



DANILO DA SILVA SOUZA

**AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO ACABADO
VISANDO SEU APROVEITAMENTO**

LAVRAS -MG

2019

DANILO DA SILVA SOUZA

**AVALIAÇÃO DE REDÍUOS DE COURO ACABADO VISANDO O SEU
APROVEITAMENTO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
à Universidade Federal de Lavras, como
parte das exigências do Curso de Química,
para a obtenção do título de Licenciado.

Prof. Dr. Antônio Carlos Fraga

Orientador

Prof. Dr. Pedro Castro Neto

Co-Orientador

LAVRAS – MG

2019

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom de viver.

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao núcleo de estudos em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel e a empresa júnior PQ Júnior – Projetos e Consultoria por proporcionarem experiências das quais pude crescer muito como profissional e pessoa.

À empresa PROCIPA – Industria & Comercio de EPI, pela concessão de bolsa de estudos, CNPq, FINEP, FIEMG, FAPEMIG e OLEA, pelo apoio a pesquisa.

Ao Laboratório de Análise Foliar da UFLA, em especial a Anelise Lima, Maria Luisa e Liege Junqueira por toda atenção, profissionalismo e dedicação. Obrigado, por sempre me receberem com um sorriso apesar das “dores de cabeça”.

Agradeço imensamente os meus mentores Antônio Carlos Fraga e Pedro Castro Neto, por terem confiado na minha capacidade durante todos os momentos. Agradeço a vocês por todos os ensinamentos, amizade, profissionalismo e conselhos durante esses anos de trabalho. Muito obrigado!

Aos pós-graduandos Geovani Marques Laurindo e Rafael Peron Castro, por toda disposição, compreensão, paciência e preciosas dicas que contribuíram para melhorar o trabalho. Obrigado pela amizade!

Aos meus pais, Rosangela Souza e Jorge Souza, por todo amor, apoio e dedicação durante toda minha vida e por me mostrar todos os dias o verdadeiro valor do trabalho.

Ao meu irmão Murilo Souza, por toda nossa parceria e irmandade em todos os nossos anos de vida.

À minha companheira, Ethieni Mesquita, meu agradecimento especial por todo amor, companheirismo e apoio em cada um dos momentos vividos nessa caminhada. Muito obrigado por tudo!

Como em vários momentos de nossas vidas, alguns ciclos se encerram para que outros possam começar. Nesse ciclo, pude contar com pessoas incríveis que estiveram comigo em diversos momentos da minha jornada. Agradeço a cada uma dessas pessoas, citadas ou não, por todo apoio, direto ou indireto, e tenham a certeza que vocês foram parte fundamental dessa caminhada.

MUITO OBRIGADO!

RESUMO

Os resíduos sólidos de couro curtido ao cromo obtidos durante o processo de curtimento constituem um sério problema ao meio ambiente, sendo classificados como Resíduo Classe I, perigoso e com elevado potencial de contaminação, acarretando obrigatoriedade da correta disposição desse resíduo no meio ambiente. Com elevado teor de nitrogênio presente no rejeito, há hipóteses de valorização destes resíduos, possibilitando produção de materiais mistos com maior valor agregado, crescendo o interesse no seu uso agrícola. Contudo, para tal utilização, faz-se necessário a redução da concentração de cromo no resíduo. Desta forma, objetiva-se com este trabalho a caracterização dos resíduos de aparas de couro proveniente da produção de equipamentos de proteção individual - EPI e o desenvolvimento de um método de extração de crômio nele presente.

Palavras Chave: Resíduos, vaqueta, raspa, cromo.

ABSTRACT

The solid residues of chrome-tanned leather obtained during the tanning process are a serious problem for the environment. They are classified as hazardous waste with a high potential for contamination, leading to the correct disposal of this residue in the environment. With high content of nitrogen present in the tailings, there are hypotheses of valorization of these residues, allowing the production of mixed materials with greater added value, increasing the interest in its agricultural use. However, for such use, it is necessary to reduce the concentration of chromium in the residue. The objective of this work is to characterize the residues of leather chips from the production of personal protection equipment - EPI and the development of a method of extracting the chromium present in it.

Keywords: Waste, vaqueta, scrape, chromium.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO.....	3
2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS	3
3. REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 Aspectos gerais	4
3.2 Industria do couro	4
3.3 Processo de curtimento	5
3.4 Processos de óxido-redução entre as espécies cromo (III) e cromo (VI)	8
3.5 Possíveis destinos para os resíduos de couro curtido ao cromo	9
3.6 O colágeno como fonte de nitrogênio.....	10
4. MATERIAL E MÉTODOS	12
4.1. Caracterização dos materiais	12
4.1.1. Teor de Água do couro acabado	12
4.1.2. Determinação do pH e cifra diferencial.....	12
4.1.3. Determinação do teor nitrogênio total.....	13
4.1.4. Determinação dos teores de cromo.....	13
4.2 Ensaio para extração do cromo	13
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
5.1 Caracterização dos materiais	14
5.1.1 Teor de água do couro acabado.....	14
5.1.2 Determinação do pH e cifra diferencial	14
5.1.3 Determinação dos teores de nitrogênio total.....	15
5.1.4 Determinação dos teores de cromo	15
5.2 Ensaio para extração do cromo	16
5.2.1 Tratamento da vaqueta para extração do cromo.....	16
5.2.2 Tratamento da raspa para extração do cromo.....	16

5.3 Utilização dos rejeitos como fonte de nitrogênio	17
6. CONCLUSÃO.....	19
7. REFERENCIAL BIBLIOGRAFICO	20

1. INTRODUÇÃO

A cadeia produtiva do couro no Brasil passou por grande crescimento nos últimos anos, consequência do aumento no volume de exportações de couro e peles, pelas suas 310 plantas curtidoras, que passou de US\$ 700 milhões em 2000 para US\$2,2 bilhões em 2011, a uma participação de 6,7% na balança comercial brasileira (CICB,2019).

Nos curtumes, uma grande variedade de compostos é utilizada durante o processo de tratamento do couro. Para seu curtimento, normalmente são empregados agentes curtentes vegetais (taninos) e principalmente minerais, como sais de cromo, produzindo o couro Wet Blue, o qual pode ser comercializado (OLIVEIRA et al., 2008).

