
CARACTERIZAÇÃO E EXTRAÇÃO DE CRÔMIO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA DO COURO

Denis Leocádio Teixeira¹, Antonio Teixeira de Matos², Suymara Toledo Miranda³, Isabela Cândida Corradi⁴, Claudéty Barbosa Saraiva⁵

RESUMO

O aumento, nos últimos anos, nas exportações de couro elevou a geração de resíduos sólidos provenientes das indústrias de couro, no Brasil. Por serem classificados como Resíduo Classe I, perigoso e com elevado potencial de contaminação, é obrigatória a correta disposição desses resíduos no meio ambiente. Dado ao elevado teor de nitrogênio presente no couro, é crescente o interesse no seu uso na agricultura, entretanto, para que isso seja possível, torna-se necessária a redução da concentração de crômio no resíduo. Por essa razão, neste trabalho, teve-se como objetivo: a caracterização dos resíduos da indústria do couro e o desenvolvimento de um método de extração de crômio nele presente. A partir da caracterização dos resíduos, observou-se que o resíduo de couro *Wet Blue* difere, em termos físicos e químicos, das aparas/tiras de couro acabado e, embora apresentando alto teor de nitrogênio (14 dag kg⁻¹), para aproveitamento agrícola, precisa ter grande parte do crômio extraído. O método de extração utilizando-se solução extratora de ácido fosfórico proporcionou 91,1% de eficiência na remoção de Cr, sendo a extração sequenciada uma opção viável, do ponto de vista econômico e ambiental.

Palavras-chave: crômio, processamento do couro, resíduos de couro *Wet Blue*

ABSTRACT

CHARACTERIZATION AND EXTRACTION OF CHROMIUM FROM SOLID WASTES OF THE LEATHER INDUSTRY

The increase in leather exportation in recent years has increased the generation of solid waste from leather industries in Brazil. Classified as Class I Residue, hazardous and presenting high contamination potential, correct disposal of these wastes in the environment is mandatory. Given the high content of nitrogen present in leather, there is growing interest for its utilization in agriculture, however to make this possible it is necessary to reduce the chromium content in the residue. Therefore, this study sought to characterize waste from the leather industry and develop a method for chromium extraction from it. Based on waste characterization, it was observed that waste from *Wet Blue* leather differs physically and chemically from finished leather strips, and although it presents a high nitrogen content (14 dag kg⁻¹), for agricultural use most of the chromium must be extracted. The extraction method using a phosphoric acid solution resulted in 91.1% efficiency of Cr removal, where sequential extraction is a viable option both economically and environmentally.

Keywords: chromium, leather processing, *Wet Blue* leather waste

Recebido para publicação em 06/08/2014. Aprovado em 09/07/2015.

1 - Engenheiro Agrícola e Ambiental, Doutorando em Engenharia Agrícola na UFV/Viçosa-MG, denis.teixeira@ufv.br

2 - Engenheiro Agrícola, Professor Titular da UFV/Viçosa-MG.

3 - Engenheira Agrícola e Ambiental, Doutoranda em Engenharia Agrícola na UFV/Viçosa-MG.

4 - Engenheira Agrícola e Ambiental, Mestre em Engenharia Agrícola.

5 - Tecnólogo em Laticínios, Doutoranda em Engenharia Agrícola na UFV/Viçosa-MG.

INTRODUÇÃO

A cadeia produtiva do couro no Brasil passou por grande crescimento nos últimos anos, consequência do grande volume de exportações de couro e peles, que passou de US\$ 700 milhões, em 2000, para US\$ 2,2 bilhões, em 2011, correspondendo a uma participação de 6,7% na balança comercial brasileira (CICB, 2014).

O curtimento do couro, adição de substâncias químicas para torná-lo mais durável e melhorar suas características físicas, é realizado com a adição de agentes curtientes vegetais, como os taninos, mas principalmente minerais, como sais de crômio, produzindo o couro *Wet Blue*, o qual pode ser comercializado (OLIVEIRA *et al.*, 2008; MATOS *et al.*, 2014).

Atualmente, no processamento do couro, de 80 a 90% da produção é curtida com a adição de sulfato básico de crômio trivalente. O crômio (Cr) se liga à matriz do colágeno por meio de grupos carboxila, formando uma ligação covalente coordenada altamente estável, aumentando a resistência à matriz do colágeno e tornando o couro um produto não biodegradável e tóxico para microrganismos (MALEK *et al.*, 2009; GONG *et al.*, 2010).

