

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO QUÍMICA DA QUALIDADE DE COUROS  
E EFLUENTES DE CURTUME**

**Carlos Eduardo Mendes Braz**

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA  
ANALÍTICA

**Orientadora: Dra. Ana Rita de Araújo Nogueira**

**\* bolsista CAPES/EMBRAPA**

**São Carlos - SP  
2019**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Carlos Eduardo Mendes Braz, realizada em 02/04/2019:

---

Profa. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira  
EMBRAPA

---

Prof. Dr. Manuel Antonio Chagas Jacinto  
EMBRAPA

---

Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho  
UFSCar

---

Prof. Dr. Marcos Yassuo Kamogawa  
ESALQ/USP

---

Profa. Dra. Roberta Cerasi Urban  
UFSCar

A meu Pai Carlos Luiz Braz,  
minha Tia Maria Abadia e minha  
avó Euridice Moreira (♥), dedico  
esse trabalho.

*“...E nos seus olhos era tanto brilho  
Que mais que seu filho  
Eu fiquei seu fã...”*

***Nelson Gonçalves***

*“...Não é sobre chegar no topo do mundo e saber que venceu  
É sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu...”*

***Ana Vilela***

# Agradecimentos

---

Gostaria de agradecer todas as pessoas que me apoiaram durante o desenvolvimento deste trabalho...

Agradeço à Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira por aceitar o pedido de orientação, por toda parceria durante a execução do trabalho, um exemplo de profissionalismo e dedicação.

Ao Dr. Manuel Antonio C. Jacinto e todos integrantes do laboratório de Peles e Couro da Embrapa Pecuária Sudeste por toda ajuda, parceria e ensinamentos durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Edenir por todo ensinamento desde as disciplinas até na parte prática do trabalho.

À Dra. Emanuele Pitzalis, o Dr. Alessandro D'Ulivo e todos os funcionários e amigos do *Consiglio Nazionale de Ricerca* área de Pisa por possibilitar o período de estágio no exterior e pela receptividade.

Ao Dr. Gilberto, Ms. Marcio, Ms Carlos Eduardo Jordão, Dr. Avelardo, Cidinha, Cristina, Natal, Anne e todos os funcionários da Embrapa Pecuária Sudeste por todo apoio.

Ao Prof. Dr. Joaquim A. Nóbrega pelas sugestões durante as reuniões de grupo.

À Embrapa Instrumentação pelo apoio nas análises termogravimétricas.

A todos os amigos do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, aos amigos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara e aos mestres e amigos que partilhamos bons momentos durante a graduação em Catalão.

Aos amigos feitos durante o estágio em Pisa, Itália.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas concedidas (doutorado: 88882.156994/2017-01 e doutorado sanduiche: 88881.132285/2016-01). Código de Financiamento 001.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (processos 2015/14488-0 e 2011/51564-6), pelo auxílio financeiro.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos.

À minha família que tanto me apoiou em especial minha mãe Sãozinha e meu irmão Rodrigo que nunca mediram esforços para realização desse sonho.

Ao meu pai Carlinhos Braz, meu exemplo de vida e que me ensinou a importância da educação.

À todos que me acompanharam, vibraram, contribuíram, rezaram e torceram para que esse dia chegasse...

Meu sincero muito obrigado!

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATR-FTIR	Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (Espectroscopia vibracional da região do infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada)
BEC	Background Equivalent Concentration (Concentração equivalente ao sinal de fundo)
CANE	Raça bovina pai Canchim e mãe Nelore
CASN	Raça bovina Canchim e mãe ½ Senepol + ½ Nelore
CATA	Raça bovina pai Canchim e mãe ½ Angus + ½ Nelore
CCD	Dispositivo de carga acoplada
CICB	Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil
DT	Derivative thermogravimetry (Derivada da curva termogravimétrica)
E	Teste de alongamento
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de absorção atômica com chama)
HNE	Raça bovina pai Hereford e mãe Nelore
HSN	Raça bovina pai Hereford e mãe ½ Senepol + ½ Nelore
HTA	Raça bovina pai Hereford e mãe ½ Angus + ½ Nelore
ICP OES	Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente)
INAA	Instrumental Neutron Activation Analysis (Análise por Ativação Neutrônica Instrumental)
ISO	International Organization for Standardization (Organização Internacional para Normalização)
IV	Infrared (Infravermelho)
kNN	K-nearest neighbor
L	Direção longitudinal do corpo de prova
LIBS	Laser-induced breakdown spectrometry
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
MF	Couro curtido ao tanino “ <i>metal free</i> ”
MIP OES	Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas)
NBR	Norma Brasileira
NIRS	Near-Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de radiação na região do infravermelho próximo)
ODO	Raça ovina Dorper
ODS	Raça ovina ½ Dorper + ½ Santa Inês
OIF	Raça ovina Ile de France
OIS	Raça ovina ½ Ile de France + ½ Santa Inês

OSI	Raça ovina Santa Inês
OTS	Raça ovina ½ Texel + ½ Santa Inês
OTX	Raça ovina Texel
PCA	Principal Component Analysis (Análise de Componentes Principais)
PLS	Partial Least Squares
PLS-DA	Partial Least Squares Discriminant Analysis
SDH	Teste de rasgamento duas pernas
SIMCA	Soft independent modeling by class analogy
T	Direção transversal do corpo de prova
TG	Termogravimetria
TMAH	Hidróxido de tetrametilamônio
TS	Teste de tração
TT	Teste de rasgamento
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta – visível
WDXRF	<i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence</i>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.2.1.1:</b> Acrônimos, raças e características dos ovinos. ....	10
<b>Tabela 1.3.1.1:</b> Intervalo, média e desvio padrão dos resultados obtidos nos ensaios físico-mecânicos dos couros dos diferentes grupos genéticos e para os curtimentos ao cromo (Cr) e ao tanino (MF). ....	17
<b>Tabela 1.3.1.2:</b> Intervalo, média e desvio padrão dos resultados obtidos nos ensaios físico-mecânicos dos couros dos diferentes grupos genéticos e para os curtimentos ao cromo (Cr) e ao tanino (MF). ....	188
<b>Tabela 1.3.2.1:</b> Dados obtidos por meio das curvas termogravimétricas das amostras de couro dos diferentes grupos genéticos e tipo de curtimento (Cr: curtimento ao Cr(III) e MF: ao tanino “ <i>metal free</i> ”) ....	24
<b>Tabela 2.2.4.1:</b> Valores utilizados como referência para criação das classes ....	32
<b>Tabela 2.3.2.1:</b> Exatidão, especificidade e taxa de alarme falso das classes 1 e 2 (calibração e validação) para o modelo kNN. ....	39
<b>Tabela 2.3.2.2:</b> Exatidão, especificidade e taxa de alarme falso das classes 1 e 2 (calibração e validação) para o modelo SIMCA. ....	40
<b>Tabela 2.3.2.3:</b> Exatidão, especificidade e taxa de alarme falso das classes 1 e 2 (calibração e validação) para o modelo PLS-DA. ....	41
<b>Tabela 3.1.1:</b> Comparação do MIP OES com outras técnicas espectroanalíticas ....	46
<b>Tabela 3.2.1.1.1:</b> Trabalhos da literatura que avaliaram os teores de elementos inorgânicos em diferentes amostras de couros. ....	50
<b>Tabela 3.2.3.2.1:</b> Planejamento $2^3$ aplicado para otimização do preparo de amostra em bloco digestor, % de recuperação de cromo, % de remoção de carbono e valores de desejabilidade individuais ( $dCr$ e $dC$ ) e desejabilidade global ( $D$ ). ....	57
<b>Tabela 3.2.3.3.1:</b> Planejamento $2^3$ aplicado para otimização do preparo via solubilização alcalina e resposta de % de recuperação de cromo. ....	58
<b>Tabela 3.2.3.4.1:</b> Intervalo linear e $R^2$ da curva de calibração, LOD e LOQ ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para os preparos de amostras (A) decomposição ácida em bloco digestor e (B) solubilização alcalina em banho termostatizado ....	60
<b>Tabela 3.2.3.5.1:</b> Teor total de cromo nas amostras de couro de bovinos, ovinos e caprinos determinados por MIP OES por ambos procedimentos de preparo de amostras e valores referente ao teste- $t$ com intervalo de confiança de 95%. ....	61
<b>Tabela 3.2.3.6.1:</b> Frações de massa de cromo total e extraído com solução artificial de suor nas amostras de couro ....	63
<b>Tabela 3.3.3.1.1:</b> Valores de pH, sólidos, DBO, DQO e biodegradabilidade para as amostras de efluentes. ....	75
<b>Tabela 3.3.3.2.1:</b> Parâmetros analítico para determinação de Cr(VI) ....	77
<b>Tabela 3.3.3.2.2:</b> Teor de cromo total, Cr(VI) e o previsto na legislação para as amostras de efluente de curtume. ....	77
<b>Tabela 3.3.3.3.1:</b> Planejamento fatorial $2^3$ empregado para otimização do procedimento de preparo de amostra de efluente de recurtimento (esse calculo foi feito para qual volume de efluente? Isso é importante! Indicar aqui). ....	79



<b>Tabela 3.3.3.3.1.1:</b> Recuperação obtida nos testes de adição e recuperação para o efluente de recurtimento.....	81
<b>Tabela 3.3.3.3.1.2:</b> Valores de $R^2$ , LOD, LOQ e teor máximo para descarte permitido pela resolução do CONAMA .....	82
<b>Tabela 3.3.3.3.2.1:</b> Elementos determinados nas amostras de efluentes. ....	83

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Esquema do processo de curtimento de peles .....	2
<b>Figura 2:</b> Representação das ligações entre agente curtente e colágeno para os curtimentos ao cromo (a) e ao tanino (b). .....	4
<b>Figura 1.2.2.1:</b> Esquema da pele de ovino representando as partes A e B e a região em destaque é a parte do dorso lombar do animal. ....	11
<b>Figura 1.2.3.1:</b> Exemplos dos corpos de prova utilizados nos ensaios físico-mecânicos. ....	12
<b>Figura 1.3.1.1:</b> Gráfico da primeira versus segunda componente principal (a) scores (b) loadings dos dados obtidos dos testes físico-mecânicos.....	19
<b>Figura 1.3.1.2:</b> PCA scores (a) e loadings (b) da PC1 versus PC2 dos dados obtidos por meio da média das direções L e T dos testes físico-mecânicos .....	20
<b>Figura 1.3.2.1:</b> Curvas TG e DTG dos couros curtidos ao cromo (Cr) e ao tanino (MF) para cada genótipo. Especificar aqui a descrição dos nomes .....	23
<b>Figura 1.3.2.2:</b> PCA scores (a) e loadings (b) da PC1 versus PC2 dos dados obtidos por meio da análise termogravimétrica. Cr – Cr(III); MF – tanino. Tonset (°C); Perda de massa, umidade e cinzas (%). ....	25
<b>Figura 2.3.1.1:</b> Espectros de NIR das amostras de couro (a) espectros originais, (b) após normalização, primeira derivada e centrado na média. ....	35
<b>Figura 2.3.1.2:</b> Vetores de regressão do modelo PLS-DA para as classes 1 (a) e 2 (b) referente aos 4 testes físico-mecânicos.....	37
<b>Figura 2.3.2.1:</b> Figuras de mérito (exatidão, sensibilidade, especificidade e taxa de alarme falso) para o modelo kNN.....	39
<b>Figura 2.3.2.2:</b> Figuras de mérito (exatidão, sensibilidade, especificidade e taxa de alarme falso) para o modelo SIMCA. ....	40
<b>Figura 2.3.2.3:</b> Figuras de mérito (exatidão, sensibilidade, especificidade e taxa de alarme falso) para o modelo PLS-DA.....	41
<b>Figura 3.3.3.3.1:</b> Superfície de resposta do planejamento com composto central para o efluente de recurtimento. ....	80

## APÊNDICE

**Apêndice 01:** Curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) de todas as raças de ovinos e tipo de curtimento avaliado.