A poluição de natureza inorgânica, originada principalmente pela presença de efluentes contendo metais pesados, provoca sérios problemas ambientais. Metais pesados são tóxicos, até mesmo em baixíssimas concentrações, e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos (J.C. ALANIS et al., 1999). No processamento do couro, cerca de 80 a 90% da produção é curtida com a adição de sulfato básico de cromo trivalente. O cromo (Cr) se liga à matriz do colágeno por meio de grupos carboxila, formando uma ligação covalente coordenada altamente estável, aumentando a resistência à matriz colágeno e tornando o couro um produto não biodegradável e tóxico para microrganismos (Malek et al., 2009; Gong et al., 2010, citado por D.L. TEIXEIRA et al., 2015).

Segundo o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente IBAMA e de acordo com a norma NBR 10.004 (ABNT, 1987), os resíduos de Cr são classificados como Classe I, sendo, portanto, perigosos e com elevado potencial de contaminação, não podendo ser descartados no meio ambiente sem tratamento prévio (CETESB,2010). O cromo (VI) é tóxico e conhecido por causar irritações na pele e, até mesmo, câncer, enquanto o cromo (III) possui menor toxicidade. A importância da toxicidade do Cr (III) está na possibilidade de oxidação a Cr (VI), o que pode ocorrer durante o despejo inadequado dos rejeitos (LIMA D.Q., 2007). Tendo por essa razão, restrições para a destinação final de tal resíduo.

A substituição do cromo no curtimento não tem sido possível, até o momento, devido à sua versatilidade, eficiência e custo. Desse modo, o tratamento dos rejeitos abre o precedente para possibilidade de sua utilização em diversos ramos da indústria (LIMA D.Q., 2007), podendo ser utilizados para confecção de tecido, fonte de energia na incineração e como adsorvente de metais pesados e hidrocarbonetos (PATI et al, 2014). Além disso, também podem

ser utilizados como fertilizante e condicionador de solos em plantios florestais, após extração de grande parte do Cr (CASTRO, 2011).

O resíduo do couro é composto por colágeno, que possui 14 dag kg⁻¹ de nitrogênio na forma orgânica, apresentando baixa relação carbono/nitrogênio (C/N), e, conseqüentemente, elevado potencial de utilização como fertilizante (OLIVEIRA *et al.*, 2008; MALEK *et al.*, 2009; NOGUEIRA *et al.*, 2010). A utilização de resíduos da indústria do couro como fonte de nutrientes para as plantas cultivadas proporcionaria condicionamento do solo pelo aumento de seu teor de matéria orgânica (OLIVEIRA *et al.*, 2008). O tratamento dos rejeitos sólidos de curtumes contendo cromo, visando agregar valor a esses rejeitos, constitui um tópico de grande importância ambiental e econômica no país.

Diante disso, faz-se necessário a caracterização física e química dos rejeitos oriundos do curtimento do couro ao cromo, tendo como objetivo aferir a potencialidade dos mesmos para o seu aproveitamento como matéria prima para geração de coprodutos com aplicação agrícola.

2. OBJETIVO

Objetivou-se com a presente pesquisa a caracterização física e química dos resíduos de aparas de couro proveniente da produção de equipamentos de proteção individual visando o seu aproveitamento.

2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- i.** Caracterização física e química das aparas, vaqueta e raspa, de couro;
- ii.** Desenvolver métodos de extrações do cromo e do colágeno visando emprego dos mesmos em escalas industriais.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Aspectos gerais

O desenvolvimento industrial acelerado é um dos grandes responsáveis pela contaminação do meio ambiente e é evidente a necessidade de dar destino adequado aos rejeitos.

Por meio do processo de curtimento de peles, várias substâncias contendo cromo e outros reagentes são empregados, originando um efluente com elevado potencial poluente, porém, o efluente também possui características que possibilitam utilizá-lo como fertilizante e corretivo de acidez do solo (LIMA D.Q., 2007). Assim, com o alto custo dos fertilizantes comerciais e a dificuldade de descarte de rejeitos industriais e urbanos, o seu uso na agricultura tornou-se uma alternativa atrativa, tanto do ponto de vista econômico quanto do ponto de vista ambiental (COSTA et al., 2001, citado por LIMA D.Q., 2007).

3.2 Indústria do couro

Em todo o Brasil há atualmente, cerca de 2.800 indústrias de componentes para couro e calçados. O setor coureiro tem participação relevante na economia de diversos países, com as indústrias curtidoras processando anualmente uma quantidade de couro que gera negócios na ordem de U\$\$2 bilhões (CICB, 2019 a).

O processamento do couro é uma atividade importante em muitos países e vem se desenvolvendo naqueles países cuja economia é voltada para o setor agrônômico, sendo observado um deslocamento da produção de couros da Europa e EUA para o Extremo Oriente e América do Sul, destacando-se China, Brasil, Índia, Coreia e Argentina. Nos países do Leste Europeu, também se verifica o crescimento da produção de couros, especialmente o *wet blue*. Entre as razões, apontam-se a busca de mão de obra de menor custo e as restrições mais severas das políticas ambientais dos países produtores tradicionais (RAO et al., 2003; SANTOS et al., 2002, citado por CASTRO 2011).

O Brasil tem o segundo maior rebanho comercial bovino do mundo, com mais de 210 milhões de cabeças de gado (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2017), sendo o processamento do couro uma atividade importante no que diz respeito a exportação deste material. Apresentadas pela SECEX (Secretaria de Comércio Exterior) do MDIC (Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços), referentes ao mês de abril de 2019, registraram o

valor de U\$\$102,2 milhões, o que significa uma redução de 25,4% em relação ao mesmo mês do ano anterior, quando foram exportados U\$\$137,0 milhões, e também queda de 14, 1% em relação a março, quando a exportação foi de 119,0 milhões. O material exportado é essencialmente de couro acabado e *wet blue*, representando, respectivamente, 62,9% e 23,9% das exportações, sendo grande parte dessas para Itália, Estados Unidos e China e HongKong, como é mostrado na tabela 1 (CICB, 2019 a).

Tabela 1: Destino das exportações brasileiras de couros e peles, por países, abril de 2019.

Principais destinos	% Valor FOB
China	24,5
Itália	18,6
Estados Unidos	15,9
Vietnã	6, 1
,Hong Kong	5,4
Outros países	29,4

Fonte: Adaptado de CICB (2019b)

Segundo relatório publicado pelo Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil, 2019, os principais estados exportadores de couro foram Rio Grande do Sul com uma participação de 25,9%, São Paulo 15,4%, Goiás 14,7% e Paraná 13,4. Os demais principais estados exportadores são: Ceará; Mato Grosso; Bahia; Goiás; Mato Grosso do Sul e Minas Gerais, representando 30,6%.