A cada tonelada de pele processada são gerados, aproximadamente, 200 kg de couro acabado, 250 kg de resíduos que não passaram pelo processo de curtimento (sem Cr), 200 kg de resíduos contendo Cr e 50 m³ de água residuária, desse modo, apenas 20% da pele é transformada em couro acabado (SUNDAR *et al.*, 2011; PATI *et al.*, 2014).

Os resíduos *Wet Blue* do processamento do couro apresentam cerca de 30 g kg⁻¹ de Cr (MALEK *et al.*, 2009). Segundo o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e de acordo com a norma NBR 10.004 (ABNT, 1987a), esses resíduos são classificados como Classe I, sendo, portanto, perigosos e com elevado potencial de contaminação, se descartados no meio ambiente sem nenhum tratamento (CETESB, 2010).

O crômio presente nos resíduos de couro está na forma de Cr III, portanto não tóxico, porém há possibilidade, sob condições favoráveis, como chuva ácida ou presença de agentes oxidantes, como óxidos de manganês (WIONCZYK *et al.*, 2011), de passar para a forma Cr VI, extremamente

tóxica e que pode causar câncer e mutações, além de problemas nos pulmões, irritações na pele e úlceras (PATI *et al.*, 2014). Por essa razão, existem restrições para a disposição final desses resíduos.

Os resíduos de couro *Wet Blue* podem ser utilizados para confecção de tecidos, fonte de energia na incineração e como adsorvente de metais pesados e hidrocarbonetos (PATI *et al.*, 2014), além de serem 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, aproximadamente, 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).

Nogueira *et al.* (2011), estudando a incorporação de P e K nos resíduos de couro *Wet Blue*, verificaram que a capacidade de absorção desse colágeno possibilita a obtenção de fertilizantes com teores de N, P e K adequados às culturas, proporcionando produtividades equivalentes ou superiores às obtidas com a utilização de uréia ou outros adubos comerciais. Oliveira *et al.* (2008) e Nogueira *et al.* (2010), avaliando a aplicação do couro *Wet Blue*, após extração do Cr, na cultura do capim elefante e do arroz, respectivamente, verificaram que o resíduo é rica fonte de nitrogênio para as culturas, no entanto, caso a extração do Cr não seja realizada, o resíduo não disponibiliza o nitrogênio durante o cultivo. De acordo com Ferreira *et al.* (2010), o resíduo de couro após a extração do Cr apresenta biodegradabilidade três vezes superior que o resíduo sem extração do metal.

Atualmente, existem diversos métodos de extração do Cr do couro, como extração ácida, extração básica e extração utilizando enzimas, porém tratamentos drásticos podem causar a hidrólise total do couro, originando um resíduo de difícil reutilização e de baixo valor agregado (OLIVEIRA *et al.*, 2008; PATI *et al.*, 2014). Tratamentos ácidos têm sido utilizados para a extração de Cr III dos resíduos de couro, por meio de ácido sulfúrico, ácido fórmico, fosfórico e nítrico. Ferreira *et al.* (2010), estudando a extração ácida do Cr, obtiveram 60% de eficiência na extração do

metal, utilizando-se solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹. Malek *et al.* (2009) demonstraram que o Cr pode ser extraído de resíduos de couro *Wet Blue*, utilizando-se solução de tartarato de potássio (0,5 mol L⁻¹) e hidróxido de sódio (0,25 mol L⁻¹), com 95% de eficiência, sem dissolução do colágeno.

Os métodos de extração do Cr dos resíduos do couro utilizam inúmeros procedimentos, consomem muita energia e muitas vezes não reutilizam os subprodutos gerados. Portanto, neste trabalho, teve-se como objetivo a caracterização física e química dos resíduos da indústria do couro, além de desenvolver um método de extração do Cr, utilizando-se de técnicas simples e economicamente viáveis, com potencial de valorização dos subprodutos gerados.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho experimental foi desenvolvido no Laboratório de Solo e Resíduos Sólidos do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa (DEA-UFV). Os resíduos utilizados foram de couro *Wet Blue* (serragem de rebaixadeira) e de couro acabado, utilizado na fabricação de sapatos (aparas/tiras de couro marrom e preto).

