

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Betânia Aparecida de Araújo Faria

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA
AMBIENTALMENTE SEGURA PARA DETERMINAÇÃO DE CROMO EM
AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL POR EXTRAÇÃO EM SISTEMAS
BIFÁSICOS BASEADOS EM ÁGUA**

Belo Horizonte

2016

UFMG/ICEx/DQ.1158^a

D.638^a

Betânia Aparecida de Araújo Faria

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA
AMBIENTALMENTE SEGURA PARA DETERMINAÇÃO DE CROMO EM
AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL POR EXTRAÇÃO EM SISTEMAS
BIFÁSICOS BASEADOS EM ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Química – Química Analítica.

Belo Horizonte

2016

F224d Faria, Betânia Aparecida de Araújo
2016 Desenvolvimento de metodologia analítica
D ambientalmente segura para determinação de cromo em
amostras de interesse ambiental por extração em
sistemas bifásicos baseados em água [manuscrito] /
Betânia Aparecida de Araújo Faria. 2016.
[xiv], 56 f. : il.

Orientador: Guilherme Dias Rodrigues.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química Analítica - Teses 2. Cromo - Teses 3.
Química ambiental - Teses 4. Extração (Química) -
Teses 5. Curtumes - Teses 6. Espectroscopia de chama -
Teses I. Rodrigues, Guilherme Dias, Orientador II.
Título.

CDU 043

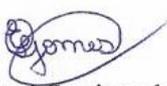
**"Desenvolvimento de Metodologia Analítica Ambientalmente Segura para
Determinação de Cromo em Amostras de Interesse Ambiental por Extração em
Sistemas Bifásicos Baseados em Água"**

Betânia Aparecida de Araujo Faria

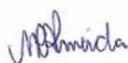
Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Prof. Guilherme Dias Rodrigues - Orientador
UFMG



Profa. Elionai Cassiana de Lima Gomes
UFMG



Profa. Mariana Ramos de Almeida
UFMG

Belo Horizonte, 01 de julho de 2016.

AGRADECIMENTOS

À Deus e à Nossa Senhora Aparecida, por sempre conduzirem a minha jornada.

À Universidade Federal de Minas Gerais, pela oportunidade de estudo e realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de mestrado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro.

À pessoa mais importante da minha vida, minha mãe. Não tenho palavras pra descrever o amor que sinto por você e o quanto sou grata por tudo!! Muito obrigada por fazer parte da minha vida e ser a minha maior fonte de inspiração! Te amo muito, muito, muito!!!

Ao meu padrasto Reginaldo, que sempre me apoiou em todos os momentos e sempre agiu com muito carinho e preocupação como se fosse realmente o meu pai!! Obrigada por tudo Régis!!! Você sabe que é muito importante pra mim!!!

À minha madrinha Celina, minha maior incentivadora em todos os assuntos que envolvem estudos! Madrinha, eu te amo muito e agradeço sempre por ter você em minha vida!

Aos meus primos Thiago e Alex (*in memorian*), por me apoiarem e sempre acreditarem no meu potencial. Amo vocês demais, demais!!!!

Ao meu tio Jorge (*in memorian*), por sempre acreditar em meu potencial, me incentivar, me apoiar em tudo e por ter sido sempre tão atencioso comigo. Já estou sentindo muito a sua falta! Obrigada por tudo!

À toda minha família, tias, tios, primos, primas por sempre acreditarem na minha capacidade e me incentivarem e aos meus afilhados Ana Júlia e Bernardo por tornarem meus dias muito mais felizes!

À minha melhor amiga, minha irmã Ana Paula!!! Ana, a sua amizade é algo inexplicável pra mim!! Você é o exemplo da verdadeira amizade, que está sempre do meu lado em todos os momentos, desde os mais felizes até os mais tristes. Eu não tenho como agradecer tudo o que você já fez pra me ajudar quando mais precisei, mas você sabe que pode contar sempre comigo! Saudade! Amo você!!!

Ao meu amigo e orientador Prof. Guilherme Rodrigues pela amizade, pelos ensinamentos, confiança, paciência...agradeço por toda dedicação que você teve ao me ensinar em todos os momentos, principalmente naqueles tempos em que você nem era oficialmente meu orientador!!! Jamais vou esquecer de tudo o que você fez por mim!! Você sabe que pode sempre contar comigo!!! Muito obrigada por tudo meu “eterno chefe”!!!

Ao Rodrigo, meu amigo e aluno de iniciação científica. “Filhote”, você sabe o quanto foi excelente trabalharmos juntos, pois além de termos trabalhado bastante, sempre fazíamos tudo com muitas risadas e alegria!! Jamais esquecerei do quanto você me ajudou!!! Valeu demais!!! Te desejo muito sucesso sempre!

À minha amiga e colega de trabalho Roberta, pela parceria profissional, pelas fofocas, risadas, festas, enfim...adorei conhecer você e te adoro Dedé!

À Millena, aluna de iniciação científica que eu tive o grande prazer de trabalhar e ensinar! Muito obrigada pela confiança e pela dedicação!!! Conte sempre comigo!

Aos amigos do LASAV e do LAB214, Alberto, Daniela, Gabriella, Carolina, Karen, Letieri, Luciana, Leandro e Mariana pela convivência, amizade e ótima companhia! Foi excelente conhecer todos vocês!!!

Aos professores Aparecida Mageste, Leandro Lemos e Ricardo Orlando pela parceria profissional e pela amizade.

Ao professor Luiz Carlos de Oliveira pela contribuição neste trabalho.

Às professoras Mariana Ramos e Elionai Gomes que aceitaram o convite de participar desta banca e contribuir para a melhoria deste trabalho.

Às amigas da UFOP, Jussara e Roberta, pela amizade, pela parceria profissional e pela confiança em meu trabalho!!! Gosto demais de vocês!!! Me esperem que eu vou cumprir minha promessa de ir em OP!!!

À Cris, Lô, Carlitos, Luiz, Glenda, Breno, Fabiane, Mariane, Marina pela amizade, pelo apoio em todos os momentos!! Vocês são muito especiais!!!

À todos que contribuíram significativamente para a realização deste trabalho, sou eternamente grata.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABELAS	viii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	ix
RESUMO	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Indústria do couro.....	1
1.2. Processamento do Couro	2
1.2.1. Ribeira	3
1.2.2. Curtimento	4
1.2.3. Acabamento	5
1.3. Efluentes da Indústria Coureira	7
1.3.1. Efluentes Líquidos.....	7
1.3.2. Efluentes Sólidos	8
1.3.3. Compostos Gasosos.....	9
1.4. Tratamento de Efluentes.....	9
1.5. Cromo	11
1.6. Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB).....	16
2. OBJETIVOS.....	22
2.1. Objetivo Geral	22
2.2. Objetivos Específicos	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1. Reagentes.....	23

3.2. Equipamentos	23
3.3. Preparo dos Sistemas Aquosos Bifásicos	24
3.4. Ensaios de extração do íon metálico.....	24
3.5. Otimização do método de extração	25
3.5.1. Influência do pH do meio reacional	26
3.5.2. Influência da presença e da concentração do agente extrator.....	26
3.5.3. Tipo de polímero e eletrólito formador do SAB	26
3.5.4. Razão entre as massas das fases	27
3.5.5. Influência do tempo na extração de Cr(III)	27
3.6. Validação do Método.....	28
3.7. Determinação de cromo em amostra de efluente de curtume.....	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1. Efeito da presença e da concentração do extrator 1,5-difenilcarbazida	30
4.2. Influência do pH do meio reacional	33
4.3. Influência do eletrólito formador do SAB	36
4.4. Influência do polímero formador do SAB	39
4.5. Efeito da razão entre as massas das fases	40
4.6. Efeito do tempo na extração de Cr(III).....	41
4.7. Validação do Método.....	43
4.8. Determinação de cromo em amostra de efluente de curtume.....	45
5. CONCLUSÕES	47
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Fluxograma das sub-etapas do processamento do couro [14,15].	3
Figura 2.	Composição das fases e composição global de um ponto de mistura do SAB constituído por PEO 1500 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O, 25 °C [56].	17
Figura 3.	Diagrama de fases de um SAB constituído por polímero e eletrólito (sal) [56].	17
Figura 4.	Diagrama de fases demonstrando as diferenças entre os volumes de cada fase para diferentes pontos de composição global [56].	18
Figura 5.	(a) Estrutura molecular de um copolímero tribloco do tipo (PEO) _x (PPO) _y (PEO) _x ; (b) SAB constituído por copolímero, sal e água; (c) Complexo metálico ou extratante solubilizado no núcleo hidrofóbico das micelas.	20
Figura 6.	Influência da presença e da concentração de DFC na %E de Cr(VI) no SAB formado por L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O (CLA = 47,82 % m/m) (pH = 1,00).	30
Figura 7.	Influência do pH do meio na %E de Cr(VI) em SAB formado por L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O (CLA = 47,82 % (m/m), na presença de DFC.	34
Figura 8.	Estrutura molecular da 1,5-difenilcarbazida [82].	35
Figura 9.	Estrutura molecular do complexo [Cr(HL) ₂] ⁺ e da difenilcarbazona H ₂ L [83].	35
Figura 10.	Complexo [Cr(HL) ₂] ⁺ particionado para a fase superior do SAB	36

formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O (pH = 1,00).

- Figura 11.** Influência do eletrólito formador do SAB na porcentagem de extração de Cr(VI) para a FS do sistema. **37**
- Figura 12.** Representação esquemática do pseudo-policátion de um polímero à base de PEO, em solução aquosa [56]. **38**
- Figura 13.** Influência do polímero formador do SAB na porcentagem de extração de Cr(VI) para a FS do sistema. **40**
- Figura 14.** Efeito da razão m_{FI}/m_{FS} na %E de Cr(VI) no SAB L35 + Na₂SO₄ + H₂O (CLA = 46,77 % m/m), na presença do extrator DFC. **41**
- Figura 15.** Efeito do tempo na %E de Cr(III) no SAB L35 + Na₂SO₄ + H₂O (CLA = 46,77 % m/m), na presença do extrator DFC (utilizando H₂SO₄ para ajuste de pH). **42**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Resumo das técnicas de remoção e determinação de cromo descritas na literatura.	15
Tabela 2.	Comprimentos de linhas de amarração (CLA) e concentrações em % (m/m) de polímero (m_p) e sal (m_s) na fase superior (FS), fase inferior (FI) e global para os SAB estudados, a 25,0 °C [71-73].	27
Tabela 3.	Parâmetros operacionais do FAAS.	29
Tabela 4.	Parâmetros operacionais do UV/Vis.	29
Tabela 5.	Figuras de mérito do método de extração e determinação de Cr(VI) em SAB obtidas por UV/Vis.	43

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ATC – Azul de tetrazólio

ATTC – Azul de tetranitro tetrazólio

CICB - Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil

CLA - Comprimento da Linha de Amarração

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DFC – 1,5-difenilcarbazida

DQO – Demanda Química de Oxigênio

%E – Porcentagem de Extração

ELT – Extração líquido-líquido tradicional

EO – Óxido de Etileno

FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica de Chama

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations

FI – Fase Inferior

FS – Fase Superior

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

L – Ligante

LA – Linha de Amarração

LB – Linha Binodal

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

PEO – Poli-óxido de etileno

PO – Óxido de propileno

PPO – Poli-óxido de propileno

SAB – Sistemas Aquosos Bifásicos

UV/Vis - Espectrometria de Absorção Molecular UV-Visível

TBA – Tribenzilamina

RESUMO

Um novo método simples e ambientalmente seguro foi desenvolvido para a extração e determinação de íons cromo em Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB) formados por copolímero tribloco (L35 ou L64), eletrólito (Na_2SO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6$ e MgSO_4), e H_2O , utilizando o extrator hidrofóbico 1,5-difenilcarbazida (DFC). Avaliou-se a influência da presença e concentração do agente extrator, pH do meio reacional, natureza do copolímero e do eletrólito formador do SAB e variação da razão das massas das fases superior (FS) e inferior (FI). Foi possível extrair quantitativamente Cr(VI) para a fase superior do sistema (%E = 99,3%) utilizando o SAB formado por L35+ Na_2SO_4 em condições de pH = 1,00, razão molar DFC/Cr(VI) = 130 e razão mFI/mFS = 1. Nessas condições, os íons Cr(III) concentram-se preferencialmente na fase inferior do sistema (%E \approx 0%), o que permite a especiação de cromo em SAB. O método otimizado foi validado e figuras de mérito como linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram determinadas. Obteve-se uma faixa linear de 0,38 – 20 mg kg⁻¹ ($R^2 = 0,9950$) e a precisão variou de 3,40 a 5,98%. Na avaliação da exatidão do método foram obtidos valores de recuperação de 88,7 a 125%. Os LD e LQ apresentados foram de 0,10 mg kg⁻¹ e 0,38 mg kg⁻¹, respectivamente, o que está dentro do permitido pela legislação brasileira para lançamento de efluentes industriais. Além disso, aplicou-se o método proposto para a determinação de cromo em efluente de curtume, em que se obteve uma concentração de Cr(VI) igual a 871,25 mg kg⁻¹, valor concordante com o obtido na quantificação da amostra (863,22 mg kg⁻¹) por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS).

Palavras chave: Cromo, Sistemas Aquosos Bifásicos, Curtume, Extração, Determinação.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF AN ENVIRONMENTALLY SAFE ANALYTICAL METHOD FOR DETERMINATION OF CHROMIUM IN ENVIRONMENTAL SAMPLES BY EXTRACTION IN WATER-BASED BIPHASIC SYSTEMS

A new simple and environmentally safe method has been developed for the extraction and determination of chromium using the hydrophobic extractor 1.5-diphenylcarbazide (DFC) in Aqueous Two-phase Systems (ATPS) formed by triblock copolymer (L35 or L64), electrolyte (Na_2SO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6$ or MgSO_4), and H_2O . The influence of the following parameters on the extraction behavior of chromium were evaluated: concentration of the extracting agent, pH of the medium, type of ATPS-forming copolymer; type of ATPS-forming electrolyte and ratio between top (TP) and bottom (BP) phases of the system ($m_{\text{TP}}/m_{\text{BP}}$). Cr(VI) was quantitatively extracted to the top phase ($E\% = 99.3\%$) using the ATPS consisting of L35 + Na_2SO_4 at $\text{pH} = 1.00$, molar ratio $\text{DFC}/\text{Cr(VI)} = 130$ and mass ratio ($m_{\text{TP}}/m_{\text{BP}} = 1$). Under these conditions, the ions Cr(III) concentrate preferentially in the electrolyte enriched phase ($\% E \approx 0\%$), which allows chromium speciation using ATPS. The optimized method presented the following analytical features: linear range of 0.38 to 20 mg kg^{-1} ($R^2 = 0.9950$); precision ranges from 3,40 to 5,98%; recovery rates range from 88,7 to 125%; limit of detection (LD) and limit of quantification (LQ) equal to 0.10 mg kg^{-1} and 0.38 mg kg^{-1} , respectively, which are according to Brazilian legislation for the released of industrial effluents. Besides, excellent agreement between the proposed method and the Flame

Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) technique was observed for the analysis of chromium in a real sample of tannery effluent.

Keywords: Chrome, Aqueous Two-phase Systems, Tannery, Extraction, Determination.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Indústria do couro

O processamento do couro é realizado em indústrias de curtimento, mais conhecidas como curtumes [1]. Nos curtumes, a pele animal é submetida a vários processos de tratamento, dos quais o curtimento é mais relevante [2], pois é a etapa que permite transformar a pele animal no produto final, o couro [3]. O couro é um material imputrescível e altamente estável [4], amplamente utilizado em inúmeros seguimentos industriais [5], dos quais é possível destacar os setores de calçados, vestuário, móveis e automóveis [2,3,5]. Devido a essas e outras aplicações, o couro é um produto que ocupa um lugar relevante no contexto econômico mundial [6].