3.3 Processo de curtimento

O cromo foi descoberto em 1797 e isolado pela primeira vez em 1798, pelo químico francês Nicholas Louis Vauquelin, a partir de um minério raro conhecido atualmente como crocoíta ($PbCrO_4$). O nome cromo, do grego *chroma*, cor, foi atribuído ao novo metal devido à variedade de cores intensas e brilhantes apresentadas pelos seus compostos. Por volta de 1818, Berzelius determinou os vários estados de oxidação do cromo e relatou, entre outras coisas, que o trióxido de cromo, vermelho, contém duas vezes mais átomos de oxigênio que o óxido de cromo verde (M.E WEEKS e H.M.LEICESTER, 1992, citados por SH PEZZIN, 1998).

Para as peles bovinas serem transformadas em produtos de couro, o cromo III é o principal agente para o curtimento (L. BRUNS, 2004). Nesse processo, o material é cromado para ganhar estabilidade química, flexibilidade e maleabilidade, adquirindo um aspecto umedecido, de coloração azul, razão pela qual o torna conhecido como couro *wet blue*. O processo de curtimento pode ser feito com produtos orgânicos e inorgânicos (LIMA D.Q., 2007).

Segundo Barros 2001, o curtimento feito com produtos orgânicos é o tipo mais antigo de que se tem notícia, utilizando extratos vegetais aldeídos, quinonas, parafinas sulfocloradas e inúmeras resinas. Tendo como desvantagem de sua utilização a grande quantidade de agentes curtentes necessários.

Os agentes curtentes de cromo mais comuns são: alúmen de cromo ($K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$), dicromatos ($Cr_2O_7^{2-}$), sulfato básico de cromo ($Cr_2(OH)_2(SO_4)_2$) e sulfato de cromo comercial ($Cr_2(SO_4)_3$) (LIMA D.Q., 2007). Dos quais, segundo Braile & Cavalcanti 1979, absorvem sais de cromo na proporção de 3 a 7% do seu peso.

Para o processamento do couro existem três fases são fundamentais (L. BRUNS, 2004):

Fase 1. Limpeza

É uma fase durante a qual se elimina da pele o necessário para obter o produto final. Isto se realiza em meio aquoso e requer volumes consideráveis de água.

Fase 2. Curtimento (estabilização)

A pele saída da etapa de limpeza tem um aspecto próprio da tripa. Se não a secar, entra facilmente em fermentação. Quando seca fica dura e rugosa, portanto, para poder utilizá-la é necessário efetuar o curtimento. Nessa fase, são usados sais de cromo com intuito de obter a estabilização química, sendo esta a operação central da indústria de curtidos.

Fatores que influenciam no curtimento do couro ao cromo:

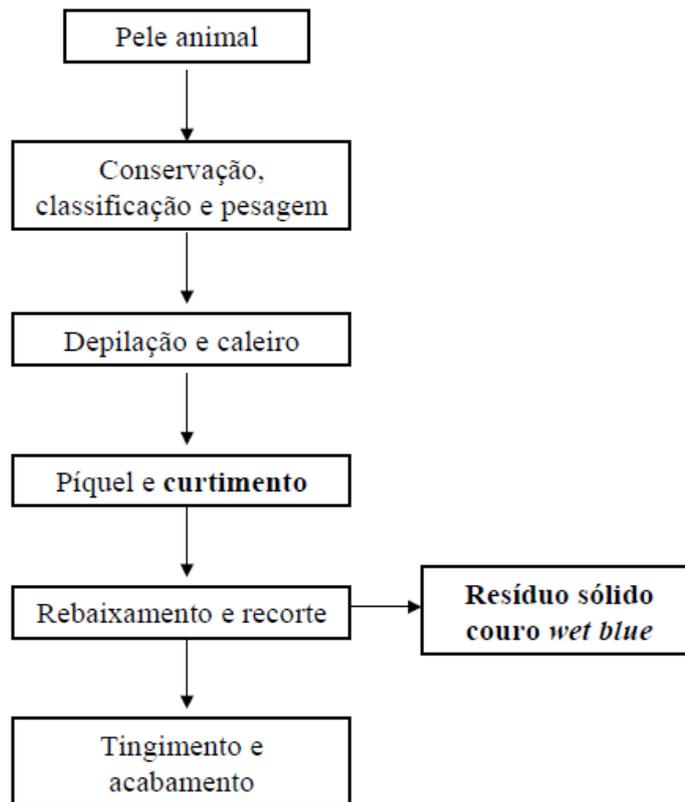
- a) **pH** – quanto maior o pH, maior a reatividade da pele com os sais de cromo. Para a deposição ser uniforme inicia-se com pH baixo e depois se eleva. Com pH baixo o couro fica vazio, do contrário, fica macio, seco ao tato e cheio. Com o pH muito alto, torna-se áspero.
- b) **Temperatura** – quanto maior a temperatura, maior a adsorção dos sais.
- c) **Sais neutros** – provenientes do píquel, podem exercer desentumescimento acentuado, diminuindo a capacidade de combinação da pele com os complexos de cromo presentes. Produz couros vazios e flancos sem corpo.
- d) **Sais mascarantes** – menor possibilidade de combinação com os grupos ativos da substância dérmica, aumentando a penetração e diminuindo a fixação.

O processo de curtimento é favorecido pelo pequeno volume do banho, temperaturas elevadas, menor teor de sais neutros, maior tempo e basicidade. Empregando essas técnicas é possível aumentar o grau de fixação do cromo a 80%-85%.

Fase 3. A tintura e os acabamentos (embelezamento)

Para a pele obter um acabamento com certa beleza se realiza a fase de tintura, que são feitos em banhos aquosos abundantes. Na Figura 1, exibida por Lima (2007), está apresentado um esquema simplificado das etapas do processo de curtimento.

Figura 1 - Esquema simplificado do processo de industrialização do couro curtido ao cromo.



Fonte: LIMA, 2007

O curtimento ao cromo vem sendo realizado desde o começo do século para a produção de couros leves (vaqueta, napa e outros). Tendo como a principal vantagem a abreviação do tempo de curtimento, que fica reduzido a menos de um dia, além de produzir um couro com maior resistência ao calor e ao desgaste (CLASS & MAIA, 1994, citado por J.C. ALANIS et al., 1999).

Durante o processo de curtimento os curtumes têm duas seções principais, a “ribeira” e a curtição. Na “ribeira”, as peles secas, salgadas ou verdes são mergulhadas no remolho, sofrem caleação e depilação, são lavadas e ligeiramente acidificadas. Como resultado aparecem grandes volumes de águas residuais. Na curtição as peles são estabilizadas por taninos vegetais

ou por sais de cromo, tornando-se imputrescíveis. Desta seção, resultam quantidades de despejos, provindo das descargas dos banhos curtentes esgotados.