Visando a caracterização inicial dos resíduos, determinou-se o conteúdo de água, a concentração de sólidos fixos e voláteis, o teor de carbono facilmente oxidável e o teor de nitrogênio total, além da realização de testes de lixiviação e solubilização; a quantificação do conteúdo de água presente nos resíduos seguiu o procedimento padrão de estufa para materiais vegetais, com secagem a 60-65 °C, por 24 h, seguida de secagem monitorada a 100-105 °C; a concentração de sólidos fixos e voláteis foi obtida após calcinação dos resíduos em mufla, sob temperatura de 550 °C, por 2 h (MATOS, 2012); o teor de carbono facilmente oxidável foi determinado pelo método de Walkley-Black, no qual o material orgânico é oxidado com dicromato de potássio em meio sulfúrico (ALVAREZ, V., 1992); o teor de nitrogênio total foi quantificado pelo método semi-micro Kjeldahl (BRASIL, 2007). Os testes de lixiviação foram realizados de acordo com a norma NBR 10.005, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1987b) e

os testes de solubilização de acordo com a norma NBR 10.006 (ABNT, 1987c). Tanto os extratos lixiviado como os solubilizados, foram submetidos à determinação de metais por Espectrofotometria de Absorção Atômica (APHA *et al.*, 2005). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Os ensaios de extração do Cr foram realizados considerando-se os resultados obtidos por Oliveira *et al.* (2008), sendo utilizada, como solução extratora, ácido fosfórico nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0 e 5 mol L⁻¹. Realizaram-se as extrações adicionando-se 100 mL da solução extratora em 5 g de resíduo de couro *Wet Blue*, avaliando-se o tempo de extração (4; 8; 16 e 32 h) e o movimento do resíduo em contato com a solução (em repouso ou rotacionando a 15 rpm). O experimento foi realizado em um esquema fatorial 4x2 no delineamento inteiramente casualizado com três repetições, sendo o fator concentração do extrator com quatro níveis (0,1; 0,5; 1,0 e 5,0 mol L⁻¹ de ácido fosfórico) e o fator dinâmica do movimento com dois níveis (repouso e rotacionando).

Após a primeira extração, houve o interesse em verificar se a solução lixiviada (1,0 mol L⁻¹ de ácido fosfórico) ainda apresentava potencial de extração do Cr, para isso procedeu-se outro ensaio, no qual foi utilizada a mesma solução extratora em 4 extrações sequenciadas, utilizando-se, em cada extração, nova amostra de resíduo, permanecendo a mistura em repouso por 32 h. Após os tratamentos, o lixiviado foi submetido à determinação da concentração de Cr por Espectrofotometria de Absorção Atômica (APHA *et al.*, 2005), sendo a quantidade removida do metal do resíduo, determinada por balanço de massa.

Os dados médios de concentração relativa (C/Co) de Cr residual nos resíduos foram plotados em função do tempo de extração, para cada concentração da solução extratora, procurando-se o ajuste de equações matemáticas que apresentassem elevado coeficiente de determinação (R²) e que fossem consistentes para explicar o fenômeno em estudo, estabelecendo-se um nível de significância de 5% de probabilidade para os coeficientes.

A análise estatística dos dados foram realizados utilizando-se o programa *STATISTICA 7.0*. Os resultados provenientes da caracterização dos resíduos foram submetidos à análise de variância

(ANOVA) e, posteriormente, as médias foram comparadas utilizando-se o teste de Tukey, com 5% de significância.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características físicas e químicas dos resíduos de couro *Wet Blue* e das aparas/tiras do couro acabado Marrom e Preto estão apresentadas no Quadro 1.

Analisando os resultados apresentados no Quadro 1, observa-se que a concentração de Cr inicial presente nos resíduos está inferior aos citados na literatura. A diferença observada pode estar relacionada à quantidade de sal de crômio utilizado para curtimento da pele, já que não existe uma quantidade específica a ser utilizada no processo.

Gianello *et al.* (2011), estudando a viabilidade do uso de resíduos da agroindústria coureiro-calçadista no solo, obtiveram na caracterização dos resíduos *Wet Blue* e aparas/tiras de couro acabado, teores de Cr de 1,71 e 1,94 dag kg⁻¹, respectivamente. Wionczyk *et al.* (2011), estudando a extração alcalina de Cr em resíduos de couro encontraram teor de Cr de 2,2 dag kg⁻¹. Erdem (2006), trabalhando com a extração de Cr dos resíduos do couro, obtiveram teor de Cr de 3,32 dag kg⁻¹. Piccin *et al.* (2012), caracterizando os resíduos de couro curtido ao Cr (acabado), encontrou teor de Cr de 2,5 dag kg⁻¹. Pati *et al.* (2014) encontraram, para o resíduo de couro *Wet Blue*, teor de Cr de 3,01 dag kg⁻¹. Malek *et al.* (2009) encontraram teor médio de Cr nas aparas de couro de 4,23 dag kg⁻¹. Ferreira

et al. (2010) obtiveram teor de Cr de 3,72 dag kg⁻¹.