A pele bovina é utilizada majoritariamente pela indústria coureira, pois, além de estar disponível em abundância, em virtude do grande número de rebanhos existentes em todo o mundo, também apresenta um baixo custo [3,7]. Segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, em 2015, foram contabilizados 964,64 milhões de cabeças de gado em todo o mundo [8]. A Índia possui o maior rebanho bovino do mundo, seguida pelo Brasil, cujas estatísticas avaliaram em 213,035 milhões de cabeças de gado em 2015 [3,8]. Contudo, o Brasil possui a maior taxa de abate, uma consequência do elevado consumo de carne bovina pela população brasileira [3]. No primeiro semestre do ano de 2015, aproximadamente 15,36 milhões de cabeças de gado foram abatidas no Brasil, de acordo com os dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) [9].

Segundo dados do ano de 2014, a produção brasileira de couro ocupou o terceiro lugar nas estatísticas mundiais, de acordo com a *Food and Agriculture Organization of*

the United Nations (FAO) [10]. No ano passado, o Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil, o CICB, divulgou no World Leather Congress 2015, realizado em setembro na Itália, dados referentes a produção coureira no Brasil no ano de 2014 [11]. Atualmente, o Brasil conta com 310 curtumes, distribuídos majoritariamente no Rio Grande do Sul e no estado de São Paulo [11]. Dos 45 milhões de peles de couro produzidas no país, 35 milhões foram exportadas no mesmo ano, com destino para 90 países, dos quais se destacam a China e a Itália como as principais compradoras do produto nacional [11,12]. Do total de exportações, 55,3% são referentes ao couro acabado [11], que possui maior valor agregado [3]. Esses dados apontam que o couro brasileiro possui excelente qualidade, o que acentua o destaque do Brasil no cenário da produção coureira mundial [13].

1.2. Processamento do Couro

O processamento do couro é iniciado desde a criação dos animais até a obtenção do produto final. Preliminarmente, cuidados com os rebanhos, como por exemplo, o controle contra parasitas, como também o uso de adequados procedimentos de transporte e conservação das peles são essenciais para a obtenção de um couro de boa qualidade. A partir do abate dos animais, as peles que não são rapidamente processadas pelos curtumes são submetidas à um pré-tratamento de conservação, denominado cura. Na cura, empilha-se as peles colocando entre elas camadas de sal. O sal impede que os micro-organismos degradem as peles, o que permite conservá-las durante meses. Inseticidas e biocidas também podem auxiliar na conservação das peles, além de evitarem ataques de insetos [14].

A produção de couro é subdividida em três etapas principais, denominadas ribeira, curtimento e acabamento [6], que serão descritas brevemente a seguir. A Figura

1 apresenta um fluxograma com as sub-etapas da ribeira, do curtimento e do acabamento:

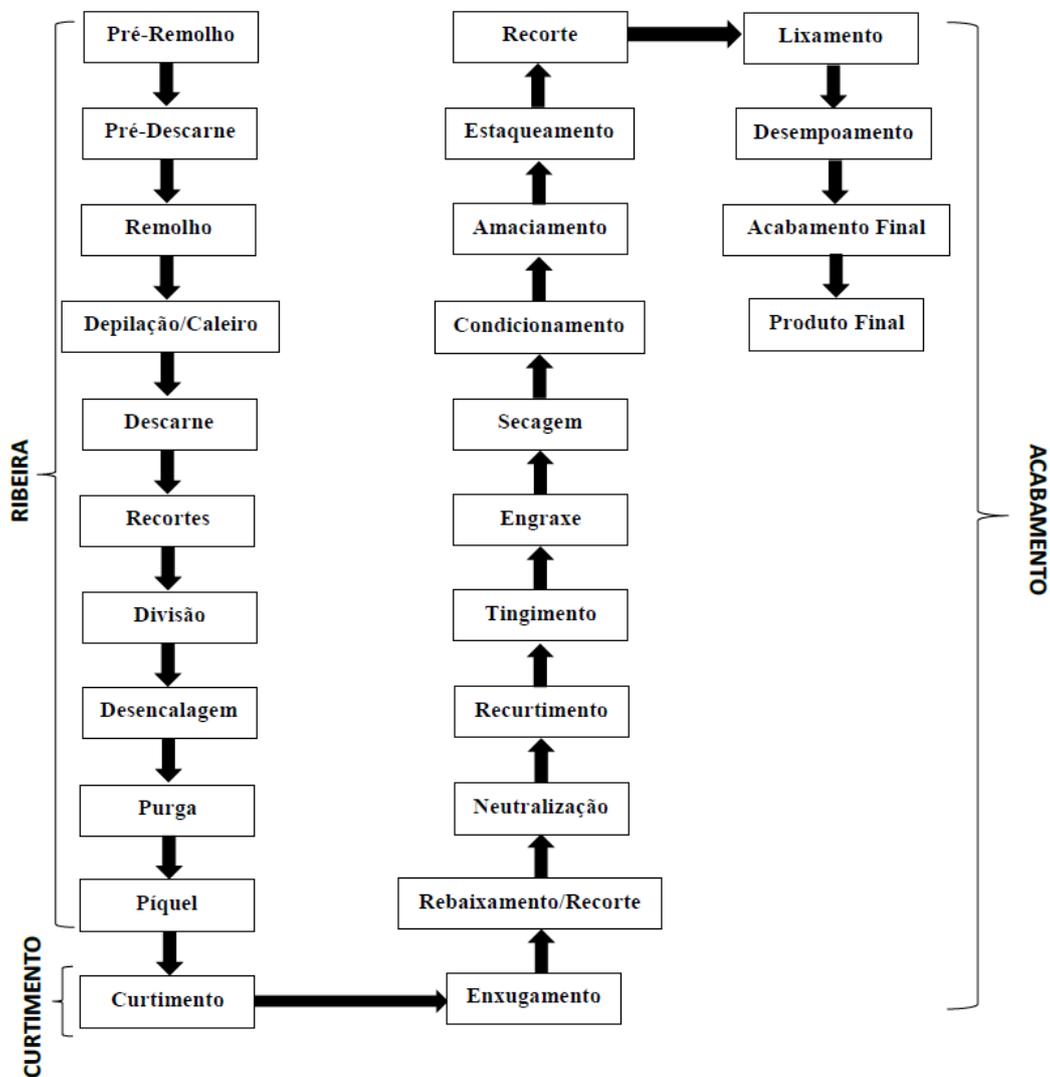


Figura 1. Fluxograma das subetapas do processamento do couro [14,15].

1.2.1. Ribeira

A ribeira é a etapa em que são realizados processos de limpeza e preparação das peles para os procedimentos de curtimento [6]. Na primeira etapa da ribeira, o pré-remolho, as peles são imersas em um banho de água para retirar o sal aderido na etapa de conservação [15]. Em seguida, na etapa de pré-descarne, retira-se resíduos de carne e

gorduras presentes na parte interior das peles [14,15]. Estas, posteriormente, são imersas em um banho de água (contendo pequenas quantidades de substâncias químicas) [14,16] que auxilia na remoção de sangue, conservantes (sal residual, inseticidas e biocidas), esterco, sujeira, proteínas desnaturadas [16,17], como também permite recuperar a umidade perdida no processo de cura [15-18]. Os pelos e a epiderme são removidos no processo de depilação [16,19], adicionando-se sulfeto de sódio e logo em seguida, na calagem, adiciona-se cal para promover o inchamento e limpeza das fibras das peles [19,20]. Após esse processo, remove-se alguns resíduos de carne e gorduras que não foram retirados no pré-descarne [14,15] e realizam-se recortes nas extremidades das peles, para depois dividi-las em duas camadas: a camada externa e mais nobre, denominada flor, e a camada interna, denominada raspa, que pode ser utilizada na produção de couros de menor valor ou ser vendida como subproduto [14,20]. Em seguida, na desencalagem, são adicionadas substâncias que reagem com a cal anteriormente adicionada. Os produtos obtidos nessa subetapa são removidos em uma simples lavagem. Essa etapa permite que ocorra o desinchamento das fibras da pele [20]. A purga é a etapa em que adicionam-se enzimas proteolíticas com o objetivo de promover a limpeza profunda das fibras [15,20]. Finalmente, no processo de píquél, as peles são preparadas para a etapa de curtimento. Ajusta-se o pH das peles utilizando uma solução salino-ácida, o que faz com que as fibras sejam expostas para reagir com os agentes curtentes [15,20].

1.2.2. Curtimento

O curtimento é a etapa que permite que os grupos reativos das proteínas da pele animal reajam com substâncias curtentes, transformando a pele no couro, um material

estável e de alta resistência à putrefação [15,20]. Existem diferentes tipos de curtimento, sendo eles: curtimento mineral, curtimento vegetal e curtimento sintético [14].

O curtimento mineral é um processo em que se usa sais metálicos como agentes curtentes [20]. Sais de alumínio, titânio, magnésio, zircônio são utilizados, porém o sal de cromo, o sulfato básico de Cr(III) ($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$), é o mais utilizado em todo o mundo [14]. Cerca de 90% da produção mundial de couro utiliza cromo como agente curtente [21]. No Brasil, segundo o IBGE, no segundo trimestre de 2015, 96,7% das peles foram curtidas ao cromo [9]. Isso se deve à rapidez do processo e à excelente qualidade obtida para o produto final utilizando esse tipo de curtimento [14,21].

O curtimento vegetal utiliza taninos, que são compostos fenólicos [22] presentes em extratos de plantas como acácia, quebracho, castanheiro, barbatimão, dentre outras [14]. Esse tipo de curtimento foi empregado na indústria coureira a partir do ano de 1860, sendo um dos tipos mais antigos que existe [23]. Geralmente utilizam-se taninos vegetais como curtentes para produzir solas e couros industriais [20], contudo, com o emprego crescente de materiais sintéticos na produção de solas, além do elevado custo apresentado pelo seu processo produtivo, o curtimento vegetal caiu em desuso nos últimos anos [14].

O curtimento sintético emprega substâncias como resinas e taninos sintéticos. Esses curtentes apresentam alto custo, sendo bastante utilizados como auxiliares, pois contribuem para a fixação de outros curtentes, como também promovem uma boa uniformidade para o produto [14].

1.2.3. Acabamento

O acabamento é a etapa que complementa os tratamentos anteriores, finalizando a pele curtida de modo a obter o produto final, o couro [20]. O acabamento é dividido

em subetapas, denominadas acabamento molhado, pré-acabamento, e acabamento final [14].

No acabamento molhado, são realizadas operações que finalizam a etapa de curtimento como também permitem que o couro apresente coloração adequada, resistência, maciez, flexibilidade, elasticidade, dentre outras características peculiares [14]. Primeiramente, remove-se mecanicamente o excesso de água dos couros na etapa de enxugamento [15]. Em seguida, ajusta-se a espessura dos couros, em máquinas rebaixadeiras, que possuem cilindros que contem navalhas distribuídas helicoidalmente [14,15,24]. Após esse procedimento, é realizada a neutralização para eliminar ácidos presentes nos couros [15,25]. Os couros passam consecutivamente pela etapa de recurtimento, em que realizam-se reparos na camada mais nobre do couro, conhecida como flor [20,25]. No caso do curtimento mineral, utiliza-se uma solução menos concentrada de sulfato básico de cromo juntamente com curtentes auxiliares, que podem ser tanto os curtentes vegetais quanto os sintéticos [25]. Posteriormente, os couros são tingidos com corantes como anilina, azocorantes e complexos metálicos [14] e engraxados com graxa natural ou sintética, seguindo para a etapa de pré-acabamento [15].

No pré-acabamento, elimina-se o excesso de água dos couros das etapas anteriores para, em seguida, fazer o condicionamento, em que se ajusta a umidade para aproximadamente 30 % [15]. Logo após, os couros são amaciados e levados para o estaqueamento, que é o processo em que remove-se a elasticidade. Posteriormente, recorta-se e lixa-se os couros para remover partes desuniformes e possíveis defeitos da flor. Os pós residuais do processo de lixamento são removidos no desempoeamento e, terminado esse procedimento, os couros são levados para o acabamento final [14,15].

No acabamento final, características imprescindíveis ao couro de boa qualidade são ajustadas, como por exemplo, brilho, toque, dentre outros aspectos [15]. Em seguida, os couros são prensados e medidos superficialmente para serem estocados e comercializados [14,15].

1.3. Efluentes da Indústria Coureira

A indústria do couro é extremamente poluidora [26], pois gera grandes quantidades de resíduos que contêm diversas substâncias tóxicas e prejudiciais ao homem e ao meio ambiente. Os tipos de efluentes lançados por curtumes são descritos a seguir, sendo classificados como efluentes líquidos, sólidos e compostos gasosos [14]:

1.3.1. Efluentes Líquidos

A quantidade de resíduos líquidos gerados pelos curtumes é elevada, sendo quase equivalente ao volume total de água utilizada na produção, contudo, nem todo esse volume é descartado diretamente no meio ambiente, devido às operações de tratamento de efluentes [14]. Para um curtume de porte médio, por exemplo, no mínimo 300 milhões de m³ de resíduos líquidos são lançados diariamente na natureza [27].

Cerca de 70% do volume de águas residuais são provenientes dos processos da ribeira [14,28]. Os efluentes da ribeira contêm, em suspensão, sangue, sebo, pelos, tecidos e gordura. Também apresentam alguns ânions e cátions em solução, tais como: sulfeto, cloreto, sulfato, sódio, cálcio e amônio, além de proteínas, aminoácidos, aminas, detergentes e conservantes [14]. Além disso, esses efluentes, possuem um pH geralmente alcalino [16], devido à presença de cal em excesso [14]. Os licores residuais da ribeira também apresentam altos valores de DBO (Demanda Bioquímica de

Oxigênio) e DQO (Demanda Química de Oxigênio) [18]. Segundo Valente *et al.*, a DBO é um indicador que mede a demanda de oxigênio liberada na respiração de microorganismos, tendo o objetivo de medir indiretamente a concentração de matéria orgânica biodegradável presente no resíduo [29]. Já a DQO mede a concentração de oxigênio consumido na oxidação da matéria orgânica, biodegradável ou não [29].

Os efluentes da etapa de curtimento possuem coloração intensa [30], podendo apresentar tonalidade esverdeada (curtimento mineral) ou amarronzada (curtimento vegetal), devido às altas concentrações de cromo e taninos, respectivamente [14]. Aproximadamente 60% do total de cromo adicionado reage com a pele animal, sendo o restante lançado nos resíduos [31]. Esses efluentes também possuem sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, alta DBO, alta DQO, sulfato, cloreto, óleos e graxas, compostos contendo nitrogênio [18], além de apresentarem um pH na faixa ácida [14,16].

Os resíduos da etapa de acabamento são gerados em menor quantidade e consequentemente apresentam menores concentrações de espécies poluidoras, tais como: cromo e/ou taninos provenientes do enxugamento e do recurtimento, sais provenientes da neutralização e corantes utilizados na subetapa de tingimento. Podem também estar presentes: sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, cloreto, sulfato, óleos e graxas e compostos contendo nitrogênio [14].

1.3.2. Efluentes Sólidos

Os efluentes sólidos contêm partes da pele e do couro que foram removidas, tais como carnaça, aparas, raspas e pedaços da pele, recortes de couro semiacabado [6] e acabado, além de pó de lixa, resíduos de produtos utilizados no acabamento e serragem de máquinas rebaixadeiras [14]. Lodos obtidos após o tratamento dos efluentes líquidos também fazem parte dos efluentes sólidos [6,14].