Após o curtimento, as peles são aparadas para ganhar uniformidade na sua espessura e cortadas, de acordo com um padrão de tamanho de peles de cada curtume. Contudo, durante esses processos, uma grande quantidade de resíduos sólidos, conhecidos como serragem e aparas, considerados pela norma NBR 10.004, como resíduo industrial perigoso e classificado como resíduo industrial classe 1 (LIMA D.Q., 2007).

O cromo trivalente, forma mais utilizada no processo de curtimento, ocorre naturalmente no ambiente, sendo um nutriente essencial (potencializa a ação da insulina), enquanto o cromo hexavalente é, em geral, produzido por processos industriais e conhecido como tóxico e mutagênico (FERREIRA, 2002, citado por LIMA D.Q., 2007). Sendo assim, o descarte de resíduos provenientes do curtimento deve ser feito de forma correta e cuidadosa, uma vez que o cromo (III) pode ser oxidado naturalmente a cromo (VI), tornando-se um grave problema ambiental.

3.4 Processos de óxido-redução entre as espécies cromo (III) e cromo (VI)

Um aspecto que toma importante espaço na química ambiental e na elaboração de métodos analíticos de especificação do cromo se refere a processos de oxi-redução entre as espécies de Cr(VI) e Cr(III), em particular à redução ácido de Cr(VI) (SH PEZZIN, 1998).

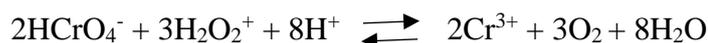
Sais de Cr(VI) em solução ácida, por exemplo, são amplamente utilizados para oxidar vários tipos de compostos orgânicos, sendo as soluções ácidas de Cr(VI) consideradas fortes oxidantes (G. Cainelli e G.Cardillo, 1984, citados por SH PEZZIN, 1998),



mas em meio básico a redução do Cr(VI) não é favorável:



Quando soluções ácidas de Cr(VI) são tratadas com peróxido de hidrogênio, uma cor azul intensa aparece rapidamente mas não persiste muito. A reação total é (F.A.COTTON e G.WILKINSON, 1988, citado por SH PEZZIN 1998):



A ação de H_2O_2 em soluções neutras ou levemente ácidas de dicromatos de potássio, por exemplo, leva à formação de sais azul-violáceos, diamagnéticos e violentamente explosivos, que devem conter íon $[\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}(\text{O}_2)_2\text{OH}]$ (F.A.COTTON e G.WIKINSON, 1988, citados por SH PEZZIN 1998).

No tratamento de soluções alcalinas de cromato com peróxido de hidrogênio, os peroxocromatos, marrom-avermelhados e paramagnéticos, podem ser isolados. O íon $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ tem estrutura dodecaédrica e pode ser convertido ao $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{OH}]^-$, evidenciando a existência de um equilíbrio entre as duas espécies.

Enquanto derivados de Cr(VI) são facilmente reduzidos em solução ácida a sais de Cr(III), que são mais estáveis sob estas condições, derivados de Cr(III) são facilmente oxidados a cromatos em soluções alcalinas por halogênios livres e peróxido de hidrogênio, por exemplo (W.H.HARFORD, 1963, citador por SH PEZZIN,1998).

Dessa forma, faz-se necessário possíveis propostas para o tratamento de rejeitos ricos em cromo, transformando um passivo ambiental (resíduos classe 1) em produtos com valor agregado, permitindo que o processo seja sustentável.

3.5 Possíveis destinos para os resíduos de couro curtido ao cromo

O elevado potencial poluente dos efluentes de curtumes tem motivado pesquisas que resultaram, nas últimas décadas, em evolução nas tecnologias de tratamento para remoção do cromo presente do couro, com a possibilidade de recuperação do cromo sob a forma de precipitado ou sair para posterior reutilização L. BRUNS, 2004; M.V. GODEEKE et al., 2012).

De acordo com STEIN & SCHWEDT (1994), devido às diferentes toxicidades do cromo (VI) e cromo (III) e dos íons metálicos livres hidratados versus os complexos iônicos estáveis, é necessário que se faça uma determinação das características físico químicas do cromo utilizado no processo de curtição do couro, além do teor total do metal no resíduo. Na pesquisa redigida por O'DWYER & HODNETT (1995) consistiu no desenvolvimento de técnicas para recuperação de cromo de águas residuais usados em curtumes. O processo tem início após conversão do cromo (III) em cromo (VI) por meio do uso de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), para remoção do sódio presente na água. Após remoção do sódio, o cromo é reduzido à Cr (III) novamente e removido em um leito de troca iônica usado a resina catiônica Amberlite-IC50. Tendo com este estudo, o índice de recuperação de cromo em torno de 93%, do qual pode ser reutilizado no processo de curtimento e usado em sistemas de blindagem (J.C. ALANIS et al., 1999).

Como citados anteriormente, sabe-se que os resíduos de curtumes representam séria ameaça à saúde humana e ao meio ambiente, além disso, também trazem alternativas de aproveitamento econômico que vêm estimulando pesquisas relacionadas ao uso industrial, como, por exemplo, fertilizante agrícola (M.V. GODECKE et al., 2012). Para que possam

utilizar resíduos de qualquer natureza em atividades agrícolas, são necessários estudos sobre a viabilidade desse processo.

Motivados pela constatação que, como maior exportador mundial, o Brasil processa anualmente cerca de 42 milhões de m² couros, com geração aproximada de 100 litros de efluentes nas diversas fases do processamento de cada unidade, onde cerca de 4,5% é constituída de material orgânico eficaz na fertilização e neutralização de solos ácidos (M.V. GODECKE et al., 2012). Nakatani et al. (2011) verificaram os impactos na estrutura e atividade a comunidade bacteriana de solos no município de Rolândia (PR), Brasil, pela aplicação de lodo de curtume (baixo teor de cromo) em sete aplicações, nos anos de 2006 e 2007. Os resultados mostraram que a influência do lodo sobre a atividade microbiana está relacionada principalmente aos aumentos de N inorgânico e ao pH do solo.

