como ligante tetradentado. Os valores de pka para este ácido são: pK₁=3,13, pK₂=4,76 e pK₃=6,40, correspondentes a dissociação de um, dois e três hidrogênios dos grupos carboxílicos respectivamente para ligação com o cromo (SOGA e ROSS,1997). O quarto íon hidrogênio envolvido (pK₄>11), pertencente ao grupo hidroxila e não é titulável (FRANCIS e DODGE, 1997).

A coordenação do metal e ácido cítrico afeta a biodegradação do complexo MY⁻ e a mobilidade do metal no meio ambiente. O ácido cítrico forma complexos solúveis metal-citrato com metais de transição e actinídeos, na presença de mais de um metal um complexo ternário é formado com ácido cítrico devido a ligação dos metais com os grupos hidroxila e carboxila (FRANCIS e DODGE, 1997).

Brown et al. (1986) realizou um estudo utilizando o ácido cítrico como agente quelante para remoção do Cr III do resíduo curtido ao cromo. Nas condições experimentais de agitação por 36h do resíduo, temperatura ambiente e percentual de 80% em peso do complexante (C₆H₈O₇.H₂O) em relação à serragem cromada, 63% do Cr III foi extraído. Após esta análise preliminar, realizou experimentos para otimizar a extração do Cr III do resíduo cromado. Os parâmetros de otimização testados foram o pH, tempo, temperatura e a razão molar Cr III/C₆H₈O₇.H₂O. Após um tempo de aquecimento da solução complexante de 3h, razão molar Cr III/C₆H₈O₇.H₂O 1:4, temperatura de 70°C, e pH=6 o autor alcançou 87% de extração do Cr III. O equipamento utilizado para quantificação do Cr III extraído do resíduo foi um espectrômetro de absorção atômica (AAS).

2.8 Constante de Estabilidade de Complexos Orgânicos Metálicos.

A estabilidade de um complexo orgânico é expressa pela constante de estabilidade ou de formação (Kf), via de regra os complexos mais estáveis são os formados pelos metais tri e tetravalentes, que oferecem condições para uma melhor coordenação. Os íons divalentes originam quelatos de estabilidade intermediária. Uma alta constante de estabilidade indica um alto efeito quelante (OLWEILER, 1981). A tabela 2.4 apresenta as constantes de estabilidade de alguns quelatos orgânicos.

Tabela 2.4: Constantes de estabilidade para complexos orgânicos metálicos

	Constante de estabilidade Log kf							
	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Zn ⁺²	Fe ⁺³	Fe ⁺	Cr ⁺³	Co ⁺²	Na ⁺
Ácido Cítrico	3,5	2,8	4,5	11,85	3,2	7,5	4,4	0,71
PDC	-	2,31	-	10,91	5,71	-	7,0	-
EDTA	10,7	8,69	16,5	25,0	14,32	24	16,31	1,7

Fonte: Soga e Ross (1997)

Através dos dados da tabela pode-se observar que o EDTA forma complexos mais estáveis que o Ácido Cítrico e o ácido 2,6-PDC devido suas altas constantes de estabilidade. Observa-se também que o cromo e o ferro apresentam altas constantes de estabilidade em relação aos outros metais.

2.9 Métodos Analíticos para Determinação do Cromo

Métodos analíticos para a determinação do cromo em amostras biológicas e ambientais têm sido desenvolvidos rapidamente, especialmente para baixos níveis de cromo, mas devem ser interpretadas com cuidado, levando-se em conta interferentes e limites de detecção (WHO, 1996). Na tabela 2.5 observamos alguns métodos instrumentais que podem ser utilizados para a determinação do cromo.

2.9.1 Método Titulométrico

O cromo do resíduo de couro pode ser determinado utilizando-se o método titulométrico através da determinação do Cr₂O₃ em couro, em geral as amostras de

couro contêm entre 1 a 5% de cromo calculado como óxido de cromo (ASTM D2807-93). Neste método o ácido perclórico é aplicado nas cinzas do resíduo do couro fazendo com que qualquer matéria orgânica remanescente seja destruída (digestão ácida), oxidando todas formas do cromo ao estado hexavalente.

Tabela 2.5: Métodos Analíticos para determinação de cromo.

Método Analítico	Aplicação	Interferentes	Limite de Detecção
Espectrofotometria	Águas Industriais e resíduos industriais, complexos orgânicos metálicos, soluções com 5 - 400 mg/L de Cr VI podem ser analisadas, maiores concentrações necessitam diluição.	Fe, V e Hg podem interferir.	3 $\mu\text{g. L}^{-1}$.
Espectroscopia de Absorção Atômica (chama)	Água pura e salina, resíduos de fluidos industriais, pós, sedimentos biológicos sólidos e líquidos, ligas metálicas.	Substâncias interferentes contidas na amostra original não são usualmente extraídas com solvente orgânico.	2 $\mu\text{g. L}^{-1}$
Absorção Atômica (eletrotérmica)	Sangue, resíduos de águas industriais, sólidos biológicos fluidos, urina.	Nenhuma substância interferente para urina e sangue, menos de 10% de interferência observada para Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+3} , Cl^- , F^- , SO_4^{-3} , e PO_4^{-3} em certos resíduos de águas industriais.	0,005 $\mu\text{g. L}^{-1}$
Espectroscopia de Emissão (ICP)	Uma larga variedade de amostras ambientais e biológicas	Sem substâncias interferentes	4 $\mu\text{g. L}^{-1}$

Fonte: Bingheng et al.(1988)

2.9.2 Espectrofotometria (Método Colorimétrico)

A espectrofotometria é um processo de medida que, basicamente, emprega as propriedades dos átomos e moléculas de absorver e/ou emitir energia eletromagnética em uma das regiões do espectro eletromagnético. As regiões de

maior interesse para análise química são as compreendidas entre 200-380 nm (ultravioleta), 380-780 nm (visível) e 2-16 μm (infravermelho). Normalmente os espectrofotômetros possuem escala em transmitância ou absorvância (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000). De acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1985), o método colorimétrico mede somente o Cr VI, para determinar o Cr total deve-se oxidar todo o cromo contido na amostra ao estado hexavalente adicionando-se uma mistura de ácido sulfúrico-nítrico e permanganato de potássio. O Cr VI reage então com a difenilcarbazida ($\text{CO}(\text{NH.NHC}_6\text{H}_5)_2$) formando um complexo de Cr VI de coloração vermelho-violeta e composição desconhecida que é determinado colorimetricamente.

A estrutura da difenilcarbazida (DPC) sofre várias modificações antes da reação de formação do complexo de cromo. A reação de complexação do Cr VI com difenilcarbazida é descrita através das seguintes etapas conforme mostra a figura 2.9: Primeiramente ocorre a oxidação da difenilcarbazida (I) e formação do difenilcarbazono incolor (II) o qual passa mais adiante através da oxidação para a coloração levemente amarela difenilcarbadiazono (III). O diazono apresenta tautomerismo ceto-enol (IV) o qual reage com o íon cromo resultando na formação de um complexo 1:1 (V), o qual é estável por um longo período de tempo (PADMAJA e BALASUBRAMANIAN, 1996).

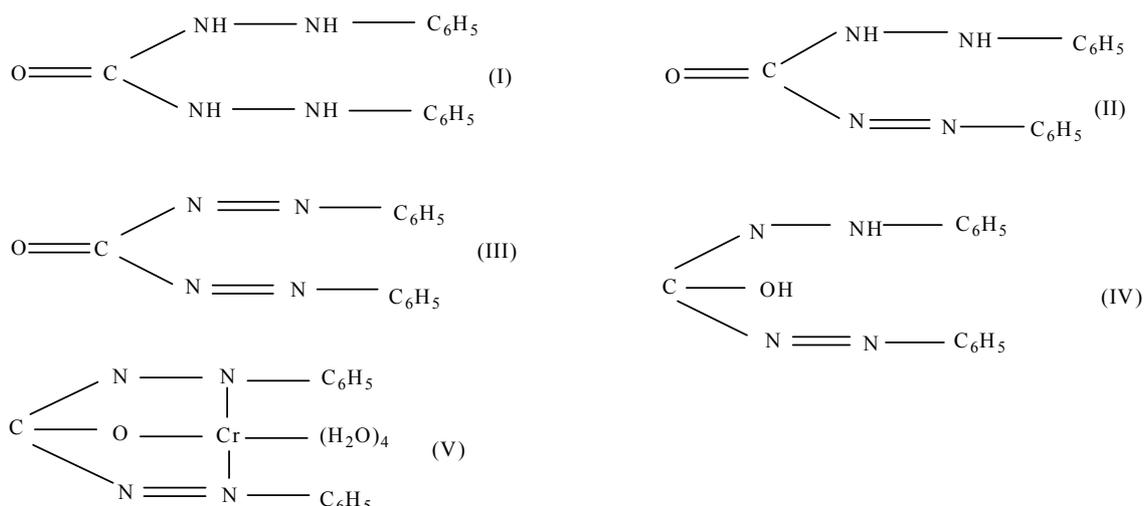


Figura 2.9: Formas estruturais da difenilcarbazida e seu complexo de cromo.

Fonte: Padmaja e Balasubramanian (1996)

O espectrofotômetro é o aparelho mais comumente utilizado nas medidas colorimétricas, sendo normalmente ajustado em comprimento de onda de 540nm e possuindo cubetas de 1 cm de caminho óptico. As curvas de calibração no método colorimétrico são realizadas obedecendo-se a Lei de Beer utilizando padrões apropriados de cromo.

A aplicação da difenilcarbazida para estimativa fotométrica do cromo tem sido o método padrão utilizado com amostras de couro, complexos metálicos e em efluentes de curtume. Com Cr VI em solução ácida o resultado é um complexo vermelho violeta com uma absorção máxima a 540 nm (MURALIDHAR e PATNAIK, 1995).

A determinação espectrofotométrica do Cr III pode ser realizada através de reações de reagentes como tropolone ou ácidos orgânicos, como por exemplo, EDTA, NTA, 5-dietilaminofenol etc. (PADMAJA E BALASUBRAMANIAN, 1996). A determinação espectrofotométrica do Cr III com agentes quelantes normalmente envolve reações com aquecimento prolongado que varia de 20 a 130 min, devido á inércia química natural dos íons Cr III fortemente solvatados $[Cr(H_2O)_6]^+$ (COSTA et al., 1999).

2.10 Estudo dos Interferentes na Determinação do Cromo

De acordo com a técnica colorimétrica Standard Methods (1985) a reação com difenilcarbazida é específica para o cromo e quantidades de metais interferentes podem ser extraídas utilizando-se solução de cupferrato ($C_6H_5N(NO)ONH_4$) em clorofórmio ($CHCl_3$), no entanto deve-se evitar essa extração, pois estes reagentes causam complicações na oxidação do difenilcarbazona a difenilcarbadiazona (figura 2.9), atrapalhando a reação de complexação do cromo e conseqüentemente a sua quantificação. A tabela 2.6 apresenta alguns métodos instrumentais e interferentes na determinação do cromo.

Costa et al. (1999) verificou que em soluções contendo 100ppm de cromo, 2000 ppm de zinco, cálcio, molibdênio, vanádio e 500 ppm de ferro, cobalto, cobre não interferem na determinação espectrofotométrica do cromo com EDTA.

Brown et al. (1986) em seus estudos com ácidos carboxílicos para extração do cromo da serragem de rebaxadeira não utilizou nenhum tratamento para eliminação de interferentes.

Pitsch et al. (1995) em seus estudos de complexação do ácido 2,6-PDC com cromo e posterior detecção utilizando a técnica espectrofotométrica também não utilizou nenhum reagente químico para eliminação de interferentes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo consiste na apresentação dos materiais, reagentes e equipamentos que foram empregados na caracterização das amostras de serragem de rebaixadeira bem como a descrição das metodologias e técnicas analíticas, qualitativas e quantitativas empregadas nas análises das amostras e nas reações de complexação entre o cromo da serragem de rebaixadeira e os diferentes ácidos orgânicos testados. No planejamento estatístico dos experimentos utilizou-se um projeto fatorial cruzado completo, com fatores a dois níveis quantitativos que será discutido no item 3.3.5.

3.1 Reagentes e Soluções

Nas análises químicas quantitativas utilizou-se reagentes de pureza grau analítico. Para a preparação de todos experimentos e soluções utilizou-se água destilada e posteriormente deionizada.

3.1.1 Reações de Complexação

Os reagentes utilizados na descromagem ácida e seus percentuais (p/v) foram; o ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) 2%, o ácido 2,6-piridinadicarboxílico ($C_7H_5NO_4$) 0,2% e o EDTA sódico ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) 2%.

Como agente regulador de pH da solução de descurtimento da serragem de rebaixadeira foi empregado hidróxido de sódio (NaOH) e ácido nítrico (HNO_3) ambos em concentrações de 1 mol.L^{-1} e/ou $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

3.1.2 Determinação de Cromo

Os reagentes utilizados na determinação do cromo total conforme Standard Methods (1985) foram: o ácido sulfúrico (H_2SO_4) 50%, solução de azida sódica (NaN_3) $0,077 \text{ mol.L}^{-1}$, permanganato de potássio ($KMnO_4$) $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ e o indicador difenilcarbazida [$CO(NH.NHC_6H_5)_2$] $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. O cromo total também foi determinado através do método titulométrico a partir da oxidação a cromo (VI) de

acordo com a norma ASTM D-2807. Neste método a serragem de rebaixadeira sofre pré-digestão ácida através da utilização de ácido nítrico, perclórico (HClO_4) e sulfúrico. De acordo com esta norma se utiliza solução padrão o tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ e como indicador solução amido 2%.

3.2 Equipamentos para Preparação e Análise das Amostras

Moinho de facas da marca Mecanofar modelo n° 745

Misturador de casca gêmea em V.

Estufa tipo mufla com capacidade de aquecimento de até 1200°C .

Medidor de pH digital da Micronal B-474.

Balança analítica digital com resolução de 0.0001g .

Equipamento de peneiramento.

Banho Maria, com aquecimento elétrico e termostato.

Espectrofotômetro UV-Visível, Jasco 7800.

3.3 Metodologia

As metodologias empregadas nos experimentos consistem no processo de amostragem e caracterização física da serragem de rebaixadeira (figura 3.1), nas análises químicas e físico-químicas do resíduo realizadas através de análise imediata, análise elementar, determinação do pH do extrato aquoso, cifra diferencial e cromo total. Enfatiza-se também nesta seção as metodologias utilizadas na análise estatística e no estudo das reações de complexação entre o cromo da serragem de rebaixadeira e os complexantes EDTA sódico, Ácido 2,6-piridinadicarboxílico e Ácido Cítrico (figura 3.2).

3.3.1 Coleta e Preparação das Amostras

A amostra de resíduo sólido, denominada serragem de rebaixadeira foi fornecida pelo Curtume Viposa S/A, localizado em Santa Catarina. A produção deste resíduo no curtume é de $4,5 \text{ ton/dia}$. Foram recolhidos pelos funcionários do curtume, ao todo cerca de 50 kg do farelo recém produzido no processo de

rebaixamento e acondicionados em sacos plásticos de 10 kg, bem fechados, para evitar a perda de umidade.

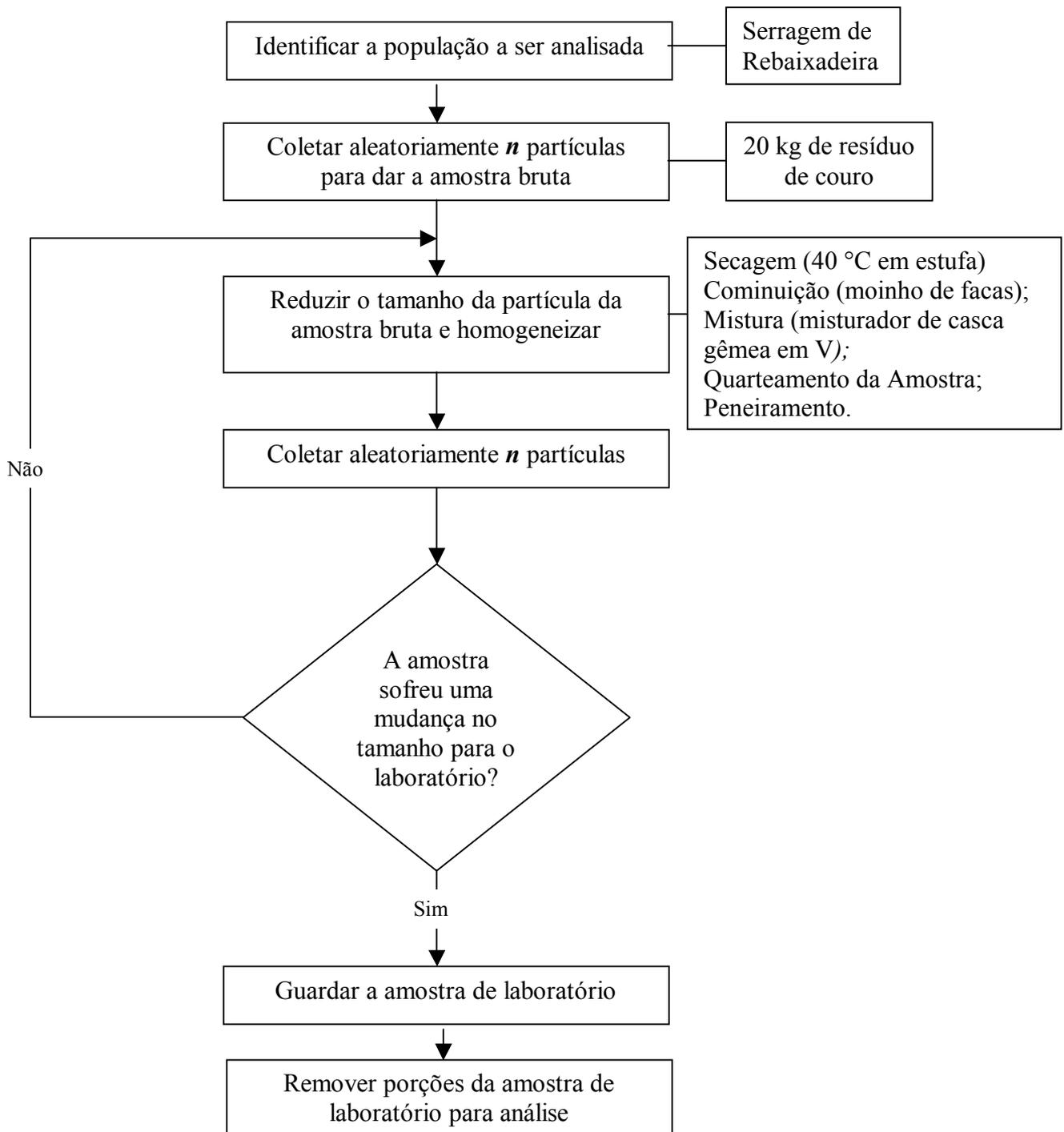


Figura 3.1: Fluxograma do processo de amostragem

Fonte: Adaptado de Skoog et al. (1991)