**Apêndice 02:** Curva e parâmetros analíticos utilizados para determinação de Cr no lixiviado de suor artificial por MIP OES.

**Apêndice 03:** Curva analítica utilizada para determinação de Carbono no efluente de curtume por ICP OES.

## RESUMO

AVALIAÇÃO QUÍMICA DA QUALIDADE DE COUROS E EFLUENTES DE CURTUME. Para a transformação da pele de animais em couro, um material estável e imputrescível, diversos produtos químicos são utilizados para a produção de um material com boa qualidade e aspecto. Por ser de baixo custo e gerar um produto de alta resistência, o Cr(III) é o principal agente curtente utilizado na transformação de peles. No entanto, apresenta-se como tóxico, principalmente na forma oxidada (Cr(VI)). Alternativa considerada ambientalmente mais amigável é a utilização de taninos (sintéticos ou vegetais), em substituição ao Cr(III). Independente do processo de curtimento é importante avaliar a qualidade do couro produzido e os resíduos gerados, cujas características devem ser conhecidas, visando tratamento ou reutilização. Dessa forma, esta tese tem como objetivos avaliar a qualidade e a estabilidade térmica de couros de ovinos de diferentes genótipos curtidos ao Cr(III) ou ao tanino; propor modelos para avaliação da qualidade de couros bovinos combinando espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) com dados físico-mecânicos; e o desenvolvimento de procedimentos para determinação dos teores de constituintes inorgânicos tanto no produto final (couro) quanto nos efluentes gerados no processo de curtimento. A influência do genótipo e do tipo de curtente, cromo ou taninos, nas propriedades físico-mecânicas e na estabilidade térmica de couros de ovinos foi avaliada com o auxílio de Análise de Componentes Principais (PCA). Os resultados indicaram maior influência do tipo de curtimento do que os relativos ao genótipo dos animais. O couro curtido ao cromo é termicamente mais estável quando comparado ao couro curtido ao tanino, porém, essa diferença ocorre somente em temperaturas superiores a 250°C. Também foram observadas diferenças na direção em que o teste físico-mecânico foi realizado, longitudinal ou transversal ao eixo céfalo-caudal causada em função da forma com que as fibras de colágenos são distendidas durante o ensaio físico-mecânico. A combinação da espectroscopia NIR associada a ferramentas quimiométricas foi empregada na construção de modelos de classificação para predição da qualidade de couros bovinos a partir dos dados físico-mecânicos de resistência a tração, alongamento e resistência ao rasgamento e rasgamento duas pernas. A exatidão média obtida com diferentes modelos (kNN, SIMCA e PLS-DA) foi de 88%. Para a determinação de cromo presente nos couros foram desenvolvidas estratégias de preparo de amostras empregando digestão ácida e solubilização alcalina com hidróxido de tetrametilamônio (TMAH). As determinações foram feitas por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES). Amostras de couros de bovinos, ovinos e caprinos foram analisadas após digestão de acordo com as melhores condições previamente definidas por planejamento experimental, sendo que os resultados não se apresentaram estatisticamente diferentes (teste-*t*) em ambos os procedimentos utilizados. Estratégias de preparo de amostras de efluentes de curtume para determinação dos elementos previstos na legislação (CONAMA 430/2011) foram avaliadas em um sistema de radiação UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e determinação por MIP OES. Diferentes técnicas analíticas foram aplicadas para avaliar a qualidade de couros e efluentes de curtume e apresentam-se adequadas, tanto do ponto de vista de qualidade do produto quanto para a avaliação e proposta de tratamento dos resíduos gerados.

**Palavras chave:** couro, efluente, taninos, qualidade, preparo de amostras

## ABSTRACT

QUALITY AND CHEMICAL EVALUATION OF LEATHER AND EFFLUENT FROM TANNING PROCESS. For the transformation of animal skin into leather, a stable and not putrescible material, various chemicals are used to produce a material with good quality and appearance. Because it presents a low cost and generates high strength product, Cr(III) is the main tanning agent used in leather processing. However, it is toxic, mainly in the oxidized form (Cr(VI)). The environmentally friendly alternative is the use of tannins (synthetic or vegetable), replacing Cr(III). Regardless of the tanning process, it is important to evaluate the quality of the leather produced and the generated waste, whose characteristics must be known for treatment or reuse. Thus, this thesis aims to evaluate the quality and thermal stability of sheep hides of different genotypes tanned with Cr(III) or tannin; the proposition of models for assessing the quality of bovine hides by combining near-infrared spectroscopy (NIRS) with physic-mechanical data; and the development of procedures to determine the inorganic constituents in the final product (leather) and in the effluents generated during the tanning process. The influence of the genotype and the type of tanning, chromium or tannins, on the physical-mechanical properties and thermal stability of sheep hides, was evaluated with the aid of Principal Component Analysis (PCA). The results indicated a more significant influence on the type of tanning than those related to the genotype of the animals. Chromium-tanned leather is more stable thermally when compared to tanned leather, but this difference occurs only at temperatures above 250 °C. Differences were also observed in the direction that the physical-mechanical test was performed, longitudinal or transverse to the cephalous-caudal axis caused as a function of the way in which the collagen fibers are elongated during the physical-mechanical test. The combination of NIRS associated with chemometric tools was used in the construction of classification models to predict the quality of bovine hides from physical-mechanical data, such as tensile strength, elongation, and resistance to tear and tear two legs. The mean accuracy obtained with different models (kNN, SIMCA, and PLS-DA) was 88%. For the determination of chromium present in hides, the preparation of samples using acid digestion and alkaline solubilization with tetramethylammonium hydroxide (TMAH) were developed. The analyses were made by microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES). Samples of bovine, sheep, and goat hides were analyzed after digestion, according to the best conditions previously defined by experimental design, and the results were not statistically different (t-test) in both procedures used. Strategies for the preparation of samples of tannery effluents to determine the elements foreseen in the legislation (CONAMA 430/2011) were evaluated in a system of UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> radiation and determination by MIP OES. Different analytical techniques were applied to evaluate the quality of leather and effluents of the tannery and are adequate, both from product quality and for the evaluation and proposal of treatment of the generated waste.

**Keywords:** leather, effluent, tannins, quality, sample preparation

## Sumário

Introdução .....	1
Objetivos .....	6
Objetivo Geral .....	6
Objetivos Específicos.....	6
Capítulo 1 Influência do genótipo e do tipo de curtimento nas propriedades físico-mecânicas e térmicas de couros de ovinos.....	7
1.1 Revisão Bibliográfica.....	8
Caracterização e avaliação da qualidade de couros .....	8
1.2 Metodologia .....	10
1.2.1 Amostras.....	10
1.2.2 Preservação e curtimento das peles.....	11
1.2.3 Caracterização físico-mecânica .....	12
1.2.4 Caracterização termogravimétrica .....	13
1.2.5 Avaliação dos dados por Análise de Componentes Principais (PCA).....	13
1.3 Resultados e Discussão.....	15
1.3.1. Caracterização físico-mecânica .....	15
1.3.2 Caracterização termogravimétrica .....	21
1.4 Conclusões Parciais.....	26
Capítulo 2 Proposição de modelos de classificação utilizando espectroscopia de infravermelho próximo para avaliação da qualidade de couro bovino .....	27
2.1 Revisão Bibliográfica.....	28
2.1.1 Espectrometria de infravermelho próximo e modelos de classificação .....	28
2.1.2 Espectrometria de infravermelho aplicada a análise de couros .....	29
2.2 Metodologia .....	31
2.2.1 Amostras.....	31
2.2.2 Ensaio Físico-mecânicos (Método de referência) .....	31
2.2.3 Aquisição dos espectros NIR.....	31
2.2.4 Análise dos dados e criação dos modelos de classificação.....	32
2.3 Resultados e Discussão.....	34
2.3.1 Seleção de comprimento de onda .....	34
2.3.2 Proposição dos modelos de classificação .....	37
2.4 Conclusões Parciais.....	43
Capítulo 3 Estratégias de preparo de amostras de couros e efluentes de curtume para determinação elementar por MIP OES.....	44

3.1 Revisão Bibliográfica.....	45
3.1.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) .....	45
Capítulo 3.2 Estratégia de preparo de amostras em bloco digestor, solubilização alcalina e extração com suor artificial para determinação de Cr em couros utilizando MIP OES .....	47
3.2.1 Revisão Bibliográfica.....	48
3.2.1.1 Preparo de amostras e determinação elementar em couros .....	48
3.2.2 Metodologia.....	52
3.2.2.1 Instrumentação .....	52
3.2.2.2 Amostras.....	53
3.2.2.3 Digestão assistida por radiação micro-ondas .....	53
3.2.2.4 Decomposição em bloco digestor .....	53
3.2.2.5 Solubilização alcalina.....	54
3.2.2.6 Extração com solução de suor artificial.....	54
3.2.3 Resultados e Discussão.....	56
3.2.3.1 Otimização dos procedimentos de preparo .....	56
3.2.3.2. Decomposição ácida em bloco digestor .....	57
3.2.3.3 Solubilização alcalina.....	58
3.2.3.4 Parâmetros analíticos .....	58
3.2.3.5 Aplicação .....	60
3.2.3.6 Extração com solução artificial de suor.....	63
3.2.4 Conclusões Parciais.....	64
Capítulo 3.3 Otimização de procedimento de preparo de amostra assistida por radiação UV para determinação dos constituintes inorgânicos em efluentes de curtume por MIP OES: Um apoio à resolução 430/2011 do CONAMA .....	65
3.3.1 Revisão Bibliográfica.....	66
3.3.1.1 Resolução do 430/2011 do CONAMA .....	66
3.3.1.2 Emprego de radiação ultravioleta no preparo de amostras .....	67
3.3.2 Metodologia.....	71
3.3.2.1 Instrumentação, Reagentes e Soluções .....	71
3.3.2.2 Amostras.....	72
3.3.2.3 Caracterização das amostras de efluente.....	72
3.3.2.3.1 Teor de sólidos totais, voláteis e fixos .....	72
3.3.2.3.2 Análise da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....	72

3.3.2.3.3 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	73
3.3.2.3.4 Teste quantitativo para Cr(VI) .....	73
3.3.2.3.5 Extração empregando sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	74
3.3.3 Resultados e Discussão.....	75
3.3.3.1 Caracterizações das amostras de efluentes .....	75
3.3.3.2 Determinação de Cr(VI) nos efluentes de curtume .....	77
3.3.3.3 Otimização do procedimento de extração empregando radiação UV .....	79
3.3.3.3.1 Avaliação da exatidão .....	80
3.3.3.3.2 Aplicação .....	82
3.3.4 Conclusões Parciais.....	83
Conclusões finais .....	84
Trabalhos Futuros .....	85
Referências .....	86
Apêndices.....	95
Apêndice 01: Curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) de todas as raças de ovinos e tipo de curtimento avaliado.....	96
Apêndice 02: Curva e parâmetros analíticos utilizados para determinação de Cr no lixiviado de suor artificial por MIP OES. ....	102
Apêndice 03: Curva analítica utilizada para determinação de Carbono no efluente de curtume por ICP OES. ....	103