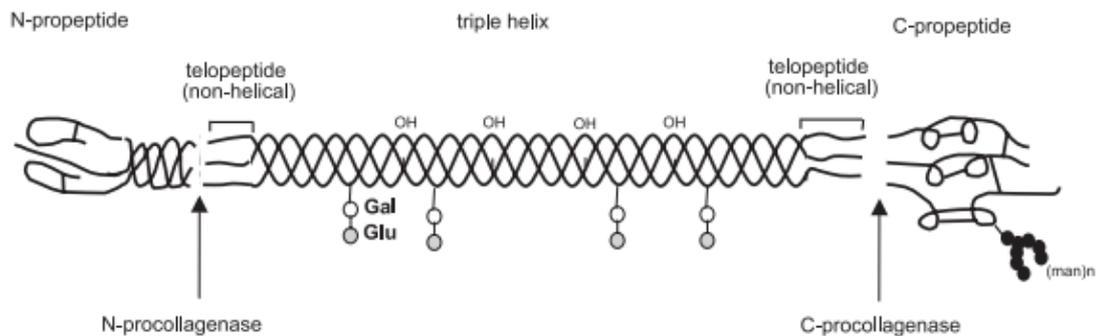
Lima (2007), estudou a utilização do resíduo sólido de couro *wet blue* (serragem e aparas) na agricultura, motivado pelo possível aproveitamento do colágeno como fonte de N na agricultura. Partindo, inicialmente, da remoção do elevado teor de cromo presente na amostra, aproximadamente 3%(m/m), foi constatado que: (i) faz-se fundamental a remoção do cromo para o uso do rejeito de couro, como fonte de N na agricultura (ii) a aplicação do colágeno supriu a necessidade de nitrogênio para plantas de capim-elefante (*Permisetum purpureum*), semelhante à adubação com N mineral e sem a exigência de parcelamento. (iii) o colágeno proporcionou respostas à produtividade na cultura feijoeiro (*Phaseolus vulgaris*), semelhante ao da adubação convencional.

Somente com esses trabalhos, pode-se perceber as possibilidades referentes a utilização de resíduos de aparas de couro como matéria prima desejável no desenvolvimento de tratamento para retirada do cromo e aplicação dos coprodutos resultantes.

3.6 O colágeno como fonte de nitrogênio

O termo “colágeno” é utilizado para identificar uma proteína fibrosa encontrada em todo reino animal, contribuindo para a estabilidade e integridade dos tecidos e órgãos, tornando-o um elemento estrutural importante em organismos. O colágeno apresenta estrutura molecular relativamente simples e é insolúvel em água, em virtude da grande concentração de aminoácidos hidrofóbicos, possuindo, em geral, uma sequência de aminoácidos, que em geral, são constituídos basicamente de uma tripla hélice composta de três cadeias de polipeptídios, que se estabilizam por ligações de hidrogênio, como apresentado na Figura 2, multicelulares (T.F. SILVA e ALB PENNA, 2012; CASTRO 2011).

Figura 2 – Representação da estrutura fibrilar do colágeno. Domínios N- e C- terminal: sítios de clivagem pelas enzimas N- e C-pró-colagenases ou proteinases.



Fonte: LIMA, 2007

No Brasil, a maior parte do colágeno é proveniente dos coprodutos da pecuária de corte, pele e tendões, tecidos ricos em colágeno fibroso. O colágeno nativo insolúvel é um subproduto do couro de curtume obtido dos resíduos, sendo utilizado em diversas aplicações biomédicas, produção de gelatinas, cola, fertilizantes e artefatos de couro. Cerca de 30% do teor de proteína total dos vertebrados são formados por essa proteína fibrosa. Assim, o colágeno residual surge como uma alternativa viável para o seu aproveitamento em cultivos agrícolas como fornecedor de nitrogênio para planta (CASTRO 2011; T.F. SILVA e ALB PENNA, 2012).

4. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi conduzido no Laboratório de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel e a caracterização química realizada no Laboratório de Análise Foliar, ambos, sediados na Universidade Federal de Lavras, que fica no Município de Lavras, Estado de Minas Gerais, Brasil. Foram utilizadas amostras de couro acabado, vaqueta e raspa, proveniente de uma empresa de fabricação de equipamentos de proteção individual.

4.1. Caracterização dos materiais

A caracterização inicial dos materiais teve como objetivo aferir a semelhança química entre a vaqueta e raspa, de modo a validar a hipótese trabalhar com amostras quimicamente iguais.

O material fornecido pela empresa apresentava-se em tiras e aparas, para redução de seu volume e uniformização das partículas, as amostras foram moídas em moinho de facas e armazenadas para posterior caracterização e testes de extração do cromo.

4.1.1. Teor de Água do couro acabado

Para determinação do teor de água, as amostras moídas, vaqueta e raspa, foram colocadas em cadinhos de porcelana, tendo a sua massa determinada com e sem amostra, das quais foram deixadas em estufa a 105° durante 24 horas. Posteriormente, reservou-se, esfriou-se em dissecador e pesou-se imediatamente. O procedimento foi retido até que os cadinhos com as amostras moídas tivessem pesos constantes. A análise foi realizada em triplicata, seguindo a metodologia realizada por Cecchi (2003), e a quantidade de cada amostra utilizada foi cerca de 5 gramas. Para o cálculo do teor de água de cada couro foi usada a seguinte equação:

$$U\% = 100 \times (m_2 / m_1) \quad (1)$$

Sendo que:

- a) U% = percentagem de água
- b) m₁ = massa de couro úmido, grama
- c) m₂ = massa de couro seco, grama

4.1.2. Determinação do pH e cifra diferencial

A determinação do pH e da cifra diferencial, descrevem o potencial de degradação do couro, dos quais, foram determinadas seguindo a normativa ABNT NBR 11057. Os valores dos extratos aquosos servem para medir a acidez ou alcalinidade do couro, ambos dependentes de

quantidade e força do ácido ou base contido no couro e da presença de sais-tampões (cifra diferencial).

4.1.3. Determinação do teor nitrogênio total

O nitrogênio total dos rejeitos de couro acabado, antes e após o tratamento, foi determinado por meio do método Micro-Kjedahl, de acordo com procedimento da *Association of Analytical Communities* (AOAC) (1992). Por meio deste método, foi possível determinar o nitrogênio total presente nos materiais, oriundo, principalmente, do grupo amino das proteínas. A determinação se baseia na transformação do nitrogênio amoniacal $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ em amônia (NH_3) , a qual é fixada pelo ácido bórico e, posteriormente, titulada com H_2SO_4 na presença de indicador de ácido/base.