1.3.3. Compostos Gasosos

Substâncias como amônia, sulfeto de hidrogênio, aminas, componentes voláteis derivados de solventes orgânicos, partículas contendo cromo e compostos formados pela decomposição da matéria orgânica são liberados por curtumes na atmosfera [14,18]. Esses compostos gasosos, além de serem tóxicos, liberam odores característicos que são irritantes e prejudiciais à saúde humana [14,18].

1.4. Tratamento de Efluentes

Conforme já visto, os efluentes de curtumes são constituídos de uma série de compostos e rejeitos, o que torna o tratamento desses resíduos complexo. Sendo o curtimento ao cromo mais frequentemente utilizado pelos curtumes [32], isso acentua ainda mais a preocupação das empresas e dos pesquisadores com o tratamento de efluentes, uma vez que o cromo é um metal extremamente tóxico e apresenta elevado potencial carcinogênico [33,34].

Os métodos convencionais de tratamento desses efluentes são divididos basicamente em tratamento preliminar, primário e secundário. Normalmente, os resíduos de cada etapa da produção são separados, o que permite promover a reutilização dos banhos de curtimento [14]. Antes do tratamento preliminar, o cromo é removido dos banhos de curtimento [14], por meio da precipitação sob a forma de hidróxido de cromo (III) (Cr(OH)_3) [6]. Normalmente, esse precipitado é dissolvido com ácido sulfúrico para regenerar o sulfato de cromo (III), que é reutilizado no processo de curtimento [14,19]. Essa reutilização pode ser contínua e indefinida, o que

interfere na adequada penetração do cromo na pele, levando à obtenção de couros de menor qualidade [19].

Sólidos maiores e grosseiros são removidos no tratamento preliminar por meio do peneiramento (ou gradeamento). Depois disso, ocorre a homogeneização dos efluentes no processo conhecido como equalização [14,15]. O pH é ajustado utilizando uma substância alcalina, que permite precipitar sulfetos, evitando que estes possam formar gás sulfídrico [14,15], uma substância tóxica [35] que apresenta um odor bastante forte [36]. Em alguns curtumes, o cromo é precipitado na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nessa etapa [14,37].

No tratamento primário, remove-se sólidos suspensos, parte da matéria orgânica e possíveis metais residuais [14,15,19] utilizando os processos de coagulação e floculação [14]. A coagulação é o processo em que se adiciona uma substância capaz de reduzir as forças repulsivas das partículas suspensas ou dissolvidas, formando precipitados [15,38]. A floculação é o processo em que ocorre a agregação desses precipitados por meio de choques provocados por agitações mecânicas, levando à formação de flocos que sofrem sedimentação [15,37,38]. Esses flocos e outras partículas sólidas são separadas do sobrenadante por meio da decantação [14,15], o que leva a formação de lodos e a consequente clarificação do líquido residual [15,37,38].

No tratamento secundário, o líquido sobrenadante passa por tratamentos biológicos com o intuito de remover resíduos de matéria orgânica [15,38]. Nesses tratamentos, ocorre a formação do lodo da matéria orgânica, que é removido por decantação [15,37]. O líquido residual é descartado em corpos receptores se estiver dentro dos parâmetros e limites exigidos pela legislação ambiental para lançamentos de efluentes [15,37].

Os resíduos sólidos e os lodos são um grande problema para os curtumes [14], já que são descartados em aterros sem passarem por tratamentos para diminuir a carga poluidora [39]. Os resíduos curtidos apresentam elevada resistência à degradação [39], além de serem constituídos de diversas substâncias poluidoras, tal como os lodos, que apresentam contaminantes como matéria orgânica, sulfetos e principalmente cromo [14,19]. O descarte desses resíduos em aterros preocupa a sociedade devido ao risco de contaminação do solo e do sistema aquático [6,14,18].

1.5. Cromo

O cromo é o poluente de maior preocupação para as indústrias de curtimento. Ele existe na natureza em duas formas: a forma trivalente (Cr(III)), que, em pequenas quantidades, é essencial para o metabolismo humano e animal, e a forma hexavalente (Cr(VI)), que é tóxica e cancerígena [40,41]. Na forma não-iônica, o cromo apresenta-se como um metal prateado que possui como características: alta dureza, brilho e resistência à corrosão e desgastamento [42-44]. O cromo é utilizado em inúmeras atividades industriais além do curtimento do couro, sendo elas: galvanoplastia, produção de aço inox, tratamento da madeira, e produção de pigmentos e corantes [40,45,46]. É derivado da cromita (FeCr_2O_4) [47], um mineral encontrado em rochas ígneas derivadas da solidificação do magma [48].

Os efluentes líquidos do couro apresentam elevadas concentrações de Cr(III), contudo, íons Cr(VI) podem coexistir nessas condições, devido às reações de oxirredução que ocorrem entre a espécie trivalente e substâncias orgânicas e inorgânicas presentes nesses resíduos [49,50]. Os lodos e efluentes sólidos também contêm altas concentrações de íons Cr(III), que sofrem oxidação quando são descartados em aterros [19]. Isso apresenta uma grande ameaça para o ambiente e para os seres vivos, pois os

íons Cr(VI) podem contaminar não só o solo, mas também águas subterrâneas e rios [6,14,18,19].

Os efluentes tratados devem atender às exigências das legislações ambientais para serem lançados no ambiente. Segundo a Resolução Nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, o CONAMA, os padrões exigidos para cromo em lançamentos de efluentes no Brasil são: 0,1 mg kg⁻¹ para Cr(VI) e 1,0 mg kg⁻¹ para Cr(III) [51]. Isso é um grande problema para os curtumes, uma vez que, embora os limites exigidos pela legislação possam ser atendidos pelas indústrias coureiras para efluentes líquidos, quantidades enormes desses resíduos são lançadas diariamente no ambiente [14,27]. Além disso, grandes quantidades de lodo são descartadas em aterros [19], o que acentua a preocupação dos empresários do ramo coureiro, como também ambientalistas e pesquisadores.

Diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas ao longo dos anos no meio acadêmico e na indústria com o intuito de minimizar a poluição por cromo. Técnicas de extração/remoção e determinação vem sendo estudadas por pesquisadores com o objetivo de recuperar o metal de maneira eficiente, sendo uma proposta para a substituição de técnicas operacionalmente inviáveis.

Kalidhasan *et al.* relataram um método de separação extrativa e determinação de cromo utilizando tribenzilamina (TBA) como agente extrator. Sistemas de extração foram preparados em funis de separação de 60 mL, em que foram adicionados 1 mL de Cr(VI) 10 µg mL⁻¹ e 5 mL de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. O volume da fase aquosa variou de 10 mL a 60 mL e o pH variou de 1,00 a 9,00. Na fase orgânica foram utilizados diversos tipos de solventes tais como: tolueno, hexano, ciclohexano, heptano, xileno e isoamilálcool. Utilizou-se 10 mL de fase orgânica contendo de 0,02 mol L⁻¹ a 2 mol L⁻¹ de TBA e as fases foram mantidas em contato por determinado tempo (1 a 15 minutos)

para promover a extração do íon metálico. O sinal analítico da fase orgânica foi obtido por Espectrometria de Absorção Molecular UV-Visível (UV/Vis). Foram obtidas elevadas porcentagens de extração (%E) de Cr(VI) (aproximadamente 100%) para valores de pH de 1,00 a 3,00, utilizando tolueno como solvente. Outras condições tais como: concentração de TBA de 0,1 a 0,2 mol L⁻¹, tempo de equilíbrio equivalente a 8 minutos e volume de fase aquosa variando de 10 a 60 mL também permitiram extrair o íon metálico quantitativamente. O método apresentou um comportamento linear ($R^2 = 0,998$), cuja faixa variou de 0 a 1 µg mL⁻¹. O limite de detecção obtido foi de 0,08 µg mL⁻¹ e o desvio padrão relativo para 10 ensaios foi de 4,5%. O método foi aplicado à amostra de efluente de curtume, obtendo-se aproximadamente 98,4% de recuperação de cromo total [52].

Mior e colaboradores propuseram um método de microextração líquido-líquido para determinação de cromo em amostras de água. Os sistemas de microextração foram construídos utilizando 10 mL de solução aquosa (saturada com diferentes sais, sendo eles: cloreto de alumínio, cloreto de cálcio, cloreto de sódio) contendo 100 µg L⁻¹ de Cr(VI), cujo pH foi previamente ajustado utilizando HCl concentrado. Quantidades necessárias de solvente extrator foram adicionadas a cada sistema de extração. Os solventes utilizados foram: acetona, *n*-propanol, metanol e etanol. Os ensaios foram agitados e centrifugados e, em seguida, a fase extratora foi recolhida e armazenada em pequenos frascos plásticos. 200 µL de solução de HNO₃ 1 mol L⁻¹ foram adicionados em cada ensaio e estes foram levados em estufa por 20 minutos a 80 °C. Após essa etapa, a fase extratora foi analisada diretamente por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS). Foram obtidas recuperações de Cr(VI) entre 96 e 106%, utilizando o sal sulfato de amônio, acetona ($V = 600 \mu\text{L}$ e tempo de agitação de 4 minutos) e pH = 1,2. A faixa linear obtida variou de 10 a 100 µg L⁻¹ ($R^2 = 0,998$). O

limite de detecção apresentou o valor de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ e o limite de quantificação foi de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ [53].

Seresthi *et al.* desenvolveram um método de remoção e determinação de Cr(VI) em amostras de água utilizando extração em fase sólida. Um novo adsorvente foi preparado utilizando grafeno termicamente modificado sobre um suporte de sílica (3-aminopropiltriétoxissilano). Inicialmente, os autores ajustaram o pH de 25 mL de amostra contendo Cr(VI) (10 ng mL^{-1}) utilizando H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). 150 μL de solução de difenilcarbazida (DFC) em metanol foram adicionados na amostra para promover a formação do complexo DFC-Cr(VI). Posteriormente, adicionou-se 0,5 mL de dodecil sulfato de sódio 1% (m/v) e 20 mg do adsorvente. A mistura foi colocada em ultrassom por 1 minuto e posteriormente foi agitada por 3 minutos. Em seguida, a mistura foi centrifugada e o sobrenadante foi descartado. Solvente de desorção (etanol, acetona, acetonitrila, metanol e soluções ácidas de etanol) foi adicionado para dispersar o adsorvente e a mistura foi mantida em ultrassom por 2 minutos. Finalmente, centrifugou-se a mistura e o sobrenadante foi analisado via UV/Vis. Foram obtidas porcentagens de recuperação de Cr(VI) de 92,6 a 109,9%, a partir de diferentes amostras de água, sob condições pré-otimizadas. A faixa linear obtida foi de 1,3 - 40 ng mL^{-1} ($R^2 = 0,9930$). O limite de detecção foi equivalente a $0,4 \text{ ng mL}^{-1}$ e o limite de quantificação foi de $1,3 \text{ ng mL}^{-1}$ [54].

Kostova relatou em 2014 um método de extração e determinação de Cr(VI) utilizando cloreto de azul de tetrazólio (ATC) e cloreto de azul de tetranitro tetrazólio (ATTC) como agentes extratores. O autor preparou os ensaios de extração com ATC utilizando um funil de separação de 100 mL. No funil foram adicionados 2 mL de HCl $1,2 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mL de ATC $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e um volume conhecido de uma solução contendo de 0,4 a 8 μg de Cr(VI). O sistema foi diluído com 10 mL de água e agitado

por 1 minuto juntamente com 3 mL de 1,2-dicloroetano. Após a separação das fases, a fase extratora foi transferida para uma cubeta a analisada via UV/Vis. Os ensaios de extração com ATTC foram preparados utilizando 4 mL de HCl 1,2 mol L⁻¹, 1 mL de ATTC 1,0.10⁻⁴ mol L⁻¹ e um volume conhecido de uma solução contendo de 1,0 a 16 µg de Cr(VI). Posteriormente, adicionou-se 10 mL de água e o sistema foi agitado por 15 segundos juntamente com 3 mL de 1,2-dicloroetano. Após a separação das fases, a fase orgânica foi analisada por UV/Vis. Foram obtidos valores de recuperação de 95,05% para ATC e 95,55% para ATTC. O limite de detecção (LD) obtido utilizando o ATC foi de 8,55 ng mL⁻¹, e o limite de quantificação (LQ) foi equivalente a 0,028 µg mL⁻¹. Utilizando o ATTC, obteve-se o LD igual a 0,031 ng mL⁻¹ e o LQ igual a 0,103 µg mL⁻¹. A faixa linear utilizando ATC variou de 0,4 a 8 µg mL⁻¹ (R² = 0,999) e a faixa linear utilizando ATTC variou de 0,1 a 1,6 µg mL⁻¹ (R² = 0,998). O método foi aplicado em amostras de plantas e os resultados da determinação do íon metálico foram semelhantes a outros estudos descritos na literatura [55]. A Tabela 1 resume os métodos de remoção/extração e determinação de cromo descritos na literatura.

Tabela 1. Resumo das técnicas de remoção e determinação de cromo descritas na literatura.

Técnica	Solventes utilizados	Técnica	Rec. (%)	Ref.
Extração líquido – líquido tradicional (ELT)	Tolueno, hexano, ciclohexano, heptano, xileno e isoamilálcool	UV/Vis	98,4	[52]
Microextração líquido – líquido	Acetona, <i>n</i> -propanol, metanol e etanol	FAAS	96 – 106	[53]
Extração em fase sólida	Etanol, acetona, acetonitrila, metanol e soluções ácidas de etanol	UV/Vis	92,6 – 109,9	[54]
Extração líquido – líquido tradicional	1,2 - dicloroetano	UV/Vis	95,05 – 95,55	[55]

Observa-se que as pesquisas envolvendo a remoção de cromo apresentam bons resultados, embora ainda utilizem alguns reagentes tóxicos e poluidores, como por exemplo, solventes orgânicos. Nesse contexto, outras metodologias menos poluidoras são alternativas extremamente viáveis para a recuperação desse metal, uma vez que permitem extraí-lo de maneira ambientalmente segura, causando menor impacto na poluição do ambiente.

1.6. Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB)

Há alguns anos, outros sistemas de extração vêm sendo pesquisados no meio acadêmico como alternativas para a substituição da Extração Líquido-Líquido Tradicional (ELT), que faz uso de solventes orgânicos [56]. Esses sistemas simples e ambientalmente seguros são os Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB) [57]. Sob determinadas condições termodinâmicas de temperatura, pressão e concentração [58], os SAB podem ser formados pela mistura de soluções aquosas de dois polímeros [59], dois eletrólitos [60] ou um polímero e um eletrólito [58], sendo que esses componentes apresentam baixa toxicidade e não são inflamáveis [57]. Geralmente, os SAB são formados pela mistura de soluções aquosas de um polímero e um eletrólito, sendo que a fase superior (FS) é rica em polímero e pobre em eletrólito, e a fase inferior (FI) é rica em eletrólito e pobre em polímero, sendo ambas formadas majoritariamente por água [61]. A Figura 2 ilustra um sistema formado pelo polímero PEO 1500 e o sal sulfato de lítio (Li_2SO_4) [56].

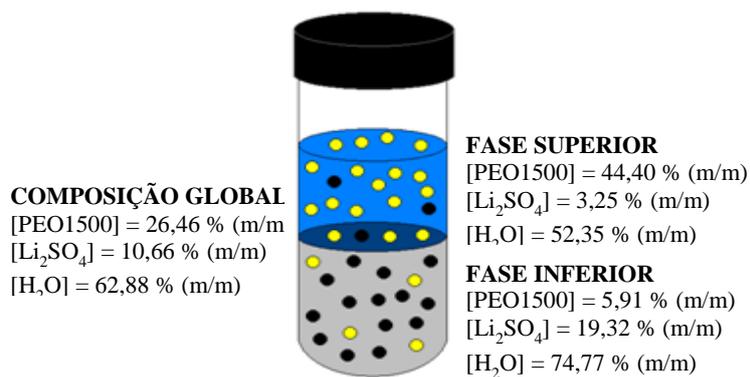


Figura 2. Composição das fases e composição global de um ponto de mistura do SAB constituído por PEO 1500 + Li₂SO₄ + H₂O, 25 °C [56].