---

# Introdução

---

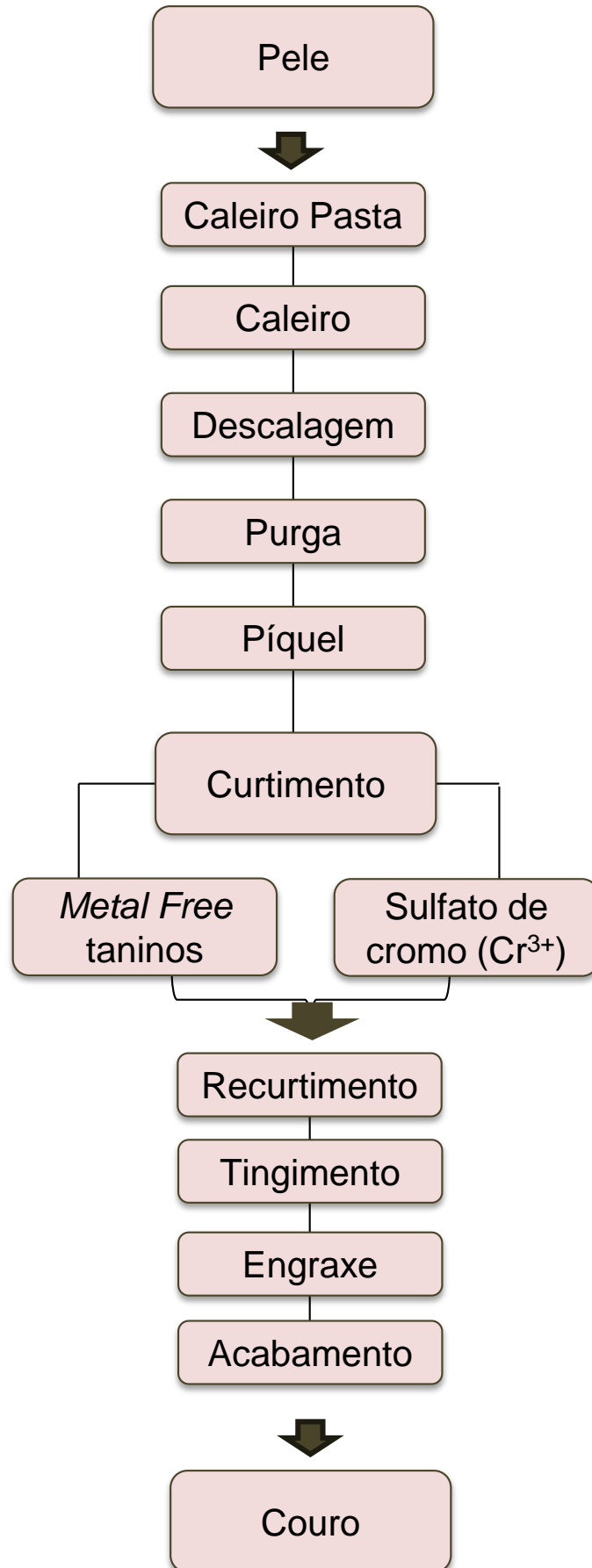
# Introdução

---

O Brasil possui o maior rebanho bovino comercial do mundo e também grandes rebanhos de ovinos e caprinos. Desta forma há enorme disponibilidade de matéria prima (peles), que pode ser utilizada para transformação em couro (CICB, 2018).

O setor que trabalha com o processamento de peles e couros contribui de forma significativa com a economia no país. De acordo com a Secretaria de Comércio Exterior do Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços, no ano de 2017, as exportações de couros e peles atingiram o total de US\$ 1,9 bilhão, sendo que os principais países importadores foram Itália, China e Estados Unidos. Os atributos naturais do couro, aliados à tecnologia, à pesquisa e à moda, resultam em artigos com a marca da qualidade, sofisticação e beleza. A indústria brasileira produz couros cada vez mais eficientes (de alta qualidade) e ligados à sustentabilidade para os mais exigentes mercados nacionais e internacionais (CICB, 2018).

O processo de transformação de pele em couro consiste em várias etapas e está representado na Figura 1. Após abate do animal, a pele é retirada e submetida a diferentes etapas químicas, denominadas remolho, caleiro, desencalagem, purga, desengraxe, piquelagem, curtimento, neutralização, recurtimento, tingimento, engraxe e acabamento. Também é submetida a etapas mecânicas de descarne, divisão, enxugamento, rebaixamento, estiramento, vácuo, *toogling*, lixamento, amaciamento, aplicação de resina e laca, prensagem e medição (HOINACKI, 1989).



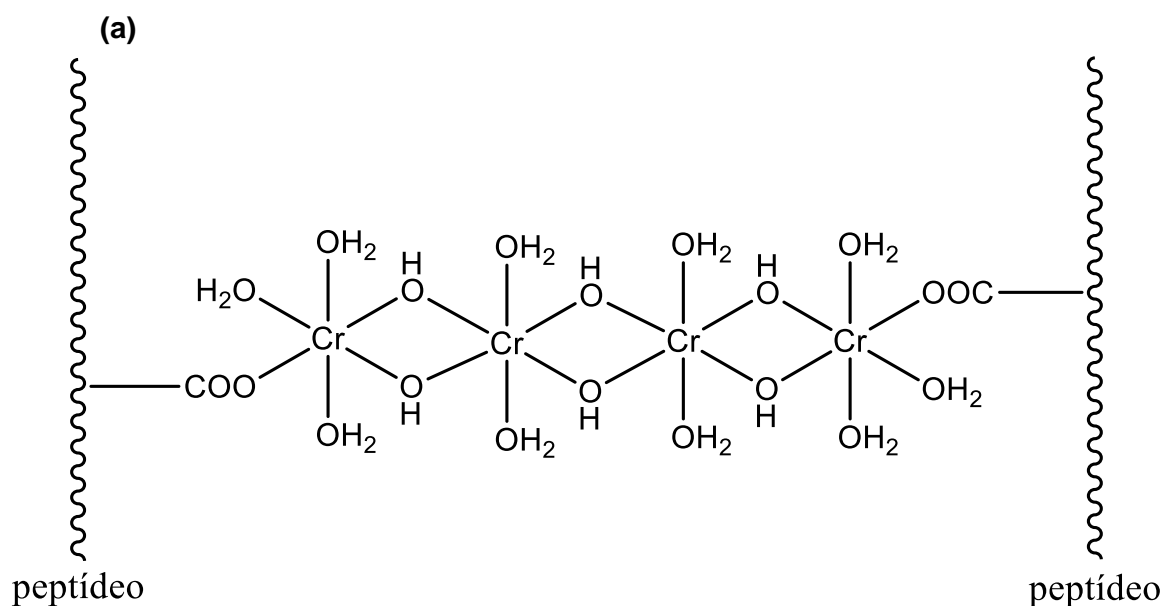
**Figura 1:** Esquema do processo de curtimento de peles

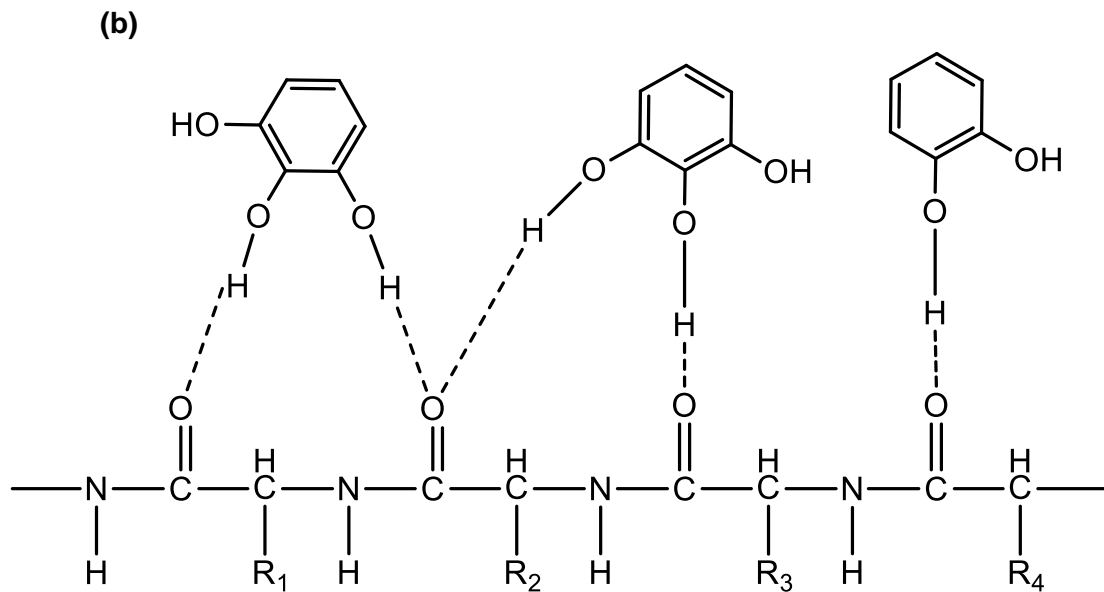
Durante a etapa de caleiro as peles são tratadas com hidróxido de cálcio, sulfeto de sódio, aminas, enzimas e tensoativos, cuja finalidade é abrir a estrutura fibrosa da epiderme para a retirada dos pelos presentes. Posteriormente, a desencalagem é realizada com a finalidade de remoção dos componentes alcalinos presentes na etapa de caleiro. Em todas as etapas são empregados reagentes para formação de sais solúveis facilmente retirados do banho (REIS, 2007).

No processo de píquela são utilizados ácidos orgânicos e inorgânicos, os quais preparam a pele para receber o curtente.

O curtimento é a etapa efetiva de transformação da pele em couro, resultando em material estável e imputrescível por meio da ação de um curtente. O curtente mais utilizado na indústria é o Cr(III), porém, pode-se utilizar outros sais de metais como alumínio e titânio (PENG et al., 2007). O processo de curtimento também pode ocorrer na ausência de metal, denominado curtimento “*metal free*”, no qual normalmente são utilizados taninos sintéticos ou taninos extraídos de vegetais. Normalmente o pH da pele para receber o curtente Cr(III) deve estar entre 3,0 e 3,2 e para o curtimento ao tanino o pH deve estar entre 4,0 e 4,5. Nesse processo também é utilizado NaCl para bloquear o intumescimento provocado pelos ácidos.

Na Figura 2 são apresentadas as ligações formadas entre o cromo e o colágeno (Figura 2a) e as interações entre os polifenóis com o colágeno em um couro (Figura 2b).





**Figura 2:** Representação das ligações entre agente curtente e colágeno para os curtimentos ao cromo (a) e ao tanino (b).

(Adaptada:HUSSEIN, 2017)

Com a finalidade de garantir a qualidade do couro é realizado o processo de recurtimento. Esse processo, cujo objetivo é propiciar o enchimento (corpo) do couro, pode ser realizado com sais de cromo, resultando na melhoria das condições para o tingimento. Taninos vegetais podem ser utilizados para facilitar o lixamento. O recurtimento também pode ser realizado com resinas sintéticas, o que implica na incorporação de produtos orgânicos insolúveis ou de baixa solubilidade em água com objetivo de melhorar a uniformidade do couro.

O tingimento do couro pode ser realizado no mesmo banho de recurtimento ou em um novo banho, sendo que os corantes utilizados podem ser aniônicos ou catiônicos, dependendo do pH do substrato e do efeito desejado.

O engraxe pode ser realizado antes ou após o tingimento. Essa etapa visa incorporar substâncias lubrificantes no couro, promovendo maciez por meio do movimento das fibras de colágeno. Após o engraxe o couro é exposto ao ar para secar naturalmente ou em estufas e em seguida é amaciado, lixado e acabado, com aplicação de resinas e lacas na superfície externa. Posteriormente o couro é prensado para polimerização e fixação do aspecto definitivo (HOINACKI, E.; 1989)

Ao final de todo esse processo obtém-se o couro, que pode ser utilizado para diversas finalidades como, por exemplo, na fabricação de revestimento para mobílias e automotivos, roupas, calçados e acessórios, sendo de fundamental importância a avaliação da qualidade do material de acordo com a aplicação. Também são

gerados resíduos líquidos (efluente) e sólidos (lodo), que devem ser tratados adequadamente ou reaproveitados.