O resíduo de couro *Wet Blue* apresentou maior conteúdo de água em relação aos demais resíduos, resultado de sua procedência dentro da cadeia produtiva do couro. O couro *Wet Blue* é a forma primária do tratamento do couro (MATOS *et al.*, 2014), logo, o conteúdo de água desse material tende a ser maior quando comparado a materiais provenientes das etapas subsequentes do processo. Em relação aos resíduos de couro acabado Marrom e Preto, esses apresentaram conteúdo de água semelhante, por serem provenientes da etapa final do processo produtivo.

Godinho (2006), trabalhando com gaseificação e combustão dos resíduos sólidos da indústria calçadista, obteve para as aparas/tiras de couro acabado conteúdo de água igual a 14,1 dag kg⁻¹. Pati *et al.* (2014) encontraram, para o mesmo resíduo, conteúdo de água de 35,1 dag kg⁻¹. Segundo Ribeiro (2003), o conteúdo de água dos resíduos do processamento do couro varia conforme as condições de umidade relativa do ar, desse modo, resíduos que apresentam maior superfície específica, como o *Wet Blue* (serragem de rebaixadeira), estão mais propensos à variação no conteúdo de água.

Analisando as concentrações de sólidos voláteis totais (SVT) e fixos (SFT), nota-se que os valores diferiram significativamente entre os resíduos, sendo o resíduo *Wet Blue* o que apresentou menor concentração de SVT e, conseqüentemente, maior concentração de SFT. De acordo com Godinho (2006), os principais elementos químicos presentes nas cinzas do resíduo *Wet Blue* são Cr, Si e Al,

Quadro 1. Teor de crômio, conteúdo de água (bu), concentração de sólidos voláteis e fixos, teor de carbono e nitrogênio em resíduos da indústria do couro

Resíduo	Crômio	Conteúdo de Água	Sólidos Voláteis	Sólidos Fixos	Carbono	Nitrogênio
----- (dag kg ⁻¹) -----						
<i>Wet Blue</i>	1,38a	25,2a	87,3a	12,7a	28,7a	14,3a
Marrom	1,54a	18,8b	93,8b	6,2b	40,3b	14,3a
Preto	1,36a	18,3b	91,7c	8,3c	41,7b	15,3a

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

o que torna esse resíduo de elevado potencial na produção de ligas Ferro-Crômio.

Ferreira *et al.* (2010) e Erdem (2006) obtiveram para aparas/tiras de couro acabado concentração de sólidos fixos de 5,4 e 4,8 dag kg⁻¹, respectivamente. Wionczyk *et al.* (2011) encontraram, para o resíduo de couro *Wet Blue*, concentração de sólidos fixos de 8,0 dag kg⁻¹. Ribeiro (2003), Piccin *et al.* (2012) e Pati *et al.* (2014) obtiveram concentração de sólidos fixos de 8,45; 8,9 e 5,21 dag kg⁻¹, respectivamente, para resíduos *Wet Blue*.

Em relação ao carbono orgânico, o resíduo de couro *Wet Blue* apresentou menor teor que as aparas/tiras de couro acabado, no entanto, a concentração de nitrogênio nos resíduos não apresentou diferenças significativas. A diferença observada no teor de carbono orgânico pode estar relacionada às diferenças nessa variável dependendo da camada da pele da qual a amostra foi proveniente, uma vez que a serragem de rebaixadeira é predominantemente obtida da parte interna da pele.

Gianello *et al.* (2011), caracterizando os resíduos *Wet Blue* e aparas/tiras de couro acabado, obtiveram teores de nitrogênio de 14 e 8,9 dag kg⁻¹ e teores de carbono de 37 e 48 dag kg⁻¹, respectivamente. Diferentes teores de carbono são citados na literatura para os resíduos do couro: 37,1 dag kg⁻¹ (RIBEIRO, 2003), 49,3 dag kg⁻¹ (GODINHO, 2006), 49,1 dag kg⁻¹ (FERREIRA *et al.*, 2010) e 37,1 dag kg⁻¹ (PICCIN *et al.*, 2012). Assim como diferentes teores de nitrogênio: 12,3 dag kg⁻¹ (RIBEIRO, 2003), 12,4 dag kg⁻¹ (GODINHO, 2006), 15 dag kg⁻¹ (CASTRO, 2011), 12,1 dag kg⁻¹ (WIONCZYK *et al.*, 2011) e 16,4 dag kg⁻¹ (PATI *et al.*, 2014).