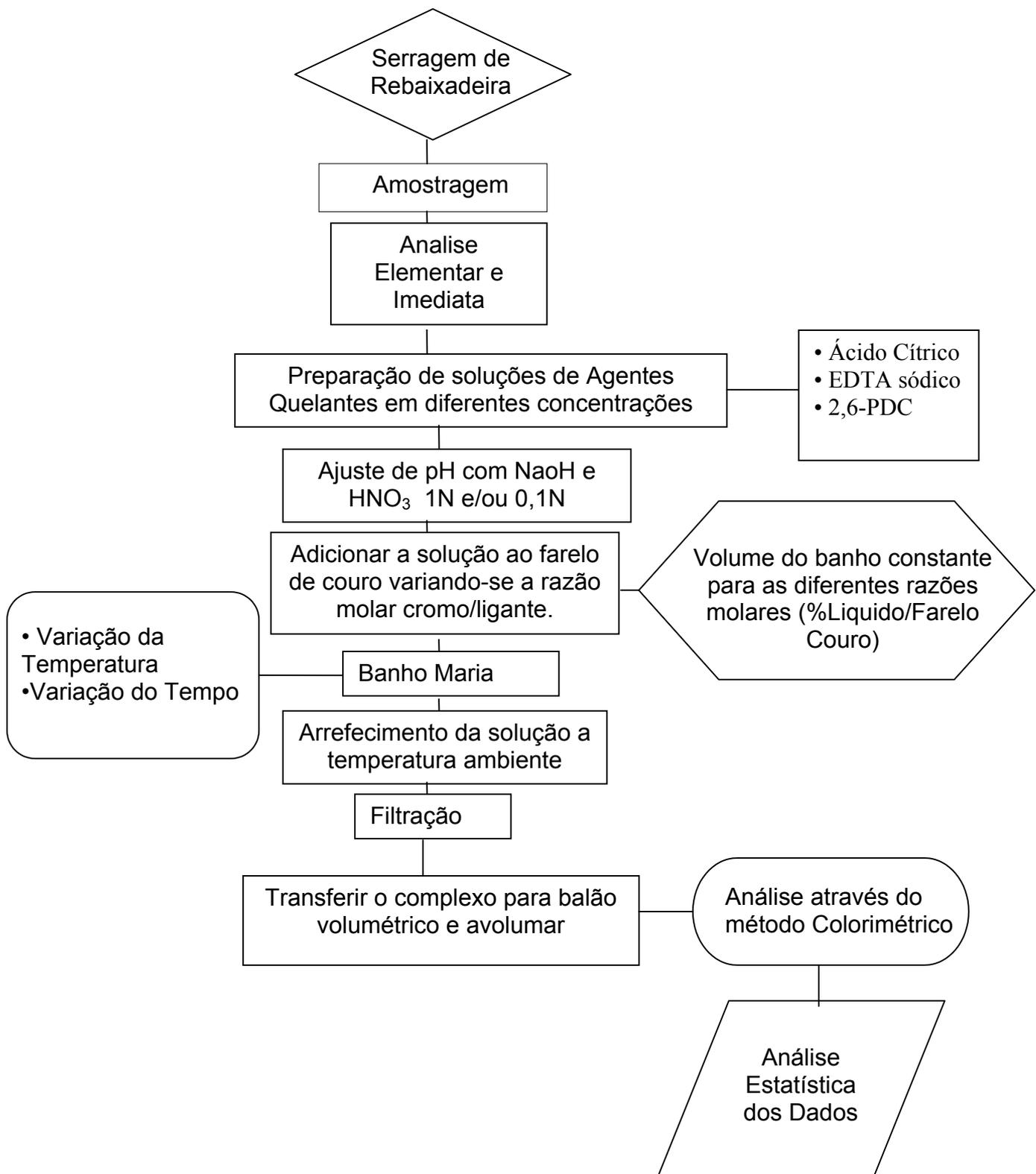


Figura 3.2: Fluxograma das etapas da parte experimental

A preparação da amostra utilizada no processo de descromagem ácida do serragem de rebaixadeira foi feita observando-se o fluxograma da figura 3.1. Primeiramente realizou-se a análise imediata da serragem curtida ao cromo “in natura”, após realizou-se a secagem de 20 kg deste resíduo a 40°C em estufa por um período de 24h. A amostra de serragem de rebaixadeira seca na sua forma integral é mostrada na figura abaixo.



Figura 3.3: Serragem de rebaixadeira seco a 40°C em estufa por 24h.

Após a secagem da serragem de rebaixadeira, procedeu-se o processo de cominuição utilizando-se moinho de facas (figura 3.4).



Figura 3.4: Moinho de facas

A etapa seguinte do processo de amostragem foi a homogeneização da serragem de rebaixadeira realizada em um misturador de casca gêmea em V. Os processos de cominuição e mistura da amostra foram realizados no Laboratório de Processamento de Resíduos do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.



Figura 3.5: Misturador de casca gêmea em V



Figura 3.6: Serragem de rebaixadeira seca, moída e homogeneizada.

3.3.2 Análise de Caracterização Física da Serragem de Rebaixadeira

A análise de caracterização física do resíduo consiste na distribuição granulométrica da serragem de rebaixadeira, seca e moída sendo determinada

por peneiramento a seco sob agitação mecânica (tamização) por tempo determinado de 40 min.

3.3.3 Análises de Caracterização Química e Físico-Química da Serragem de Rebaixadeira

As análises de caracterização química e físico-química da serragem de rebaixadeira consistem na determinação do teor de umidade, cinzas, pH do extrato aquoso, cifra diferencial, metais e análise elementar.

3.3.3.1 Teor de Umidade da Serragem de Rebaixadeira

A umidade corresponde à perda de massa sofrida pela amostra quando aquecida em condições nas quais a água é removida. Na realidade, não é apenas a água a ser removida, mas também outras substâncias que se volatilizam nessas condições. A determinação do teor de umidade da serragem de rebaixadeira integral e moída foi realizada em estufa a 100°C por 16 horas, em porta filtros de vidro com tampas previamente secos a 100°C, conforme determinado pela norma ASTM D3790-79 (1991) para couros.

3.3.3.2 Teor de Cinzas da Serragem de Rebaixadeira

O teor de cinzas da serragem de rebaixadeira foi medido em cadinhos de porcelana previamente calcinados a 700 °C por 2h, em forno tipo mufla com temperatura de 600 °C até peso constante. Conforme a norma ASTM D2617-96, para couros.

3.3.3.3 Análise Elementar da Serragem de Rebaixadeira

As determinações das concentrações de carbono, hidrogênio e nitrogênio da serragem de rebaixadeira foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS, de acordo com a norma da ASTM D5373-93 (1997) em equipamento Perkin Elmer 2400 através de combustão da amostra com detecção

por infravermelho para o carbono e o hidrogênio e condutividade térmica para o nitrogênio.

3.3.3.4 Cifra Diferencial e pH do Extrato Aquoso da Serragem de Rebaixadeira

O valor do pH do extrato aquoso indica a concentração dos íons hidroxônios (H_3O^+) presentes na serragem do couro e a cifra diferencial é uma indicação da força dos ácidos presentes na serragem, a determinação destes dois parâmetros foi realizada utilizando-se a norma brasileira MB-2987, para couros. A medida do pH do extrato aquoso é realizada colocando-se 5g da amostra de couro moída em contato com 100 mL de água, sob agitação por 24 horas, a suspensão é então filtrada e o pH do extrato é medido potenciométricamente.

A cifra diferencial é determinada diluindo-se 10 mL do filtrado para 100 mL em um balão volumétrico (diluição 1:10). O pH da diluição é medido e a cifra diferencial calculada pela diferença entre o pH da diluição e o pH do extrato aquoso. Quanto menor a cifra diferencial mais fracos são os ácidos presentes no couro, e quanto mais próximo da unidade estiver o valor, mais fortes serão os ácidos presentes. Vários organismos internacionais especificam que o valor da cifra diferencial deve ser inferior a 0,7.

3.3.3.5 Determinação do Teor de Metais da Serragem de Rebaixadeira

A análise quanti e qualitativa de metais contidos na serragem de rebaixadeira foi realizada pelo Laboratório de Análises de Solos da UFRGS, de acordo com Tedesco et al. (1995) utilizando-se a técnica de absorção atômica por chama, em espectrofotômetro de AAS Perkin Elmer Analyst 100 com o objetivo de se verificar possíveis interferentes no sinal da absorbância na determinação quantitativa do cromo através do método espectrofotométrico-DPC, principalmente interferências devido ao ferro que apresenta um grande valor de constante de formação, como pode ser observado na Tabela 2.5. A determinação do cromo total contido na serragem de rebaixadeira e nos complexos organometálicos foi realizado pelo Laboratório de Corrosão da UFRGS (LACOR) em equipamento Jasco 7800, com comprimento de onda 540 nm, e cubetas de quartzo com 1cm de caminho óptico,

conforme indicado para análise de cromo total pelo Standard Methods (1985). A absorbância foi determinada a partir de uma curva de calibração que relaciona a leitura instrumental da cor com a concentração da solução. O branco e a solução de referência foram preparados paralelamente à amostra. A confecção do branco consiste em adicionar os reagentes menos a amostra, e da solução de referência consiste em adicionar a amostra e os reagentes, com exceção do indicador. A concentração de cromo (mg/kg) obtida nos experimentos de descromagem ácida, através do método colorimétrico foi transformada em valores percentuais utilizando-se a equação 3.1.

$$\text{Conc. Cr}_{\text{Extraído}} \% = \frac{\text{Conc. Cr}_{\text{Extraído}} (\text{mg / kg}) * 100}{25.000} \quad (3.1)$$

O cromo total na serragem de rebaixadeira foi determinado também utilizando-se o Método Titulométrico. De acordo com Vogel (1992) este método fundamenta-se na determinação do volume de uma solução, cuja concentração é exatamente conhecida, que reage quantitativamente com um volume conhecido da solução que contém a substância a ser determinada. A solução de concentração exatamente conhecida é a solução padrão. A massa da substância a ser determinada é calculada a partir do volume da solução padrão que foi gasto, da equação química e das massas molares relativas dos compostos que reagem. Após a solubilização da serragem de rebaixadeira, de acordo com a norma da ASTM D2807, que se baseia na oxidação do cromo ao estado hexavalente, procedeu-se à titulação do cromo. Conforme esta norma o cromo total pode ser determinado através da determinação do % Cr₂O₃ em base seca. A equação 3.2 demonstra as relações estequiométricas foram utilizadas para o cálculo do cromo total.

$$\% \text{Cr}_2\text{O}_3 = A \times B \times 0,02533 \times \frac{100}{C} \times \frac{1}{1 - \frac{W}{100}} \quad (3.2)$$

A: mL de tiosulfato gastos

B: molaridade da solução titulante (Na₂S₂O₃)

C: massa da amostra

W: % de umidade da amostra

3.3.4 Estudos de Descromagem Ácida da Serragem de Rebaixadeira

Os experimentos de descromagem ácida foram realizados utilizando-se o fluxograma da figura 3.2, com os agentes complexantes EDTA sódico, Ácido 2,6-PDC e Ácido Cítrico. O planejamento estatístico dos experimentos, bem como os critérios para escolha dos níveis quantitativos para os experimentos de descromagem serão melhor detalhados no item seguinte.

3.3.4.1 Reações de Complexação Cr-EDTA sódico

Inicialmente determinaram-se as massas da serragem de rebaixadeira utilizadas para as reações de complexação, para as diferentes razões molares (Cr:EDTA sódico) calculadas de acordo com a estequiometria da reação apresentada na equação 2.21. Após prepararam-se soluções de 2% de EDTA sódico cuja solubilidade a 22°C é 108g.L⁻¹. Foram utilizados dois níveis de pH para a solução complexante (5 e 7), sendo realizado o ajuste do pH da solução complexante antes da mistura com o resíduo com NaOH ou HNO₃ 1mol.L⁻¹ e/ou 0,1 mol.L⁻¹. Adicionaram-se 50 mL desta solução ao serragem de rebaixadeira para as diferentes razões molares (1:1 e 1:4) de cromo e EDTA sódico, para manter-se o mesmo percentual de líquido sobre o resíduo (volume do banho constante) adicionaram-se 150 mL de água destilada-deionizada no erlenmeyer que continha a serragem na razão molar 1:1. O volume do banho final utilizado foi determinado como sendo de 3500%, este valor foi calculado levando-se em conta a razão entre volume de agente complexante e a massa da serragem de rebaixadeira para razão molar 1:4 e a razão entre o volume de agente complexante acrescido de água destilada e deionizada e a massa da serragem de rebaixadeira para razão molar 1:1. Para se uniformizar o aquecimento da solução complexante e da serragem de rebaixadeira utilizou-se um banho maria com aquecimento elétrico e controle de temperatura, foram utilizados dois níveis de temperatura (50 e 70°C) neste experimento. Além do controle da temperatura pelo termostato do banho maria, realizou-se esta medida com termômetro de mercúrio (escala de 0-100°C). Após o tempo determinado para o processo de descromagem (1h e 3h) deixou-se a mistura agente quelante e serragem de rebaixadeira em equilíbrio térmico com o ambiente e procedeu-se a etapa de filtração utilizando-se papel filtro comum.

Para se eliminar da proteína a solução de cromo complexada, de coloração violeta devido aos grupos cromóforos de carbonila e carbono-nitrogênio, realizou-se sucessivas lavagens com água destilada-deionizada até o desaparecimento da cor, avaliado usando-se critério subjetivo (visual). O filtrado foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL para as amostras de razão molar 1:1 e 500 mL para as amostras de razão molar 1:4. As soluções complexadas foram então transferidas imediatamente para frascos plásticos de polietileno, para posterior análise do cromo pelo método Espectrofotométrico-DPC.

De acordo com Vogel et al. (1992) não se devem utilizar frascos de vidro comum (vidro soda), pois estes frascos de vidro mole, com o passar do tempo, proporcionarão quantidades apreciáveis de cátions (inclusive cálcio e magnésio) e de ânions às soluções de agentes complexantes.

3.3.4.2 Reações de Complexação Cr-Ácido Cítrico

Os experimentos envolvendo o cromo da serragem de rebaixadeira e o Ácido Cítrico foram realizados determinando-se inicialmente as massas deste resíduo para as diferentes razões molares (Cr:ÁcidoCítrico) calculadas de acordo com a estequiometria da reação apresentada na equação 2.31. Após prepararam-se soluções de 2% de Ácido Cítrico cuja solubilidade a 20 °C é 1630 g. L⁻¹. Foram utilizados dois níveis de pH para a solução complexante (5 e 7), sendo realizado o ajuste do pH da solução complexante antes da mistura com o resíduo com NaOH ou HNO₃ 1mol.L⁻¹ e/ou 0,1 mol.L⁻¹. Adicionaram-se 50 mL desta solução ao serragem de rebaixadeira para as diferentes razões molares (1:1 e 1:4) de cromo e Ácido Cítrico, para manter-se o volume do banho constante, adicionaram-se 100 mL de água destilada-deionizada no erlenmayer que continha a serragem na razão molar 1:1 . O volume do banho final utilizado para as diferentes razões molares foi determinado como sendo de 1500%, este valor foi calculado levando-se em conta a razão entre volume de agente complexante e a massa da serragem de rebaixadeira para razão molar 1:4 e a razão entre o volume de agente complexante acrescido de água destilada e deionizada e a massa da serragem de rebaixadeira para razão molar 1:1. Realizou-se então o aquecimento da solução complexante e do resíduo utilizando-se dois níveis de temperatura (50 e 70°C).

Após o tempo determinado para o processo de descromagem (1h e 3h) deixou-se a mistura agente quelante e serragem de rebaixadeira em equilíbrio térmico com o ambiente e procedeu-se a etapa de filtração utilizando-se papel filtro comum.

Para se eliminar da proteína a solução de cromo complexada, de coloração azul devido aos grupos cromóforos de carbonila, realizou-se sucessivas lavagens com água destilada-deionizada até o desaparecimento da cor, avaliado usando-se critério subjetivo (visual). O filtrado foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 500 mL para as amostras de razão molar 1:1 e 1:4. As soluções complexadas foram então transferidas imediatamente para frascos plásticos de polietileno, para posterior análise do cromo pelo método Espectrofotométrico-DPC.

3.3.4.3 Reações de Complexação Cr-2,6-PDC

O mesmo procedimento adotado para as reações de complexação do cromo da serragem de rebaixadeira com EDTA sódico e Ácido Cítrico foi adotado para o ácido 2,6-PDC com algumas modificações experimentais que foram: A menor razão molar (Cr:Ácido 2,6-PDC) testada foi 1:2 obedecendo-se a estequiometria da reação, mostrada na equação 2.27, prepararam-se soluções de 0,2% para o Ácido 2,6-PDC, pois a sua solubilidade em água é mais baixa (5 g.L^{-1} a $22 \text{ }^\circ\text{C}$) do que a dos outros agentes complexantes utilizados neste trabalho, para manter-se o volume do banho constante, adicionaram-se 50 mL de água destilada-deionizada no erlenmeyer que continha a serragem na razão molar 1:2. O volume do banho final utilizado para as diferentes razões molares foi determinado como sendo de 16000%, este valor foi calculado levando-se em conta a razão entre volume de agente complexante e a massa da serragem de rebaixadeira para razão molar 1:4 e a razão entre o volume de agente complexante acrescido de água destilada e deionizada e a massa da serragem de rebaixadeira para razão molar 1:2.

Para se eliminar da proteína a solução de cromo complexada, de coloração violeta clara devido aos grupos cromóforos de carbonila e carbono-nitrogênio, realizou-se sucessivas lavagens com água destilada-deionizada até o desaparecimento da cor, avaliado usando-se critério subjetivo (visual). O filtrado foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 500 mL para as

amostras de razão molar 1:1 e 1:4. As soluções complexadas foram então transferidas imediatamente para frascos plásticos de polietileno, para posterior análise do cromo pelo método Espectrofotométrico-DPC.