Devido à variabilidade dos produtos químicos utilizados nos curtumes, a produção e a composição dos efluentes variam significativamente. Diferente dos efluentes domésticos, que são tratados por processos biológicos, para os efluentes provenientes da indústria coureira é necessário um tratamento químico para remoção dos sais de cromo, normalmente realizado via precipitação básica, uma vez que aproximadamente 60% do cromo utilizado no processo são absorvidos pela pele (ARAVINDHAN *et al.* 2004). Devido às exigências impostas ao setor referentes à reciclagem dos resíduos de curtimento, o tratamento dos efluentes e o reuso das águas é uma forma de garantir a sustentabilidade ambiental no curtume.

# Objetivos

---

## Objetivo Geral

Desenvolver procedimentos para o preparo de amostras e avaliar a qualidade de couros e resíduos gerados durante o curtimento de peles de animais.

## Objetivos Específicos

1. Avaliar as propriedades físico-mecânicas e a estabilidade térmica de couros de ovelhas de diferentes genótipos curtidos ao Cr (III) ou ao tanino e aplicar Análise de Componentes Principais (PCA) para evidenciar as possíveis semelhanças e diferenças entre as amostras.
2. Criar modelos de classificação para predição da qualidade de couros bovinos curtidos ao cromo combinando os valores referência de resistência a tração, porcentagem de alongamento, resistência ao rasgamento e força do rasgamento duas pernas, espectros de infravermelho próximo e ferramentas quimiométricas.
3. Desenvolver procedimentos de preparo de amostras via digestão ácida em bloco digestor e solubilização alcalina em banho termostático para amostras de couro de bovinos, ovinos e caprinos para determinação de cromo por MIP OES, bem como avaliar o teor de cromo extraído em solução artificial de suor.
4. Desenvolver procedimento analítico empregando um sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para determinação de constituintes inorgânicos previstos na resolução 430/2011 do CONAMA por MIP OES em efluentes provenientes do curtimento de peles de ovinos.

**Influência do genótipo e do tipo de curtimento  
nas propriedades físico-mecânicas e  
térmicas de couros de ovinos**

---



## 1.1 Revisão Bibliográfica

---

### **Caracterização e avaliação da qualidade de couros**

Embora peles e couros de animais sejam considerados subprodutos da produção de carne, dependendo do peso do animal e das flutuações do mercado, os couros (peles curtidas) podem representar até 25% do valor total do animal. Portanto, couro de animais de boa qualidade podem maximizar o lucro no comércio das carcaças.

A qualidade do couro produzido está relacionada com a forma de criação do animal e o tipo de curtente utilizado. Para a obtenção de couros de boa qualidade são necessários cuidados durante a criação no campo, com uma alimentação adequada do animal para a manutenção das reservas corporais. Além disso, os animais estão sujeitos a parasitas, fogo e objetos cortantes. Durante o abate também são necessários cuidados para que a pele não seja danificada.

JACINTO e colaboradores (2004) avaliaram as características anátomo-estruturais da pele de ovinos (*Ovis áries L.*) lanados e deslanados e relacionaram com o aspecto físico-mecânico dos couros. Os autores notaram que a resistência à tração e ao rasgamento é influenciada pela raça, a região onde são retirados os corpos-de-prova e a idade do animal. O couro do ovino deslanado apresentou maior resistência à tração, o que pode ser explicado por sua maior espessura e maior quantidade de fibras de colágeno distribuídas na camada reticular termostática. A resistência dos couros ao rasgamento diferiu dependendo da posição de retirada das amostras (longitudinal e transversal) e conseqüentemente da orientação dos feixes de colágeno. Mesmo assim, a média de resistência em ambas as raças foi superior ao mínimo exigido pela legislação para um couro de boa qualidade.

DAL MONTE e colaboradores (2004) avaliaram as características físico-mecânicas e químicas de couro de caprinos abatidos em idades diferenciadas. A idade do animal exerceu um efeito positivo no ensaio de resistência à tração para caprinos com idade superior a 315 dias. Nos testes de distensão (alongamento) e resistência ao rasgamento não houve influência da idade, região e posição onde foram retirados os corpos de provas e os couros demonstraram superioridade ao valor mínimo recomendado para o teste de rasgamento.

OLIVEIRA e colaboradores (2008) avaliaram as características físico-mecânicas de couros curtidos ao cromo de ovinos (Santa Inês) e três genótipos de caprinos ( $\frac{1}{2}$  Anglo Nubiano,  $\frac{1}{2}$  Boer e sem raça definida). Os resultados de resistência ao rasgamento do couro de todos os genótipos foram inferiores ao valor mínimo orientativo recomendado ( $80 \text{ kgf cm}^{-1}$ ). Para os demais testes aplicados (resistência a tração e ao alongamento e medida da distensão da flor), as características físico-mecânicas foram compatíveis aos padrões estabelecidos pela indústria coureira para um couro de boa qualidade.

FATHIMA *et al.* (2010) caracterizaram todo o processo de transformação da pele em couro curtido ao cromo. Realizaram microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise exploratória diferencial (DSC) que, juntamente com equações matemáticas, possibilitaram o cálculo do raio dos poros na pele e no couro. Por meio das micrografias os autores observaram as alterações morfológicas no grão e na seção transversal da pele durante o curtimento. Notaram que a porosidade da pele é um parâmetro importante para melhorar as propriedades funcionais do couro. Com o emprego das estratégias citadas, foi possível avaliar a porosidade de amostras mesmo com altos teores de umidade, uma grande vantagem da técnica, visto que não é possível avaliar a porosidade de amostras com altos teores de umidade com as técnicas tradicionais de porosimetria.

JACINTO e colaboradores (2011) avaliaram a qualidade dos couros curtidos ao cromo provenientes dos cruzamentos entre ovinos nativos do Brasil com as raças Santa Inês e Textel. Concluíram que grupo genético influenciou na qualidade intrínseca do couro. As amostras dos cruzamentos entre nativo x Santa Inês tem melhor qualidade intrínseca do que o grupo nativo x Texel, essa diferença ocorreu devido à diferenças nos aspectos morfológicos das peles e dos couros.

## 1.2 Metodologia

### 1.2.1 Amostras

As amostras de couro utilizadas neste capítulo foram obtidas a partir de um projeto de melhoramento animal desenvolvido na Embrapa Pecuária Sudeste e financiado pela FAPESP intitulado como Estratégias de cruzamento e de manejo para otimizar o desempenho materno e reprodutivo de ovelhas de corte para a produção de carne e couro de ovinos de qualidade na região Sudeste. Por utilizar animais vivos, o projeto foi desenvolvido de acordo com os princípios de experimentação animal da Embrapa Pecuária Sudeste e foi aprovada pelo Comitê de Ética em Animais (CEUA / CPPSE, Protocolo nº 04/2011 e PRT 02/2015). Essa comissão segue a lei nº 11794 (08 de outubro de 2008) que regulamenta o inciso VII do parágrafo primeiro do art. 225 da Constituição Federal. Todos os experimentos foram realizados de acordo com as leis e diretrizes relevantes seguindo as diretrizes institucionais.

A população experimental foi composta de 328 ovinos. Inicialmente tinham-se quatro raças puras de ovinos Ile de France (OIF), Texel (OTX), Santa Inês (OSI) e Dorper (ODO) e foram realizados os cruzamentos genéticos entre Santa Inês e Texel (OTS), Santa Inês e Dorper (ODS) e Santa Inês e Ile de France (OIS). O abate dos animais ocorreu com idades de 60 ou 90 dias ou peso de 32 ou 38 kg. Todos os acrônimos e características das raças são apresentadas na Tabela 1.2.1.1.

**Tabela 1.2.1.1:** Acrônimos, raças e características dos ovinos.

Acrônimos	Raça e característica
OIF	Ovino lanado (com lã) puro Ile de France
OTX	Ovino lanado (com lã) puro Texel
OTS	Ovino cruzado $\frac{1}{2}$ Textel + $\frac{1}{2}$ Santa Inês
OSI	Ovino deslanado (sem lã) puro Santa Inês
ODO	Ovino puro Dorper semi-lanado
ODS	Ovino cruzado $\frac{1}{2}$ Dorper + $\frac{1}{2}$ Santa Inês
OIS	Ovino cruzado $\frac{1}{2}$ Ile de France + $\frac{1}{2}$ Santa Inês

### 1.2.2 Preservação e curtimento das peles

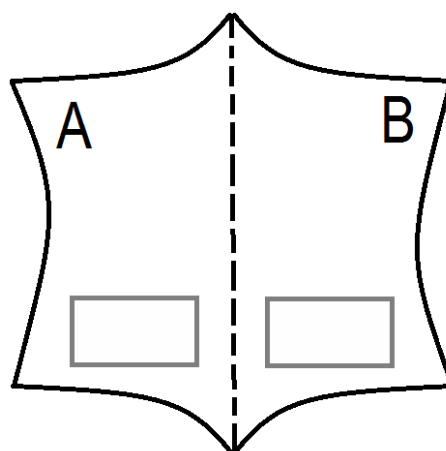
Os abates dos animais foram realizados no frigorífico Clube do Cordeiro em Itirapina-SP nas datas 7/10/2014, 14/10/2014, 21/10/2014, 28/10/2014, 04/11/2014, 11/11/2014, 18/11/2014, 25/11/2014, 02/12/2014, 09/12/2014 e 16/12/2014. As peles foram identificadas por meio de tatuagem com o mesmo número que o animal recebeu ao nascimento. Em seguida, com auxílio de um bisturi, foram retirados manualmente todos os fragmentos de carne e gordura remanescentes.

Posteriormente as peles foram imersas em uma solução contendo bactericida “Biocid AB1®” (ATC®) com o objetivo de evitar a proliferação de bactérias e a consequente decomposição do material.

Para o processo de curtimento as peles foram depiladas com pasta de sulfeto de sódio (3,5%), óxido de cálcio (3,5%), tensoativo (0,6%) e água (12 a 15%), utilizando caulim para ajustar a densidade em 28° Baumé. A pasta foi passada no lado do carnal (face interna da pele) e após 24 horas os pelos foram removidos com auxílio de uma espátula de aço inox.

Após a depilação, as peles foram divididas em duas partes, como representado na Figura 1.2.2.1. A parte **A** foi curtida ao cromo (III) e a parte **B** curtida ao tanino. O processamento ocorreu em um fulão de aço inox de 1,20 m de comprimento x 0,80 m de diâmetro, seguindo as etapas de caleiro, desencalagem, purga, píquel, curtimento e recurtimento, conforme apresentado na Figura 1.

Para a caracterização dos couros gerados foram retiradas amostras do dorso lombar do animal, região representada em destaque na Figura 1.2.2.1.



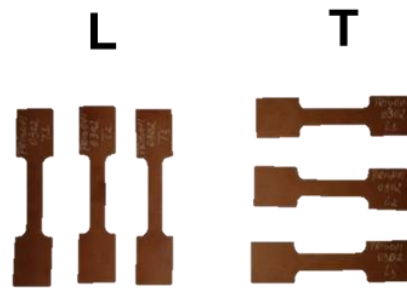
**Figura 1.2.2.1:** Esquema da pele de ovino representando as partes A e B e a região em destaque é a parte do dorso lombar do animal.