A classificação dos resíduos da indústria do couro curtido ao Cr pode ser realizada, baseando-se exclusivamente na identificação do processo

produtivo, sendo esses, portanto, classificados como perigosos por estarem listados no Anexo B da Norma NBR 10.004 (ABNT, 1987a), sendo o Cr hexavalente o componente tóxico responsável por essa classificação. Caso esse resíduo não estivesse listado na referida norma, a classificação se daria por meio da avaliação das concentrações de contaminantes presentes no extrato lixiviado e solubilizado, em relação às concentrações estabelecidas em normas específicas vigentes.

Visando a comprovação da classificação dos resíduos, esses foram submetidos ao teste de lixiviação, sendo os resultados apresentados no Quadro 2.

De acordo com os dados apresentados no Quadro 2, pode-se observar elevada concentração de Cr no extrato lixiviado, consequência da utilização de sais desse metal durante o curtimento do couro. Segundo a NBR 10.005 da Associação Brasileiras de Normas Técnicas (ABNT, 1987b), os resíduos analisados são classificados como perigosos, sendo o Cr responsável por esta classificação, corroborando com a Norma NBR 10.004 da Associação Brasileiras de Normas Técnicas (ABNT, 1987a).

Devido à classificação do resíduo como tóxico ser referente apenas ao Cr, a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), na Decisão de Diretoria nº 145/2010/P, de 11 de maio de 2010 (CETESB, 2010), baseando-se no que foi estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), dispôs sob a reclassificação dos resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira oriundos do curtimento ao Cr. Para tanto, o gerador deverá demonstrar que seu resíduo, em particular, não apresenta nenhuma das características de periculosidade especificadas na norma, apresentando resultados de análises realizadas em amostra representativa do resíduo

Quadro 2. Resultados das análises do extrato lixiviado de resíduos da indústria do couro

Resíduo	Ni	Cd	Pb	Cr	Cu	Mn	Fe	Zn
	----- (mg L ⁻¹) -----							
<i>Wet Blue</i>	0,100	0,019	0,032	165,704	0,050	0,297	4,893	0,414
Marrom	0,032	0,010	0,044	51,936	0,018	0,019	0,808	0,136
Preto	0,030	0,028	0,026	49,240	0,004	0,042	0,335	0,516

que atestem a ausência de Cr hexavalente (teores inferiores a $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$); comprovar, por meio da realização de ensaio de lixiviação em, no mínimo, 3 amostras representativas do resíduo e pela determinação de Cr total no extrato obtido, que o limite de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, estabelecido no Anexo F da NBR 10.004, é atendido pelo resíduo; descrever no laudo as características do seu processo produtivo e justificar de que forma esse processo pode garantir que o resíduo gerado não vá apresentar teores de Cr passíveis de serem lixiviados em concentrações que ultrapassem o limite estabelecido na norma (CETESB, 2010).

Os resíduos do couro se enquadraram na Classe I, resíduo perigoso, não havendo a necessidade do ensaio de solubilização, no entanto, para verificar a ocorrência de potenciais contaminantes, realizou-se o teste de solubilização, estando os resultados apresentados no Quadro 3.

No Quadro 3, verifica-se que as concentrações de Cd, Pb, Cr, Mn e Fe obtidas no ensaio de

solubilização, quando comparadas com os padrões estabelecidos na NBR 10.006 (ABNT, 1987c), excedem os limites aceitáveis, sendo portanto classificado em não inertes. Apesar de outros elementos estarem acima dos níveis aceitáveis, o Cr se destaca em relação aos demais.

Dada à elevada concentração de Cr nos resíduos do processamento do couro e por ser ele o contaminante responsável pela classificação do resíduo como perigoso, buscou-se desenvolver um método de extração que preservasse a estrutura do couro. Na Figura 1 estão apresentadas as curvas de extração de Cr dos resíduos *Wet Blue*, em função do tempo de contato com a solução extratora de ácido fosfórico, a qual foi avaliada em diferentes concentrações.

As equações ajustadas para estimativa da concentração relativa (C/Co) de Cr presente no resíduo *Wet Blue*, em função do tempo para cada concentração de ácido fosfórico utilizada, estão apresentadas no Quadro 4.