4.1.4. Determinação dos teores de cromo

Para a determinação do teor de cromo (antes e após o tratamento para retirada do metal do rejeito), a amostra foi submetida a digestão nitroperclórica para obtenção do extrato do material. As leituras foram feitas por meio do método de Espectrometria de Absorção Atômica (*FAAS – Flame Atomic Absorption Spectrometry*), realizado em espectrofotômetro de absorção atômica de ar-acetileno, executado pelo Laboratório de Análise Foliar da Universidade Federal de Lavras.

4.2 Ensaio para extração do cromo

Os ensaios de extração foram realizados utilizando diferentes ácidos (H_2SO_4 e H_3PO_4) como soluções extratoras do cromo, sendo analisado parâmetros de eficiência utilizando as soluções em concentrações de 1,0 e 5,0 mol L⁻¹, variando os tempos (2, 4 e 8 horas), trabalhando em temperatura de 60°C e agitação constante, visando a otimização do processo.

A evolução do processo foi mensurada por meio da quantificação dos teores de cromo remanescentes nos materiais, visando a seleção e o afinamento dos tratamentos mais eficientes quanto a remoção e tempo de tratamento, sendo o acompanhamento realizado utilizando o método de espectrofotometria de absorção atômica em chama de ar-acetileno.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

As amostras de couro acabado, vaqueta e raspa, passaram por análises preliminares para determinação da qualidade e semelhança química entre as mesmas.

5.1.1 Teor de água do couro acabado

O conteúdo de água contido nas amostras expresso em porcentagem pode ser observado na tabela 2, das quais possuíam um baixo teor de água, como esperado. Diferente do couro *Wet Blue*, apresentado por DL Teixeira et al. (2015), o material é a forma primária do tratamento do couro curtido ao cromo, possuindo maior conteúdo de água em relação aos demais resíduos da cadeia produtiva do couro. Quando se trata dos resíduos de couro acabado, vaqueta e raspa, esses apresentam um menor teor de água, por serem oriundos da etapa final do processo produtivo.

Tabela 2. Porcentagem de água das amostras

Resíduo	Conteúdo de Água (%)
Vaqueta	14,56
Raspa	15,32

Fonte: Do autor (2019)

No trabalho desenvolvido por Pati *et al.* (2014), obteve para as aparas/tiras de couro acabado o conteúdo de água de 35,1%, diferente de DL Teixeira et al. (2015), que ao trabalhar com o material Marrom e Preto, sobras provenientes do processamento do couro, encontrou, 18,8 e 18,3%, respectivamente, em teor de água. Ribeiro (2003) explica que quantidade de água presente nos resíduos do processamento do couro varia conforme as condições de umidade relativa do ar, sendo assim, resíduos que apresentam maior área expositiva, como o *Wet Blue*, estão mais propensos à variação no teor de água.

5.1.2 Determinação do pH e cifra diferencial

Os valores de pH e cifra diferencial, apresentados na tabela 3, descrevem o potencial de degradação do couro, tendo os parâmetros regidos de acordo com a norma ABNT NBR 11057.

Tabela 3. Valores de pH e cifra diferencial para os resíduos de couro acabado

Amostra	pH	Cifra diferencial
Requisitos para couros	Mínimo 3,5	Máximo 0,7
Vaqueta	3,60	0,4
Raspa	3,84	0,4

Fonte: Do autor (2019)

Com os valores encontrados, observou-se que os resíduos de couro acabado, vaqueta e raspa, apresentam pH e cifra diferencial dentro dos limites de qualidade.

5.1.3 Determinação dos teores de nitrogênio total

A determinação dos teores desse elemento permite aferir o potencial e viabilidade do uso de resíduos da agroindústria coureira, sendo aplicados para fins de geração de coprodutos de valor agregado, onde não houve diferença significativa da concentração de nitrogênio entre as amostras. Na tabela 4 estão apresentados os valores de nitrogênio total encontrado nos resíduos de couro acabado, vaqueta e raspa, antes dos tratamentos para remoção do metal.

Tabela 4. Teor de nitrogênio em resíduos da indústria do couro

Amostra	Nitrogênio (%)
Vaqueta	12,93
Raspa	12,68

Fonte: Do autor (2019)

Com os valores de nitrogênio encontrados, a utilização dos rejeitos de couro acabado torna-se uma alternativa promissora para seu aproveitamento agrícola, mesmo que os materiais não apresentem teores de nitrogênio tão elevados quanto o da ureia ou sulfato de amônio, 44% e 20%, respectivamente. O desenvolvimento de um processo eficiente de remoção do cromo possibilita que de um passivo ambiental sejam gerados coprodutos de elevado valor agregado.

5.1.4 Determinação dos teores de cromo

Para iniciar os testes de remoção de cromo, fez-se necessário aferir a semelhança entre a vaqueta e raspa, referente a quantidade de metal presente nos resíduos. Na tabela 5 é possível observar que a concentração de cromo inicial é diferente entre as duas amostras de couro acabado.

Tabela 5. Teor de cromo em resíduos da indústria do couro

Amostra	Teor de cromo total (mg kg⁻¹)
Vaqueta	26656,05
Raspa	32291,63

Fonte: Do autor (2019)

Lima (2007), estudando a otimização do processo de retirada de cromo do rejeito de couro *Wet Blue*, obtiveram na caracterização um resultado similar ao encontrado para as amostras, 27100,00 mg kg⁻¹ de cromo presente no material antes dos tratamentos. Sendo assim, as amostras, vaqueta e raspa, foram trabalhadas separadamente para garantir maior eficiência na extração de cromo dos rejeitos.

5.2 Ensaio para extração do cromo

Os ensaios realizados para extração de cromo dos rejeitos de vaqueta e raspa apresentaram maior eficiência em contato com a solução extratora de ácido sulfúrico, atingindo um índice de extração de 99,53%, sendo obtida como solução de $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. Tal resultado, encontra-se abaixo de 200 mg kg^{-1} , índice máximo de cromo permitido em fertilizante minerais no Brasil, de acordo com a Instrução Normativa nº27 de junho de 2006 do Ministério da Agricultura (BRASIL, 2006).

5.2.1 Tratamento da vaqueta para extração do cromo

Ensaio preliminares com ácido fosfórico e ácido sulfúrico nas concentrações de 1,0 e $5,0 \text{ mol L}^{-1}$, nos tempos de 2, 4 e 8 horas, mostraram que os maiores rendimentos de extração do cromo foram com ácido sulfúrico, cujo em sua maioria, atingiram eficiência superior a 90%. Na tabela 6 estão apresentados dados referentes aos teores de cromo remanescentes na solução extratora de ácido sulfúrico.