### 1.2.3 Caracterização físico-mecânica

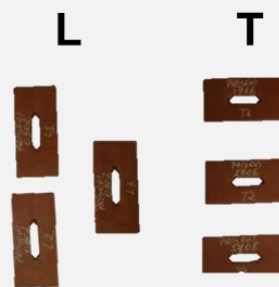
Foram realizados ensaios de resistência à tração, ao alongamento (ABNT NBR ISO 3376:2014), ao rasgamento (ABNT NBR ISO 3377-1:2014) e ao rasgamento 2 pernas (ABNT NBR ISO 3377-2:2014). Com o auxílio de navalhas e prensa hidráulica (Açoreal, P-23), seguindo a norma ABNT NBR ISO 2418:2015, foram retirados 6 corpos de provas de cada couro para cada teste, sendo 3 na direção longitudinal (L) e 3 na direção transversal (T) em relação ao eixo céfalo-caudal (Figura 1.2.3.1). Posteriormente foram medidas as espessuras de acordo com a norma ABNT NBR ISO 2589:2014 e manteve-se o material climatizando por 24 horas a  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa de  $50 \pm 5$  % (ABNT NBR 10455: 2014).

Após o tempo de climatização, realizaram-se os testes descritos anteriormente em um dinamômetro (Maqtest) com célula de carga de 100 kg.

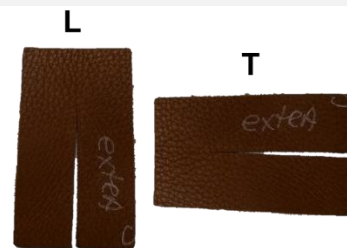
#### Teste de tração e alongamento



#### Teste de rasgamento



#### Teste de rasgamento 2 pernas



**Figura 1.2.3.1:** Exemplos dos corpos de prova utilizados nos ensaios físico-mecânicos.

#### 1.2.4 Caracterização termogravimétrica

Para a caracterização termogravimétrica, 3 amostras de couro de cada grupo genético e cada tipo de curtimento foram escolhidas aleatoriamente e uma massa de amostra de aproximadamente  $10 \pm 2$  mg foi acondicionada em um analisador termogravimétrico (TA Instruments, TGA Q 500), utilizando atmosfera de ar sintético com fluxo de  $60 \text{ mL min}^{-1}$ , cadinho de platina e razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  da temperatura ambiente até  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 1.2.5 Avaliação dos dados por Análise de Componentes Principais (PCA)

Com os dados obtidos por meio dos ensaios físico-mecânicos e por termogravimetria foram calculadas 3 PCAs utilizando o software Pirouette 4.5 (Infometrix, Seattle, WA).

A primeira PCA foi calculada usando uma matriz de dados de 1968 linhas *versus* 9 colunas. As linhas referiram-se ao total de 328 amostras contendo as 3 réplicas da direção longitudinal (L) e as 3 réplicas da direção transversal (T). As 9 colunas referiram-se aos seguintes dados dos testes físico-mecânicos:

**Teste de tração:** 1- espessura (mm); 2- força (N), 3- resistência a tração ( $\text{N mm}^{-2}$ ) e 4- % de alongamento.

**Teste de rasgamento:** 5- espessura (mm), 6- força (N) e 7- resistência ao rasgamento ( $\text{N mm}^{-1}$ ).

**Teste de rasgamento 2 pernas:** 8- espessura (mm) e 9- força (N).

Os dados foram auto-escalados e as classes avaliadas foram o grupo genético (OTX, OIF, ODO, OSI, OTS, OIS e ODS), o tipo de curtimento (cromo ou tanino), a cor do couro (amarelo, beije, azul claro e azul escuro) e as direções longitudinal (L) e transversal (T) dos corpos de provas.

A segunda PCA foi calculada usando uma matriz de dados com 328 linhas referentes à média dos dados L e T dos testes físico-mecânicos e as 9 colunas aos mesmos itens descritos na primeira PCA. Os dados foram auto-escalados e as classes avaliadas foram o grupo genético e o tipo de curtimento.

A terceira PCA foi calculada usando uma matriz de dados com 42 linhas (amostras de couro) e 4 colunas com os dados obtidos por meio das curvas termogravimétricas: 1- % de umidade, 2- % de cinzas, 3- Temperatura *on set* e 4- % de massa referente a degradação entre 150 e 600 °C. Os dados foram auto-escalados e as classes avaliadas foram o grupo genético e o tipo de curtimento.

## 1.3 Resultados e Discussão

---

### 1.3.1. Caracterização físico-mecânica

Os resultados obtidos referentes à caracterização físico-mecânica podem ser observados nas Tabelas 1.3.1.1 e 1.3.1.2. A Tabela 1.3.1.1 refere-se aos dados obtidos no ensaio de tração e a Tabela 1.3.1.2 referem-se aos dados obtidos com os ensaios de rasgamento e rasgamento duas pernas. Nessas tabelas são apresentados a faixa com os valores mínimos e máximos, a média, o desvio padrão e os valores referência propostos pela BASF (1976) e pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, NBR 13525:2016) para os ensaios físico-mecânicos de resistência à tração ( $\text{N mm}^{-1}$ ), porcentagem de alongamento (%), resistência ao rasgamento ( $\text{N mm}^{-1}$ ) e a força (N) no rasgamento duas pernas dos couros de ovinos dos diferentes grupos genéticos curtidos ao cromo (Cr) ou ao tanino (MF).

Segundo a BASF (1976), para que um couro seja considerado de boa qualidade deve apresentar uma resistência mínima à tração de  $19,6 \text{ N mm}^{-2}$ , uma porcentagem de alongamento entre 40 e 80 % e uma resistência ao rasgamento de  $24,5 \text{ N mm}^{-1}$ . Avaliando as médias e desvios padrão apresentados nas Tabelas 1.3.1.1 e 1.3.1.2, apenas as raças OIF e OTX apresentaram valores inferiores de resistência mínima a tração e todas as raças apresentaram porcentagem de alongamento dentro da faixa aceitável pela BASF.

Segundo a norma da ABNT NBR 13525:2016, um couro de boa qualidade deve apresentar uma porcentagem de alongamento superior a 40 % e força ao rasgamento duas pernas superior ou igual a 60 N. Todas as raças analisadas apresentaram valores médios de alongamento maiores que 40 %. No entanto, apresentaram valores de força ao rasgamento duas pernas inferiores ao estabelecido.

OLIVEIRA et al. (2007) avaliaram a influência do genótipo nas características físico-mecânicas de couros caprinos e ovinos. Os autores afirmam que os resultados obtidos estão de acordo com o padrão BASF, exceto para o couro proveniente do caprino  $\frac{1}{2}$  Kalarari, que apresentou uma baixa resistência à tração. Os demais couros estudados apresentaram características físico-mecânicas compatíveis com os padrões de qualidade exigidos pela indústria.



Outros trabalhos da literatura avaliaram a influência do genótipo (JACINTO et al., 1998; DAL MONTE et al., 2004; JACINTO et al., 2011; JACINTO; SILVA SOBRINHO; COSTA, 2004) nas características físico-mecânicas de couros de ovinos e caprinos, no entanto não utilizaram os valores guias propostos por BASF e ABNT. Normalmente esses valores estabelecidos por ambas as normas são aplicados a couros de bovinos que apresentam uma resistência físico-mecânica bem diferente de couros provenientes de caprinos e ovinos. Para avaliar os dados obtidos os autores aplicaram o teste estatístico de Tukey.

Como no presente experimento foi gerada uma grande quantidade de dados e pela facilidade de execução e interpretação, optou-se por aplicar a Análise de Componentes Principais (PCA) com o objetivo de avaliar as possíveis semelhanças e diferenças nas propriedades físico-mecânicas e estabilidade térmica dos diferentes couros de ovinos estudados.

A PCA é uma importante ferramenta quimiométrica na análise exploratória de banco de dados. Os principais objetivos são visualizar a estrutura dos dados, detectar *outliers*, encontrar similaridade e reduzir a dimensionalidade dos dados. A proposta é transformar informações significativas contidas nas variáveis originais em um pequeno grupo de novas variáveis, chamadas de componentes principais.

Na Figura 1.3.1.1 são apresentados os *scores* (a) e *loadings* (b) para a PC1 versus PC2 e os *scores* (c) e *loadings* (d) para a PC2 versus PC3 dos dados obtidos nos 4 testes físico-mecânicos, incluindo os valores obtidos para as direções longitudinal (L) e transversal (T).

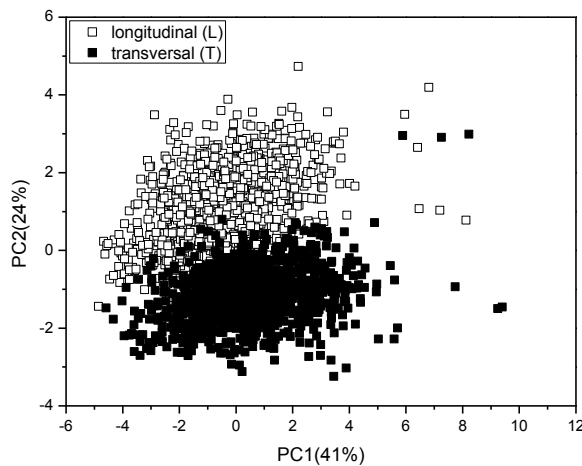
**Tabela 1.3.1.1:** Intervalo, média e desvio padrão dos resultados obtidos no ensaio de tração dos couros dos diferentes grupos genéticos e para os curtimentos ao cromo (Cr) e ao tanino (MF).

Valores de Ref.	Ensaio de tração						
	Força (N)		Resistência à tração (N mm <sup>-2</sup> )		Alongamento (%)		
	19,6		40 – 80		≥ 40		
	Curtimento	Cr	MF	Cr	MF	Cr	MF
OIF - Ile de France	53,96 – 407,12	85,35 – 455,18	4,26 – 23,45	5,14 – 23,82	28,76 – 95,00	31,30 – 125,58	
	206,66 ± 84,37	223,54 ± 72,38	12,67 ± 4,54	14,06 ± 4,12	56,98 ± 17,79	57,65 ± 19,70	
OTX – Texel	60,82 – 424,77	75,54 – 487,56	4,53 – 28,63	3,87 – 33,86	26,36 – 85,84	24,34 – 111,54	
	205,45 ± 73,52	213,45 ± 77,35	13,25 ± 4,95	13,04 ± 4,99	51,60 ± 16,62	51,80 ± 17,23	
OTS - ½ Textel + ½ Santa Inês	72,59 – 490,50	54,94 – 508,16	6,20 – 31,10	3,46 – 31,56	29,12 – 111,74	11,64 – 102,66	
	275,63 ± 95,25	274 ± 97,50	17,17 ± 5,52	16,54 ± 5,62	62,57 ± 23,81	58,52 ± 19,71	
OSI - Santa Inês	95,16 - 586,64	113,80 – 576,83	7,55 – 38,53	7,71 – 37,29	30,94 – 109,20	32,76 – 122,30	
	317,53 ± 105,00	324,41 ± 106,77	20,41 – 6,51	19,12 ± 5,96	62,86 ± 19,64	62,57 ± 20,52	
ODO – Dorper	88,29 – 541,51	152,07 – 579,77	7,18 – 32,98	11,09 – 34,50	32,04 – 104,84	28,40 – 116,12	
	304,22 ± 106,57	332,69 ± 96,97	19,44 ± 5,90	21,13 ± 5,68	58,73 ± 18,09	57,74 ± 19,36	
ODS - ½ Dorper + ½ Santa Inês	149,11 – 743,60	167,75 – 606,26	10,64 – 40,07	10,01 – 34,15	33,12 – 168,90	30,58 – 123,04	
	314,65 ± 119,41	360,93 ± 109,85	21,21 ± 6,41	21,64 ± 5,90	67,84 ± 24,04	66,05 ± 23,16	
OIS - ½ Ile de France + ½ Santa Inês	98,10 – 501,29	131,45 – 524,84	7,06 – 35,07	7,45 – 33,64	31,66 - 130,32	26,22 – 106,30	
	290,63 ± 95,06	288,60 ± 84,08	18,28 ± 5,97	17,55 ± 5,40	66,20 ± 23,39	59,90 ± 17,79	

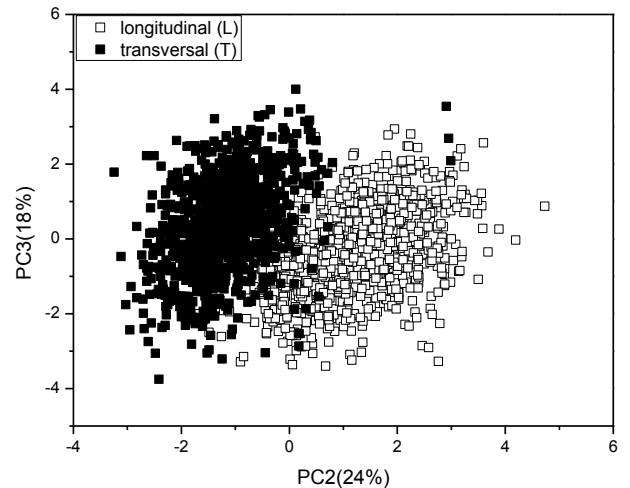
**Tabela 1.3.1.2:** Intervalo, média e desvio padrão dos resultados obtidos nos ensaios físico-mecânicos de rasgamento e rasgamento duas pernas dos couros dos diferentes grupos genéticos e para os curtimentos ao cromo (Cr) e ao tanino (MF).