Quadro 3. Resultados das análises do extrato solubilizado de resíduos da indústria do couro

Resíduo	Ni	Cd	Pb	Cr	Cu	Mn	Fe	Zn
	----- (mg L ⁻¹) -----							
<i>Wet Blue</i>	0,482	0,032	0,129	139,161	0,442	1,605	11,258	0,857
Marrom	0,088	0,013	0,055	65,017	0,020	0,283	2,345	0,945
Preto	0,103	0,024	0,056	48,446	0,036	0,179	0,106	0,402

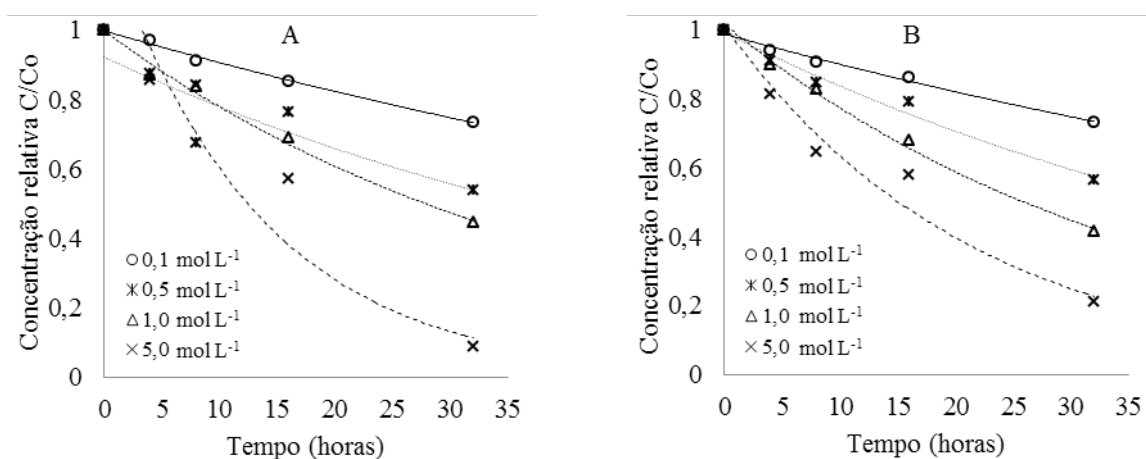


Figura 1. Variações nas concentrações relativas (C/Co) de crômio no resíduo *Wet Blue* em função do tempo, utilizando diferentes concentrações de ácido fosfórico, em contato com o material em repouso (A) ou sob rotação (B).

Quadro 4. Equações ajustadas para concentração relativa (C/Co) de crômio no resíduo em função do tempo, para cada concentração de ácido fosfórico em contato com o material em repouso (A) ou em movimento (B).

A		
Solução extratora (mol L ⁻¹)	Equação	R ²
0,1	$C/Co = 0,999^{**} e^{-0,010^{**} T}$	0,995
0,5	$C/Co = 0,936^{**} e^{-0,018^{**} T}$	0,789
1,0	$C/Co = 0,993^{**} e^{-0,024^{**} T}$	0,990
5,0	$C/Co = 1,059^{**} e^{-0,047^{*} T}$	0,916
B		
Solução extratora (mol L ⁻¹)	Equação	R ²
0,1	$C/Co = 0,988^{**} e^{-0,009^{**} T}$	0,989
0,5	$C/Co = 0,990^{**} e^{-0,017^{**} T}$	0,980
1,0	$C/Co = 1,008^{**} e^{-0,026^{**} T}$	0,996
5,0	$C/Co = 0,983^{**} e^{-0,043^{**} T}$	0,965

Sendo, ** e * significativo a 1% e 5%, respectivamente.

Observa-se maior eficiência na extração de Cr do resíduo, com o tempo de contato com a solução e com o aumento da concentração de ácido fosfórico na solução extratora. A maior eficiência na extração foi de 91,1%, sendo obtida com solução extratora de 5 mol L⁻¹ e tempo de contato/repouso de 32 h. A concentração de Cr residual presente no resíduo, após a extração, ainda está acima de 200 mg kg⁻¹, valor máximo estabelecido para fertilizantes no Brasil, de acordo com a Instrução Normativa nº 27 de Junho de 2006 do Ministério da Agricultura (BRASIL, 2006), logo, há a necessidade de melhoria no método de extração, buscando-se maior eficiência de remoção do Cr. De acordo com o que está apresentado na Figura 1, o aumento no tempo de contato entre a solução extratora e o resíduo é a forma mais simples de aumentar a eficiência de extração, pois a utilização de solução extratora concentrada aumenta o custo da operação e pode trazer, como consequência, a hidrólise do couro.

A conversão de Cr III para Cr VI é uma reação de oxirredução. Deste modo, tanto o pH do meio sob o qual ocorre a reação como o agente redutor

são importantes no processo. O Cr III pode estar presente no couro na forma livre ou ligado a grupos carboxila (PATI *et al.*, 2014), sendo a oxidação de Cr III para Cr VI necessária para que haja eficiente processo de extração, pois, a partir da oxidação, o Cr pode ser separado sob a forma de cromato solúvel (WIONCZYK *et al.*, 2011).