3.3.5 Planejamento Estatístico dos Experimentos

Para o planejamento dos experimentos realizou-se um projeto fatorial cruzado completo, onde os ensaios foram completamente aleatorizados e divididos em blocos, utilizando-se o software MINILAB 13.

3.3.5.1 Identificação das Variáveis

Para fins de aproveitamento da proteína e otimização do percentual de extração do cromo, verificou-se a necessidade de avaliar-se as seguintes características de qualidade no produto obtido através do processo de descurtimento, relacionadas na tabela 3.1. Como pode ser observado nesta tabela a maior importância relativa foi atribuída a concentração de cromo extraído da serragem de rebaixadeira.

Tabela 3.1: Características do experimento de descromagem ácida

Designação	Tipo	Importância Relativa
Teor de cromo na proteína	menor-é-melhor	1
Desnaturação da proteína	menor-é-melhor	0,1
Conc.de cromo no extrato (mg/kg)	maior-é-melhor	10
Cor da serragem	mais clara-é-melhor	1
Consistência da proteína	granulada-é-melhor	1

Fonte: Adaptado de Mähler (1999).

De acordo com a bibliografia consultada analisou-se as variáveis de processo que poderiam influenciar no resultado do descurtimento e dentre elas escolheu-se as apresentadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Variáveis de processo (fatores controláveis)

Fator
Razão molar (Cr:Ligante)
Tempo
pH
Temperatura

Os seguintes critérios foram adotados para a escolha dos valores das variáveis de processo para todos os experimentos de descromagem ácida da serragem de rebaixadeira, a fim de se obter uma variável de resposta otimizada (percentual de cromo extraído).

- a) Os valores de pH escolhidos para as reações de complexação foram determinados levando-se em conta os valores de pKa de cada agente quelante ;
- b) O valor máximo de temperatura escolhido para que não ocorra desnaturação da proteína foi 70°C;
- c) A determinação das razões molares (Cr: Ligante) levaram em conta a estequiometria das reações de complexação;
- d) O tempo máximo de aquecimento da mistura (serragem de rebaixadeira/agente quelante) utilizado foi de 3h, após este tempo, de acordo com a bibliografia, ocorre desnaturação da proteína e gelatinização do colágeno.

3.3.5.2 Identificação do Projeto Experimental

Os experimentos de descromagem foram realizados utilizando-se um projeto fatorial completo a dois níveis quantitativos, segundo a tabela 3.3. As equações utilizadas no tratamento estatístico dos dados foram obtidas da Série Monográfica Qualidade Projeto de Experimentos (CATEN e RIBEIRO, 2000).

O número de ensaios necessários para o projeto fatorial cruzado a dois níveis é dado pela equação 3.3:

$$N = 2^k, \text{ onde } k \text{ é o número de fatores} \quad (3.3)$$

Desta forma para o projeto fatorial cruzado a dois níveis e com quatro fatores foram necessários 16 ensaios para cada agente complexante, considerando-se três repetições para cada ensaio e a utilização de três agentes complexantes para descromagem da serragem de rebaixadeira foram realizados um total de 144 ensaios.

Tabela 3.3: Parâmetros de processo de descromagem ácida.

Fator	Nº.níveis	Níveis	Unidade
Razão molar (Cr:Ligante)	2	1:1 e 1:4 (EDTA sódico e Ácido Cítrico) 1;2 e 1:4 (Ácido 2,6-PDC)	(mol/mol)
Tempo	2	1-3	h
pH	2	5-7	-
Temperatura	2	50-70	°C

O tratamento estatístico dos dados para todos os agentes quelantes foi realizado utilizando-se as equações 3.4 a 3.23 que são referentes às somas quadráticas ou variâncias dos quatro efeitos principais (SQA, SQB,...), seis interações de dois fatores (SQAB, SQAC...), quatro interações de três fatores (SQABD, SQACD,...) e uma interação de quatro fatores (SQABCD). Para o cálculo do termo de correção (TC) deve-se levar em conta o percentual total de extração do cromo do serragem de rebaixadeira ($T_{...}$), e para o cálculo das variâncias a soma de cada efeito ou interação ($\sum (T_{i...})$, $\sum (T_{i..k})^2 \dots$). A variabilidade residual (SQR) calculada pela diferença da soma quadrada de todos experimentos ($\sum y^2_{ijkl}$) e o termo de correção, bem como a soma quadrada total (SQT) foram determinadas utilizando-se as equações 3.20 e 3.21 respectivamente. O número de níveis dos fatores A (pH), B (temperatura), C (tempo) e D (razão molar Cr:Ligante) são representados pelas letras minúsculas a,b,c e d respectivamente.

Neste projeto de descromagem ácida da serragem de rebaixadeira foram realizados 48 ensaios para cada agente quelante, com três repetições para cada condição experimental ($n=3$). Os ensaios foram aleatorizados e seguiram a

distribuição F de Snedecor com nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$). Para cada efeito ou interação foram definidos os graus de liberdade (GDL), calculados como o número de níveis de cada fator menos um. As médias quadradas dos efeitos principais (MQA, MQB...) e interações (MQAB, MQABC...) foram definidas através do quociente entre as somas quadradas e os graus de liberdade de cada efeito principal ou interação. Os valores de F foram calculados através do quociente das médias quadradas dos efeitos principais ou interações e as médias quadradas do resíduo (MQR).

Para se verificar se os efeitos principais ou interações são significativos, deve-se comparar F calculado com F tabelado, se o valor calculado for maior que o valor tabelado, existe diferenças significativas entre grupos.

$$TC = (T_{....})^2 / N, \quad \text{onde } N=abcdn \quad (3.4)$$

$$SQA = \sum (T_{i...})^2 / bcdn - TC \quad (3.5)$$

$$SQB = \sum (T_{.j..})^2 / acdn - TC \quad (3.6)$$

$$SQC = \sum (T_{..k.})^2 / abdn - TC \quad (3.7)$$

$$SQD = \sum (T_{...l})^2 / abcn - TC \quad (3.8)$$

$$SQAB = \sum (T_{ij..})^2 / cdn - TC - SQA - SQB \quad (3.9)$$

$$SQAC = \sum (T_{i.k.})^2 / bdn - TC - SQA - SQC \quad (3.10)$$

$$SQAD = \sum (T_{i..l})^2 / bcn - TC - SQA - SQD \quad (3.11)$$

$$SQBC = \sum (T_{.jk.})^2 / adn - TC - SQB - SQC \quad (3.12)$$

$$SQBD = \sum (T_{.j.l})^2 / acn - TC - SQB - SQD \quad (3.13)$$

$$SQCD = \sum (T_{..kl})^2 / abn - TC - SQC - SQD \quad (3.14)$$

$$SQABC = \sum (T_{ijk.})^2 / dn - TC - SQA - SQB - SQC - SQAB - SQAC - SQBC \quad (3.15)$$

$$SQABD = \sum (T_{ij.l})^2 / cn - TC - SQA - SQB - SQD - SQAB - SQAD - SQBD \quad (3.16)$$

$$SQACD = \sum (T_{i.kl})^2 / bn - TC - SQA - SQC - SQD - SQAC - SQAD - SQCD \quad (3.17)$$

$$SQBCD = \sum (T_{.jkl})^2 / an - TC - SQB - SQC - SQD - SQBC - SQBD - SQCD \quad (3.18)$$

$$SQABCD = \sum (T_{ijkl})^2 / n - TC - SQA - SQB - SQC - SQD - SQAB - SQAC - SQBC - SQAD - SQBC - SQBD - SQCD - SQABC - SQABD - SQACD - SQBCD \quad (3.19)$$

$$SQR = \sum y_{ijkl}^2 - \sum (T_{ijkl})^2 / n \quad (3.20)$$

$$SQT = \sum y_{ijkl}^2 - TC \quad (3.21)$$

Para otimização dos experimentos significativos realizou-se uma comparação múltipla de médias (CMM) utilizando-se as equações 3.22, para o

cálculo do desvio padrão das médias e a equação 3.23 para o limite de decisão, fixando-se o nível de um dos fatores. A diferença entre as médias será significativa se for maior que o limite de decisão.

$$S_{\bar{x}} = \frac{\sqrt{MQR}}{\sqrt{n}} \quad (3.22)$$

$$Ld = 3 \times S_{\bar{x}} \quad (3.23)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão abordados e discutidos os resultados obtidos na caracterização física, química e físico-química da serragem de rebaixadeira bem como nos ensaios de descromagem ácida onde utilizou-se um projeto fatorial completo para o EDTA sódico, o ácido 2,6-PDC e o Ácido Cítrico.

4.1 Análises de Caracterização Física da Serragem de Rebaixadeira

A análise granulométrica da serragem de rebaixadeira, seca, moída e homogênea possui granulometria irregular, com textura fibrosa e partículas de diversos tamanhos. A análise granulométrica foi realizada com uma massa inicial da serragem de rebaixadeira de 100,5g apresentando uma perda percentual de 0,69% . Os resultados da análise granulométrica da serragem de rebaixadeira seca e moída são apresentados na tabela abaixo:

Tabela 4.1: Análise granulométrica da serragem de rebaixadeira seca e moída

Peneira Φ de abertura (mm)	Massa Serragem (g)	Retido (%)	Retido Acumulado (%)
0,00	4,5	4,51	4,51
0,42	3,0	3,01	7,52
0,71	7,6	7,62	15,14
1,00	8,4	8,42	23,56
1,40	12,3	12,32	35,88
1,68	8,1	8,12	44,00
2,00	15,7	15,73	59,73
2,36	33,2	33,26	92,99
4,75	7,0	7,01	100
Total:	99,8	100	-

Como pode ser visto na tabela e figura 4.1, o maior percentual de massa retida foi 33,26% obtido na peneira com diâmetro de abertura 2,36 mm, 92,99% da serragem, possui uma granulometria maior do que este valor.

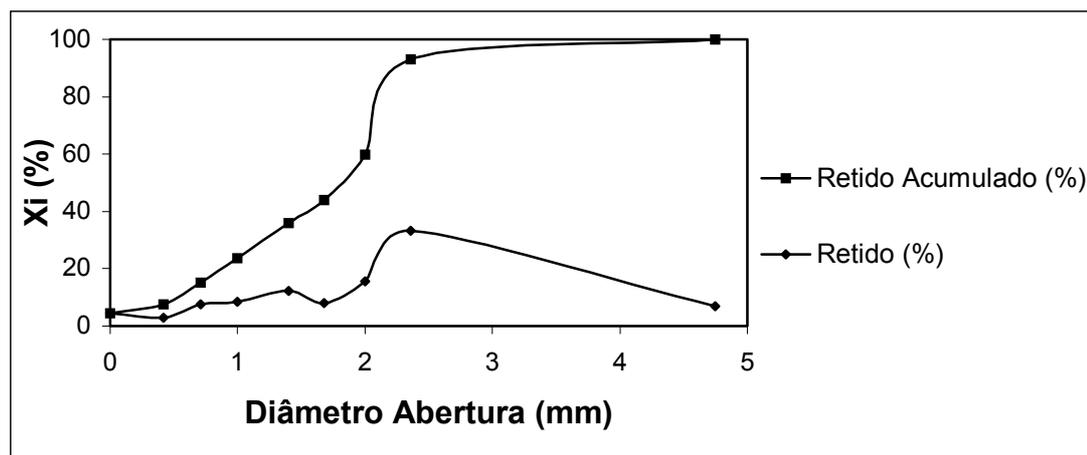


Figura 4.1: Resultados da análise granulométrica da serragem de rebaixadeira

4.2 Análises de Caracterização Química e Físico Química da Serragem de Rebaixadeira

4.2.1 Análise Imediata da Serragem de Rebaixadeira

Fazem parte da análise imediata, os conteúdos de umidade e cinzas, a umidade inicial refere-se a serragem obtida diretamente das máquinas de rebaixamento, verifica-se um valor bem alto de umidade, pois o couro antes de passar por este processo vem direto de um banho de água. A umidade da serragem de rebaixadeira pode variar bastante dependendo da etapa de enxugamento do couro e das condições de armazenagem do resíduo.

A serragem de rebaixadeira seca a 40°C por 24h e moída, utilizado nas reações de descromagem ácida apresentou um decréscimo de 73% no percentual de umidade em relação à amostra inicial. Os valores obtidos na análise imediata da serragem de rebaixadeira fornecida pelo curtume Viposa S/A podem ser observados na tabela 4.2 e estão de acordo com a bibliografia.

4.2.2 Análise Elementar da Serragem de Rebaixadeira

Os resultados da análise elementar da serragem de rebaixadeira são mostrados na tabela 4.3, estes experimentos foram realizados em base seca e em três vias, sendo apresentados os valores médios e estão de acordo com a bibliografia.

Tabela 4.2: Análise imediata da serragem de rebaixadeira

Composição	Resultado (%)
Umidade	45,5
Umidade após secagem resíduo	12,23
Cinzas (b.u)	7,42
Cinzas (b.s)	8,45

b.s.: base seca; b.u.:base úmida.

Tabela 4.3: Análise elementar da serragem de rebaixadeira (b.s.)

Componente	Resultado (%)
Carbono	37,09
Hidrogênio	5,94
Nitrogênio	12,32

4.2.3 Análises Químicas e Físico Químicas da Serragem de Rebaixadeira

Algumas das propriedades químicas e físico-químicas da serragem de rebaixadeira são mostradas na tabela 4.4. Verifica-se através da tabela que a serragem de rebaixadeira apresenta-se na faixa ácida de pH, que é característica do couro após a etapa de desencalagem. O valor encontrado para a cifra diferencial de 0,49 indica que os ácidos presentes no couro não são muito fortes (valores de cifra diferencial acima de 0,7 indicam a presença de ácido forte no couro). A presença de ácidos fortes tem ação inversamente proporcional sobre a resistência das fibras colagênicas.

Os teores de cromo encontrados pelo método colorimétrico e titulométrico foram semelhantes, cerca de 25000 ppm, este valor foi o utilizado como referência no cálculo para determinação do % cromo extraído da serragem de rebaixadeira (equação 3.1) com agentes orgânicos complexantes. O percentual de cromo calculado como óxido de cromo está dentro do limite estabelecido pela norma ASTM D2807-93 para couros (1 - 5%).

Tabela 4.4 Propriedades químicas e físico-químicas da serragem de rebaixadeira

Propriedade Química e Físico Química	Valores obtidos
pH do extrato aquoso	3,24
Cifra Diferencial	0,49
Óxido de cromo (Cr ₂ O ₃ %)	3,62
Cromo Titulométrico (%)	2,47
Cromo Espectrofotométrico-DPC (%)	2,50

4.2.4 Análise de Metais da Serragem de Rebaixadeira

A tabela 4.5 apresenta os resultados da análise dos metais da serragem de rebaixadeira, verificam-se valores percentuais baixos destes metais em relação ao cromo. Baseado nestes resultados, na bibliografia e na técnica colorimétrica, não foram adicionados C₆H₅N(NO)ONH₄ em CHCl₃ para extração dos interferentes, evitando-se desta maneira problemas na detecção do cromo devido a complicações na oxidação do difenilcarbazona a difenilcarbadiazona pela solução de extração.

Tabela 4.5: Análise de metais da serragem de rebaixadeira.

Metal	Resultado (%)
Ca	0,17
Mg	0,12
Zn	0,0029
Fe	0,12
Na	0,70
Co	< 0,0003
Cr	2,5

4.3 Estudos de Descromagem Ácida da Serragem de Rebaixadeira

As tabelas 4.7, 4.9 e 4.11 apresentam os resultados percentuais de descromagem da serragem de rebaixadeira utilizando-se EDTA sódico, Ácido Cítrico e o Ácido 2,6-PDC, respectivamente. As concentrações do cromo extraído do

resíduo (mg/kg) foram determinadas através do método espectrofotométrico-DPC e foram transformadas em valores percentuais através da equação 3.1.

A escolha das condições de operação para e otimização da extração do cromo da serragem de rebaixadeira, obdeceu os critérios discutidos na seção 3.3.7. Os valores do pH escolhidos para os experimentos de descromagem, foram determinados a partir dos valores de pK_a (equação 2.25) de cada agente complexante de acordo com a tabela abaixo.

Tabela 4.6:Zonas de transição do pH para o EDTA sódico, Ácidos 2,6-PDC e Cítrico

Agente Complexante	pH
EDTA sódico	5,16-7,16
Ácido Cítrico	5,40-7,40
Ácido 2,6-PDC	5,92-7,92

Os valores da tabela 4.6 foram determinados a partir dos valores de $pK_3=6,16$ para o EDTA sódico, $pK_2=6,92$ para o Ácido 2,6-PDC e $pK_3 =6,40$ para o Ácido Cítrico. Não escolheu-se os valores pK_4 , referentes as espécies mais protonadas do EDTA sódico e Ácido Cítrico para evitar-se a formação de hidroxocomplexos. Através destas observações definiu-se como pH a ser utilizado neste experimento como sendo 5 e 7, não escolheu-se $pH > 7$ para solução complexante para evitar-se a penetração de OH^- na esfera de coordenação do metal com a formação de precipitados alcalinos, como foi observado por Jung et al. (1997).

As tabelas 4.8, 4.10 e 4.12 apresentam as resultadas das análises de variância (Anova), realizadas para descromagem da serragem de rebaixadeira, utilizando-se EDTA sódico, Ácido Cítrico e o Ácido 2,6-PDC, respectivamente. As equações utilizadas para construção destas tabelas foram apresentadas na seção 3.3.7.

4.3.1 Descromagem da Serragem de Rebaixadeira com EDTA sódico.

Os resultados percentuais da extração do cromo da serragem de rebaixadeira com o agente complexante EDTA sódico são mostrados na tabela abaixo.