Tabela 6. Teores de cromo residual após tratamentos com ácido sulfúrico

Extração (tempo/h)	Cr Residual (mg kg^{-1})	Eficiência de Extração
2 horas	124,90	99,53
4 horas	589,27	97,79
8 horas	777,44	97,08

Fonte: Do autor (2019)

No estudo desenvolvido por L. Bruns et al. (2004), analisando o estudo de extração do cromo de resíduos de couro *Wet Blue*, atingiu eficiência de 43,5% de extração de cromo utilizando solução ácida de ácido sulfúrico a frio por 48 horas, tendo o emprego de energia na forma de calor como uma vantagem em aumentar o rendimento. Oliveira et al. (2008), desenvolveu estudo com o mesmo fim, testou diferentes temperaturas (25° , 40° , 50° , 70° e 80°C) e concluiu que as mais eficientes foram 60°C e 70°C , das quais promoveram maior extração.

5.2.2 Tratamento da raspa para extração do cromo

Os testes de extração com ácido fosfórico demonstraram ser mais eficientes para a raspa em comparação aos testes realizados para os rejeitos de vaqueta, reduzindo o teor de cromo de $32291,63 \text{ mg kg}^{-1}$ para $231,99 \text{ mg kg}^{-1}$, atingindo eficiente de remoção de, aproximadamente, 99,3% do metal contido no rejeito. Na tabela 7 estão apresentados os teores de cromo residual oriundo dos tratamentos dos resíduos estudados no presente trabalho, utilizando solução extratora de ácido fosfórico.

Tabela 7. Comparação cromo residual presente na vaqueta e raspa após tratamentos com ácido fosfórico

Extração (tempo/h)	Cr Residual (mg kg ⁻¹) -	Cr Residual (mg kg ⁻¹) -
	Vaqueta	Raspa
2 horas	1123,9	231,99
4 horas	71,67	358,62
8 horas	13225,82	9654,39

Fonte: Do autor (2019)

Com o teor de cromo remanescente na raspa estando maior que 200 mg kg⁻¹, o coproduto não está adequado para aplicação como fertilizante mineral no Brasil, pois não se enquadra no limite máximo estabelecido pela normativa estabelecida Ministério da Agricultura (BRASIL,2006), logo, há a necessidade de buscar melhoria no método de remoção, de modo a aumentar a eficiência.

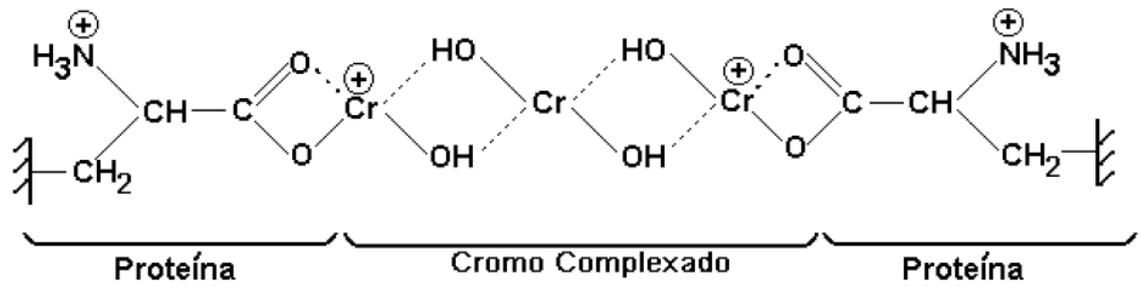
Uma alternativa apresentada por Pati et al. (2014), parte da reação de oxirredução de conversão de Cr III para Cr VI. De tal modo que, tanto o agente redutor quanto o pH do meio sob o qual ocorre a reação são importantes no processo. Para que o Cr possa ser separado sob a forma de cromato solúvel, faz-se necessária a oxidação de Cr III para Cr VI, podendo o Cr (III) estar presente no couro na forma livre ou ligado a grupos carboxila.

5.3 Utilização dos rejeitos como fonte de nitrogênio

Os testes de remoção do cromo mostraram um teor máximo de 2g kg⁻¹, encontrado no coproduto após os tratamentos, que representa 1,67% do valor de nitrogênio presente do material in natura.

O colágeno presente em resíduos de couro acabado apresenta elevado potencial para utilização como fonte de nitrogênio em culturas agrícolas, havendo a necessidade do desenvolvimento de um processo adequado para remoção do cromo que tenha energia suficiente para quebrar a ligação covalente entre o cromo e a matriz do colágeno, ilustrada por F.L. Faria (2017) na figura 3, preservando a estrutura do couro.

Figura 3- Rede estrutural do couro após o processo de curtimento.



Fonte: FARIA, 2012

6. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, os rejeitos de couro, vaqueta e raspa, provenientes da indústria de equipamentos de proteção individual, possuem características físico química diferentes. Tal constatação, gera a necessidade de diferentes tratamentos para remoção do metal dos resíduos, em prol da utilização dos coprodutos gerados.

Conforme os resultados apresentados para aproveitamento do colágeno, faz-se necessário o desenvolvimento de um método do qual obtenha-se maior rendimento de separação entre o cromo e o colágeno, para que assim seja possível a aplicação dos coprodutos.

7. REFERENCIAL BIBLIOGRAFICO

ALANIS, J.C. Estudo do reaproveitamento do cromo (III) em indústrias de curtimento de couro. 1999. 71 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Classificação de Resíduos Sólidos**. NBR – 10004. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 11057: couro-determinação do pH e da cifra diferencial. Rio de Janeiro: ABNT, 2015. 3 p.

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of the Agricultural Chemists**. 12. ed. Washington, 1992.

BARROS, M.A.S.D.; SOUSA-AGUIAR, E.F.; SEGARRA, V. O Processamento de Peles. **Problemas ambientais com soluções catalíticas**. Madri: CYTED, 2001. p.37-73.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W. A. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. São Paulo: CETESB. p. 233-275, 1979.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA. Instrução Normativa SDA nº 27, de 05 de junho de 2006. Dispõe sobre fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa no que se refere as concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 09 de junho de 2006. Seção 1. p.15.

BRUNS, Leandro. Estudo de extrações sequenciais de cromo em Resíduos sólidos do processamento de couro. 2004. 41 p. Monografia (Bacharelado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

CASTRO, I.A. Resíduo de couro ‘wet blue’ após a extração do cromo: uso como fertilizante nitrogenado em plantação de eucalipto. 2011. 93f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Programa de Pós-Graduação em Agroquímica - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

CETESB - Companhia ambiental do estado de São Paulo. Decisão de diretoria nº 145/2010/P, de 11 de maio de 2010. Dispõe sobre a aprovação do Procedimento de gerenciamento de

resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira oriundos do curtimento ao cromo. Diário Oficial Estado de São Paulo, São Paulo, SP, 12 maio 2010. Seção 1, p.50-51.