Ferreira *et al.* (2010), estudando a extração ácida de Cr, obtiveram 60% de eficiência nessa extração, utilizando-se solução extratora de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹, seguido de uma separação sólida e lavagem do resíduo com água destilada. Wionczyk *et al.* (2011), estudando a extração alcalina de Cr dos resíduos de couro, observaram que o aumento na concentração da solução extratora de hidróxido de sódio, juntamente com o tempo de contato, contribuíram para aumento na quantidade de Cr extraída. no entanto, altas concentrações proporcionaram a solubilização do colágeno. Oliveira *et al.* (2008), avaliando métodos ácidos e básicos de extração do Cr do resíduo de couro *Wet Blue*, observaram que os melhores resultados foram obtidos utilizando-se o hidróxido de sódio e o ácido fosfórico, sendo

a extração ácida mais eficiente que a básica. A melhor condição de extração, segundo os autores, foi aquela em que foi utilizado ácido fosfórico na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, apresentando redução de, aproximadamente, 99,6% do Cr presente no resíduo. Malek *et al.* (2009) demonstraram que o Cr pode ser extraído de resíduos de couro *Wet Blue* utilizando-se solução de tartarato de potássio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$), com 95% de eficiência. Segundo esses autores, a utilização de sais orgânicos é mais eficiente que a utilização de ácidos para a remoção de Cr do couro.

Após a extração do Cr, tanto os resíduos sólidos como os líquidos podem ser utilizados com diversas finalidades. Segundo Erdem (2006), a partir da solução extratora rica em Cr é possível obter sulfato básico de crômio, podendo ser utilizado, novamente, no processo de curtimento do couro ou ser utilizado para produção de pigmentos a serem utilizados em tintas, principalmente tintas a serem utilizadas em cerâmicas, as quais necessitam de elevada resistência. De acordo com Pati *et al.* (2014) e Sundar *et al.* (2011), o colágeno pode ser usado para fabricação de cosméticos; lubrificantes; adesivos; plásticos biodegradáveis; e, devido ao seu alto teor de nitrogênio, na alimentação de animais; produção de biogás, por meio da digestão anaeróbio do resíduo; no processamento do couro, como agente de acabamento, selamento e enchimento.

Segundo Castro (2011), o colágeno do couro apresenta elevada capacidade de absorção e retenção de água e é uma fonte rica de nitrogênio

para as culturas agrícolas, sendo considerado ótimo condicionador de solo.

Silva *et al.* (2012), avaliando o potencial de utilização de resíduos de couro *Wet Blue* na alimentação de animais, como fonte de proteínas, verificaram que o couro sem passar pelo processo de extração do Cr não foi totalmente digerido pelos animais, porém, quando avaliado o material após extração desse metal, demonstrou ser ótima fonte de proteína, podendo ser utilizado para alimentação de ruminantes. Gianello *et al.* (2011) verificaram que a utilização dos resíduos não afetaram o crescimento das plantas de rabanete e sorgo, além de não proporcionar contaminação da parte comestível dessas plantas, podendo ser utilizados como fonte de nitrogênio na adubação dessas culturas.

Com intuito de minimizar o custo da extração de Cr, tornando o processo economicamente viável, utilizou-se a solução extratora ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fosfórico) por quatro vezes, de forma sequenciada, sendo monitorada a eficiência de extração (Quadro 5).

De acordo com os resultados apresentados no Quadro 5, verifica-se que a eficiência na extração de Cr do resíduo *Wet Blue* diminuiu a cada extração, possivelmente devido às mudanças no pH, potencial redox e concentração de Cr na mistura resíduo-solução extratora. Mesmo não apresentando suficiente potencial de extração do metal, recomenda-se a utilização da solução extratora de forma sequenciada (pré-extração), visando-se à diminuição na concentração de Cr no resíduo para uma posterior extração final, utilizando-se solução extratora ainda não utilizada.

Quadro 5. Eficiência de remoção sequenciada do crômio de resíduos da indústria do couro.

Extrações	Cr Residual (mg kg^{-1})	Eficiência de Extração (%)
1º Extração	5329,0	61,3 ^a
2º Extração	6471,9	53,0
3º Extração	7064,0	48,7
4º Extração	8234,5	40,2

^a Em relação ao teor de Cr inicial ($13.770 \text{ mg kg}^{-1}$).