Tabela 4.7: Descromagem percentual da serragem de rebaixadeira com EDTA sódico

Temperatura (°C)	50				70			
Tempo (h)	1		3		1		3	
Razão Molar (mol/mol)	1:1	1:4	1:1	1:4	1:1	1:4	1:1	1:4
pH	1:1	1:4	1:1	1:4	1:1	1:4	1:1	1:4
5	15,91	19,71	27,30	32,20	43,19	64,65	70,65	80,72
	16,31	21,78	26,20	33,18	44,72	67,89	70,66	81,91
	17,51	22,33	25,66	33,76	45,45	65,69	70,10	82,56
Médias	16,58	21,27	26,39	33,05	44,45	66,08	70,47	81,73
7	23,76	46,38	36,09	53,38	51,48	69,68	65,54	83,18
	25,64	46,10	35,09	55,22	54,24	71,88	67,91	85,08
	24,02	47,22	35,53	54,42	52,17	72,50	67,11	83,76
Médias	24,47	46,57	35,57	54,34	52,63	71,35	66,85	84,01

Avaliando-se os resultados encontrados na tabela 4.7 verifica-se que o percentual de extração do cromo da serragem de rebaixadeira é afetado pelo pH (fator A), temperatura (fator B), tempo (fator C) e razão molar (fator D). Observa-se que o maior percentual de extração ocorre quando todos os efeitos principais estão no nível alto (ABCD). No pH=7 em geral foram encontrados percentuais de extração do cromo maiores do que em pH=5, a única exceção ocorreu na condição de razão molar e pH no nível baixo e temperatura e tempo no nível alto (BC) onde os percentuais médios de extração foram maiores, este resultado se deve ao fato da interação entre a temperatura e o tempo (BC) apresentar uma maior variabilidade entre os grupos (maior valor de F calculado) do que a interação entre o pH a temperatura e tempo (ABC) como pode-se observar na tabela 4.8.

De acordo com Ohlweiler (1982) a formação dos quelonatos é afetada pelo pH; o efeito do pH é o resultado da competição do íon H^+ com o íon Cr^{+3} pelo EDTA sódico; de acordo com essa observação conclui-se que em um pH mais elevado a concentração dos íons H^+ que podem competir com o cromo pelo EDTA sódico diminui, favorecendo a formação do complexo [Cr - EDTA sódico]. Este resultado também pode ser confirmado pela equação 2.21, ao diminuirmos a concentração dos íons H^+ o equilíbrio da reação desloca-se favoravelmente na direção da formação do complexo [Cr - EDTA sódico]. A melhor razão molar (Cr:EDTA sódico) encontrada foi 1:4, a equação 2.21 mostra que uma maior concentração de EDTA

sódico também favorece a formação do complexo, além disso para uma eficiente extração do cromo da serragem de rebaixadeira, a concentração de EDTA sódico deve ser maior que a quantidade de todos mmol de metais que possam formar complexos. A cinética formação do complexo [Cr - EDTA sódico]⁻ foi favorecida pelos níveis altos de tempo e temperatura (70°C, 3h). O percentual médio de cromo extraído da serragem de rebaixadeira com EDTA sódico mais alto foi de 84,01% e o mais baixo foi de 16,58%.

Não foram encontradas referências na literatura sobre a descromagem da serragem de rebaixadeira com EDTA sódico, apenas dados envolvendo a descromagem deste resíduo com EDTA, estes experimentos foram realizados por Brown (1986), as condições de extração utilizadas pelo autor foram: pH=8, T_{amb}, t=36h de agitação da serragem de rebaixadeira com o complexante e razão molar (Cr: Ligante) constante com 80% em peso do EDTA em relação à serragem cromada. O percentual de extração de cromo atingido nestas condições foi de 33%.

As análises de variância (Anova) realizadas para descromagem da serragem de rebaixadeira com EDTA sódico foram determinadas a partir dos percentuais de extração do cromo, apresentados na tabela 4.7 e são mostradas na tabela 4.8. Para cada um dos efeitos principais (A,B,...) e interações (AB, ABC,...) foram determinadas às variâncias (SQ), definidos os graus de liberdade (GDL), calculadas as médias quadráticas (MQA, MQAB,...) e o valor de F calculado (F_{calc}), utilizando-se os conceitos e equações apresentadas no item 3.3.7. O valor de F tabelado (F_{tab}) foi obtido do Excel, considerando-se uma probabilidade de erro de 5% ($\alpha=0,05$), GDL de cada fator ou interação, bem como GDL do erro (residual).

O tratamento estatístico dos dados mostrados na tabela 4.8 está de acordo com os resultados experimentais da tabela 4.7, verifica-se que o percentual de extração do cromo da serragem de rebaixadeira é afetado pelo pH (fator A), temperatura (fator B), tempo (C) e razão molar (D), bem como pelas interações entre estes fatores, pois $F_{calc} > F_{tab}$ para os efeitos principais e interações mostraram-se significativos a um nível de confiança de 95%, apenas o efeito da interação entre o pH, tempo e razão molar (ACD) não foi significativo, pois neste caso $F_{calc} < F_{tab}$. Observa-se também através da tabela 4.8 que o efeito principal mais significativo neste processo de descromagem foi a temperatura (maior valor de F calculado),

sendo seu controle fundamental para assegurar uma maior percentual de extração do cromo da serragem de rebaixadeira, o efeito principal menos significativo foi o pH (menor valor de F calculado).

Tabela 4.8: Anova para descromagem da serragem de rebaixadeira com EDTA sódico.

Fonte	SQ	GDL	MQ	Fcalc	Ftab
A	1076,74	1	1076,74	951,64	4,15
B	14630,78	1	14630,78	12930,95	4,15
C	2227,69	1	2227,69	1968,87	4,15
D	2744,28	1	2744,28	2425,45	4,15
AB	498,33	1	498,33	440,43	4,15
AC	57,47	1	57,47	50,79	4,15
AD	198,05	1	198,05	175,04	4,15
BC	147,98	1	147,98	130,79	4,15
BD	51,29	1	51,29	45,34	4,15
CD	33,13	1	33,13	29,28	4,15
ABC	27,36	1	27,36	24,18	4,15
ABD	131,80	1	131,80	116,49	4,15
ACD	2,31	1	2,31	2,04	4,15
BCD	20,96	1	20,96	18,53	4,15
ABCD	37,17	1	37,17	32,85	4,15
Erro	36,21	32	1,13	-	-
Total	21921,55	47	-	-	-

SQ: Variâncias; GDL: Graus de Liberdade; MQ: Médias Quadráticas.

Como os efeitos principais foram significativos procedeu-se à realização dos gráficos das interações de dois fatores que são mostrados nas figuras 4.2 a 4.7.

De acordo com a figura 4.2 verifica-se que o efeito da temperatura no percentual de descromagem da serragem de rebaixadeira é crescente, para os dois valores de pH testados. Ao aumentar-se a temperatura de 50°C para 70°C ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaixadeira de 41,36% para pH=5 da solução complexante e 28,47% para o pH=7. No nível baixo de temperatura a diferença entre os valores do pH em relação ao percentual de extração do cromo é de 15,92% , enquanto que no nível alto de temperatura esta diferença é apenas de 3,03%, portanto na temperatura de 50°C o efeito do pH é mais significativo para extração do cromo da serragem de rebaixadeira com EDTA sódico. Para avaliar se a diferença entre os valores do pH é significativa na temperatura de 70°C, realizou-se uma comparação múltipla de médias, utilizando-se

as equações 3.22 e 3.23. Os resultados encontrados de $S_{\bar{x}} = 0,61$ e $L_d = 1,84$ e diferença entre as médias de 3,03%. Como a diferença entre as médias é maior que L_d , esta diferença é significativa.

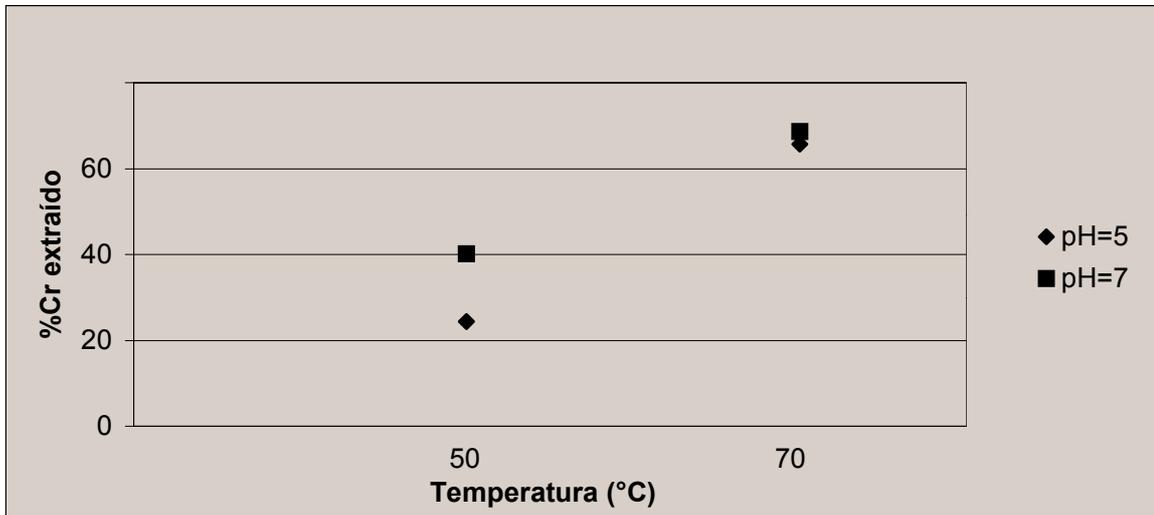


Figura 4.2: Efeito da temperatura no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira com EDTA sódico em função do pH.

De acordo com a figura 4.3 verifica-se que o efeito do tempo no percentual de descromagem da serragem de rebaixadeira é crescente, para os dois valores de pH testados. Ao aumentar-se o tempo de 1h para 3h ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaixadeira de 15,81% para pH=5 da solução complexante e 11,43% para o pH=7.

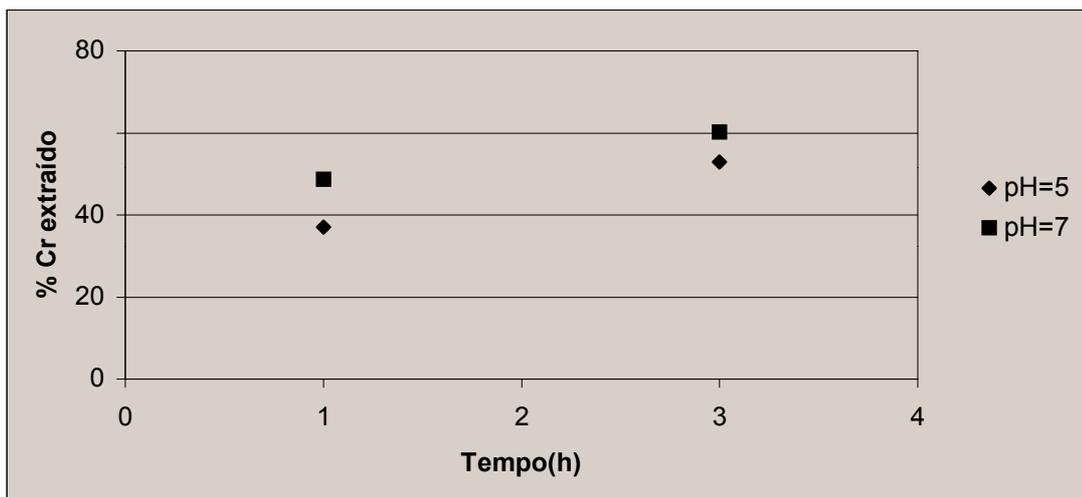


Figura 4.3: Efeito do tempo no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira com EDTA sódico em função do pH.

No nível baixo do tempo a diferença entre os valores do pH em relação ao percentual de extração do cromo é de 11,66%, enquanto que no nível alto do tempo

esta diferença é de 7,28%, portanto no tempo de 1h o efeito do pH é mais significativo para extração do cromo da serragem de rebaxadeira com EDTA sódico.

De acordo com a figura 4.4 verifica-se que o efeito da razão molar no percentual de descromagem da serragem de rebaxadeira é crescente, para os dois valores de pH testados. Com o aumento da razão molar de 1:1 para 1:4 ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaxadeira de 11,06% para o pH=5 da solução complexante e 19,19% para o pH=7. No nível baixo da razão molar (Cr/EDTA sódico) a diferença entre os valores do pH em relação ao percentual de extração do cromo é de 5,41% , enquanto que no nível alto da razão molar (Cr/EDTA sódico) esta diferença é de 13,54%, portanto na razão molar 1:4 o efeito do pH é mais significativo para extração do cromo da serragem de rebaxadeira.

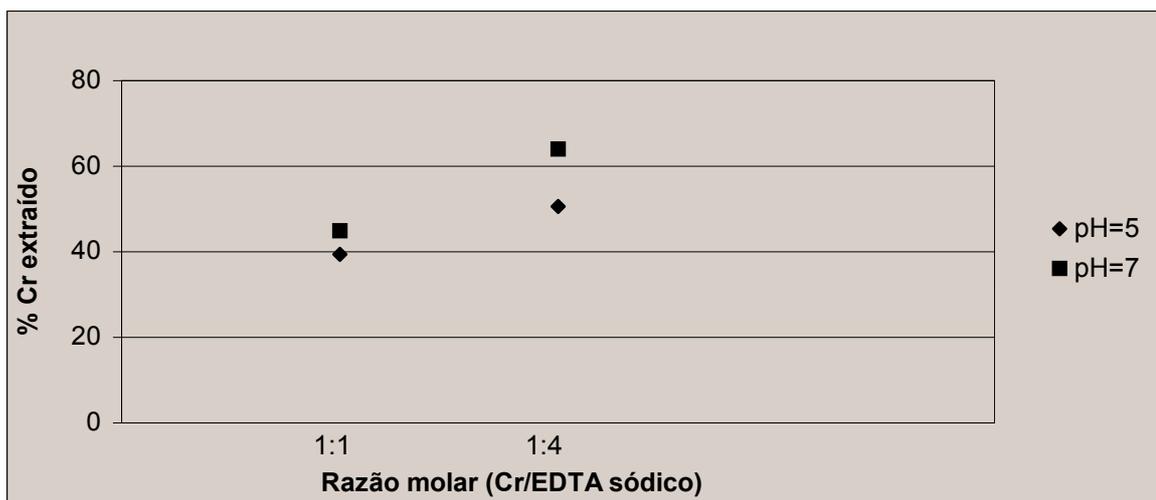


Figura 4.4: Efeito da razão molar (Cr/EDTA sódico) no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira em função do pH.

Como pode ser visto na figura 4.5 o efeito do tempo no percentual de descromagem da serragem de rebaxadeira é crescente, para os dois valores de temperatura testados. Com o aumento do tempo de 1h para 3h ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaxadeira de 10,12% para T=50 °C e de 17,14% para T=70°C. No nível baixo do tempo a diferença entre os valores de temperatura em relação ao percentual de extração do cromo é de 31,41% , enquanto que no nível alto do tempo esta diferença é de 38,43%, portanto no tempo de 3h o efeito da temperatura é mais significativo para extração do cromo da serragem de rebaxadeira com EDTA sódico.

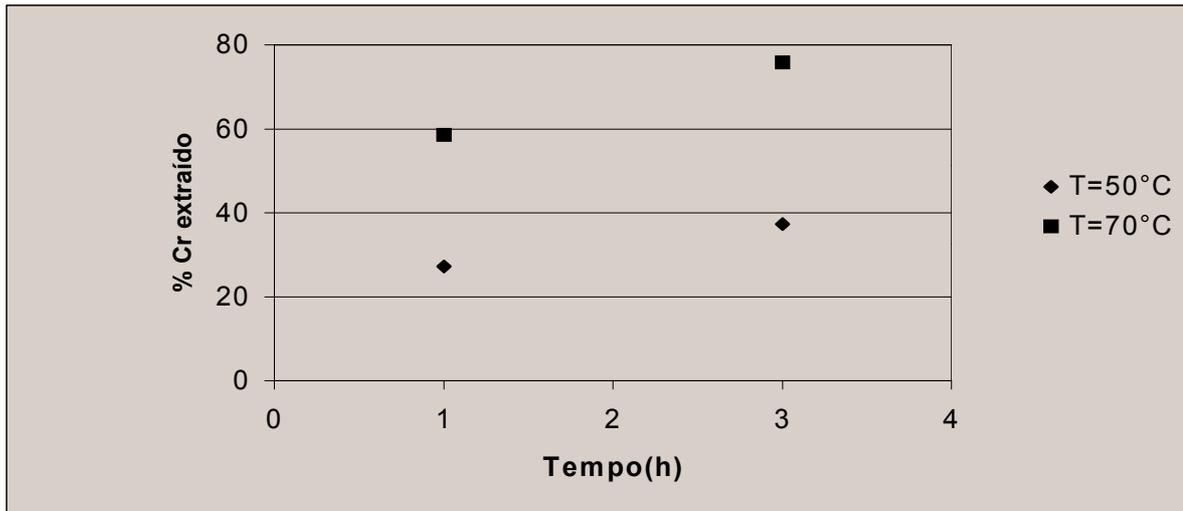


Figura 4.5: Efeito do tempo no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira com EDTA sódico em função da temperatura.

De acordo com a figura 4.6 verifica-se que o efeito da razão molar no percentual de descromagem da serragem de rebaixadeira é crescente, para os dois valores de temperatura testados. Com o aumento da razão molar de 1:1 para 1:4 ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaixadeira de 13,06% para a $T=50^{\circ}\text{C}$ e 17,29% para a $T=70^{\circ}\text{C}$. No nível baixo da razão molar (Cr/EDTA sódico) a diferença entre os valores de temperatura em relação ao percentual de extração do cromo é de 32,85% , enquanto que no nível alto esta diferença é de 36,98%, portanto na razão molar 1:4 o efeito da temperatura é mais significativo para extração do cromo do serragem de rebaixadeira.

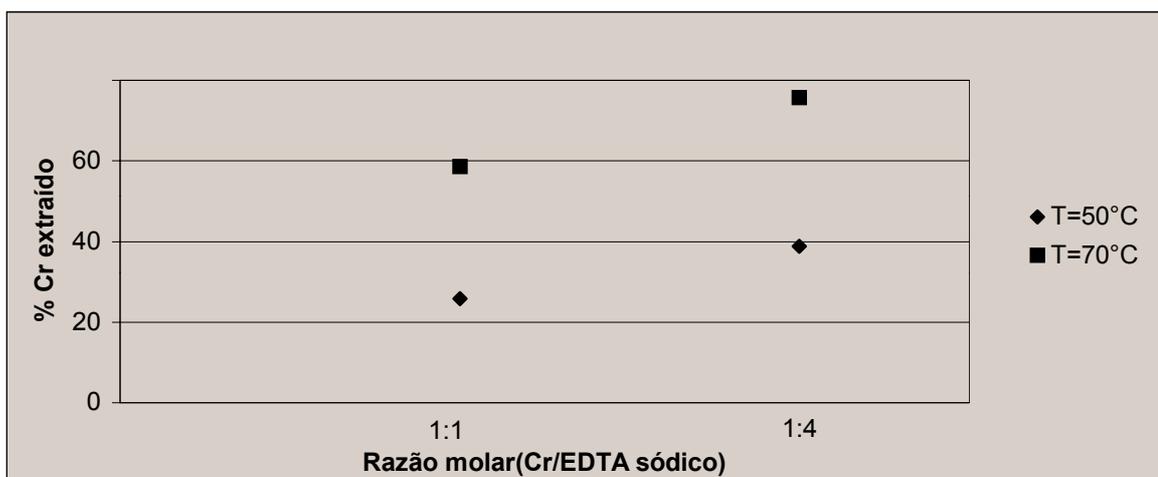


Figura 4.6: Efeito da razão molar (Cr/EDTA sódico) no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira em função da temperatura.