Conforme descrito na Figura 2, as composições da fase inferior, da fase superior e a composição global do SAB são expressas em porcentagem mássica (% m/m) [56]. Essas composições são obtidas a partir de um diagrama de fases, representado na Figura 3, em que as coordenadas são expressas de forma retangular [56,57].

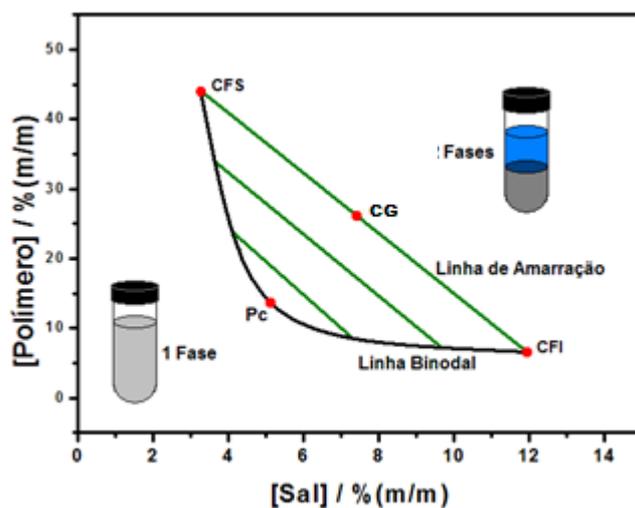


Figura 3. Diagrama de fases de um SAB constituído por polímero e eletrólito (sal). CFS corresponde a composição da fase superior, CFI a composição da fase inferior, CG a composição global e Pc o ponto crítico. [56].

A concentração de eletrólito é representada pelo eixo das abscissas e a concentração de polímero é representada pelo eixo das ordenadas [62]. A linha binodal (LB) permite distinguir as regiões do diagrama em que são formados sistemas homogêneos de regiões em que são formados sistemas heterogêneos. Acima da LB, são formados sistemas bifásicos, já abaixo da LB os pontos de mistura geram sistemas monofásicos [63]. No diagrama, também são traçadas as linhas de amarração (LA), que são retas que conectam os pontos que indicam a composição de cada fase [63]. Em uma linha de amarração, as propriedades termodinâmicas intensivas de cada fase (composição, condutividade, densidade, etc.) são constantes, contudo, as propriedades termodinâmicas extensivas (volume, massa, etc.) são distintas [56]. A Figura 4 demonstra as diferenças entre as propriedades extensivas. Os pontos A, B e C apresentam as mesmas composições de fase superior e de fase inferior, porém as massas e volumes das fases serão diferentes para cada ponto de mistura [62].

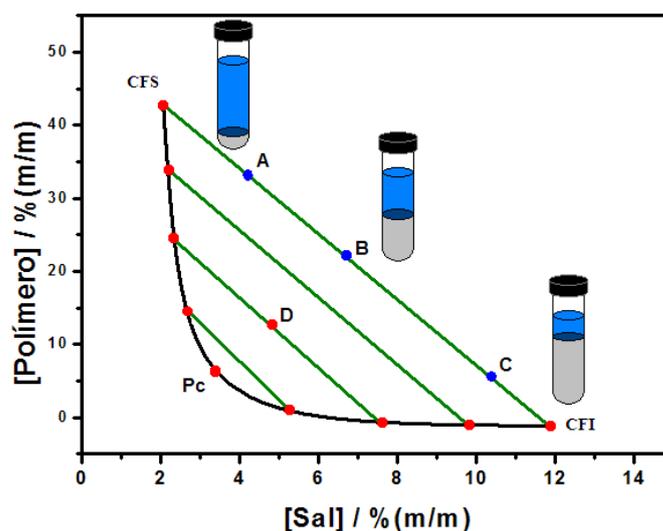


Figura 4. Diagrama de fases demonstrando as diferenças entre os volumes de cada fase para diferentes pontos de composição global [56].

Diferentes LA também apresentam propriedades termodinâmicas intensivas distintas [62]. O ponto D representado na Figura 4 apresenta menores diferenças entre

as propriedades termodinâmicas intensivas de cada fase, se comparado ao ponto B, por exemplo [56]. Isso significa que, conforme diminui a LA, menores são as diferenças entre cada fase, o que leva ao ponto crítico (P_c). Nesse ponto, as fases tornam-se semelhantes, o que leva à formação de sistemas homogêneos [56,62].

O CLA é definido como o comprimento da linha de amarração, sendo um parâmetro termodinâmico que permite medir as diferenças entre as propriedades intensivas das fases [56]. O CLA pode ser calculado utilizando a seguinte expressão (Equação 1):

$$CLA = [(C_P^S - C_P^I)^2 + (C_S^S - C_S^I)^2]^{1/2} \quad (1)$$

sendo C_P^S e C_P^I as concentrações de polímero e C_S^S e C_S^I as concentrações do sal (em % (m/m)) nas fases superior e inferior, respectivamente. Quanto maior o valor do CLA, maiores são as diferenças entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases, o que implica na melhor eficiência de partição do analito de interesse para a fase que este possui maior afinidade [56].

Estudos já relataram o uso dos SAB para a extração de diversos tipos de analitos, como por exemplo proteínas [64], nanopartículas [65], DNA [66], corantes [67] e íons metálicos [68]. Contudo, a maioria dos SAB estudados são formados por polímeros constituídos por unidades de óxido de etileno (EO) que possuem natureza hidrofílica, o que dificulta a partição de espécies hidrofóbicas para a fase extratora [56]. Isso limita a extração de alguns analitos, como por exemplo, os íons metálicos. A maioria dos íons metálicos pode ser particionada eficientemente para a fase superior do SAB na presença de agentes extratores, que são compostos que interagem com as espécies metálicas, formando espécies neutras ou iônicas que possuem maior afinidade pela fase polimérica

[62]. Contudo, alguns agentes extratores utilizados para extrair metais possuem natureza hidrofóbica, o que torna inviável o uso desses agentes em sistemas formados por polímeros de característica hidrofílica. Em 2008, Rodrigues *et al.* propuseram novos SAB formados por copolímeros triblocos. Esses copolímeros são formados por unidades de óxido de etileno e óxido de propileno, do tipo $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$ [69], o que caracteriza o caráter anfifílico da molécula, uma vez que as unidades EO são hidrofílicas e as unidades PO são hidrofóbicas [62]. Sob condições termodinâmicas específicas de temperatura, pressão e concentração, os copolímeros triblocos formam, em meio aquoso, estruturas auto-organizadas, conhecidas como micelas [56,70]. As micelas são arranjos que possuem uma coroa hidrofílica formada pelas unidades EO das moléculas de copolímero, e um núcleo hidrofóbico, constituído de unidades PO [70]. Essa característica das micelas permite que tanto espécies hidrofílicas quanto hidrofóbicas interajam com as moléculas de copolímero tribloco, o que amplia a possibilidade de extrair diferentes tipos de analitos [56]. A Figura 5 ilustra a estrutura da molécula de copolímero tribloco, um sistema formado por copolímero, sal e água e um complexo metálico ou extratante solubilizado no interior das micelas:

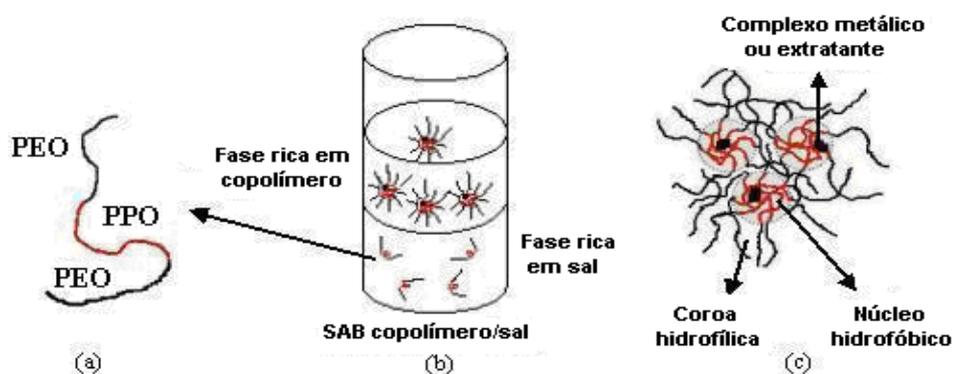


Figura 5. (a) Estrutura molecular de um copolímero tribloco do tipo $(PEO)_x(PPO)_y(PEO)_x$; (b) SAB constituído por copolímero, sal e água; (c) Complexo metálico ou extratante solubilizado no núcleo hidrofóbico das micelas [69].

Nesse contexto, os Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB) consistem em uma alternativa promissora para substituir técnicas de remoção de cromo operacionalmente inviáveis e que fazem uso de compostos tóxicos e poluidores, como por exemplo, solventes orgânicos, uma vez que os SAB são sistemas simples, ambientalmente seguros, e permitem particionar o analito na presença de agentes extratores hidrofílicos ou hidrofóbicos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver uma metodologia ambientalmente segura para extração e determinação de cromo em amostras de curtume utilizando Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB).

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a influência da presença e concentração do agente extrator 1,5-difenilcarbazida sobre o comportamento de extração de Cr(III) e Cr(VI);
- Avaliar o efeito do pH do meio reacional sobre a recuperação dos íons metálicos;
- Estudar a influência dos componentes formadores do SAB (polímero e sal) sobre o comportamento de extração dos íons metálicos;
- Verificar a eficiência de extração e pré-concentração de cromo em SAB modificando a razão entre as massas de fases superior e inferior;
- Definir as figuras de mérito do método tais como: Linearidade, Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ), Precisão, Exatidão e Recuperação;
- Aplicar, sob as condições experimentais ótimas pré-determinadas, o método desenvolvido a uma amostra proveniente de curtume para a recuperação total de cromo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Foram utilizados os reagentes: sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), 1,5-difenilcarbazida ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$), sulfato de lítio dihidratado (Li_2SO_4), citrato de sódio tribásico ($\text{C}_6\text{H}_5 \text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tartarato de sódio dihidratado ($\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cromato de potássio (K_2CrO_4), nitrato de cromo III nonahidratado ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sódio (NaOH), fornecidos pela Vetec (Duque de Caxias, RJ, Brasil). Sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foi obtido da Synth (Diadema, SP, Brasil). Ácido Nítrico (HNO_3) foi fornecido pela Fmaia (Cotia, SP, Brasil) e o ácido perclórico (HClO_4) foi obtido da Nuclear (Diadema, SP, Brasil). Os copolímeros triblocos L64 (MM = 2900 g mol⁻¹, fórmula molecular $((\text{EO})_{13}(\text{PO})_{30}(\text{EO})_{13})$) e L35 (MM = 1900 g mol⁻¹, fórmula molecular $((\text{EO})_{11}(\text{PO})_{16}(\text{EO})_{11})$) foram adquiridos da Aldrich (Milwaukee, WI, EUA). Todos os reagentes foram de grau analítico, o que implicou na utilização sem purificação adicional. Água deionizada (Milli-Q, Millipore) foi utilizada no preparo de todas as soluções e diluições.

3.2. Equipamentos

Para ajuste dos valores de pH das soluções utilizou-se um pHmetro digital modelo Hanna, 2221 (São Paulo, SP, Brasil) equipado com um eletrodo de vidro Hanna, HI 1131 (São Paulo, SP, Brasil). Balança analítica foi fornecida pela Shimadzu, modelo AUY 220 (Kyoto, Japão) (com precisão de $\pm 0,0001$ g), centrífuga FANEM, 206 BL

(São Paulo, SP, Brasil) e banho termostático da empresa SOLAB, modelo SL 152 (Piracicaba, SP, Brasil) foram usados no processo de preparação dos ensaios de extração. O espectrômetro de absorção atômica de chama (FAAS) modelo Varian AA-240, fornecido pela Agilent Technologies (Santa Clara, CA, EUA) e o espectrômetro de absorção molecular UV-Visível (UV/Vis) modelo Varian Cary 100 fornecido pela Agilent Technologies (Santa Clara, CA, EUA) foram utilizados na determinação dos sinais analíticos.

3.3. Preparo dos Sistemas Aquosos Bifásicos

Os Sistemas Aquosos Bifásicos foram preparados utilizando soluções aquosas estoques de copolímero tribloco e sal. Preparou-se os SAB de acordo com as composições obtidas pelos diagramas de fases relatados na literatura [71-73]. Inicialmente, o pH da água usada como solvente das soluções de copolímero e sal foi previamente ajustado. Em seguida, misturou-se massas definidas das soluções de copolímero tribloco e sal, de modo a atingir a concentração global desejada de cada sistema. Os sistemas foram agitados manualmente por 3 minutos e centrifugados a 3000 rpm durante 30 minutos para acelerar o processo de separação das fases. Posteriormente, os ensaios foram colocados em banho termostático a 25 °C (24h) para que atingissem o equilíbrio térmico.

3.4. Ensaios de extração do íon metálico

As fases inferiores (FI) e superiores (FS) dos SAB foram recolhidas e utilizadas no preparo das soluções de Cr(VI) (4,00 mg kg⁻¹) e do extrator 1,5-difenilcarbazida

(DFC). Para cada proporção Cr:DFC, preparou-se um branco e duplicata para estimar o erro experimental.

Tipicamente, os SAB foram preparados a partir de 2,0000 g de FI contendo Cr(VI) e 2,0000 g de FS contendo DFC, e os procedimentos agitação e centrifugação foram novamente realizados. Posteriormente, as fases superiores foram recolhidas e diluídas adequadamente para a determinação da quantidade de cromo extraída para a FS do sistema. As amostras diluídas foram quantificadas por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS). Para calibração do FAAS, preparou-se uma curva analítica utilizando uma solução de copolímero tribloco cuja concentração foi compatível com a presente nas amostras diluídas.

A porcentagem de extração (%E) foi calculada por meio da seguinte expressão (Equação 2):

$$\% E = \frac{n_M^{FS}}{n_M^T} \times 100 \quad (2)$$

em que n_M^{FS} corresponde ao número de mols do íon metálico na fase superior do sistema e n_M^T corresponde ao número total de mols do íon metálico em todo o sistema.

3.5. Otimização do método de extração

Inicialmente, avaliou-se as melhores condições do meio reacional, cujas variáveis experimentais influenciam no comportamento de extração de Cr(VI) para a fase superior do sistema. Parâmetros como: pH do sistema, presença e influência da concentração do extrator 1,5-difenilcarbazida, tipo de polímero e eletrólito formador do SAB e a razão entre as massas das fases foram investigados.

3.5.1. Influência do pH do meio reacional

As soluções estoque de copolímero tribloco e sal foram preparadas utilizando água deionizada, cujo pH foi previamente ajustado utilizando H_2SO_4 e NaOH . Os seguintes valores de pH foram ajustados: 1,00; 3,00; 5,00; 7,00; 9,00; 11,0 e 13,0.

3.5.2. Influência da presença e da concentração do agente extrator

Avaliou-se o comportamento de extração do íon Cr(VI) na ausência e na presença do extrator 1,5-difenilcarbazida (DFC). A concentração de DFC na fase superior do SAB variou de $0,00 \text{ mg kg}^{-1}$ a 6057 mg kg^{-1} . A concentração máxima de agente extrator estudada pôde ser obtida por meio de testes de solubilidade de DFC em solução polimérica. As seguintes proporções (Cr:DFC) foram estudadas: 1:0; 1:25, 1:50, 1:75, 1:100, 1:130 e 1:200.