Valores de Ref.	Ensaio de rasgamento				Rasgamento 2 pernas	
	Força (N)		Resistência ao rasgamento (N mm <sup>-1</sup> )		Força (N)	
	Curtimento	Cr	MF	Cr	MF	Cr
OIF - Ile de France	16,68 – 84,37	24,53 – 88,29	13,90 – 56,25	19,49 – 65,12	10,00 – 46,00	11,00 – 48,00
	48,10 ± 14,01	50,28 ± 15,40	32,41 ± 8,24	34,79 ± 8,50	23,53 ± 7,64	24,22 ± 9,02
OTX – Texel	26,49 – 86,33	25,51 – 90,25	20,30 – 59,54	15,68 – 59,84	10,00 – 52,00	11,00 – 53,00
	49,83 ± 12,85	51,80 ± 17,23	34,14 ± 7,88	34,38 ± 7,67	23,53 ± 7,79	22,48 ± 8,06
OTS - ½ Textel + ½ Santa Inês	37,28 – 119,68	31,39 – 106,93	29,97 – 78,62	18,91 – 66,86	13,00 – 47,00	15,00 – 49,00
	59,20 ± 14,36	59,20 ± 15,66	41,58 ± 8,50	39,57 ± 8,33	25,45 ± 6,64	27,80 ± 7,61
OSI - Santa Inês	32,37 – 98,10	42,18 – 117,72	26,75 – 84,37	31,32 – 64,25	8,00 – 55,00	15,00 – 50,00
	66,45 ± 13,31	66,59 ± 14,38	46,11 ± 8,04	43,64 ± 6,90	28,36 ± 8,38	29,68 ± 8,26
ODO – Dorper	32,37 – 84,37	24,53 – 104,97	26,32 – 51,60	22,71 – 64,64	13,00 – 48,00	11,00 – 47,00
	53,60 ± 11,89	56,46 ± 16,69	37,32 ± 5,75	39,88 ± 9,60	26,63 ± 7,21	25,14 ± 6,47
ODS - ½ Dorper + ½ Santa Inês	37,28 – 132,44	36,30 – 149,11	30,31 – 69,04	28,98 – 83,77	13,00 – 61,00	9,00 – 61,00
	67,61 ± 18,36	70,38 ± 19,96	45,00 ± 8,18	46,60 ± 9,54	26,19 ± 7,91	27,88 ± 8,34
OIS - ½ Ile de France + ½ Santa Inês	30,41 – 100,06	31,39 – 104,97	21,80 – 73,77	26,16 – 74,32	11,00 – 45,00	13,00 – 50,00
	61,28 ± 13,75	66,82 ± 14,38	42,81 ± 9,57	46,96 ± 8,92	25,41 ± 6,04	26,58 ± 6,51

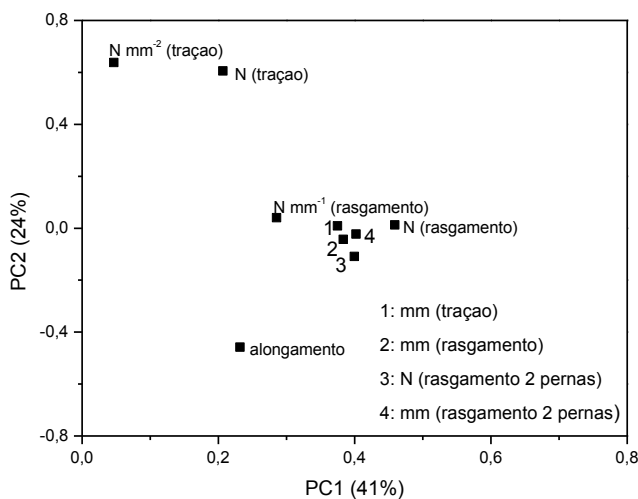
Analisando a Figura 1.3.1.1, pode ser observado que as classes grupo genético, tipo de curtimento e a cor do couro não influenciaram na separação das amostras. A grande influência, que resultou em clara separação em dois grupos, foi em relação a direção L ou T na qual o teste foi realizado. Esse fato ocorreu devido à direção com que os arranjos dos feixes de fibras de colágenos do couro foram esticados durante os testes.



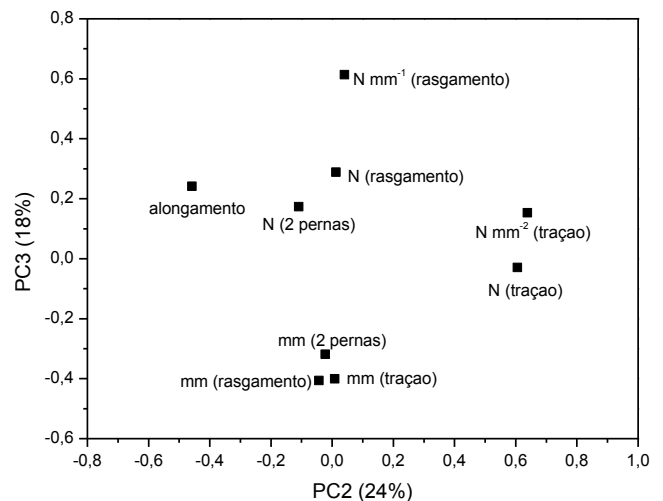
(a)



(c)



(b)



(d)

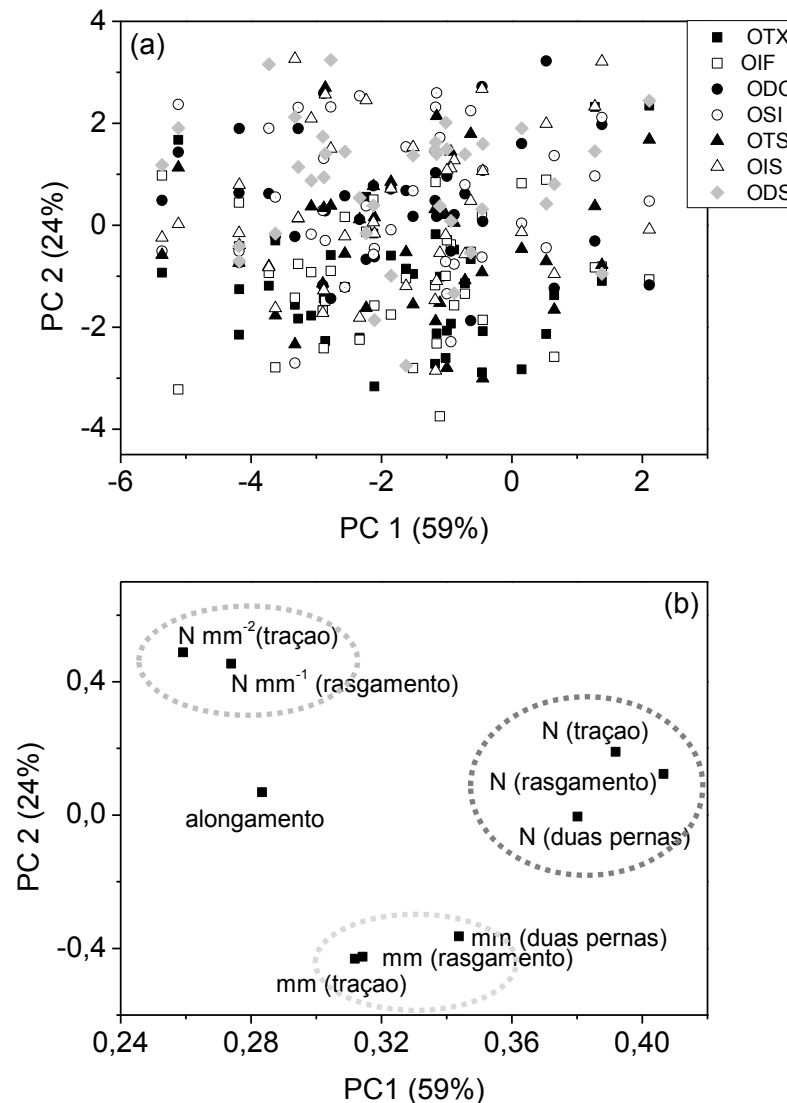
**Figura 1.3.1.1:** Gráfico das componentes principais (a,c) *scores* (b,d) *loadings* dos dados obtidos com os testes físico-mecânicos.

Avaliando os gráficos de *loadings* (Figuras 1.3.1.1 b e d) nota-se uma correlação entre a resistência ao rasgamento, a força ao rasgo duas pernas e as espessuras dos três testes, enquanto que a resistência a tração é inversamente

proporcional ao alongamento, ou seja, o couro que apresenta uma maior elasticidade tem uma menor resistência a tração.

De acordo com os *scores* e *loadings* da Figura 1.3.1.1, a direção L apresenta melhores resultados para os testes de resistência a tração, enquanto que a partir da direção T provêm os melhores resultados (maiores valores) para a porcentagem de alongamento.

Na indústria que processa peles e gera o couro é comum serem apresentados os valores médios dos dados L e T. Dessa forma, para avaliar a influência do genótipo e do tipo de curtimento foi calculada uma PCA (Figura 1.3.1.2) com os dados médios L e T.



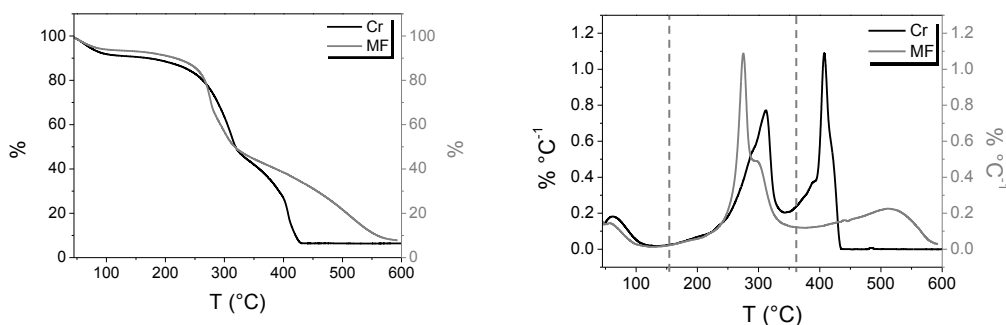
**Figura 1.3.1.2:** PCA scores (a) e *loadings* (b) da PC1 versus PC2 dos dados obtidos por meio da média das direções L e T dos testes físico-mecânicos

Analizando a Figura 1.3.1.2 é possível observar que tanto o tipo de curtimento quanto o grupo genético não exerceram influência no gráfico de *scores* (Figura 1.3.1.2a). Por outro lado, na Figura 1.3.1.2b há correlação dos *loadings*, que é referente aos dados de espessura (mm), da força (N) e das resistências a tração e ao rasgamento.