Observando-se a figura 4.7 verifica-se que o efeito da razão molar no percentual de descromagem da serragem de rebaixadeira é crescente, para os dois tempos testados. Com o aumento da razão molar de 1:1 para 1:4 ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaixadeira de 19,45% para o t=1h e 13,46% para o t=3h.

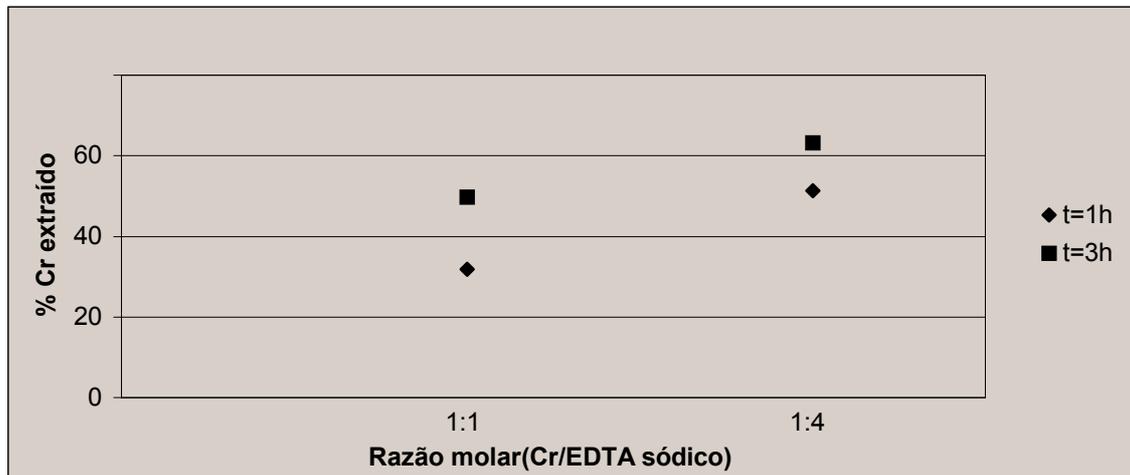


Figura 4.7: Efeito da razão molar (Cr/EDTA sódico) no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira em função do tempo.

No nível baixo da razão molar (Cr/EDTA sódico) a diferença entre os valores do tempo em relação ao percentual de extração do cromo é de 17,95% , enquanto que no nível alto esta diferença é de 11,96%, portanto na razão molar 1:1 o efeito do tempo é mais significativo para extração do cromo da serragem de rebaixadeira.

4.3.2 Descromagem da Serragem de Rebaixadeira com Ácido Cítrico.

Os resultados percentuais da extração do cromo da serragem de rebaixadeira, para os ensaios realizados com o agente complexante Ácido Cítrico são mostrados na tabela 4.9.

Avaliando-se os resultados encontrados desta tabela verifica-se que o percentual de extração do cromo da serragem de rebaixadeira é afetado pelo pH (fator A), temperatura (fator B), tempo (fator C) e razão molar (fator D), os maiores percentuais de extração do cromo foram alcançados no valor de pH=7, este resultado era esperado, pois de acordo com a equação 2.31, ao diminuirmos a concentração dos íons H^+ o equilíbrio da reação desloca-se favoravelmente na

direção da formação do complexo [Cr -Ácido Cítrico]. Nas condições de temperatura e pH no nível baixo e tempo e razão molar no nível alto (CD), tempo e pH no nível baixo e razão molar e temperatura no nível alto (BD) e razão molar no nível alto (D) alcançou-se um maior percentual de extração do cromo da serragem de rebaixadeira no valor de pH=5, a explicação para este fato é que os efeitos da interação entre o tempo e a razão molar (CD), temperatura e a razão molar (BD) e razão molar (D) apresentam uma menor variabilidade entre grupos (menor valor de F calculado) do que a interação entre o pH o tempo e a razão molar (ACD), pH e razão molar (AD) e pH temperatura e razão molar (ABD) respectivamente, como pode-se observar na tabela 4.10.

A melhor razão molar (Cr: Ácido Cítrico) encontrada foi 1:4, a equação 2.31 mostra que uma maior concentração de Ácido Cítrico favorece a formação do complexo. A cinética de formação do complexo [Cr -Ácido Cítrico] foi favorecida pelos níveis altos de tempo e temperatura (70°C, 3h) em qualquer condição experimental. O percentual médio de cromo extraído da serragem de rebaixadeira mais alto foi de 87,24% e o mais baixo foi de 16,72%.

Tabela 4.9: Descromagem percentual da serragem de rebaixadeira com ácido cítrico.

Temperatura (°C)	50				70			
Tempo (h)	1		3		1		3	
pH	1:1	1:4	1:1	1:4	1:1	1:4	1:1	1:4
5	16,64	39,95	21,73	57,89	22,85	67,78	28,12	56,59
	16,65	40,96	20,36	56,18	22,38	66,38	25,90	50,94
	16,88	39,63	21,69	56,93	22,97	68,87	26,29	55,56
Médias	16,72	40,18	21,26	57,00	22,73	67,68	26,77	54,36
7	20,02	26,74	27,80	38,25	34,78	62,45	38,95	87,52
	20,19	26,80	26,91	38,53	35,25	59,89	38,56	87,73
	20,74	26,73	26,65	39,53	35,21	61,79	36,76	86,47
Médias	20,32	26,76	27,12	38,77	35,08	61,38	38,09	87,24

Os resultados encontrados na descromagem da serragem de rebaixadeira com ácido cítrico são semelhantes aos encontrados por Brown (1986), o autor utilizou as seguintes condições de operação para extração do resíduo: pH=6, T= 70°C, t=3h e razão molar (Cr:Ligante) 1:4. O percentual de extração de cromo

atingido nestas condições pelo autor foi de 87%, o percentual encontrado neste experimento nas mesmas condições de temperatura, tempo e razão molar, no entanto com o pH=7 foi de 87,24%

As análises de variância (Anova) realizadas para descromagem da serragem de rebaixadeira com Ácido Cítrico foram determinadas a partir dos percentuais de extração do cromo, apresentados na tabela 4.9 e são mostradas na tabela 4.10.

De acordo com a tabela 4.10 verifica-se que o percentual de extração do cromo da serragem de rebaixadeira é afetado pelo pH (fator A), temperatura (fator B), tempo (fator C), e razão molar (fator D) bem como pelas interações entre estes fatores, pois $F_{calc} > F_{tab}$ para os efeitos principais e interações mostraram-se significativos a um nível de confiança de 95%. Observa-se também através desta tabela que o efeito principal mais significativo neste processo de descromagem é a razão molar (Cr/Ácido Cítrico) (maior valor de F calculado) e o menos significativo é o pH (menor valor de F calculado).

Tabela 4.10: Anova para descromagem da serragem de rebaixadeira com ácido cítrico.

Fonte	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
A	146,48	1	146,48	126,55	4,15
B	3948,17	1	3948,17	3410,97	4,15
C	667,74	1	667,74	576,89	4,15
D	9507,10	1	9507,10	8213,54	4,15
AB	981,47	1	981,47	847,93	4,15
AC	236,52	1	236,52	204,34	4,15
AD	274,90	1	274,90	237,49	4,15
BC	80,11	1	80,11	69,21	4,15
BD	934,66	1	934,66	807,48	4,15
CD	98,36	1	98,36	84,97	4,15
ABC	309,02	1	309,02	266,97	4,15
ABD	361,74	1	361,74	312,52	4,15
ACD	204,64	1	204,64	176,80	4,15
BCD	27,38	1	27,38	23,65	4,15
ABCD	417,43	1	417,43	360,63	4,15
Erro	37,04	32	1,16	-	-
Total	18232,74	47	-	-	-

SQ: Variâncias; GDL: Graus de Liberdade; MQ: Médias Quadráticas.

Como os efeitos principais foram significativos procedeu-se à realização dos gráficos das interações de dois fatores que são mostrados nas figuras 4.8 a 4.13.

Observa-se através da figura 4.8 que o efeito da temperatura no percentual de descromagem da serragem de rebaixadeira é crescente, para os dois valores de pH testados. Ao aumentar-se a temperatura de 50°C para 70°C ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaixadeira de 9,01% para o pH=5 e 27,18% para o pH=7.

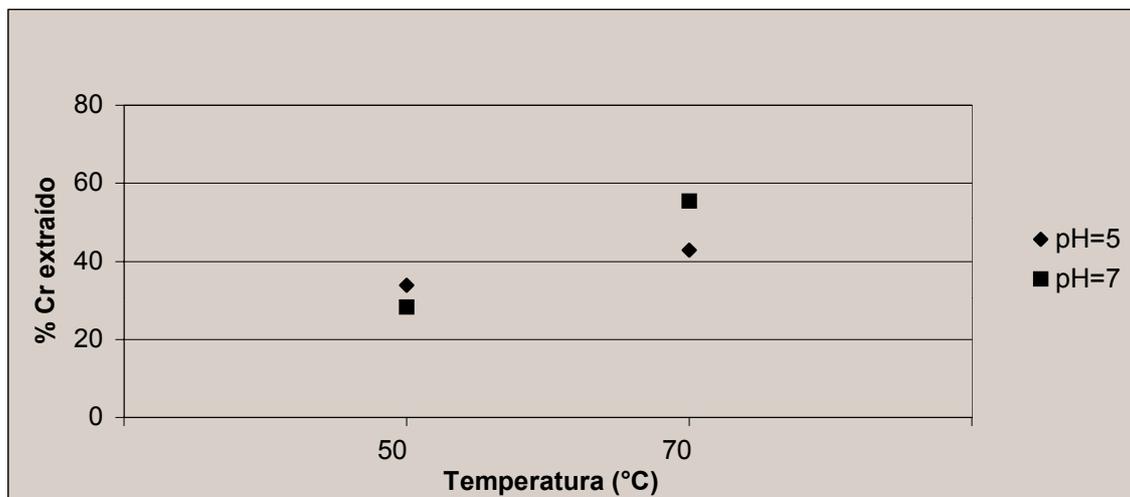


Figura 4.8: Efeito da temperatura no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira com ácido cítrico em função do pH.

No nível baixo de temperatura a diferença entre os valores do pH em relação ao percentual de extração do cromo é de 5,55% , enquanto que no nível alto de temperatura esta diferença é de 12,53%, portanto na temperatura de 70°C o efeito do pH é mais significativo para extração do cromo da serragem de rebaixadeira com ácido cítrico. Verifica-se que a diferença entre os valores do pH em relação ao percentual de extração do cromo é maior na temperatura de 70°C, para verificar se a diferença entre os valores do pH é significativa na temperatura de 50°C, realizou-se uma comparação múltipla de médias. Os resultados encontrados de $S_{\bar{x}} = 0,62$ e $L_d = 1,86$ e diferença entre as médias de 5,55. Como a diferença entre as médias é maior que L_d , esta diferença é significativa.

De acordo com a figura 4.9 verifica-se que o efeito do tempo no percentual de descromagem da serragem de rebaixadeira é crescente, para os dois valores de pH

testados. Ao aumentar-se o tempo de 1h para 3h ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaixadeira de 3,02% para o pH=5 e 11,9% para o pH=7. No nível baixo do tempo a diferença entre os valores do pH em relação ao percentual de extração do cromo é de 0,95% , enquanto que no nível alto do tempo esta diferença é de 7,93%, portanto o tempo de 3h é mais significativo para extração do cromo da serragem de rebaixadeira com ácido cítrico.

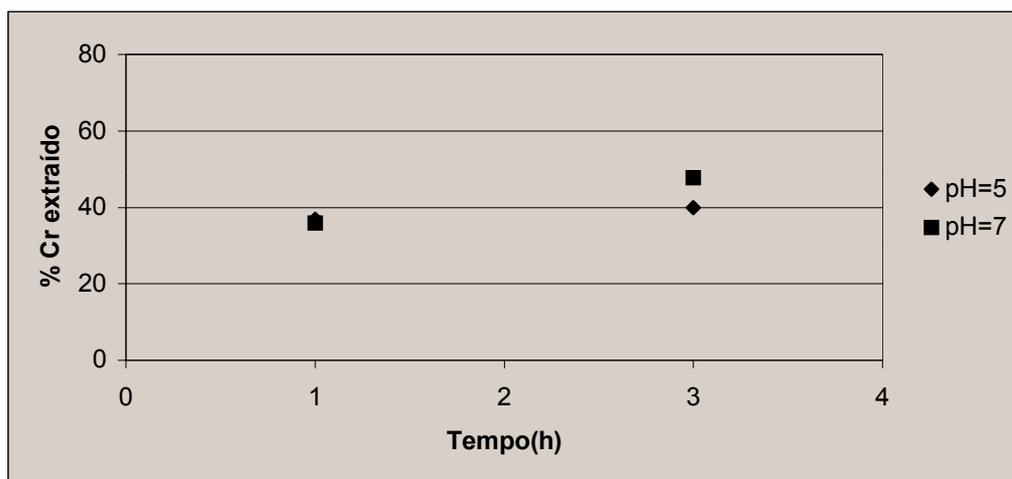


Figura 4.9: Efeito do tempo no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira com ácido cítrico em função do pH.

Para verificar se a diferença entre os valores do pH é significativa no tempo de 1h, realizou-se uma comparação múltipla de médias. Os resultados encontrados de $S_{\bar{x}} = 0,62$ e $L_d = 1,86$ e diferença entre as médias de 0,95%. Como a diferença entre as médias é menor que L_d , esta diferença não é significativa, portanto considerando-se o tempo de 1h de aquecimento da mistura serragem de rebaixadeira e solução de ácido cítrico, o valor do pH da solução complexante é indiferente para a descromagem do serragem de rebaixadeira com ácido cítrico.

Observa-se através da figura 4.10 que o efeito da razão molar no percentual de descromagem da serragem de rebaixadeira é crescente, para os dois valores de pH testados. Com o aumento da razão molar de 1:1 para 1:4 ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaixadeira de 32,94% para o pH=5 e 23,36% para o pH=7. No nível baixo da razão molar ($Cr/C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) a diferença entre os valores do pH em relação ao percentual de extração do cromo é de 8,28% , enquanto que no nível alto esta diferença é de 0,94%, portanto na da razão molar 1:1 o efeito do pH é mais significativo para extração do cromo da

serragem de rebaxadeira com ácido cítrico. Para verificar se a diferença entre os valores do pH é significativa na razão molar 1:4, realizou-se uma comparação múltipla de médias. Os resultados encontrados de $S_{\bar{x}} = 0,62$ e $L_d = 1,86$ e diferença entre as médias de 1,3. Como a diferença entre as médias é menor que L_d , esta diferença não é significativa, portanto considerando-se apenas a razão molar 1:4 e o pH, o valor do pH da solução complexante é indiferente para a descromagem do serragem de rebaxadeira com ácido cítrico.

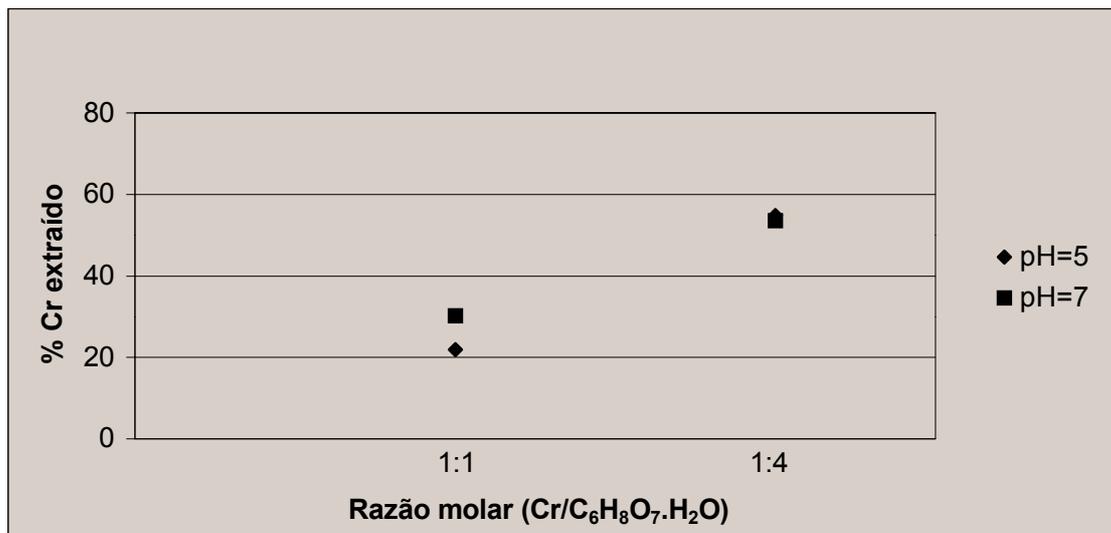


Figura 4.10: Efeito da razão molar (Cr/C₆H₈O₇. H₂O) no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira em função do pH.

Como pode ser visto na figura 4.11 o efeito do tempo no percentual de descromagem da serragem de rebaxadeira é crescente, para os dois valores de temperatura testados. Com o aumento do tempo de 1h para 3h ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaxadeira de 10,05% para T=50 °C e de 4,87% para T=70°C.

No nível baixo do tempo a diferença entre os valores da temperatura em relação ao percentual de extração do cromo é de 20,73% , enquanto que no nível alto do tempo esta diferença é de 15,55%, portanto no tempo de 1h o efeito da temperatura é mais significativo para extração do cromo da serragem de rebaxadeira com ácido cítrico.