3.5.3. Tipo de polímero e eletrólito formador do SAB

Verificou-se a influência dos copolímeros L64 e L35 e dos sais Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6$ e MgSO_4 na partição de Cr(VI) . As composições dos sistemas estudados (Tabela 2) foram obtidas a partir de dados da literatura [71-73]. Foram escolhidos valores de CLA semelhantes, com o objetivo de evitar interferências na %E do metal devido a diferenças relevantes nas propriedades do SAB.

Tabela 2. Comprimentos de linhas de amarração (CLA) e concentrações em % (m/m) de polímero (m_p) e sal (m_s) na fase superior (FS), fase inferior (FI) e global para os SAB estudados, a 25,0 °C [71-73].

CLA % (m/m)	Global		FS		FI	
	m_p	m_s	m_p	m_s	m_p	m_s
L64 + Na₂SO₄ + H₂O						
47,82	24,29	5,70	47,49	1,76	0,47	10,46
L64 + MgSO₄ + H₂O						
46,32	29,10	5,30	50,87	2,01	4,97	8,20
L64 + Li₂SO₄ + H₂O						
41,86	22,62	6,28	41,72	3,27	0,41	10,01
L64 + C₄H₄Na₂O₆ + H₂O						
47,20	26,22	8,25	49,26	3,18	3,17	13,32
L64 + C₆H₅Na₃O₇ + H₂O						
45,58	22,70	8,46	44,76	3,37	0,63	13,54
L35 + Na₂SO₄ + H₂O						
46,77	13,36	12,06	46,91	0,82	2,59	15,75

3.5.4. Razão entre as massas das fases

Foi avaliada a influência da razão entre a massa da fase inferior e a massa da fase superior do SAB (m_{FI}/m_{FS}) no comportamento de extração de Cr(VI). As proporções ($m_{FI}:m_{FS}$) equivalentes a 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5; 1:3; 1:4; e 1:5 foram estudadas.

3.5.5. Influência do tempo na extração de Cr(III)

Utilizou-se as condições experimentais otimizadas para a extração de Cr(VI) para verificar a eficiência de extração de Cr(III) em SAB. Nesse estudo, observou-se o

efeito do tempo na partição do íon metálico, sendo que os tempos de 30, 60, 90, 180, 210 e 1175 minutos foram avaliados.

3.6. Validação do Método

Após determinar as melhores condições de extração de cromo, foram obtidas as figuras de mérito do método. Parâmetros como linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), exatidão, precisão e recuperação foram determinados. Foram preparados SAB em duplicata, variando-se a concentração de Cr(VI) (0 a 20 mg kg⁻¹) na fase inferior do sistema e mantendo a concentração de DFC constante na FS (6057 mg kg⁻¹). Para o cálculo de precisão, exatidão e recuperação, preparou-se seis sistemas para cada concentração fixa de cromo em FI (1,5; 7,5 e 13,5 mg kg⁻¹). Para determinação do LD e do LQ, sete brancos foram preparados e ensaios de pré-concentração foram montados, variando-se a massa da fase superior do sistema. As FS de todos os ensaios foram recolhidas, diluídas adequadamente e as amostras foram analisadas via Espectrometria de Absorção Molecular UV-Visível (UV/Vis).

3.7. Determinação de cromo em amostra de efluente de curtume

O método desenvolvido foi aplicado na determinação de cromo em um efluente de curtume, o qual foi submetido a um processo de oxidação de Cr(III) à Cr(VI) semelhante ao convencional, reportado na literatura, utilizando a mistura de HNO₃ e HClO₄ [74]. A mistura 2:1 (HNO₃ e HClO₄) foi adicionada à amostra de efluente e o sistema foi mantido sob aquecimento (aproximadamente 300°C). O produto laranja obtido foi quantificado por FAAS. Em seguida, a solução resultante foi utilizada para o preparo da fase inferior do SAB e o procedimento de preparo previamente otimizado foi

realizado, contudo aplicou-se o método de adição de padrão. O sinal analítico do complexo foi determinado via UV/Vis. As Tabelas 3 e 4 apresentam os parâmetros operacionais do FAAS e do UV/Vis utilizados nas análises de quantificação de cromo:

Tabela 3. Parâmetros operacionais do FAAS.

Parâmetro	Condições
Corrente da Lâmpada	5 mA
Oxidante/Combustível	Óxido Nitroso/Acetileno
Comprimento de onda	357,9 nm
Largura de Fenda	0,2 nm
Faixa de Trabalho	0 – 5 mg L ⁻¹

Tabela 4. Parâmetros operacionais do UV/Vis.

Parâmetro	Condições
Largura de Fenda	1 nm
Velocidade de varredura	600 nm/min
Faixa de comprimento de onda	200 – 800 nm
Comprimento de onda máximo	545 nm

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Efeito da presença e da concentração do extrator 1,5-difenilcarbazida

A Figura 6 mostra a influência da presença e da concentração do agente extrator 1,5-difenilcarbazida sobre a %E de Cr(VI) no SAB constituído por L64 + Na₂SO₄ + H₂O, em pH = 1,00.

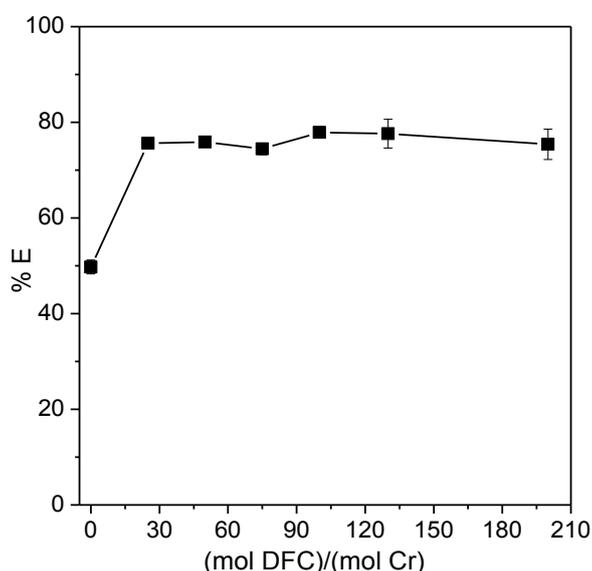
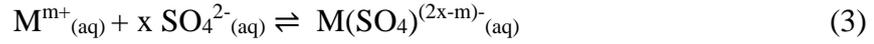


Figura 6. Influência da presença e da concentração de DFC na %E de Cr(VI) no SAB formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O (CLA = 47,82% m/m) (pH = 1,00).

Verifica-se que na ausência de DFC, o íon Cr(VI) não é completamente extraído para a FS do sistema (%E = 49,75%). Nessas condições, o íon metálico interage preferencialmente com o ânion do sal formador do sistema, presente majoritariamente na fase inferior do SAB. Isso explica a menor tendência do íon Cr(VI) em ser particionado para a fase superior do sistema, o que afeta a porcentagem de extração. As Equações 3 e 4 apresentam o equilíbrio de formação do complexo Cr-sulfato e a respectiva constante de formação:



$$K_{M(\text{SO}_4)_{(2x-m)-}^{(2x-m)-}}^{\theta} = \frac{\gamma_{M(\text{SO}_4)_{(2x-m)-}^{(2x-m)-}} \cdot [M(\text{SO}_4)_{(2x-m)-}^{(2x-m)-}]}{\gamma_{M^{m+}} \cdot [M^{m+}] \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^x} \quad (4)$$

em que $K_{M(\text{SO}_4)_{(2x-m)-}^{(2x-m)-}}^{\theta}$ é a constante termodinâmica padrão de formação do complexo metal-sulfato, γ_X é o coeficiente de atividade da espécie iônica X e [X] é a concentração (mol L^{-1}) da espécie iônica X ($X = M^{m+}$, SO_4^{2-} ou $M(\text{SO}_4)_{(2x-m)-}^{(2x-m)-}$). Quanto maior o valor da constante de formação, maior é a concentração do complexo metal-sulfato, e conseqüentemente menor é a %E da espécie metálica [75,76].

À medida em que a DFC é adicionada no SAB, ocorre o aumento na %E de Cr(VI). Para a proporção 1:130 (Cr:DFC), obteve a maior %E, equivalente a 77,6%. Esse comportamento pode ser explicado pela maior tendência do íon metálico em se complexar com a molécula de DFC. Nessas condições, a constante de formação do complexo $[\text{Cr}(\text{HL})_2]^+$ (Equação 5) é maior que a constante de formação do complexo Cr-sulfato, o que explica a preferência do íon metálico em se concentrar na FS do sistema.

$$K_{\text{Cr}(\text{HL})_x^{(nx+2)}}^{\theta} = \frac{\gamma_{\text{Cr}(\text{HL})_x^{(nx+3)}} \cdot [\text{Cr}(\text{HL})_x^{(nx+3)}]}{\gamma_{\text{Cr}^{3+}} \cdot [\text{Cr}^{3+}] \cdot \gamma_{\text{HL}^n} \cdot [\text{HL}^n]^x} \quad (5)$$

sendo $K_{\text{Cr}(\text{HL})_x^{(nx+3)}}^{\theta}$ a constante termodinâmica padrão de formação do complexo metal-DFC, γ_X o coeficiente de atividade da espécie iônica X e [X] a concentração da espécie iônica X ($X = \text{Cr}^{3+}$, HL^{2-} ou $M(\text{HL})_x^{(nx+3)}$) [56].

Dessa forma, a extração de Cr(VI) é influenciada pela competição entre as espécies SO_4^{2-} e DFC pela complexação do íon metálico. Quanto maior for a constante de formação de um dos complexos, será favorecida a formação de uma das espécies e consequentemente ocorrerá a partição do complexo para uma das fases do sistema. Além desse aspecto, a interação do complexo formado com as micelas de copolímero tribloco presentes na FS também interfere na %E do metal. A medida que o complexo hidrofóbico $[\text{Cr}(\text{HL})_2]^+$ é formado, ocorre sua partição para a fase superior do SAB e o equilíbrio da reação é deslocado no sentido de formação de mais complexo $[\text{Cr}(\text{HL})_2]^+$. Sendo assim, maior quantidade dessa espécie é particionada para a fase rica em copolímero, o que influencia no aumento da %E.

Na ausência de DFC, a %E de Cr(VI) foi relativamente alta (49,75%). Esse comportamento é diferente do comportamento observado na maioria dos estudos descritos na literatura para a extração de outros íons metálicos em SAB. Em 2012, de Lemos *et al.* propuseram um método de extração de Cu(II) a partir de minério em SAB formados por $\text{L35} + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{L35} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, utilizando o extrator 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN). Na otimização do método, os autores verificaram que o íon Cu(II) não foi extraído na ausência de PAN, concentrando-se totalmente na FI de ambos os sistemas estudados (%E \approx 0%). Os autores também avaliaram o comportamento de extração de alguns interferentes como Co(II), Fe(III), Ni(II) e Zn(II) em SAB formado por $\text{L35} + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, e observaram que esses íons metálicos também não foram extraídos nas condições estudadas (%E \approx 0%) [61]. Em 2013, Rodrigues *et al.* relataram um método de extração de Co(II), Ni(II) e Cd(II) em SAB formados por $\text{L64} + \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, utilizando o agente extrator 1-nitroso-2-naftol (1N2N). Os autores verificaram que, na ausência de 1N2N, nenhum íon metálico foi

extraído, sendo que as %E obtidas foram: 8,71% para Co(II), 9,39% para Ni(II) e 12,6% para Cd(II) [77].

Esse comportamento peculiar do Cr(VI) pode ser associado à forma em que o metal está presente no sistema, que é na forma de um ânion, o CrO_4^{2-} . Essa espécie aniônica possui uma afinidade pelos segmentos EO da macromolécula de copolímero tribloco, o que explica a partição do íon Cr(VI) na ausência de DFC. Alguns trabalhos descritos na literatura apresentam resultados semelhantes, em que há uma tendência de espécies aniônicas em se particionarem para a FS do sistema na ausência de agente extrator. Em 2006, da Silva e colaboradores propuseram um estudo de partição do ânion nitroprussiato ($[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$) em SAB formados por PEO (massas molares (3350 e 35000 g mol^{-1})) e sais de sulfato (Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , MgSO_4). Foi possível observar que o ânion nitroprussiato foi particionado eficientemente para a FS do sistema, apresentando elevados valores de coeficiente de partição ($K \approx 1000$, para comprimentos de linha de amarração elevados) para os SAB formados pelos três tipos de sais estudados e o polímero PEO 35000 g mol^{-1} . Os autores concluíram que o ânion tende a se particionar para a fase superior do SAB devido às interações entre o $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ e os segmentos EO da molécula de PEO. Os cátions Na^+ , Li^+ e Mg^{2+} , derivados dos sais de sulfato, também interagem com os segmentos EO do polímero, tornando a molécula de PEO carregada positivamente, o que permite que o ânion nitroprussiato interaja mais eficientemente com as unidades EO [78].

4.2. Influência do pH do meio reacional

A Figura 7 apresenta a influência da variação do pH do meio reacional sobre a porcentagem de extração de Cr(VI) em SAB formado por L64 + Na_2SO_4 + H_2O , na presença de DFC:

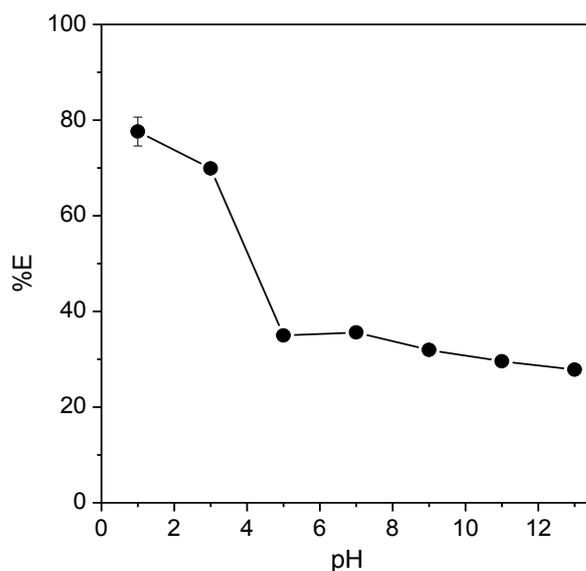
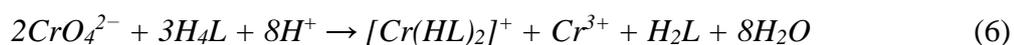


Figura 7. Influência do pH do meio na %E de Cr(VI) em SAB formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O (CLA = 47,82% (m/m)), na presença de DFC.

Em pH = 1,00, a porcentagem de extração de Cr(VI) foi elevada (%E = 77,6%). Acima deste valor de pH, houve um comportamento decrescente na %E do cátion metálico. Em meio ácido (pH = 1,00), há uma grande concentração de íons H⁺ no meio reacional, o que favorece a reação de oxirredução entre o íon metálico e a molécula de 1,5-difenilcarbazida [79,80]. O equilíbrio da reação é deslocado no sentido de formação dos complexos metálicos Cr-DFC, de natureza hidrofóbica. Devido à essa hidrofobicidade, os complexos tendem a se particionar para a fase superior do sistema, pois interagem com o núcleo hidrofóbico das micelas formadas pelo copolímero tribloco L64. A reação de oxirredução de Cr(VI) e DFC é representada pela Equação 6:



sendo que H₄L corresponde à difenilcarbazida e H₂L à molécula de difenilcarbazona, cujos ligantes L são distintos [80,81]. As Figuras 8 e 9 ilustram as estruturas das moléculas de difenilcarbazida, do complexo e da difenilcarbazona:

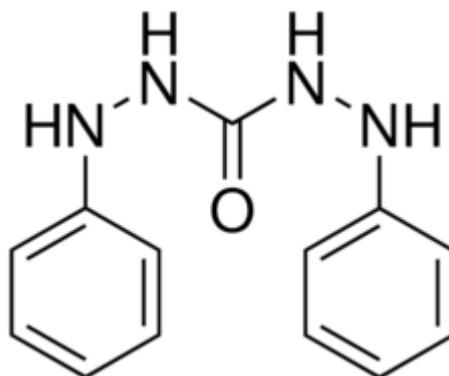


Figura 8. Estrutura molecular da 1,5-difenilcarbazida [82].