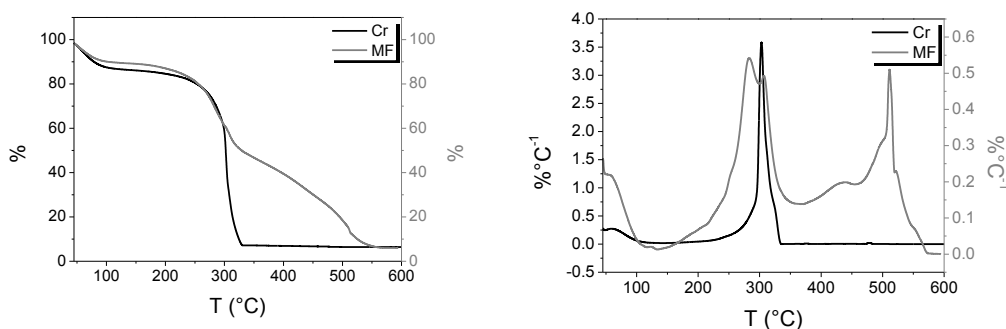
### 1.3.2 Caracterização termogravimétrica

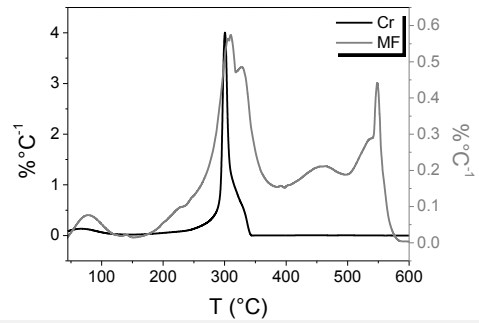
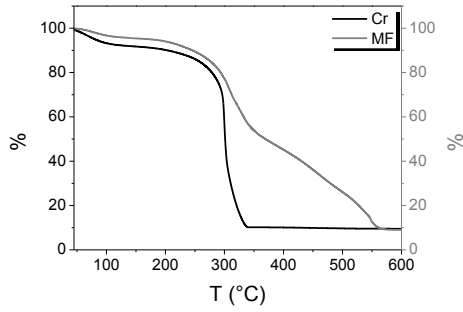
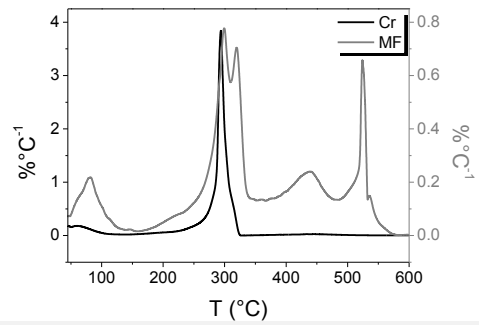
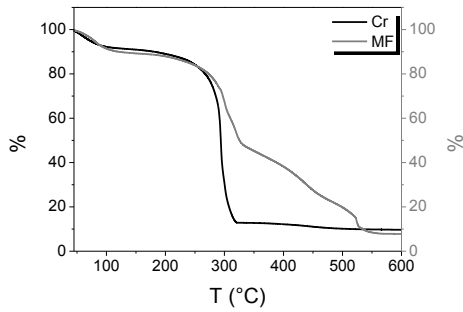
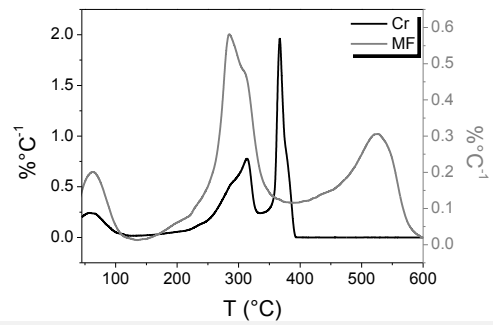
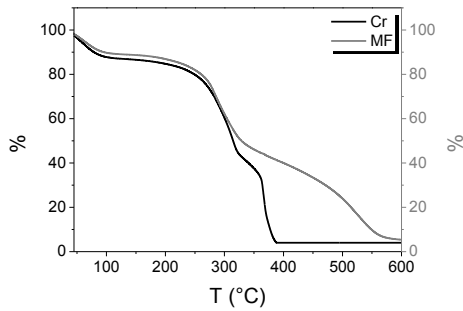
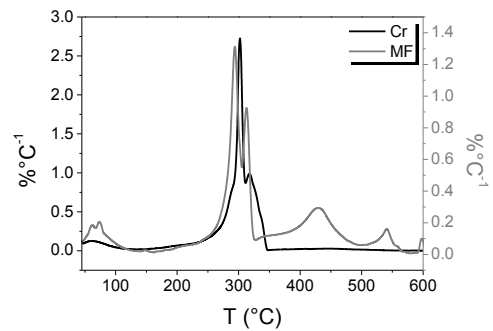
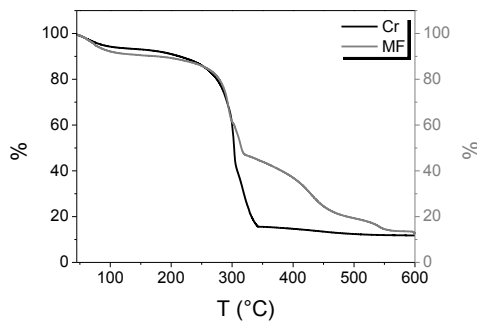
A estabilidade e o comportamento térmico foram investigados por meio de análise termogravimétrica. Na Figura 1.3.2.1 são apresentadas as curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) para uma amostra de cada raça nos dois tipos de curtimento (cromo e tanino), sendo que as demais curvas obtidas são apresentadas no Apêndice 01 desta Tese.

#### Dorper : ODO 70

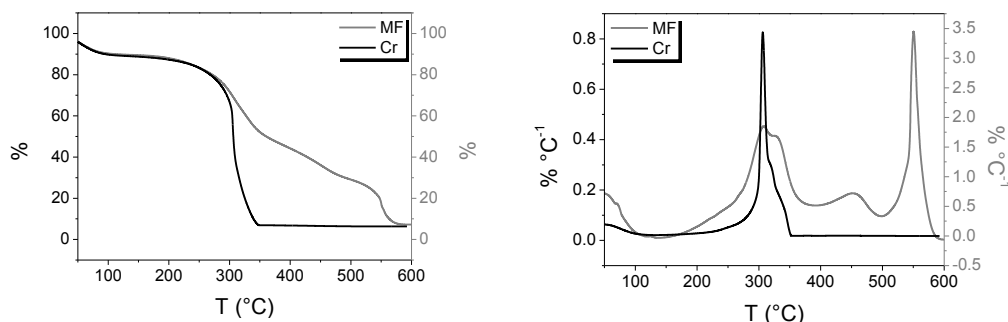


#### ½ Dorper + ½ Santa Inês : ODS 69



**Ile de France : OIF 113****Santa Inês : OSI 257****1/2 Textel + 1/2 Santa Inês : OTS 100****Textel : OTX 118**

**1/2 Ile de France + 1/2 Santa Inês : OIS 129**



**Figura 1.3.2.1:** Curvas TG e DTG dos couros curtidos ao cromo (Cr) e ao tanino (MF) para cada genótipo.

Analisando a Figura 1.3.2.1 e o Apêndice 01 é possível notar um comportamento térmico similar nos couros da mesma raça, porém há diferença no perfil da curva termogravimétrica em relação ao agente curtente (Cr(III) ou tanino). Com auxílio da curva DTG é possível visualizar a ocorrência de degradação térmica nos 3 principais eventos.

O primeiro estágio de degradação, comum para todas as amostras, ocorre entre 50 e 150 °C e é atribuído a perda de umidade do material.

O segundo evento de degradação entre 150 e 250 °C refere-se ao início da oxidação do colágeno presente na estrutura dos couros.

Para ambos os tipos de curtimento o terceiro estágio tem início em aproximadamente 300 °C, porém o perfil de degradação com o aumento da temperatura é diferente. Para os couros curtidos ao cromo o evento de degradação finaliza em torno de 400 °C, enquanto que para os couros curtidos ao tanino esse evento se estende até 600 °C, devido à complexidade da interação tanino-colágeno. As moléculas dos taninos estabilizam a matriz de colágeno, ligando-se às cadeias de aminoácidos via ligação de hidrogênio e/ou ligação covalente, dependendo do tanino (SEBESTYÉN et al., 2015).

Em 600 °C, término da curva termogravimétrica, são geradas cinzas do processo, em quantidade similar para ambos os curtimentos.

Sumarizando as propriedades térmicas dos couros, a Tabela 1.3.2.1 apresenta as porcentagens de umidade, cinzas e massa referentes à degradação entre 150 e 600 °C e os valores de temperatura *onset* ( $T_{onset}$ ) para todos os couros analisados. A  $T_{onset}$  é a menor temperatura onde de fato tem início a degradação do material. Com esses dados foi calculada uma PCA (Figura 1.3.2.2).

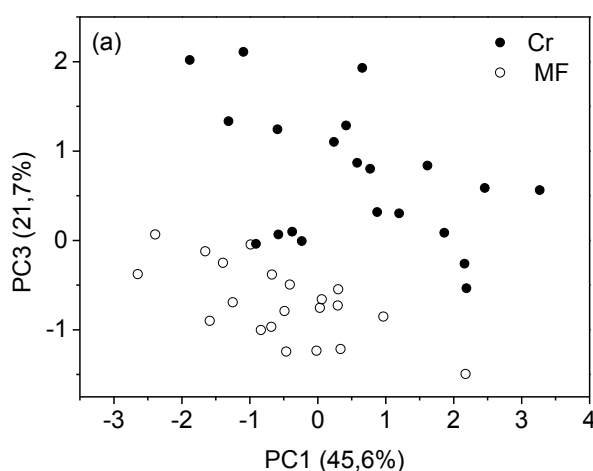


**Tabela 1.3.2.1:** Dados obtidos por meio das curvas termogravimétricas das amostras de couro dos diferentes grupos genéticos e tipo de curtimento