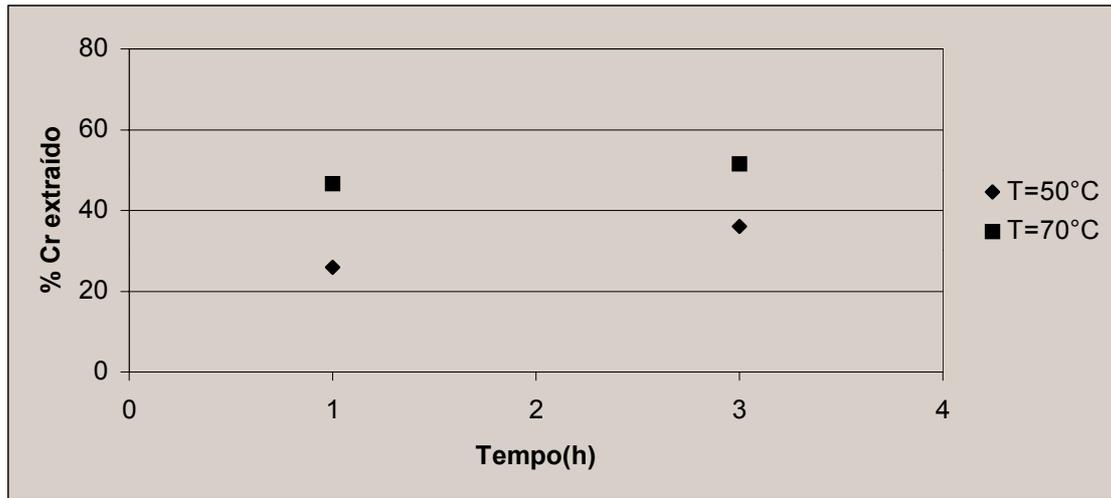


Figura 4.11: Efeito do tempo no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira com ácido cítrico em função da temperatura.

De acordo com a figura 4.12 verifica-se que o efeito da razão molar no percentual de descromagem da serragem de rebaxadeira é crescente, para os dois valores de temperatura testados. Com o aumento da razão molar de 1:1 para 1:4 ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaxadeira de 19,32% para a T=50°C e 36,97% para a T=70°C.

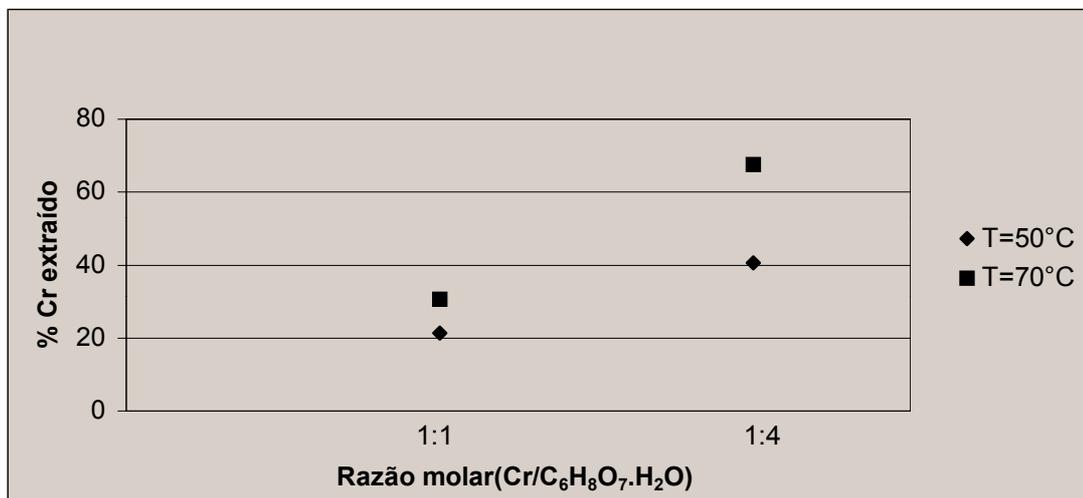


Figura 4.12: Efeito da razão molar (Cr/C₆H₈O₇. H₂O) no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira em função da temperatura.

No nível baixo da razão molar (Cr/C₆H₈O₇. H₂O) a diferença entre os valores de temperatura em relação ao percentual de extração do cromo é de 9,31% , enquanto que no nível alto esta diferença é de 26,96%, portanto na da razão molar

1:4 o efeito da temperatura é mais significativo para extração do cromo da serragem de rebaixadeira.

De acordo com a figura 4.13 verifica-se que o efeito da razão molar no percentual de descromagem da serragem de rebaixadeira é crescente, para os dois tempos testados. Com o aumento da razão molar de 1:1 para 1:4 ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaixadeira de 26,3% para o $t=1h$ e 31,01% para o $t=3h$.

No nível baixo da razão molar ($Cr/C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) a diferença entre os valores do tempo em relação ao percentual de extração do cromo é de 5,61% , enquanto que no nível alto esta diferença é de 10,32%, portanto na da razão molar 1:4 o efeito do tempo é mais significativo para extração do cromo da serragem de rebaixadeira.

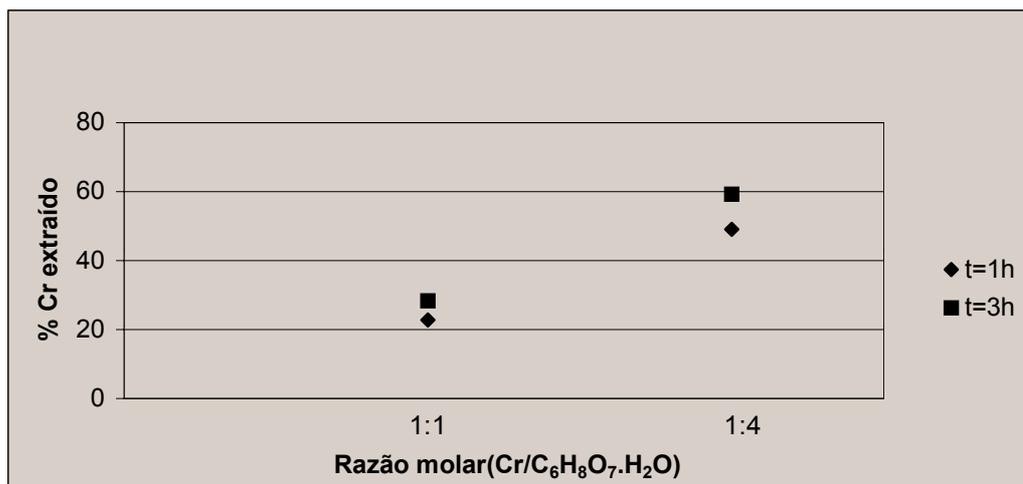


Figura 4.13: Efeito da razão molar ($Cr/C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira em função do tempo.

4.3.3 Descromagem da Serragem de Rebaixadeira com Ácido 2,6-PDC

Os resultados percentuais da extração do cromo da serragem de rebaixadeira, para os ensaios realizados com o agente complexante ácido 2,6-PDC são mostradas na tabela 4.11.

Avaliando-se os resultados encontrados na tabela 4.11 verifica-se que o percentual de extração do cromo da serragem de rebaixadeira é afetado pelo pH

(fator A), temperatura (fator B), tempo (fator C) e razão molar (fator D), verifica-se que os maiores percentuais de extração do cromo da serragem de rebaixadeira foram alcançados no valor de pH=5, diferentemente do que ocorre com o EDTA sódico e o Ácido Cítrico, este resultado era esperado, pois de acordo com a equação 2.28, ao aumentarmos a concentração dos íons H^+ o equilíbrio da reação desloca-se favoravelmente na direção da formação de H_2PDC e com o aumento do ácido piridinadicarboxílico aumenta a concentração de PDC^{-2} fazendo com que o equilíbrio se desloque no sentido de formação do complexo $[Cr (PDC)_2]^-$.

Em qualquer condição experimental no pH=5 o percentual de extração do cromo foi maior, mostrando que este fator possui uma grande importância neste processo de descromagem ácida, o que é confirmado pela tabela 4.12 (maior valor de $F_{calculado}$). A melhor razão molar (Cr:Ácido 2,6-PDC) encontrada foi 1:4, a equação 2.27 mostra que uma maior concentração de Ácido 2,6-PDC favorece a formação do complexo. A cinética de formação do complexo $[Cr (PDC)_2]^-$ foi favorecida pelos níveis altos de tempo e temperatura (70°C, 3h) em qualquer condição experimental. O percentual médio de cromo extraído da serragem de rebaixadeira mais alto foi de 87,75% e o mais baixo foi de 45,74%.

Tabela 4.11: Descromagem percentual da serragem de rebaixadeira com ácido 2,6-PDC

Temperatura (°C)	50				70			
	1		3		1		3	
Tempo (h)								
Razão Molar (mol/mol)								
pH	1:2	1:4	1:2	1:4	1:2	1:4	1:2	1:4
5	55,89	68,72	71,15	76,45	74,37	83,35	79,46	85,81
	57,75	68,75	70,45	76,01	74,36	85,58	77,54	88,11
	55,78	69,09	71,39	75,73	74,14	85,15	76,43	89,34
Médias	56,47	68,85	71,00	76,06	74,29	84,69	77,81	87,75
7	46,70	47,93	49,18	50,59	53,92	56,40	54,56	60,90
	45,09	48,10	51,52	51,81	51,91	56,77	54,71	58,75
	45,43	48,65	51,74	50,23	50,67	56,85	54,60	59,01
Médias	45,74	48,23	50,81	50,88	52,17	56,67	54,62	59,55

Não foram encontradas referências na literatura sobre a descromagem da serragem de rebaixadeira com Ácido 2,6-PDC, apenas estudos envolvendo reações

de complexação deste ácido com metais contaminantes da cerveja (Ross, 1996) e pesquisas envolvendo a detecção simultânea de Cr III e Cr VI por eletroforese capilar de zona (CZE) em solos fortificados com a adição de padrões em concentrações conhecidas, obtendo-se 98,5% de recuperação para o Cr III e 99,7% de recuperação para o Cr VI (CHEN et al., 2001).

As análises de variância (Anova) realizadas para descromagem da serragem de rebaixadeira com Ácido 2,6-PDC foram determinadas a partir dos percentuais de extração do cromo, apresentados na tabela 4.11 e são mostradas na tabela 4.12.

De acordo com a tabela 4.12 verifica-se que o percentual de extração do cromo da serragem de rebaixadeira é afetado pelo pH (fator A), temperatura (fator B), tempo (fator C) e razão molar (fator D), com exceção dos efeitos da interação entre o pH, temperatura e razão molar (ABD) e da interação de quatro fatores (ABCD) que não foram significativos, pois $F_{calc} < F_{tab}$, os demais efeitos principais e interações foram significativos a um nível de confiança de 95%, pois $F_{calc} > F_{tab}$.

Tabela 4.12: Anova para descromagem da serragem de rebaixadeira com ácido 2,6-PDC.

Fonte	SQ	GDL	MQ	F _{calc}	F _{tab}
A	5958,12	1	5958,12	5846,26	4,15
B	1185,64	1	1185,64	1163,38	4,15
C	320,95	1	320,95	314,93	4,15
D	464,63	1	464,63	455,91	4,15
AB	115,32	1	115,32	113,15	4,15
AC	43,62	1	43,62	42,81	4,15
AD	124,87	1	124,87	122,53	4,15
BC	57,68	1	57,68	56,60	4,15
BD	17,96	1	17,96	17,62	4,15
CD	17,91	1	17,91	17,57	4,15
ABC	30,56	1	30,56	29,99	4,15
ABD	2,98	1	2,98	2,92	4,15
ACD	6,25	1	6,25	6,13	4,15
BCD	17,64	1	17,64	17,31	4,15
ABCD	3,01	1	3,01	2,95	4,15
Erro	32,61	32	1,02	-	-
Total	8399,77	47	-	-	-

SQ: Variâncias; GDL: Graus de Liberdade; MQ: Médias Quadráticas.

Observa-se através da tabela 4.12 que o efeito principal mais significativo neste processo de descromagem foi o pH (maior valor de F tabelado), ao contrário do que foi encontrado para o EDTA sódico e o Ácido Cítrico onde este efeito principal foi o menos significativo. O efeito principal menos significativo foi o tempo (menor valor de F tabelado).

Como os efeitos principais foram significativos procedeu-se à realização dos gráficos das interações de dois fatores que são mostrados nas figuras 4.14 a 4.19.

De acordo com a figura 4.14 verifica-se que o efeito da temperatura no percentual de descromagem da serragem de rebaixadeira é crescente, para os dois valores de pH testados. Ao aumentar-se a temperatura de 50°C para 70°C ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaixadeira de 13,04% para o pH=5 e 6,84% para o pH=7. No nível baixo de temperatura a diferença entre os valores do pH em relação ao percentual de extração do cromo é de 19,19% , enquanto que no nível alto de temperatura esta diferença é de 25,39%, portanto na temperatura de 70°C o efeito do pH é mais significativo para extração do cromo da serragem de rebaixadeira com ácido 2,6-PDC.

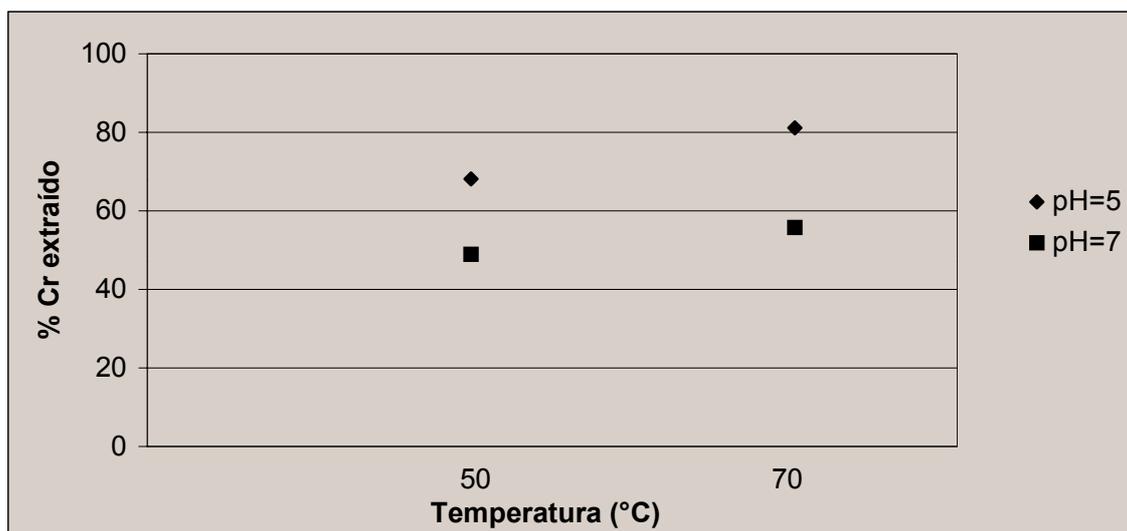


Figura 4.14: Efeito da temperatura no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira com ácido 2,6-PDC em função do pH.

De acordo com a figura 4.15 verifica-se que o efeito do tempo no percentual de descromagem da serragem de rebaixadeira é crescente, para os dois valores de

pH testados. Ao aumentar-se o tempo de 1h para 3h ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaixadeira de 7,08% para o pH=5 e 3,27% para o pH=7.

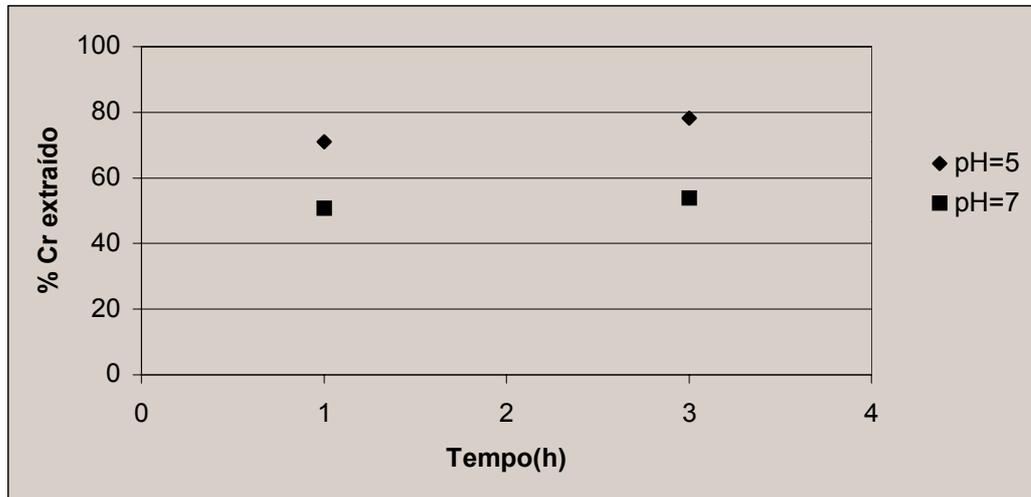


Figura 4.15: Efeito do tempo no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira com ácido 2,6-PDC em função do pH.

No nível baixo do tempo a diferença entre os valores do pH em relação ao percentual de extração do cromo é de 20,38% , enquanto que no nível alto do tempo esta diferença é de 24,19%, portanto no tempo de 3h o efeito do pH é mais significativo para extração do cromo da serragem de rebaixadeira com ácido 2,6-PDC.

De acordo com a figura 4.16 verifica-se que o efeito da razão molar no percentual de descromagem da serragem de rebaixadeira é crescente, para os dois valores de pH testados. Com o aumento da razão molar de 1:2 para 1:4 ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaixadeira de 9,45% para o pH=5 e 2,99% para o pH=7. No nível baixo da razão molar (Cr/2,6-PDC) a diferença entre os valores do pH em relação ao percentual de extração do cromo é de 26,01% , enquanto que no nível alto esta diferença é de 25,51%, portanto o efeito do pH é aproximadamente o mesmo para as diferentes razões molares testadas na extração do cromo da serragem de rebaixadeira com ácido 2,6-PDC.