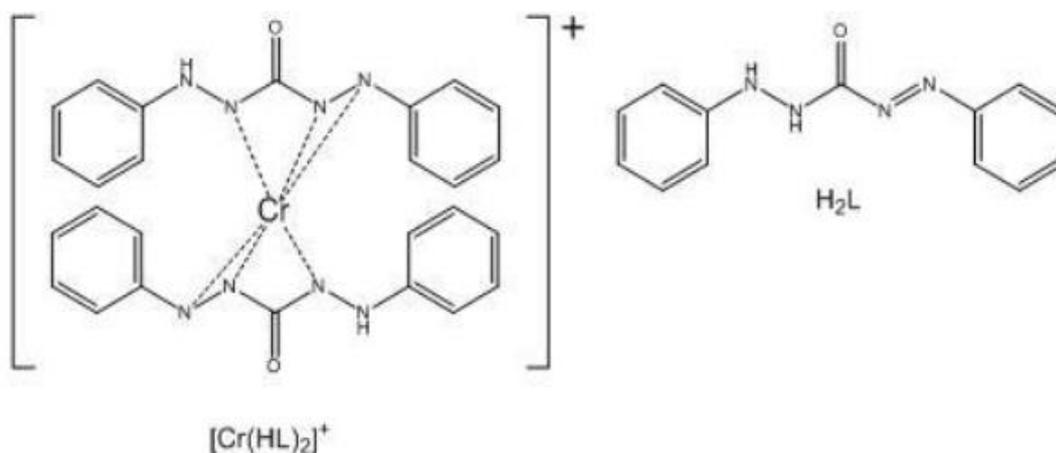


Figura 9. Estrutura molecular do complexo $[Cr(HL)_2]^+$ e da difenilcarbazona H₂L [83].

A Figura 10 apresenta um SAB após a reação de oxirredução entre Cr(VI) e DFC. Observa-se a tendência do complexo em se particionar para FS do sistema, já que essa espécie metálica apresenta como característica a coloração violeta intensa. Além disso, nota-se na Figura 10 que o complexo formado entre Cr(VI) e DFC apresenta alta concentração na fase superior do SAB, o que aponta para uma perspectiva de utilização

da técnica na pré-concentração do analito, propiciando assim maior sensibilidade na detecção de cromo.

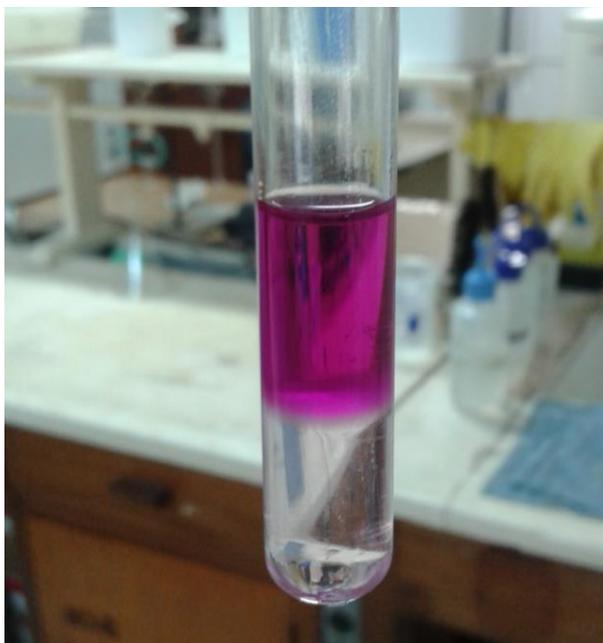


Figura 10. Complexo $[\text{Cr}(\text{HL})_2]^+$ particionado para a fase superior do SAB formado por L64 + Na_2SO_4 + H_2O (pH = 1,00).

4.3. Influência do eletrólito formador do SAB

Investigou-se a influência dos sais Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6$ e MgSO_4 na extração de Cr(VI), utilizando a proporção molar de 1:130 (Cr:DFC) e o copolímero L64, em pH = 1,00 (Figura 11). As condições experimentais escolhidas foram aquelas que apresentaram melhores resultados, em termos de valores de %E, nos estudos anteriores.

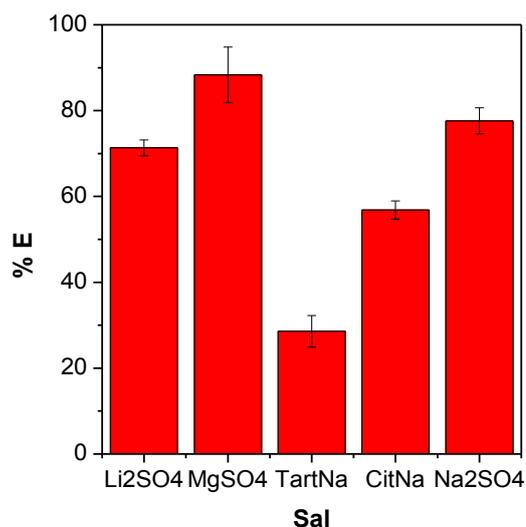


Figura 11. Influência do eletrólito formador do SAB na porcentagem de extração de Cr(VI) para a FS do sistema.

Verificou-se que a presença do sal MgSO₄ no SAB permitiu obter melhor %E do íon metálico (88,34%), porém esse sistema apresentou dificuldades durante o experimento, devido à alta viscosidade da fase superior para SAB constituídos por este sal, o que dificulta a coleta e manipulação dos ensaios. Dessa forma, o sal que apresentou melhor eficiência para a extração de Cr(VI) foi Na₂SO₄, uma vez que não houve problemas na execução do experimento e a %E foi equivalente a 77,6%. Para os sais Li₂SO₄, C₆H₅Na₃O₇ e C₄H₄Na₂O₆, as %E obtidas foram 71,3; 56,8 e 28,6%, respectivamente. Pode-se inferir que a formação do complexo Cr-sulfato é menos favorável que a formação do complexo Cr-citrato e a formação deste é menos favorável que a formação do complexo Cr-tartarato. Assim, quanto menos favorável for a formação do complexo Cr-ânion formado do SAB, maior é a tendência do metal em particionar para a fase polimérica, que é rica em copolímero e pobre em eletrólito.

Outro fator que pode ser avaliado neste estudo (Figura 11), é o efeito da natureza do cátion formador do eletrólito na %E de cromo. Verifica-se que utilizando o sal

Na_2SO_4 houve uma %E maior que utilizando o sal Li_2SO_4 . Isso pode ser associado ao modelo do Pseudo-Policátion (Figura 12), proposto por da Silva *et al.* [56,84].

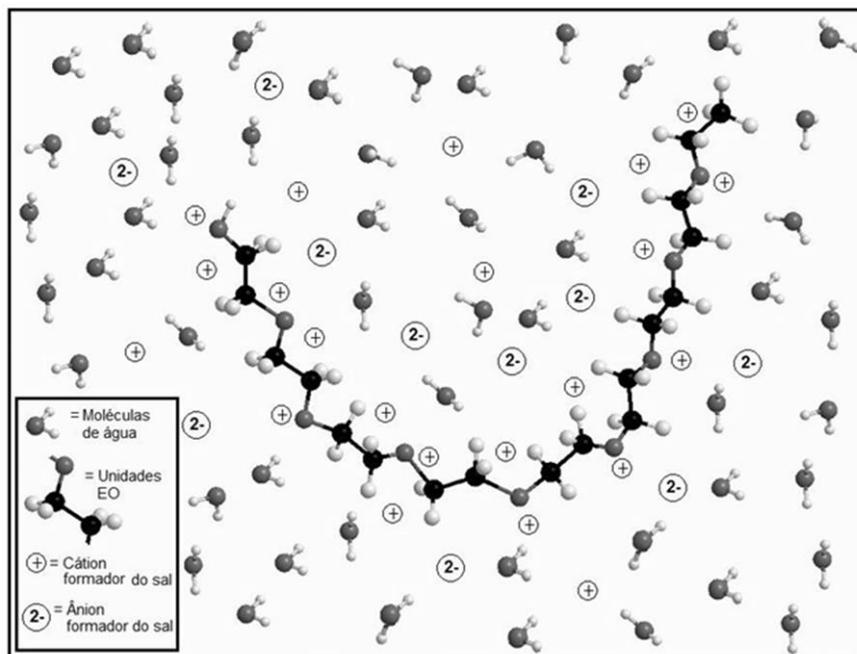


Figura 12. Representação esquemática do pseudo-policátion de um polímero à base de PEO, em solução aquosa [56].

De acordo com este modelo, o pseudo-policátion é uma espécie presente na fase superior do SAB e formada por moléculas de copolímero solvatadas pelos cátions do sal formador do sistema (no caso em estudo, Li^+ ou Na^+). Os cátions interagem com a porção mais hidrofílica das moléculas de L64 (segmentos EO) e, portanto, tornam as moléculas de copolímero tribloco mais carregadas. Essas moléculas carregadas favorecem a interação entre os complexos metálicos e o pseudo-policátion, o que influencia no aumento da %E do analito [56]. Estudos relataram que a interação do cátion Li^+ com o segmento EO é mais intensa, o que implica em um maior número de íons Li^+ solvatando a molécula de copolímero [56,84]. Dessa forma, o pseudo-policátion formado por Li^+ é mais carregado que o pseudo-policátion formado por Na^+ , o que viabiliza uma maior extração da espécie metálica.

Contudo, na extração do complexo metálico formado por cromo e DFC, este efeito do cátion aparentemente não foi tão pronunciado, pois a %E utilizando o sal de Li^+ foi menor (71,3%) do que utilizando o sal de Na^+ (77,6%). Este comportamento pode estar associado à natureza catiônica do complexo $[\text{Cr}(\text{HL})_2]^+$, que possui maior afinidade pelo pseudo-policátion menos carregado positivamente, ou seja, o pseudo-policátion formado por Na^+ , o que justifica os maiores valores de %E obtidos para sistemas constituídos por este cátion.

Este resultado é diferente do observado por da Silva e colaboradores no estudo de partição do ânion nitroprussiato ($[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$) em SAB formado por diferentes tipos de PEO e sais de sulfato. Os autores avaliaram a influência dos sais Li_2SO_4 , MgSO_4 e Na_2SO_4 e obtiveram maiores valores de coeficiente de partição utilizando o SAB constituído por Li_2SO_4 . Como as interações entre o cátion Li^+ e o segmento EO da molécula de polímero são mais intensas do que as interações envolvendo os íons Na^+ e Mg^{2+} , neste caso, a espécie $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ possui maior afinidade pelo pseudo-policátion mais carregado positivamente, ou seja, o pseudo-policátion formado por Li^+ [78].

4.4. Influência do polímero formador do SAB

Utilizando os parâmetros previamente otimizados, avaliou-se o efeito dos copolímeros L64 e L35 na partição do íon metálico. A Figura 13 ilustra a %E de Cr(VI) obtida utilizando os copolímeros estudados:

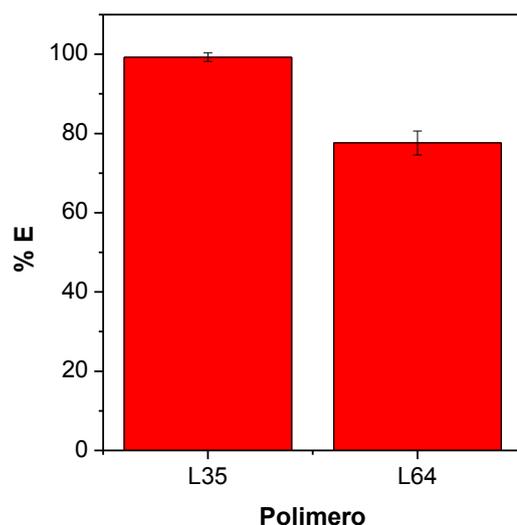


Figura 13. Influência do polímero formador do SAB na porcentagem de extração de Cr(VI) para a FS do sistema.

No sistema formado por L64 + Na₂SO₄ + H₂O, foi possível observar uma %E igual a 77,6%. Para o sistema formado por L35 + Na₂SO₄ + H₂O, verificou-se uma extração quantitativa de cromo (%E = 99,3%). Sabe-se que há uma maior quantidade de segmentos de óxido de etileno (PEO) presentes na macromolécula de L35 (50%), em comparação com a macromolécula de L64, que possui 40% de unidades de óxido de etileno, o que significa que o copolímero L35 é menos hidrofóbico que o L64. Contudo, utilizando L64, a %E do íon metálico foi menor do que utilizando o copolímero L35. Isso pode estar associado as diferentes morfologias das micelas formadas pelo copolímero L35 em relação as micelas formadas por L64, o que significa que há uma maior interação entre as micelas formadas por L35 com o complexo metálico, explicando a maior %E utilizando o polímero menos hidrofóbico.

4.5. Efeito da razão entre as massas das fases

Avaliou-se a influência da razão entre a massa de fase inferior e de fase superior (m_{FI}/m_{FS}) do SAB. Realizou-se esse estudo com o objetivo de pré-concentrar o Cr(VI)

na FS do sistema, de modo a aumentar a sensibilidade na detecção do íon metálico. A Figura 14 ilustra as %E obtidas para cada razão (m_{FI}/m_{FS}) estudada:

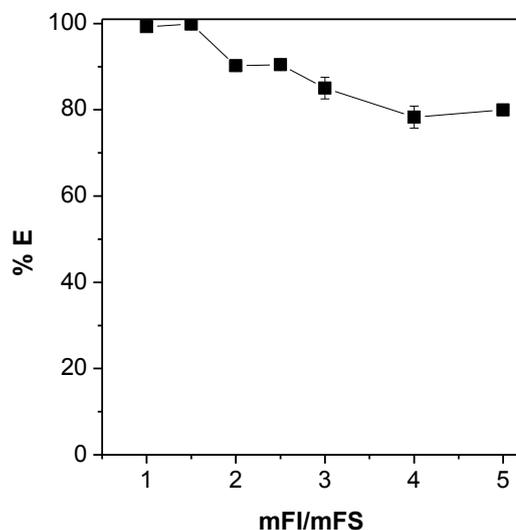


Figura 14. Efeito da razão m_{FI}/m_{FS} na %E de Cr(VI) no SAB L35 + Na₂SO₄ + H₂O (CLA = 46,77 % m/m), na presença do extrator DFC.

Obteve-se melhores porcentagens de extração de Cr(VI) no SAB utilizando as razões (m_{FI}/m_{FS}) iguais a 1,0 (%E = 99,3%) e 1,5 (%E = 99,8%). Contudo, escolheu-se na otimização do método a razão (m_{FI}/m_{FS}) igual a 1,0, pois esta razão permitiu extrair quantitativamente o íon metálico utilizando menor quantidade de fase inferior. Para as demais razões, houve um decréscimo da %E. Isso se deve à menor quantidade de fase superior no sistema, que implica numa menor quantidade de copolímero tribloco e consequentemente numa menor quantidade de sítios hidrofóbicos capazes de interagir com o complexo $[Cr(HL)_2]^+$, o que afeta a partição deste para a FS do sistema.