CICB – Centro das Indústrias de Curtume do Brasil. O couro e o curtume brasileiro. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/cicb/sobre-couro>>. Acesso em: 19 abr. 2019.

CICB – Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil. Exportações Brasileiras de couros e peles. Disponível em: <<http://cicb.org.br/storage/files/repositories/phpCOH3iM-total-exp-abr19-vr.pdf>>. Acesso em: 09 mai. 2019a.

CECCHI, H.M. Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos. Editora da UNICAMP: Campinas, SP, 2003. 207p. 2 eds.

CLAAS, I.C.; MAIA, R.A. Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume. Porte Alegre: SENAIL. 255P., 1994.

COSTA, C.N. et al. Efeito da adição de lóbulos de curtume sobre as alterações químicas do solo, rendimento de matéria seca e absorção de nutrientes em soja. Revista Brasileira de Agrociencia, v.7,n.3,p. 189-191, set. 2001.

LIMA, D.Q. Tratamento de rejeitos sólidos contendo cromo da indústria de couro: uso em processos de adsorção e como fonte de nitrogênio na agricultura. 2007. 73 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais.

FARIA, F.L. Estudo termoanalítico de resíduos de couro curtidos com cromo III. 2017. 42 p. Monografia (Licenciatura em Química) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo.

F.A.Cotton e G.Wilkinson, “Advanced Inorganic Chemistry”, 5th ed., John Wiley, New York, 1988, cap. 18.

FERREIRA, A.D.Q. O impacto do cromo nos sistemas biológicos. Química Nova, São Paulo, v. 25, p.572-578, 2002.

G.Cainelli e G.Cardillo, “Chromium Oxidations In Organic Chemistry”, Springer-Verlag, Berlin, 1984.

GODECKE, Marcos Vinicius; RODRIGUES, Marco Antonio Siqueira; NAIME, Roberto Harb. Resíduos de curtumes: estudo das tendências de pesquisa. Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET), v. 7, n. 7, p. 1357-1378, 2012.

GONG, Y.; LIU, X.; HUANG, L.; CHEN, W. Stabilization of chromium: An alternative to make safe leathers. *Journal of Hazardous Materials*, v.179, n.1, p.540-544, 2010.

MALEK, A.; HACHEMI, M.; DIDIER, V. New approach of depollution of solid chromium leather waste by the use of organic chelates: Economical and environmental impacts. *Journal of Hazardous Materials*, v.170, n.1, p.156-162, 2009.

M.E. Weeks e H.H.Leicester, "Discovery of the Elements", 7^a ed, *Journal of Chemical Education*, Easton, 1968.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Projeto Pecuária ABC. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/plano-abc/projeto-pecuaria-abc/projeto-pecuaria-abc-1>>. Acesso em: 09 mai. 2019.

NAKATANI, A.S.; MARTINES A.M.; NOGUEIRA M.A.; FAGOTTI D.S.; OLIVEIRA A.G.; BINI D. Changes in the genetic structure of bacteria and mi microbial activity in na agricultural soli amended with tannery sludge. *Soli Biology & Biochemistry*. 43 p. 2011.

NOGUEIRA, F.G.E.; PRADO, N.T.; OLIVEIRA, L.C.A.; BASTOS, A.R.R.; LOPES, J.H.; CARVALHO, J.G. Incorporation of mineral phosphorus and potassium on leather waste (collagen): A new NcollagenPK-fertilizer with slow liberation. **Journal of Hazardous Materials**, v.176, n.1, p.374-380, 2010.

OLIVEIRA, D.Q.L.; CARVALHO, K.T.G.; BASTOS, A.R.R.; OLIVEIRA, L.C.A.; MARQUES, J.J.G.S.M.; NASCIMENTO, R.S.M.P. Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim-elefante. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, MG, v. 32, n.1, p.417-424, 2008.

O'DWYER, T.; HOLDNETT, B. K. Recovery of Chromium from Tannery Effluents Using Redox-absorption Approach. *Journal Chemical Technology*, S.1., V.62, n.1, p.30-37, 1995.

PATI, A.; CHAUDHARY, R.; SUBRAMANI, S. A review on management of chrome-tanned leather shavings: a holistic paradigm to combat the environmental issues. *Environmental Science and Pollution Research*, p.1-17, 2014.

PEZZIN, SERGIO HENRIQUE. Estudo de reações de 51Cr (VI) com ácidos concentrados através de métodos cromatográficos. 1998. 157p. Tese (Doutora em Ciência na área de Físico Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

PORTAVELLA, D.M. Tratamiento de residuos sólidos industrial y de las aguas residuales em la industria del curtido. Universitat Politecnica de Catalunya. Programa de Doutorado em Engenharia Ambiental. Espanha, 1991.

RAO, J. R.; CHANDRABABU N.K.; MURALIDHA, C.; NAIR, B.U. Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing. *Journal of Cleaer Production*, Amsterdam, v. 11, n. 5, p. 591-599, Aug. 2003.

RIBEIRO, K.C.R. Hidrólise de resíduos de couro curtido ao cromo. 2003.81f. Dissertação (Mestrado em Metalurgia Extrativa) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgica e de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

SANTOS, A.M.M.M. et al. Panorama do setor de couro no Brasil. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p. 57-84, set. 2002. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set1603.pdf>>.

SILVA, Tatiane Ferreira da; PENNA, Ana Lúcia Barretto. Colágeno: Características químicas e propriedades funcionais. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, p. 530-539, 2012.

S.G. Bratsch, “Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298, 15K”, *J.Phys. Chem. Ref. Data*, 18 (1989).

STEIN, K.; SCHWEDT, G. Speciation of Chromium in the Waste from Tannery. *Fresenius Journal Analysis Chemicals*, v.350, n. ½, p.38-43, 1994.

TEIXEIRA, D.L.; De MATOS, A.T.; MIRANDA, S.T.; CORRADI, I.C.; SARAIVA, C.B. CARACTERIZAÇÃO E EXTRAÇÃO DE CRÔMIO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DO COURO. *REVISTA ENGENHARIA NA AGRICULTURA-REVENG*, v. 23, n. 4, p. 326-335, 2015.

W.H.Hartford, “Treatise on Analytical Chemistry”, Parte II, Seção A, Vol. VIII, 1963, p. 273.