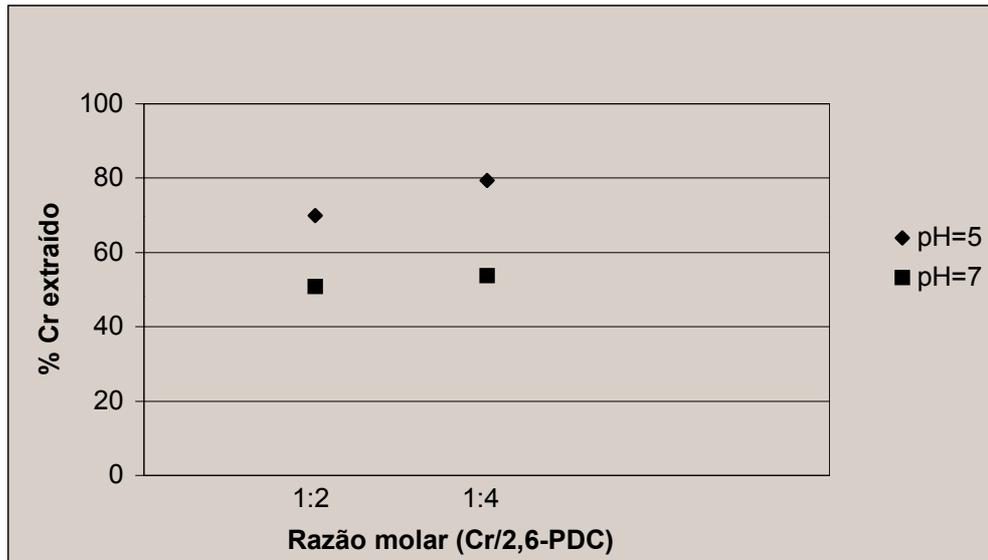


Figura 4.16: Efeito da razão molar (Cr/2,6-PDC) no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira em função do pH.

Observando-se a figura 4.17 verifica-se que o efeito do tempo no percentual de descromagem da serragem de rebaixadeira é crescente, para os dois valores de temperatura testados. Com o aumento do tempo de 1h para 3h ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaixadeira de 7,37% para $T=50^{\circ}\text{C}$ e de 2,98% para $T=70^{\circ}\text{C}$. No nível baixo do tempo a diferença entre os valores de temperatura em relação ao percentual de extração do cromo é de 12,14%, enquanto que no nível alto esta diferença é de 7,75%, portanto no tempo de 1h o efeito da temperatura é maior na extração do cromo da serragem de rebaixadeira com ácido 2,6-PDC.

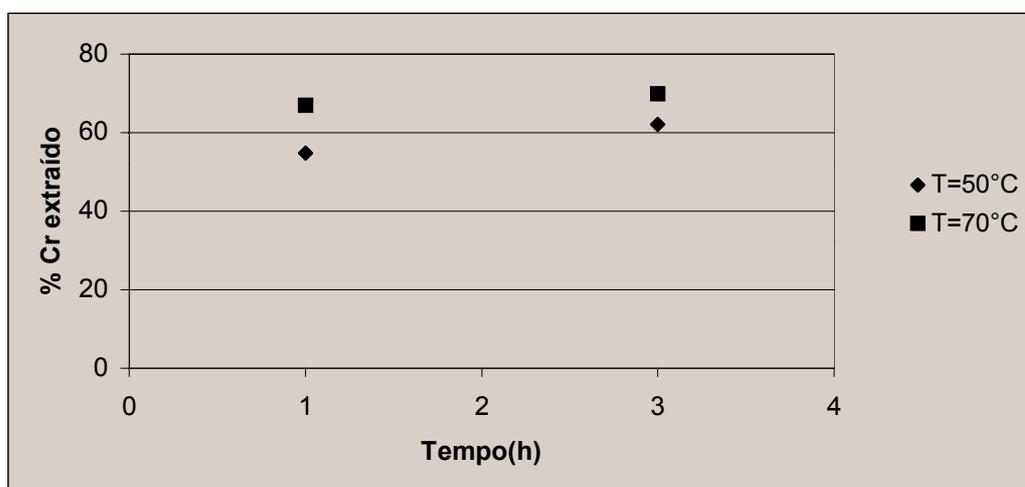


Figura 4.17: Efeito do tempo no % de extração do Cr da serragem de rebaixadeira com ácido 2,6-PDC em função da temperatura.

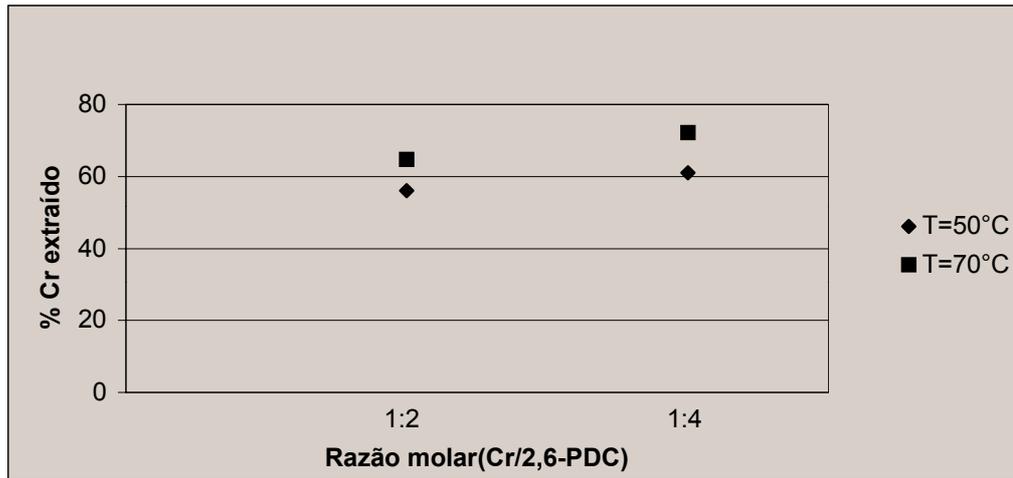


Figura 4.18: Efeito da razão molar (Cr/2,6-PDC) no % de extração do Cr do serragem de rebaxadeira em função da temperatura.

De acordo com a figura 4.18 verifica-se que o efeito da razão molar no percentual de descromagem da serragem de rebaxadeira é crescente, para os dois valores de temperatura testados. Com o aumento da razão molar de 1:2 para 1:4 ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaxadeira de 5% para a $T=50^{\circ}\text{C}$ e 7,45% para a $T=70^{\circ}\text{C}$. No nível baixo da razão molar (Cr/2,6-PDC) a diferença entre os valores de temperatura em relação ao percentual de extração do cromo é de 8,71%, enquanto que no nível alto esta diferença é de 11,16%, portanto na razão molar 1:4 o efeito da temperatura é mais significativo para extração do cromo do serragem de rebaxadeira com ácido 2,6-PDC.

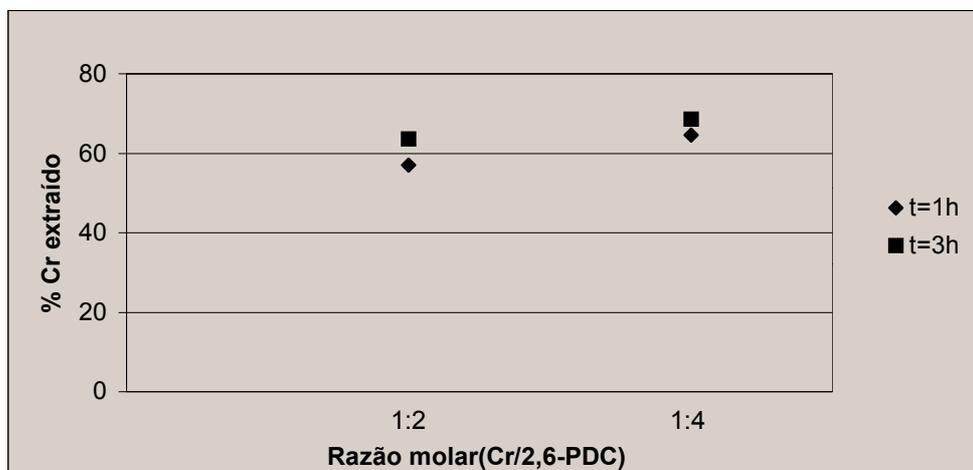


Figura 4.19: Efeito da razão molar (Cr/2,6-PDC) no % de extração do Cr da serragem de rebaxadeira em função do tempo.

De acordo com a figura 4.19 verifica-se que o efeito da razão molar no percentual de descromagem da serragem de rebaxadeira é crescente, para os dois tempos testados. Com o aumento da razão molar de 1:1 para 1:4 ocorre um aumento no percentual de extração de cromo da serragem de rebaxadeira de 7,62% para o $t=1h$ e 5% para o $t=3h$. No nível baixo da razão molar (Cr/2,6-PDC) a diferença entre os valores de tempo em relação ao percentual de extração do cromo é de 6,57% , enquanto que no nível alto esta diferença é de 3,95%, portanto na razão molar 1:2 o efeito do tempo é mais significativo para extração do cromo da serragem de rebaxadeira com ácido 2,6-PDC.

4.3.4 Comparação entre os Agentes Complexantes

Uma análise comparativa entre os três agentes complexantes utilizados no estudo de descromagem ácida da serragem de rebaxadeira são apresentados a seguir. As figuras 4.20 a 4.23 apresentam graficamente estes resultados, para construção dos gráficos variou-se apenas um dos fatores de cada vez (pH, T, razão molar (Cr: Ligante) e t) enquanto os demais permaneceram constantes nas condições otimizadas de cada experimento.

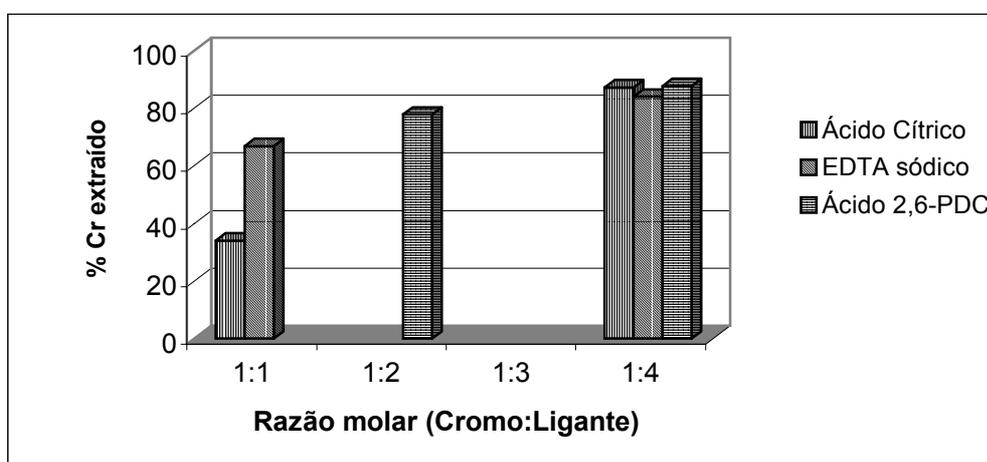


Figura 4.20: Efeito da razão molar (Cr: Ligante) no % de extração do Cr em função do tipo de agente quelante.

De acordo com o gráfico da figura 4.20, verifica-se que todos agentes complexantes apresentaram um maior percentual de extração do cromo da serragem de rebaxadeira na razão molar 1:4, com maiores percentuais de extração alcançados pelos ácidos 2,6-PDC e Cítrico.

Na razão molar 1:1 o EDTA sódico apresentou um percentual de extração do cromo da serragem de rebaixadeira de 61,38% e o Ácido Cítrico um percentual bem menor de 38,09%.

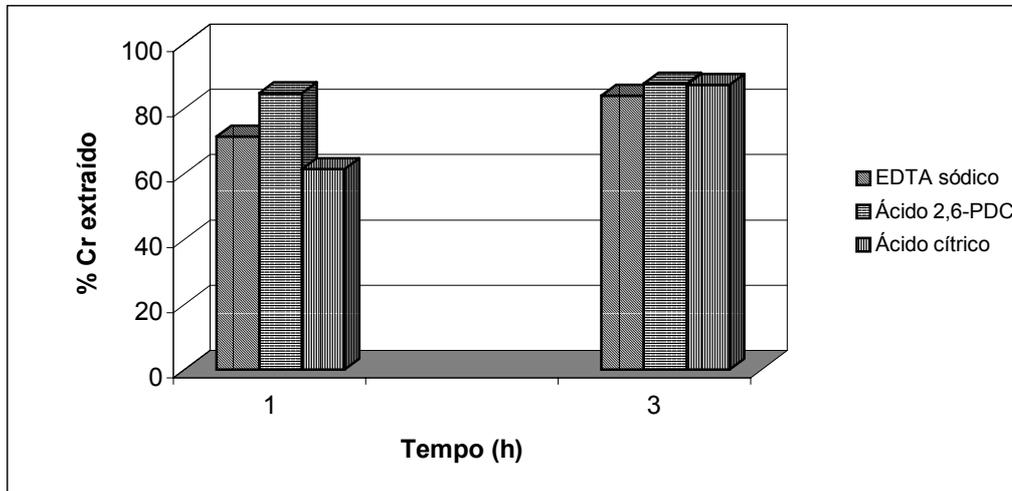


Figura 4.21: Efeito do tempo no % de extração do Cr em função do tipo de agente quelante.

Como pode ser visto no gráfico da figura 4.21, todos agentes complexantes apresentaram um maior percentual de extração do cromo da serragem de rebaixadeira no tempo de 3h, O efeito do tempo no percentual de extração do cromo da serragem de rebaixadeira foi menos acentuado para o Ácido 2,6-PDC, a diferença no percentual de extração entre o tempo 1h e 3h para esse complexante foi de 3,06%, como pode-se observar na tabela 4.11.

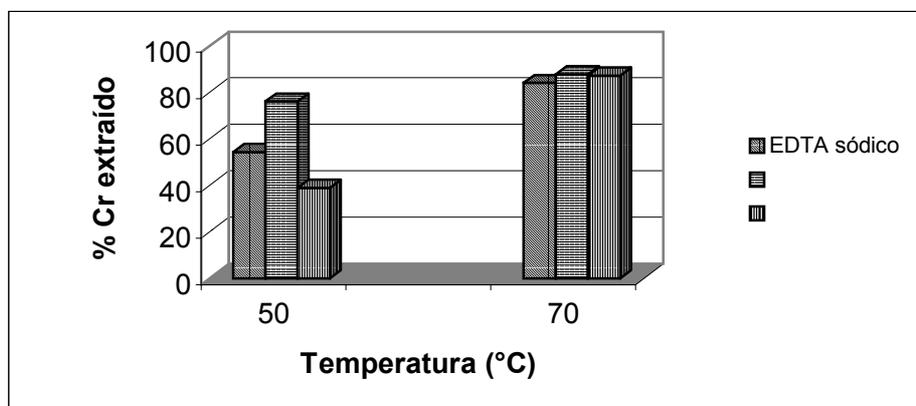


Figura 4.22: Efeito da temperatura no % de extração do Cr em função do tipo de agente quelante.

De acordo com o gráfico da figura 4.22, todos agentes complexantes apresentaram um maior percentual de extração do cromo da serragem de rebaixadeira na temperatura de 70°C, O efeito da temperatura no percentual de extração do cromo da serragem de rebaixadeira foi mais acentuado para o Ácido Cítrico, a diferença no percentual de extração entre a temperatura 50°C e 70°C para esse ácido foi de 48,47%, como pode-se observar na tabela 4.8.

O gráfico da figura 4.23 apresenta o efeito do pH no percentual de extração do cromo da serragem de rebaixadeira para os diferentes extratores utilizados, observa-se que o EDTA sódico e o Ácido Cítrico apresentaram um maior percentual de extração do cromo da serragem de rebaixadeira no pH=7, enquanto o ácido 2,6-PDC apresentou um maior percentual de extração do cromo no pH=5.

O efeito do pH no percentual de extração foi menos acentuado para o EDTA sódico, a diferença no percentual de extração entre o pH 5 e 7 para esse complexante foi de 2,28%, como pode-se observar na tabela 4.6.

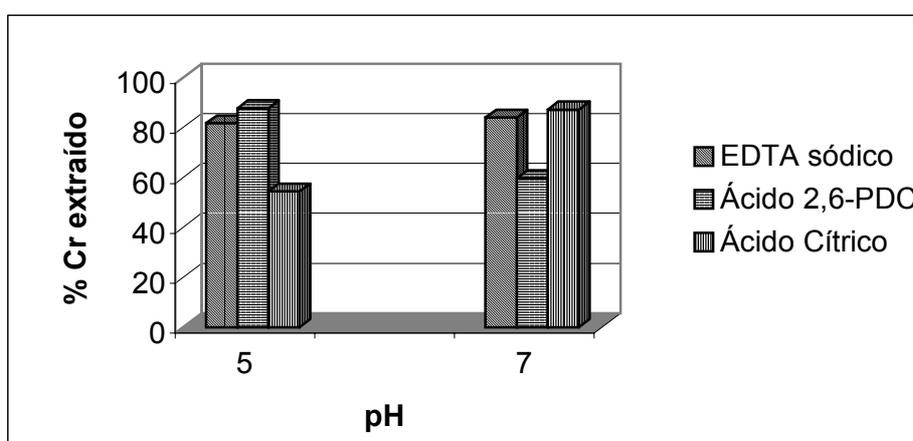


Figura 4.23: Efeito do pH no % de extração do Cr em função do tipo de agente quelante.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho alcançou o seu objetivo de avaliar tecnicamente a viabilidade do processo de descromagem ácida da serragem de rebaixadeira. A partir do procedimento experimental as principais conclusões sobre este processo são relacionadas abaixo.

1. Foi comprovada a possibilidade de descromagem da serragem da rebaixadeira através da descromagem ácida. Os agentes quelantes EDTA sódico, ácido 2,6-PDC e Ácido Cítrico apresentaram alta eficiência de extração nas condições testadas.
2. Avaliando-se os resultados encontrados nos experimentos de descromagem com EDTA sódico pode-se afirmar que a cinética de formação do complexo [Cr-EDTA sódico]⁻ é favorecida principalmente pela temperatura de 70°C, sendo o seu controle fundamental para assegurar uma maior eficiência de extração do cromo.
 - 2.1 A razão molar (Cr/EDTA sódico) 1:4 favorece a formação do complexo , ou seja uma maior concentração de EDTA sódico favorece a extração do cromo da serragem de rebaixadeira.
 - 2.2 No caso do EDTA sódico pode-se afirmar que o pH da solução complexante não influencia de maneira significativa no percentual de extração do cromo e para se assegurar economia de reagentes químicos neste processo de descromagem, deve-se utilizar o pH=5.
 - 2.3 As extrações mais altas de Cr da serragem de rebaixadeira com EDTA sódico foram obtidas no tempo de 3h onde alcançou-se uma eficiência de extração 12,66% maior em relação ao tempo de 1h, nas condições experimentais otimizadas, com isso pode-se afirmar que o efeito do tempo não pode ser desprezado neste processo de descromagem para se assegurar economia no processo.