4.6. Efeito do tempo na extração de Cr(III)

Com a finalidade de verificar o comportamento de partição da espécie trivalente no sistema, foi realizado um estudo de extração de Cr(III) em função do tempo,

utilizando o SAB com todas as variáveis otimizadas para a extração de Cr(VI) (Figura 15). Cr(III) não complexa com a molécula de DFC, o que permite inferir que a espécie trivalente tende a se concentrar na FI do sistema, pois não forma complexos hidrofóbicos com o agente extrator. Para verificar esse comportamento, avaliou-se o efeito do tempo na %E com o objetivo de observar a tendência do íon Cr(III) em se concentrar na fase inferior do sistema.

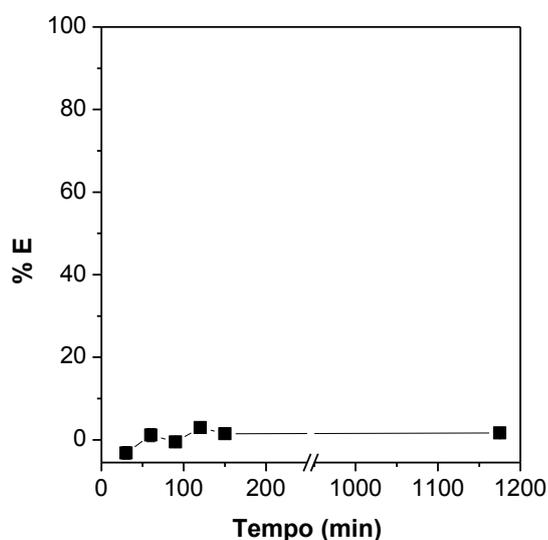


Figura 15. Efeito do tempo na %E de Cr(III) no SAB L35 + Na₂SO₄ + H₂O (CLA = 46,77 % m/m), na presença do extrator DFC (utilizando H₂SO₄ para ajuste de pH).

Verificou-se que Cr(III) não é extraído nessas condições (%E ≈ 0%), o que confirma que a reação de complexação da espécie trivalente com a molécula de DFC não ocorre. Dessa forma, as variáveis otimizadas foram mantidas e as soluções estoque de L35 e Na₂SO₄ foram preparadas utilizando água, cujo pH foi ajustado para 1,00 utilizando HNO₃, o que favorece levemente a oxidação de Cr(III). A máxima %E obtida foi de 8,85%, o que confirma a tendência do íon Cr(III) em se concentrar na FI do sistema. Isso mostra o potencial do SAB formado por L35 + Na₂SO₄ + H₂O para a especiação de cromo, uma vez que as espécies trivalente e hexavalente apresentaram diferentes comportamentos de partição no SAB estudado.

4.7. Validação do Método

Após otimizadas todas as condições de extração de cromo, as principais figuras de mérito do método, tais como linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão e exatidão (ensaios de recuperação) foram determinadas. A Tabela 5 mostra os valores obtidos para as figuras de mérito obtidas:

Tabela 5. Figuras de mérito do método de extração e determinação de Cr(VI) em SAB obtidas por UV/Vis.

Parâmetro		Valores
Equação da reta		Abs = 0,21464 [Cr] + 0,09651
Faixa Linear		0,38 – 20 mg kg ⁻¹
R ²		0,9950
LD (mg/kg)		0,10
LQ (mg/kg)		0,38
DPR (%) (n = 6)	1,50 mg kg ⁻¹	5,50
	7,45 mg kg ⁻¹	3,40
	13,5 mg/kg ⁻¹	7,37
DPR interdias (%)		5,98
Erro Relativo (%)	1,50 mg kg ⁻¹	25,7
	7,45 mg kg ⁻¹	11,3
	13,5 mg/kg ⁻¹	0,472
Recuperação (%)	1,50 mg kg ⁻¹	125
	7,45 mg kg ⁻¹	88,7
	13,5 mg/kg ⁻¹	100

Obteve-se uma resposta linear para concentrações de Cr(VI) variando de 0,38 – 20 mg kg⁻¹ (R² = 0,9950). Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados pelas expressões $3.s/m$ e $10.s/m$, sendo s o desvio padrão obtido a partir das

medidas dos brancos e m a inclinação da curva analítica. Para a determinação dos limites, preparou-se sistemas contendo aproximadamente 1,0000 g de FS contendo o extrator DFC e 54,0000 g de FI contendo o íon metálico, com o objetivo de se atingir altos fatores de pré-concentração e, conseqüentemente, baixos LD e LQ. Neste caso, a curva analítica variou de 0 a 1,6 mg kg⁻¹, devido à alta pré-concentração do complexo metálico na FS do sistema. O LD obtido foi de 0,10 mg kg⁻¹ e o LQ foi de 0,38 mg kg⁻¹, o que está de acordo com o limite permitido para Cr(VI) em lançamentos de efluentes industriais, equivalente a 0,1 mg kg⁻¹, segundo a Resolução CONAMA N° 430/2011.30 [51], mostrando a eficiência do método em se determinar baixas concentrações do analito, atendendo as exigências da legislação.

Avaliou-se a precisão do método por meio do desvio padrão relativo (DPR), utilizando a seguinte equação:

$$DPR = \frac{s}{m} \times 100\% \quad (7)$$

sendo s o desvio padrão e m a média das medidas. A precisão foi avaliada em 3 diferentes níveis de concentração (1,50; 7,50 e 13,5 mg kg⁻¹), inseridos na faixa linear do método, em 6 replicatas. Para o cálculo da precisão inter-dias avaliou-se apenas um nível de concentração 7,5 mg kg⁻¹, e as mesmas condições experimentais foram mantidas. Observa-se que os valores de precisão foram: 5,50% (1,50 mg kg⁻¹), 3,40% (7,50 mg kg⁻¹) e 7,37% (13,5 mg kg⁻¹) e 5,98% (inter-dias). Esses valores mostram que o método obteve uma boa precisão, pois o desvio padrão relativo apresentou valores coerentes com os limites exigidos por alguns guias de validação (ANVISA e FDA), não excedendo ao limite aceitável equivalente a 15% [85-86]. Para o cálculo do erro relativo (ER) e da recuperação (R), foram utilizadas as expressões 8 e 9, respectivamente:

$$ER = ((Valor\ obtido - Valor\ esperado) / Valor\ esperado) \times 100\% \quad (8)$$

$$R = (Valor\ obtido / Valor\ esperado) \times 100\% \quad (9)$$

Foram obtidos valores de erro relativo equivalentes a 25,7% (1,50 mg kg⁻¹), 11,3% (7,50 mg kg⁻¹) e 0,472% (13,5 mg kg⁻¹). Apenas um valor extrapolou o limite aceitável (equivalente a 15%) exigido para o erro relativo (ER = 25,7%), o que indica que o método apresenta uma boa exatidão. Os ensaios de recuperação apresentaram valores iguais a 125% (1,50 mg kg⁻¹), 88,7% (7,50 mg kg⁻¹) e 100% (13,5 mg kg⁻¹). Apenas o valor de R = 125% extrapolou o limite aceitável (até 100%), o que significa que o método apresentou boa eficiência na extração do íon metálico [85-86].

Verifica-se que a maioria dos valores obtidos estão de acordo com os limites aceitáveis determinados por alguns guias de validação [85-87], o que indica que o método é preciso e apresenta boa exatidão, de acordo com os resultados dos ensaios de recuperação.

4.8. Determinação de cromo em amostra de efluente de curtume

Com o objetivo de checar a eficiência do método proposto para determinação de cromo em amostras reais foi realizado um estudo em uma amostra real de efluente de curtume. Inicialmente, determinou-se a concentração de cromo na amostra de efluente de curtume, via FAAS, utilizando o método de adição de padrão e utilizando este valor como referência. Obteve-se uma concentração do íon metálico de 863,22 mg kg⁻¹.

Para o emprego da metodologia proposta, foi realizado uma pré-oxidação da amostra, utilizando uma mistura 2:1 de (HNO₃:HClO₄). Posteriormente, a solução resultante foi submetida à metodologia de preparo dos ensaios do SAB, já descrita

anteriormente e o teor de cromo na fase superior do sistema foi determinado via UV/Vis utilizando o método de adição de padrão, obtendo-se 871,25 mg kg⁻¹. Os valores dos teores de cromo na amostra de efluente de curtume, obtidos por FAAS e pelo método proposto, são estatisticamente iguais, de acordo com o teste *t*, com um nível de significância de 95%.

Dessa forma, verifica-se que o método desenvolvido para a extração e determinação de cromo é eficiente, uma vez que permitiu determinar a concentração do íon metálico próxima do valor de referência. O erro relativo obtido foi de 0,93%, o que está aceitável de acordo com os guias da ANVISA e do FDA [86-87].

5. CONCLUSÕES

Um método simples e ambientalmente seguro de extração e determinação de cromo a partir de amostras de efluente de curtume foi desenvolvido empregando Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB). Foram determinadas as condições ótimas de extração e determinação do íon metálico Cr(VI), avaliando variáveis como: pH do meio reacional (1,00; 3,00; 5,00; 7,00; 9,00; 11,0 e 13,0), influência da presença e concentração do agente extrator 1,5-difenilcarbazida (DFC) (proporções Cr:DFC = 1:0; 1:25, 1:50, 1:75, 1:100, 1:130 e 1:200) , efeito do polímero (L64 e L35) e do eletrólito (Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6$ e MgSO_4) formador do SAB e razão entre as massas das fases (razões $m_{\text{FI}}:m_{\text{FS}} = 1:1$; 1:1,5; 1:2; 1:2,5; 1:3; 1:4; e 1:5) . O íon hexavalente foi extraído (%E = 77,6%) em pH = 1,00, na presença do extrator DFC (proporção 1:130), utilizando o copolímero L64 e o sal Na_2SO_4 , razão $m_{\text{FI}}/m_{\text{FS}} = 1$. Utilizando o copolímero L35, a extração foi bastante significativa (%E = 99,3%), utilizando as condições previamente otimizadas (razão $m_{\text{FI}}/m_{\text{FS}} = 1$). Não foi possível extrair o íon Cr(III) utilizando o SAB otimizado, pois a espécie trivalente não reage com o agente extrator DFC, o que mostra o excelente potencial do método para a especiação de cromo, já que os íons Cr(III) e Cr(VI) apresentam diferentes comportamentos de partição no sistema.

Figuras de mérito como linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão, exatidão e recuperação foram determinadas na validação do método proposto. Obteve-se um comportamento linear ($R^2 = 0,9950$), cuja faixa variou de 0,38 a 20 mg kg^{-1} . O LD e o LQ foram 0,10 mg kg^{-1} e 0,38 mg kg^{-1} , respectivamente. O LD obtido está de acordo com o limite exigido pela legislação

ambiental brasileira, que é de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cr(VI) em lançamentos de efluentes. O método apresentou boa precisão, exatidão e recuperação.

Determinou-se a concentração de Cr(VI) na amostra de efluente de curtume submetida à oxidação, utilizando SAB em condições pré-otimizadas e obteve-se uma concentração de $871,25 \text{ mg kg}^{-1}$, o que é estatisticamente equivalente (segundo o teste *t*, a 95% de confiança) ao valor quantificado na amostra por FAAS, igual a $863,22 \text{ mg kg}^{-1}$. O erro relativo obtido foi de 0,93%, o que o confirma a boa exatidão do método.

Sendo assim, o método proposto para a extração e determinação de Cr(VI) em amostra de efluente de curtume foi bastante eficiente, uma vez que permitiu extrair o metal quantitativamente. Além disso, apresentou valores adequados para as figuras de mérito, o que implica no grande potencial da técnica estudada em substituição a métodos de recuperação operacionalmente inviáveis e que fazem uso de reagentes tóxicos, de alto custo e cancerígenos. Contudo, outros estudos são necessários, a fim de se adequar o método para a aplicação em larga escala, como também utilizá-lo em outros tipos de amostras de efluentes contendo cromo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Malafaia, G.; de Araujo, F. G.; Estrela, D. D.; Guimarães, A. T. B.; Leandro, W. M.; Rodrigues, A. S. D., Corn production in soil containing in natura tannery sludge and irrigated with domestic wastewater. *Agricultural Water Management* **2016**, *163*, 212-218.
- [2] Krishnamoorthy, G.; Sadulla, S.; Sehgal, P. K.; Mandal, A. B., Green chemistry approaches to leather tanning process for making chrome-free leather by unnatural amino acids. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *215*, 173-182.
- [3] Potencial de Diversificação da Indústria Química Brasileira. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep_fep/chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_Relat4_Quimicos_para_couro.pdf, *acessado em* Janeiro de **2016**.
- [4] Pereira, S. V. Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo. Dissertação de mestrado apresentada a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2006**.
- [5] Joseph, K.; Nithya, N., Material flows in the life cycle of leather. *Journal of Cleaner Production* **2009**, *17*, (7), 676-682.
- [6] Mella, B.; Glanert, A. C.; Gutterres, M., Removal of chromium from tanning wastewater and its reuse. *Process Safety and Environmental Protection* **2015**, *95*, 195-201.
- [7] Relatório de Acompanhamento Setorial Indústria do Couro. Disponível em: http://www.abdi.com.br/Estudo/Couro_Relat%C3%B3rio%20de%20Acompanham%20Setorial_mar%C3%A7o2011_vers%C3%A3o%20eletr%C3%B4nica.pdf, *acessado em* Janeiro de **2016**.
- [8] Livestock and Poultry: World Markets and Trade. Disponível em: http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/livestock_poultry.pdf, *acessado em* Janeiro de **2016**.
- [9] http://www1.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/abate-leite-couro-ovos_201502comentarios.pdf, *acessado em* Fevereiro de 2016.
- [10] World Statistical Compendium for Raw Hides and Skins, Leather and Leather Footwear 1998-2014. Disponível em: <http://www.fao.org/3/a-i4651e.pdf>, *acessado em* Fevereiro de **2016**.
- [11] http://www.worldleathercongress2015.com/documents/14/brazil_tanning_industry_cicb@wlc2015milan.pdf, *acessado em* Fevereiro de **2016**.

- [12] Exportações Brasileiras de Couros e Peles. Disponível em: <http://www.cicb.org.br/wp-content/uploads/2016/01/TOTAL-DEZ15-VR.pdf>, *acessado em* Fevereiro de **2016**.
- [13] O Couro e o Curtume Brasileiro. Disponível em: http://www.cicb.org.br/?page_id=6369, *acessado em* Fevereiro de **2016**.
- [14] http://camarasambientais.cetesb.sp.gov.br/wpcontent/uploads/sites/49/2015/05/Guia-T%C3%A9cnico-Ambiental-de-Curtumes-S%C3%A9rie-Produ%C3%A7%C3%A3o-Mais-Limpa-_2%C2%AA-Edi%C3%A7%C3%A3o.pdf, *acessado em* Fevereiro de **2016**.
- [15] Streit, K. F. Estudo da aplicação da técnica de eletrodialise no tratamento de efluentes de curtume. Dissertação de Mestrado apresentada a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2006**.
- [16] Lofrano, G.; Meric, S.; Zengin, G. E.; Orhon, D., Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. *Science of the Total Environment* **2013**, *461*, 265-281.
- [17] Tanneries. Disponível em: <http://www.fao.org/wirdocs/lead/x6114e/x6114e05.htm>, *acessado em* Fevereiro de **2016**.
- [18] Dixit, S.; Yadav, A.; Dwivedi, P. D.; Das, M., Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. *Journal of Cleaner Production* **2015**, *87*, 39-49.
- [19] de Abreu, M. A. Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos. Tese de Doutorado apresentada a Universidade de São Paulo, São Paulo, **2006**.
- [20] Tratamento Químico de Couros e Peles. Disponível em: http://www.crq4.org.br/couros_e_peles, *acessado em* Fevereiro de **2016**.
- [21] Bacardit, A.; Baquero, G.; Sorolla, S.; Olle, L., Evaluation of a new sustainable continuous system for processing bovine leather. *Journal of Cleaner Production* **2015**, *101*, 197-204.
- [22] Monteito, J. M.; Albuquerque, U. P.; Araújo, E. L.; Amorim, E. L. C. Tannis: from chemistry to ecology. *Química Nova* **2005**, *28*, (5), 892-896.
- [23] Sivakumar, V.; Verma, V. R.; Rao, P. G.; Swaminathan, G., Studies on the use of power ultrasound in solid-liquid myrobalan extraction process. *Journal of Cleaner Production* **2007**, *15*, (18), 1813-1818.
- [24] Moura, M. C. P. A. Otimização do Processo de Recuperação do Cromo de Efluentes de Curtumes por Microemulsões no Extrator Morris. Dissertação de Mestrado apresentada a Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, **1997**.