CONCLUSÕES

- Os resíduos de couro *Wet Blue* diferiram, em termos físicos e químicos, das aparas/tiras de couro acabado Marrom e Preto;
- Todos os resíduos avaliados apresentaram elevado teor de nitrogênio, podendo ser utilizados na agricultura, após passarem pelo processo de extração do cromo;
- Os resíduos do processamento do couro são classificados como resíduo perigoso, Classe I, devido ao elevado teor de cromo presente;
- A extração de cromo do resíduo *Wet Blue* com solução de ácido fosfórico apresentou bons resultados, proporcionando 91,1% de eficiência na remoção desse metal;
- A utilização da solução extratora, em extrações sequenciadas, é recomendada para a economia no processo e aumento na eficiência de extração de cromo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10.004: Resíduos Sólidos -Classificação**. Rio de Janeiro: p.71. 1987a.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10.005: Lixiviação de resíduos -Procedimento**. Rio de Janeiro: p.7. 1987b.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10.006: Solubilização de resíduos - Procedimento**. Rio de Janeiro: p.2. 1987c.
- ALVAREZ V., V.H. **Caracterização química do solo**. Viçosa: UFV, 1992. 77p.
- APHA - American Public Health Association; AWWA – American Water Works Association; WEF – Water Environment Federation. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21.ed. Washington: APHA/AWWA/WEF, 2005. 1268p.
- 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.
- BRASIL, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Manual de Métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos**. Brasília: MAPA, 2007. 141p.
- CASTRO, I.A.D. **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, 2011.
- 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/?page_id=6369>. Acesso em: 24 Abr. 2014.
- ERDEM, M. Chromium recovery from chrome shaving generated in tanning process. **Journal of Hazardous Materials**, v.129, n.1-3, p.143-146, 2006.
- FERREIRA, M.J.;ALMEIDA, M.F.; PINHO, S.C.; SANTOS, I.C.Finished leather waste chromium acid extraction and anaerobic biodegradation of the products. **Waste Management**, v.30, n.6, p.1091-1100, 2010.

- GIANELLO, C.; DOMASZAK, S.C.; BORTOLON, L.; KRAY, C.H.; MARTINS, V. Viabilidade do uso de resíduos da agroindústria coureiro-calçadista no solo. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria, RS, v.41, n.2, p.242-245, 2011.
- GODINHO, M. **Gaseificação e combustão de resíduo sólidos da indústria calçadista**. 2006. 96f. Tese (Doutorado em Metalurgia Extrativa) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- 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.
- MATOS, A.T. Qualidade do meio físico - Práticas de laboratório. Viçosa: Imprensa Universitária, UFV, 2012. 150p.
- MATOS, A.T.; MARTINS, P.D.O.; LO MONACO, P.A.V. Alterações químicas no solo após fertirrigação de capim mombaça com água residuária de curtume. **Revista Engenharia na Agricultura**, Viçosa, MG, v.22, n.2, p.128-137, 2014.
- NOGUEIRA, F.G.E.; CASTRO, I.A.; BASTOS, A.R.R.; SOUZA, G.A.; CARVALHO, J.G.; OLIVEIRA, L.C.A. Recycling of solid waste rich in organic nitrogen from leather industry: Mineral nutrition of rice plants. **Journal of Hazardous Materials**, v.186, n.2, p.1064-1069, 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.
- 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.
- PICCIN, J. S.; GOMES, C.S.; FERIS, L.A.; GUTTERRES, M. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. **Chemical Engineering Journal**, v.183, p.30-38, 2012.
- 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, Metalúrgica e de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- SILVA, R.C.; RESENDE JÚNIOR, J.C.; LIMA, R.F.; SOUSA, R.V.; OLIVEIRA, L.C.A.; DANIEL, J.L.P.; MOREIRA, A.D.O. Potential of wet blue leather waste for ruminant feeding. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, MG, v.41, n.4, p.1070-1073, 2012.
- SUNDAR, V.J.; GNANAMANI, A.; MURALIDHARAN, C.; CHANDRABABU, N.K.; MANDAL, A.B. Recovery and utilization of proteinous wastes of leather making: a review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v.10, n.2, p.151-163, 2011.
- WIONCZYK, B.; APOSTOLUK, W.; CHAREWICZ, W.A.; ADAMSKI, Z. Recovery of chromium(III) from wastes of uncolored chromium leathers. Part I. Kinetic studies on alkaline hydrolytic decomposition of the wastes. **Separation and Purification Technology**, v.81, n.2, p.223-236, 2011.