- 2.4 Com base nos resultados dos testes realizados verifica-se que a extração do cromo da serragem de rebaxadeira alcançou níveis de 84,01%, utilizando-se o EDTA sódico, nas condições de pH=7, t=3h e razão molar (Cr:Ligante) 1:4
3. Avaliando-se os resultados encontrados nos experimentos de descromagem com Ácido 2,6-PDC pode-se afirmar que a cinética de formação do complexo $[\text{Cr}(\text{PDC})_2]^-$ é favorecida principalmente pelo pH da solução complexante, as extrações mais altas foram encontrados no valor de pH=5.
- 3.1 No caso do ácido 2,6-PDC pode-se afirmar que o tempo de aquecimento da mistura solução complexante/serragem de rebaxadeira não influencia de maneira significativa no percentual de extração do cromo, dessa maneira para assegurar-se economia de energia no processo de descromagem, deve-se utilizar o tempo de 1h.
- 3.2 A razão molar (Cr/2,6-PDC) 1:4 favorece a formação do complexo, ou seja uma maior concentração de Ácido 2,6-PDC favorece a extração do cromo da serragem de rebaxadeira.
- 3.3 No caso do ácido 2,6-PDC pode-se afirmar que uma maior eficiência de extração do Cr da serragem de rebaxadeira pode ser alcançada na temperatura de 70°C, este efeito não pode ser desprezado para se assegurar economia do processo de descromagem, pois a diferença na eficiência de extração do cromo entre a temperatura de 70°C e 50°C nas condições experimentais otimizadas foi de 11,69%.
- 3.4 Com base nos resultados dos testes realizados verifica-se que a extração do cromo da serragem de rebaxadeira alcançou níveis de 87,75%, utilizando-se o Ácido 2,6-PDC, nas condições de pH=5, tempo de 3h e razão molar (Cr:Ligante) 1:4

4. Avaliando-se os resultados encontrados para o Ácido Cítrico pode-se afirmar que a cinética de formação do complexo [Cr-Ácido Cítrico]⁻ foi favorecida principalmente pela razão molar (Cr/Ácido Cítrico) 1:4 sendo portanto o seu controle fundamental para assegurar uma maior eficiência de extração do cromo da serragem de rebaxadeira.
- 4.1 No caso do Ácido Cítrico pode-se afirmar que a temperatura não deve ser desprezada para se assegurar economia no processo de descromagem pois na temperatura de 70°C e condições experimentais otimizadas alcançou-se uma eficiência de extração 48,47% maior do que na temperatura de 50°C.
- 4.2 Assim como para o EDTA sódico o efeito do pH para o Ácido Cítrico foi o menos significativo dos efeitos principais, no entanto este fator não pode ser desprezado para se garantir economia de reagentes químicos como no caso do EDTA sódico, pois no pH=7 e nas condições de extração otimizadas, alcançou-se uma eficiência 32,88% maior do que no pH=5,
- 4.3 O tempo de aquecimento da mistura serragem de rebaxadeira/solução de Ácido Cítrico é um fator importante no processo de descromagem, não podendo ser desprezado para se assegure economia do processo, pois no tempo de 3h alcançou-se uma eficiência de extração 25,86% maior que no tempo de 1h, nas condições experimentais otimizadas.
- 4.4 Com base nos resultados dos testes realizados verifica-se que a extração do cromo da serragem de rebaxadeira alcançou níveis 87,24%, utilizando-se o Ácido Cítrico, nas seguintes condições:pH=7, T=70°C ,tempo de 3h e razão molar (Cr:Ligante) 1:4.
5. Através dos resultados obtidos pode-se afirmar que a vantagem de se utilizar o Ácido Cítrico como agente quelante não está relacionada com a economia de reagentes químicos para o ajuste do pH como no caso do EDTA sódico e tampouco com a economia de energia no processo como

no caso do Ácido 2,6-PDC mas sim com o baixo custo deste ácido orgânico e pela sua natureza não tóxica

6. O projeto fatorial cruzado do tipo 2^k foi adequado para modelar o processo de descromagem e mostrou-se uma ferramenta útil dentro dos níveis testados.
7. Com base nas melhores condições operacionais testadas e nos resultados dos testes realizados verifica-se que dentre os tipos de agentes quelantes utilizados os que provaram apresentar melhor eficiência no processo de descromagem foram o Ácido 2,6-PDC e o Ácido Cítrico, sendo este último um melhor complexante devido ao seu baixo custo e natureza não-tóxica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Realizar testes em escala piloto
- b) Reaproveitamento da solução complexante no curtimento
- c) Estudo de viabilidade econômica
- d) Verificar/Desenvolver outras técnicas analíticas para determinação de cromo
- e) Realizar estudos voltamétricos para recuperação do metal cromo e do agente quelante.
- f) Realizar extrações do Cr III da serragem de rebaxadeira em mais de um estágio.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com a Fundação Estadual de Proteção Ambiental do RS (FEPAM) o limite máximo permissível de cromo aplicado ao solo é de 500 mg.kg^{-1} (Rodrigues,1993), a serragem de rebaixadeira utilizada nesta dissertação apresenta uma concentração de 25000 mg.kg^{-1} , então para se dispor este resíduo no solo dentro das normas ambientais estaduais, seria necessário obter-se uma eficiência de extração do cromo de 98%. Na legislação Holandesa, o limite máximo permissível do cromo no solo é de 5000 mg.kg^{-1} (Brown,1986) isto corresponde a uma eficiência de extração do cromo de 80%. Com base nestes dados conclui-se que o processo de extração do cromo da serragem de rebaixadeira com os ácidos orgânicos testados (EDTA sódico, Ácido 2,6-PDC e Ácido Cítrico) em um único estágio não cumpre a legislação estadual, sendo, portanto necessário à otimização do processo de descromagem ácida.

Apesar de não se alcançar os níveis de extração desejados este processo contribui para o desenvolvimento das tecnologias chamadas limpas e, conforme a bibliografia, para que o Cr III da serragem sofra um processo de oxidação a Cr VI seria necessário um constante despejo no solo destes resíduos em altas concentrações de cromo, associado a determinadas condições do solo, desta maneira fica evidenciada a importância deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISCASE REGISTRY. Agency for Toxic Substances and Disease Registry toxicological profile for chromium. ATSDR 1993b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Chromic Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation)**: ASTM D 2807- 93. 1993. 3 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke**: ASTM D 5373- 93 (Reapproved 1997). 1993. 4 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Volatile Matter (Moisture) by Oven Drying**: ASTM D 3790- 79 (Reapproved 1991). 1979. 2 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Total Ash in Leather**: ASTM D 2617- 96. 1996. 2 p.

ARMIENTA.M.A. et.al. Distribution, origin and fate of chromium in soils in Guanajuato, Mexico. **Environmental Pollution**,v.91, n.3 , p. 391-397, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.**Resíduos Sólidos**: NBR 10004. 1987. 63p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO (ABQTIC). **Dados Estatísticos Guia Brasileiro do Couro**. Estância Velha, 1994 p.9-16.

BINGHENG,C. et. al. Environmental health critheria for chromium. **International Programme on Chemical Safety**, Geneva, 1988. Disponível em: [http://www.inchem.org/ documents/ehc/ehc/ehc61.htm](http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm). Acesso em: 28 Jan. 2002.

BOSSCHE, V.D et.al. Chromium tanned leather and its environmental impact. **The Chromium File**, n.4, p.1-6, Dez. 1997. Disponível em: <http://www.chromium-asoc.com/publications/crfile4dez97.htm>. Acesso em: 20 Dez. 2000.

BROWN, D.A. et al. Investigation of hidroxamic acids for the extraction of chromium (III) from leather waste and the possible re-use of the extracted chromium in the tanning industry. **Environmental Technology Letters**, v.7, p.283-288, May .1986

BROWN, D.A. et al. Investigation of carboxylic acids for the extraction of chromium (III) from leather waste and the possible re-use of the extracted chromium in tanning industry. **Environmental Technology Letters**, v.7, p.289-298, May .1986

CABEZA,L.F. et. al. Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium. **Waste Management**, v.18,p.211-218, Aug. 1998.

CATEN, T.C.; RIBEIRO, J.L.D. **Série Monográfica Qualidade Projeto de Experimentos**. Porto Alegre, 2000.130p.

CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE. Impacto ambiental de productos químicos auxiliares usados en la industria textil argentina. Anexo II / 2002. Secuestrantes. **CEPIS/OPS**. Disponível em: <http://www.cepis.org.pe/eswww/repamar/gtzproye/impacto/anexo2.html>. Acesso em: 02 Jul. 2002.

CHEN,C.S.; JEN,J.F. Determination of metal íons as EDTA complexes by reversed-phase íon-pair liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v.270, p. 55-61, Jun. 1992.

CHEN, Z.; NAIDU R.; SUBRAMANIAN, A. Separation of chromium (III) and chromium (VI) by capillary electrophoresis using 2,6-pyridinedicarboxylic acid as a pre-column complexation agent. **Journal of chromatography A**, n.927, p.219-227, Jul. 2001.

CIENFUEGOS, F; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro, 2000. 606p.

CÔRREA,D.B.et al. Digestão ácida do farelo de rebaixadeira. **Revista do Couro**, n.126, p.43-45.Abr.1998.

COSTA, A. **Modernização e competitividade da indústria de calçados brasileira**. Rio de Janeiro, 1993. 174p. Tese de Doutorado do IE/UFRJ.

COSTA, A. C. S. et. al. Uso de irradiação de microondas na determinação espectrofotométrica de cromo com EDTA. **Química Nova**, v. 22, n.2, p.194-196, 1999.

COT,J.et.al. Design of a pilot plant for complete processing of by-products of the tanning industry: preparation of a collagenic material with zero chrome content. **Journal American Leather Chemists Association**, v.86, n.4,p.141-158.Abr.1991.

COTTON F. A. et. al. **Advanced inorganic chemistry**. 6ed. New York , 1999. 1355p.

COVINGTON.A.D. et al. Extended x-ray absorption fine structure studies of the role of chromium in leather tanning. **Polyhedron**,v.20,p.461-466,Nov.2001.

CRUYWAGEN J.J. New spectrophotometric evidence for the existence of HCrO_4 . **Polyhedron**,v.17,p.1741-1746,Out.1998.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY . Remediation of metal contaminated soil by complexing agents incorporating metal recovery and chelator recovery. **EPA R82-1050**. Disponível em: http://es.epa.gov/ncer_abstracts/grants/94/eng/eng05.html . Acesso em: 20 Mar. 2002.

ESPARZA,M.L.C; IKEDA,K.;SUÁREZ,D.Informe tecnico sobre minimizacion de residuos en una curtiembre. Anexo II/2002. Metodología Determinación Cr^{+3} . **CEPIS/OPS**. Disponível em: <http://www.cepis.org.pe/eswww/fulltext/gtz/infomini/minianex.html> . Acesso em: 28 Fev. 2002.

FISH, J. Redução do desperdício sob ponto de vista ambiental. **Revista do Couro**, n.110, p.32-33, Dez.1995.

FONT, J. et al., Presence of Chromium (VI) in Sheepskins : Influence of Tannery Processes, **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v.82 ,p.91-95, Jan. 1998.

FLÔRES A. ; GONÇALVES E. Fundamentos do curtimento ao cromo e a utilização de licores reduzidos organicamente. **Revista do couro**, n.123, p.36-44, Out. 1997.

FRANCIS J. A.; DODGE, C.J. Biotransformation of binary and ternary citric acid complexes of iron and uranium. **Environmental Science Technology**,n.11, v.31, p.3062-3067, 1997.

GODOLPHIM R.R. **Incineração em leito fixo de resíduos de couro “wet-blue” (Projeto do incinerador, emissões de NO e Cr VI)**. Porto Alegre, 2000. 112p. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ) da UFRGS.

GORINE, A.; SIQUEIRA, S. **Complexo Coureiro - Calçadista**. Rio de Janeiro: BNDES, Gerência Setorial 2, 1998.

HAMM,R.E. Complex ions of chromium. IV. The ethylenediaminetetraacetic acid complex with chromium (III). **Journal American Chemical Society**, n.75, p.5670-5672. Jun.1953

HERNADEZ J.F. Curtimento do Colagênio. **Revista do Couro**, n.108, p.41-48, Out.1995.

HOINACKI,E.; MOREIRA,M.V.,KIEFER.C.G., **Manual Básico do Processamento do Couro**. Porto Alegre: SENAI, 1994.

INOUE, Y. et al. Simultaneous determination of chromium (III) and chromium (VI) by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. . **Journal of Chromatography A**, n.706, p.127-136, 1995.

INSTITUTO EUVALDO LODI; CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA AGRICULTURA; SEBRAE. **Estudo sobre a eficiência econômica e competitividade da cadeia agroindustrial da pecuária de corte no Brasil**. Brasília: IEL, 2000. 398p.

JAMES, R.B. ; BARTLETT, R.J. Behavior of chromium in soils. V. Fate of organically-complexed Cr (III) added to soil. **Journal Environmental Quality**, n.12, p.169-172 ,1983a.

JAMES, R.B. Chemical transformations of chromium in soils: relevance to mobility, bioavailability and remediation. **The Chromium File**, n.8, p.1-8, Feb. 2002. Disponível em: <http://www.chromium-asoc.com/publications/crfile8feb02.htm>. Acesso em: 22 Out. 2002.

JEN, F.J. ; OU-YANG, G.L. Simultaneous preconcentration of chromium (III) and chromium (VI) prior to speciation analysis. **Analytica Chimica Acta**, v.279, p. 329-334, Jan. 1993.

JUNG, G.Y. et al. Simultaneous Determination of chromium (III) and chromium(VI) in aqueous solution by capillary electrophoresis with on-column uv-vis detection. **Analytical Sciences**, v.13, p.463-467, Jun. 1997.

KOCSIS-SISS, A.; DEME, I. Utilization of chrome shavings as retanning-filling agent. **Bor-Cipotech**, v.41, n.11, p.497-499, 1991.

MÄHLER, A. P. D. **Descromagem hidrometalúrgica de resíduos sólidos (serragem) de couro**. Porto Alegre, 1999. 140p. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais (PPGEM) da UFRGS.

MILACIC,R.; STUPAR, J. Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste-and sewage sludge-amended soils. **Environmental Science and Technology**, v.29, n.2, p.506-514, Out. 1995.

MONEY, C.A. Tannery waste minimization. **Journal American Leather Chemists Association**, v.86, n.7, p.229-244, Jul. 1991.

MURALIDHAR, J.; PATNAIK,U. Estimation of chromium in ores and beneficiated products: and ultrasonic approach. **Talanta**, v.42, n.4,p.553-556, Set.1995.

OLWEILER, O. A **Química Analítica Quantitativa**. 3ed. Rio de Janeiro, 1981. 226p.

PADMAJA S.; BALASUBRAMANIAN S. Spectrophotometric determination of chromium in leather using diphenyl carbazide and malachite green. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v.81,p.192-196, Dez. 1996.

PITSCH,H.;MOTELLIER,S.;JANVION,P. Ion-exchange mechanisms of some transition metals on mixed-bed resin with a complexing eluent. **Journal of Chromatography A**, n.715, p.105-115, 1995.

PORTARIA N° 5/ 84. Secretaria da Saúde e Meio Ambiente. Porto Alegre, Set. 1984.

RANJBAR,M. et al. Crystal structure of a pyridine containing self-assembling system. **Analytical Sciences**, v.17, p.1469-1470.Dez.2001

REIS, M.A; BELEZA,V. Utilization of leather waste-animal feedstuff from chrome shavings. Part I: "Pilot plant study". **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v.75,n.1p.15-19, Jan. 1991.

RODRIGUES,A.L.M et. al. Critérios técnicos para disposição no solo de resíduos sólidos de curtume. In: XX II Congresso da União Internacional dos Químicos e

Técnicos da Indústria do Couro. Ed. Fundação Estadual de Proteção Ambiental, 16 a 20/11/1993, Porto Alegre, 1993,14p.

SANTOS, A. M. Tendências do mercado brasileiro de couro bovino para 2000. **Revista do couro**, n.138, p.42-44, Dez. 1999.

SENA M.M. COLLINS, C.H; COLLINS K.E. Aplicação de métodos quimiométricos na especiação de Cr (VI) em solução aquosa. **Química Nova**, v.24, n.3, p.331-338, Set. 2001.

SOARES,M.G., **Aproveitamento de serragem curtida ao cromo para obtenção de compósitos utilizados em chapas**. Porto Alegre, 1996. 99p. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais (PPGEM) da UFRGS.

SOARES,M.G., Considerações sobre o curtimento ao cromo e meio ambiente. **Revista do couro**, n. 122, p.28-29, Set. 1997.

SOGA,T.; ROSS G.A. Capillary electrophoretic determination of inorganic anions using 2,6-pyridinedicarboxylic acid: effect of electrolyte's complexing ability. **Journal of chromatography A**, n.767, p.223-230, Nov. 1997.

SPIER, K.F. ; WESTHAUSER,J.B. Aproveitamento dos Resíduos Sólidos Curtidos ao Cromo. **Setor Couro**, n.60, p.32-37, Dez.1994.

SKOOG,D.A. et al. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 7ed. Orlando, 1991. 870p.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Section 312 B. **Colorimetric Method**, p.201-204, 1985.

STEWART, I.I.; OLESIK, J.W. Investigation of Cr III hydrolytic polymerisation products by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Journal of chromatography A**, n.872, p.227-246, Nov. 2000.

TANDON,R.K. et. al. Effect of pH on Chromium(VI) species in solution.**Talanta**, v31, n.3,p.227-228, 1984.

TEDESCO,M.J. et al., **Boletim Técnico n.5**, Análise de solos, plantas e outros Materiais,1995,174p.

TEIXEIRA, R.C., **Estudo sobre a utilização da serragem do couro ao cromo na fabricação de artefatos**. Porto Alegre, 1985. 141p. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais (PPGEM) da UFRGS.

VIERO, F.A. **Pré-testes de uma unidade de incineração de farelo de couro em escala de bancada e estudos teóricos da operação do reator de leito fluidizado a 600 °C**. Porto Alegre, 2000. 112p. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ) da UFRGS.

VOGEL, A. et al. **Análise Química Quantitativa**. 5ed. Rio de Janeiro, 1992. 712p.

WALSH, A.R. ;O`HALLORAN, J. Chromium Speciation in Tannery effluent-II.Speciation in the effluent and in a receiving estuary. **Water Resolution** v.30, n.10,p.2401-2412,1996.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information**. WHO / 2ed. Geneva, v.2,p.206-215,1996.