- [25] Zhang, C. X.; Lin, J.; Jia, X. J.; Peng, B. Y., A salt-free and chromium discharge minimizing tanning technology: the novel cleaner integrated chrome tanning process. *Journal of Cleaner Production* **2016**, *112*, 1055-1063.
- [26] Santos, L. M.; Gutterres, M., Reusing of a hide waste for leather fatliquoring. *Journal of Cleaner Production* **2007**, *15*, (1), 12-16.
- [27] Kanagaraj, J.; Senthilvelan, T.; Panda, R. C.; Kavitha, S., Eco-friendly waste management strategies for greener environment towards sustainable development in leather industry: a comprehensive review. *Journal of Cleaner Production* **2015**, *89*, 1-17.
- [28] Li, S. Q.; Li, J.; Yi, J.; Shan, Z. H., Cleaner beam house processes trial on cattle sofa leather. *Journal of Cleaner Production* **2010**, *18*, (5), 471-477.
- [29] Valente, J. P. S.; Padilha, P. M.; Silva, A. M. M. Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu – SP. *Eclética Química* **1997**, *22*.
- [30] Youb, G. M.; Hamzeh, A.; Al-Hindi, M., The Impact of Process Sequences on Pollutant Removal Efficiencies in Tannery Wastewater Treatment. *Water Air and Soil Pollution* **2013**, *224*, (1).
- [31] Morera, J. M.; Bartoli, E.; Chico, R.; Sole, C.; Cabeza, L. F., Minimization of the environmental impact of chrome tanning: a new process reusing the tanning floats. *Journal of Cleaner Production* **2011**, *19*, (17-18), 2128-2132.
- [32] Kavouras, P.; Pantazopoulou, E.; Varitis, S.; Vourlias, G.; Chrissafis, K.; Dimitrakopoulos, G. P.; Mitrakas, M.; Zouboulis, A. I.; Karakostas, T.; Xenidis, A., Incineration of tannery sludge under oxic and anoxic conditions: Study of chromium speciation. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *283*, 672-679.
- [33] Yeo, J.; Kim, D. H.; Bokare, A. D.; Choi, W., Photochemical removal of hexavalent chromium through iodide oxidation under 254 nm irradiation. *Separation and Purification Technology* **2012**, *91*, 18-22.
- [34] Chen, S. J.; Zhang, X. S.; Yu, L. Y.; Wang, L.; Li, H., Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) in tannery wastewater using low pressure ion chromatography combined with flow injection spectrophotometry. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2012**, *88*, 49-55.
- [35] Fu, D. L.; Guo, W. Y.; Liu, Y. J.; Chi, Y. H., Adsorption and dissociation of H₂S on Mo₂C(001) surface-A first-principle study. *Applied Surface Science* **2015**, *351*, 125-134.
- [36] Barbera, N.; Montana, A.; Indorato, F.; Arbouche, N.; Romano, G., Domino effect: An unusual case of six fatal hydrogen sulfide poisonings in quick succession. *Forensic Science International* **2016**, *260*, E7-E10.

- [37] de Freitas, T. C. M. O cromo na indústria de curtumes de Mato Grosso do Sul, Brasil: Aspectos Ecológicos. Tese de Doutorado apresentada a Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Mato Grosso do Sul, Campo Grande, **2006**.
- [38] Vaz, L. G. L.; Klen, M. R. F.; Veit, M. T.; da Silva, E. A.; Barbiero, T. A.; Bergamasco, R. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. *Eclética Química*, **2010**, 35, (4), 45-54.
- [39] Dhayalan, K.; Fathima, N. N.; Gnanamani, A.; Rao, J. R.; Nair, B. U.; Ramasami, T., Biodegradability of leathers through anaerobic pathway. *Waste Management* **2007**, 27, (6), 760-767.
- [40] Fellahi, O.; Barras, A.; Fan, G. H.; Coffinier, Y.; Hadjersi, T.; Maamache, M.; Szunerits, S.; Boukherroub, R., Reduction of Cr(VI) to Cr(III) using silicon nanowire arrays under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials* **2016**, 304, 441-447.
- [41] Matos, G. D.; dos Reis, E. B.; Costa, A. C. S.; Ferreira, S. L. C., Speciation of chromium in river water samples contaminated with leather effluents by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration by cloud point extraction. *Microchemical Journal* **2009**, 92, (2), 135-139.
- [42] http://www2.fc.unesp.br/lvq/LVQ_tabela/024_cromo.html, acessado em Março de **2016**.
- [43] Chrome's Special Trump Cards. Disponível em: http://www.icdacr.com/index.php?option=com_content&view=article&id=91&Itemid=342&lang=en, acessado em Março de **2016**.
- [44] Silva, G. P.; Santos, A. G.; Cunha, R. S.; Silva, P. S. G.; Oliveira, J. A. M. Evaluation of physical and chemical properties of electrodeposited Ni-W-P obtained in hull cell *Química Nova*, **2015**, 38, (10), 1253-1259.
- [45] Dhal, B.; Abhilash; Pandey, B. D., Process optimization for bio-beneficiation of a chromite concentrate by a Cr(VI) reducing native microbe (*Bacillus* sp.). *International Journal of Mineral Processing* **2013**, 123, 129-136.
- [46] Panda, R. C.; Selvasekhar, S.; Murugan, D.; Sivakumar, V.; Narayani, T.; Sreepadha, C., Cleaner production of basic chromium sulfate - with a review of sustainable green production options. *Journal of Cleaner Production* **2016**, 112, 4854-4862.
- [47] Tripathy, S. K.; Murthy, Y. R.; Singh, V., Characterisation and separation studies of Indian chromite beneficiation plant tailing. *International Journal of Mineral Processing* **2013**, 122, 47-53.
- [48] Geology and Mineralogy. Disponível em: http://www.icdacr.com/index.php?option=com_content&view=article&id=157:geology-and-mineralogy&catid=38&Itemid=341&lang=en, acessado em Março de 2016.

- [49] El-Sherif, I. Y.; Tolani, S.; Ofosu, K.; Mohamed, O. A.; Wanekaya, A. K., Polymeric nanofibers for the removal of Cr(III) from tannery waste water. *Journal of Environmental Management* **2013**, *129*, 410-413.
- [50] Apte, A. D.; Verma, S.; Tare, V.; Bose, P., Oxidation of Cr(III) in tannery sludge to Cr(VI): Field observations and theoretical assessment. *Journal of Hazardous Materials* **2005**, *121*, (1-3), 215-222.
- [51] Resolução N°430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>, *acessado em Março de 2016*.
- [52] Kalidhasan, S.; Ganesh, M.; Sricharan, S.; Rajesh, N., Extractive separation and determination of chromium in tannery effluents and electroplating waste water using tribenzylamine as the extractant. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *165*, (1-3), 886-892.
- [53] Mior, R.; Dutra, J. N. B.; Carasek, E.; Martendal, E. Desenvolvimento de um método analítico baseado em microextração líquido-líquido para a determinação de cromo (VI) em amostras aquosas com detecção por espectrometria de absorção atômica em chama. *Química Nova*, **2013**, *36*, (7), 942-946.
- [54] Sereshti, H.; Farahani, M. V.; Baghdadi, M., Trace determination of chromium(VI) in environmental water samples using innovative thermally reduced graphene (TRG) modified SiO₂ adsorbent for solid phase extraction and UV-vis spectrophotometry. *Talanta* **2016**, *146*, 662-669.
- [55] Kostova, D., Extraction of chromium(VI) with blue tetrazolium chloride and tetranitrotetrazolium blue chloride. *Journal of Analytical Chemistry* **2014**, *69*, (11), 1030-1036.
- [56] Rodrigues, G.D. Desenvolvimento e aplicação de novos sistemas aquosos bifásicos para determinação e separação de metais. Tese de Doutorado apresentada a Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, **2012**.
- [57] da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Paggioli, F. J. Sistema aquoso bifásico: uma alternativa para extração de íons. *Química Nova*, **2006**, *29*, (6), 1332-1339.
- [58] Martins, J. P.; Carvalho, C. P.; da Silva, L.; Coimbra, J. S. R. da Silva, M. C. H.; Rodrigues, G. D.; Minim, L. Liquid-liquid equilibria of na áqueos two-phase system containing poly(ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at diferente temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2008**, *53*, 238-241.
- [59] Zaslavsky, B. Y. Aqueous Two-Phase Partitioning, Physical Chemistry and Bio-analytical Applications. Marcel Dekker, New York, **1995**.
- [60] Brigdes, N.; Gutowski, K. Rogers, R. Investigation of áqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts withkosmotropic salts (salt-salt ABS). *Green Chemistry* **2007**, *9*, (2), 177-183.

- [61] de Lemos, L. R.; Santos, I. J. B.; Rodrigues, G. D.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H., Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction using aqueous two-phase system. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *237*, 209-214.
- [62] Leite, D. S. Separação hidrometalúrgica de cobre e cobalto provenientes de baterias íon-lítio empregando sistemas aquosos bifásicos. Dissertação de Mestrado apresentada a Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, **2015**.
- [63] da Silva, L. H. M.; Loh, W. Aqueous two-phase systems: fundamentals and applications for partitioning/purification of proteins. *Química Nova* **2006**, *29*, (6), 1345-1351.
- [64] Santesson, S.; Ramirez, I. B. R.; Viberg, P.; Jergil, B.; Nilsson, S., Affinity two-phase partitioning in acoustically levitated drops. *Analytical Chemistry* **2004**, *76*, 303-308.
- [65] Azevedo, A. M.; Gomes, A. G.; Rosa, P. A. J.; Ferreira, I. F.; Pisco, A.; Aires-Barros, M. R., Partitioning of human antibodies in polyethylene glycol-sodium citrate aqueous two-phase systems. *Separation and Purification Technology* **2009**, *65*, 14-21
- [66] Everberg, H.; Clough, J.; Henderson, P.; Jergil, B.; Tjerneld, F.; Ramirez, I. B. R., Isolation of Escherichia coli inner membranes by metal affinity two-phase partitioning. *Journal of Chromatography A* **2006**, *1118*, 244-252.
- [67] Alejandro, N.; Chuan, L.; Lyddiat, A. Aqueous two-phase recovery of bio-nanoparticles: A miniaturization study for the recovery of bacteriophage T4. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* **2007**, *854*, (1-2), 13-19.
- [68] da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Francisco, K. R.; Cardoso, M. V. C.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. R. PEO -[M(CN)(5)NO](x-) (M = Fe, Mn, or Cr) interaction as a driving force in the partitioning of the pentacyanonitrosylmetallate anion in ATPS: Strong effect of the central atom. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, (37), 11669-11678.
- [69] Rodrigues, G. D.; da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Paggioli, F. J.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. D., Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. *Separation and Purification Technology* **2008**, *62*, (3), 687-693.
- [70] Wang, R. J.; Tang, Y. Q.; Wang, Y. L., Effects of Cationic Ammonium Gemini Surfactant on Micellization of PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers in Aqueous Solution. *Langmuir* **2014**, *30*, (8), 1957-1968.
- [71] da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Júnior, J. A.; Guimarães, R. O.; Martins, J. P. Liquid-liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄, Li₂SO₄ or MgSO₄. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2006**, *51*, 2260-2264.
- [72] Rodrigues, G. D.; da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Teixeira, L. S.; Andrade, V. M. Liquid-liquid phase equilibrium of triblock copolymer L64, poly(ethylene oxide-

b-propylene oxide-*b*-ethylene oxide), with sulfate salts from (278.15 ° 298.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2009**, *54*, 1894-1898.

[73] Andrade, V. M.; Rodrigues, G. D.; de Carvalho, R. M. M.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. Aqueous two-phase systems of copolymer L64 + organic salt + water: Enthalpic L64-salt interaction and Othmer-Tobias, NRTL and UNIFAC thermodynamic modeling. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *171*, 9-15.

[74] Schuldiner, S.; Clardy, F. Determination of chromium by oxidation with perchloric acid. *Industrial and Engineering Chemistry-Analytical Edition* **1946**, *18*, (11), 728-729.

[75] Zvarova, T.; Shinev, V.; Vorobeva, G.; Spivakov, B.; Zolotov, Y., Liquid-liquid extraction in the absence of usual organic solvents - Application of two-phase aqueous systems based on a water-soluble polymer. *Microchimica Acta* **1984**, *3*, (5-6), 449-458.

[76] Lacerda, V.; Mageste, A.; Santos, I.; da Silva, L.; da Silva, M., Separation of Cd and Ni from Ni-Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems. *Journal of Power Sources* **2009**, *193*, (2), 908-913.

[77] Rodrigues, G. D.; de Lemos, L. R.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H., Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium. *Journal of Chromatography A* **2013**, *1279*, 13-19.

[78] da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; de Aquino, R. A. N.; Francisco, K. R.; Cardoso, M. V. C.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. R., Nitroprusside-PEO enthalpic interaction as a driving force for partitioning of the Fe(CN)(5)NO (2-) anion in aqueous two-phase systems formed by poly(ethylene oxide) and sulfate salts. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, (46), 23540-23546.

[79] Yousefi, S. M.; Shemirani, F., Selective and sensitive speciation analysis of Cr(VI) and Cr(III) in water samples by fiber optic-linear array detection spectrophotometry after ion pair based-surfactant assisted dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, *254*, 134-140.

[80] Willems, G. J.; Blaton, N. M.; Peeters, O. M.; Deranter, C. J., Interaction of chromium(VI), chromium(III) and chromium(II) with diphenylcarbazide, diphenylcarbazone and diphenylcarbadiazone. *Analytica Chimica Acta* **1977**, *88*, (2), 345-352.

[81] Ramirez, M. T.; MoralesPerez, A.; RojasHernandez, A.; Gonzalez, I., Electrochemical study of 1,5-diphenylcarbazide and 1,5-diphenylcarbazone in 0.3 M HClO₄. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *410*, (2), 203-212.

[82] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/259225?lang=pt®ion=BR>, acessado em Maio **2016**.

[83] Martins, L. R. Avaliação do potencial biotecnológico de fungos brasileiros em reações de biotransformação e biorremediação. Tese de Doutorado apresentada a Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, **2009**.

[84] da Silva, L.; Loh, W. Calorimetric investigation of the formation of aqueous two-phase systems in ternary mixtures of water, poly(ethylene oxide) and electrolytes (or dextran). *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, (43), 10069-10073.

[85] http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES, *acessado em* Abril de **2016**.

[86] <http://www.fda.gov/downloads/Drugs/.../Guidances/UCM070336.pdf>, *acessado em* Abril de **2016**.