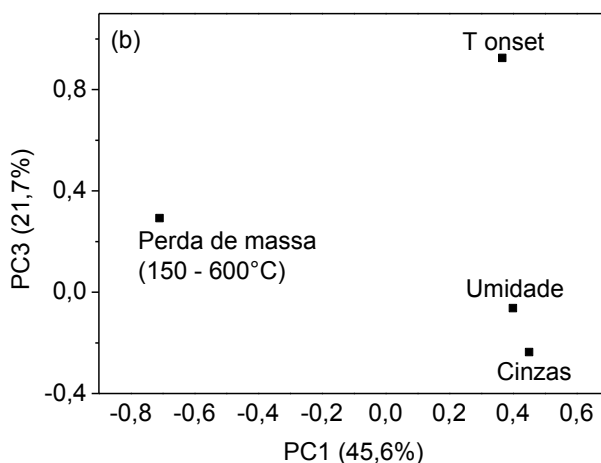
Raça	Animal	Curtimento*	% Umidade 50 - 150 °C	% de massa 150 - 600 °C	% Resíduo 600 °C	Tonset (°C)
Ile de France	OIF 113	MF	4,6	86,4	9,0	255
		Cr	7,8	82,7	9,5	294
	OIF 150	MF	9,6	83,3	7,1	252
		Cr	9,3	84,9	5,8	261
	OIF 165	MF	5,2	85,3	9,5	252
		Cr	5,6	87,0	7,4	263
Texel	OTX 118	MF	9,3	78,2	12,5	250
		Cr	6,4	81,9	11,7	260
	OTX 144	MF	9,0	82,9	8,1	255
		Cr	6,1	88,2	5,7	298
	OTX 150	MF	5,3	87,8	6,9	250
		Cr	8,8	83,3	7,9	269
½ Textel + ½ Santa Inês	OTS 100	MF	11,1	83,5	5,4	253
		Cr	13,0	83,0	4,0	258
	OTS 113	MF	7,1	83,2	9,7	243
		Cr	9,8	78,5	11,7	282
	OTS 123	MF	7,2	82,5	10,3	250
		Cr	12,7	79,5	7,8	257
Santa Inês	OSI 257	MF	10,8	81,5	7,7	246
		Cr	8,5	81,8	9,7	287
	OSI 284	MF	11,5	83,2	5,3	255
		Cr	11,0	83,0	6,0	261
	OSI 288	MF	8,7	85,0	6,3	279
		Cr	9,8	84,0	6,2	269
Dorper	ODO 70	MF	6,4	85,7	7,9	265
		Cr	9,0	84,7	6,3	268
	ODO 72	MF	6,9	87,8	5,3	254
		Cr	8,9	85,3	5,8	286
	ODO 158	MF	7,6	85,4	7,0	253
		Cr	12,7	78,7	8,6	284
½ Dorper + ½ Santa Inês	ODS 69	MF	10,6	83,4	6,0	256
		Cr	13,3	80,3	6,4	295
	ODS 72	MF	11,6	83,6	4,8	259
		Cr	10,6	83,6	5,8	259
	ODS 118	MF	10,1	82,0	7,9	264
		Cr	10,1	82,2	7,7	292
½ Ile de France + ½ Santa Inês	OIS 129	MF	10,3	82,3	7,3	265
		Cr	11,2	83,4	6,3	307
	OIS 137	MF	8,7	80,8	10,5	270
		Cr	9,4	79,1	11,5	301
	OIS 162	MF	7,7	82,3	10,0	271
		Cr	11,6	77,4	11,0	304

\*Cr: curtimento ao Cr(III) e MF: ao tanino “*metal free*”

Na Figura 1.3.2.2 são apresentados os *scores* (a) e *loadings* (b) da PC3 (21,7%) versus PC1 (45,6%) para os couros curtidos ao Cr(III) (círculos pretos) e ao tanino (círculos abertos). É possível notar uma clara separação em dois grupos, atribuída ao tipo de curtimento. Há uma relação da *T<sub>onset</sub>* com valores positivos de *loadings* para PC3 e PC1 com os *scores* positivos das amostras curtidas ao cromo. Os couros curtidos ao Cr(III) são mais estáveis em relação aos curtidos ao vegetal, no entanto essa diferença ocorre em temperaturas superiores a 250 °C, temperatura que normalmente não é atingida em condições usuais dos materiais.



(a)



(b)

**Figura 1.3.2.2:** PCA *scores* (a) e *loadings* (b) da PC1 versus PC2 dos dados obtidos por meio da análise termogravimétrica. Cr – Cr(III); MF – tanino. *T<sub>onset</sub>* (°C); Perda de massa, umidade e cinzas (%).

De modo geral, há uma pequena diferença nas características térmicas dos couros de ovelha curtidos ao tanino e ao cromo, o que não inviabiliza o uso de peles de ovelha curtidas ao tanino em diferentes aplicações (estofamento, vestuário, acessórios, etc.). Os couros vegetais são vantajosos, pois os taninos são compostos orgânicos que podem ser extraídos das plantas e não provocam danos ao ambiente, como o excesso de cromo se apresenta.

## 1.4 Conclusões Parciais

---

Avaliando os resultados a partir das PCAs é possível observar diferenças significativas nos testes físico-mecânicos apenas em relação à direção (longitudinal ou transversal) na qual o teste foi realizado. O couro curtido ao Cr(III) é mais estável termicamente que o couro ao tanino, porém essa diferença ocorre em temperaturas superiores a 250 °C. Independente do genótipo e do tipo de curtimento, os couros avaliados nesta etapa apresentam características semelhantes, indicando que o cromo pode ser substituído por tanino sem perda da qualidade do material.

**Proposição de modelos de classificação  
utilizando espectroscopia de infravermelho  
próximo para avaliação da qualidade de  
couro bovino**

---

## 2.1 Revisão Bibliográfica

---

### 2.1.1 Espectrometria de infravermelho próximo e modelos de classificação

A região espectral do infravermelho (IV) faz limites com a região visível e a região de micro-ondas no espectro eletromagnético. Assim como qualquer técnica espectroscópica, a espectroscopia no IV é devida à interação da radiação IV com a matéria e ocorre com o acoplamento do campo elétrico oscilante da vibração molecular e o da radiação incidente e a faixa de maior interesse compreende entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  ou 2500 e 16000 nm. (FORATO, et al, 2010; PASQUINI, 2018).

A absorção da radiação IV acontece em moléculas que apresentam variação no momento dipolar, resultante do movimento vibracional ou rotacional (PASQUINI, 2018).

O espectro de infravermelho é subdividido em três regiões: i) infravermelho próximo, ii) infravermelho médio e iii) infravermelho distante.

O infravermelho próximo corresponde à faixa de comprimento de onda variando entre 750 e 2.500 nm ou 12.500 e 4.000  $\text{cm}^{-1}$ . A radiação NIR possui energia suficiente para promover transições moleculares vibracionais e é maior que a energia necessária para promover transições fundamentais, ou seja, a energia dos fótons na região do infravermelho próximo é superior à diferença energética observada entre o nível vibracional fundamental ( $v=0$ ) e o primeiro estado excitado ( $v=1$ ). Nessa região observam-se bandas correspondentes aos harmônicos ou aos modos de combinação de frequências fundamentais. As ligações normalmente envolvidas nesses modos são C - H, O - H, S - H e N - H (FERREIRA, 2015; PASQUINI, 2018; XIAOBO et al., 2010).

Os espectros gerados pela espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) são complexos, pois as bandas espectrais são largas e frequentemente aparecem sobrepostas. Portanto é necessário utilizar tratamentos matemáticos para obter informações químicas relevantes. Com o desenvolvimento da quimiometria foi possível explorar melhor essa região do espectro eletromagnético.

Os métodos *K-nearest neighbor* (kNN), o *soft independent modeling of class analogy* (SIMCA), e o *partial least squares – discriminant analysis* (PLS-DA) são os métodos de classificação mais explorados em química. No modelo kNN, a distância

euclidiana entre as amostras é usada para classificar os vizinhos mais próximos. No modelo SIMCA uma PCA é calculada para cada classe e no PLS-DA, após definir as variáveis dependentes, um modelo é calculado usando variáveis latentes do PLS (regressão por quadrados mínimos parciais) (FERREIRA, 2015).

### **2.1.2 Espectrometria de infravermelho aplicada a análise de couros**

A espectrometria de infravermelho vem sendo aplicada na caracterização de couros com diferentes finalidades. No entanto, a literatura apresenta poucos trabalhos que utilizam a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS). A seguir são apresentados alguns dos trabalhos que empregaram a espectroscopia por infravermelho para a classificação e avaliação da qualidade de couros.

CANTERO, CANALS e ITURRIAGA (2007) utilizaram a espectroscopia por reflectância no infravermelho próximo para avaliar o conteúdo de gorduras em couros de ovinos. A gordura presente no couro reflete em uma baixa qualidade, portanto, é necessário o tratamento para a retirada desta gordura, processo lento e poluente, em função dos reagentes utilizados. Os autores obtiveram os espectros de NIR antes e após a retirada da gordura e criaram um modelo de classificação utilizando regressão por *mínimos quadrados parciais* (PLS). O método proposto permitiu determinar o teor de gordura em poucos minutos, sendo que o procedimento oficial é feito em cinco horas.

KAVKLER et al. (2011) investigaram as possíveis alterações causadas por fungos em objetos têxteis históricos armazenados em diferentes museus eslovenos utilizando espectroscopia FTIR e ATR. Os autores analisaram as bandas e o índice de cristalinidade de objetos que foram atacados e não atacados por fungos. Mudanças estruturais foram observadas em ambos os tipos de objetos, principalmente em relação às fibras proteicas do que as fibras celulósicas. No entanto, uma mudança mais intensa foi observada no material biodegradado, evidenciando a ação do fungo.

FALCÃO E ARAÚJO (2013) apresentaram uma abordagem analítica complementar para avaliar taninos presentes em couros históricos curtidos com vegetais ricos em taninos, utilizando as técnicas de reflexão total atenuada acoplada ao infravermelho médio com transformada de Fourier (ATR-FTIR) e de

espectroscopia de ultravioleta visível (UV-Vis). Também realizaram três testes químicos, o teste do butanol, o do ácido nítrico e ensaios colorimétricos de rodanina. Utilizaram amostras de couros comerciais e preparadas em laboratórios e, com o uso da técnica de ATR-FTIR, foi possível indicar a presença de taninos vegetais condensados e galotaninos. Essa técnica provou ser útil para identificar a classe química dos materiais, principalmente nas amostras bem preservadas, sendo que em amostras envelhecidas torna-se complementar às análises químicas. Em amostras curtidas exclusivamente com taninos os espectros de UV indicaram a presença de galotaninos e taninos condensados. As amostras que foram combinadas com outro tipo de curtimento não puderam ser identificadas por esta técnica, sendo que os autores não utilizaram tratamentos quimiométricos na análise dos dados.

CANALS *et al.* (2013) avaliaram os parâmetros: substância pele, substância couro, taninos combinados e grau de curtimento de 67 amostras de couros curtidos com extrato vegetal, sendo uma mistura 50% de mimosa e quebracho. Realizaram espectroscopia de infravermelho médio e próximo (FTIR e NIR) das amostras e com auxílio de ferramentas quimiométricas de classificação (PLS) correlacionaram os dados. Criaram um modelo de classificação satisfatório utilizando as técnicas de FTIR e NIR, demonstrando haver a possibilidade de análise quantitativa rápida em relação aos métodos oficiais, que são demorados e laboriosos.

FALCÃO e ARAÚJO, (2014) analisaram amostras históricas de couro do período real do século XIX em Portugal por espectroscopia de reflexão total atenuada - infravermelho por transformada de Fourier (ATR-FTIR). Os couros estudados eram visualmente identificados como couros marroquinos, um dos tipos mais valorizados de couros ao vegetal. Na literatura técnica e histórica, os couros marroquinos são descritos como um tipo distinto de couro vegetal feito de peles de cabra e folhas de sumagre (*Rhus Coriaria*). Espectros ATR-FTIR dos couros do período real foram comparados com 10 materiais curtidos com diferentes plantas utilizadas no século 19, sendo que dois tipos diferentes de couros curtidos ao vegetal foram identificados. Os espectros obtidos permitiram confirmar a presença de couro marroquino, bem como detectar um tipo diferente de couro curtido ao vegetal. Este estudo mostra a utilidade do ATR-FTIR para distinguir diferentes tipos de couros históricos baseados nas características espectroscópicas das bandas IR

de taninos vegetais usados para a produção de couro, o que pode ser de grande ajuda para as avaliações das condições de conservação.

## 2.2 Metodologia

---

### 2.2.1 Amostras

As amostras utilizadas na criação dos modelos foram obtidas em projetos desenvolvidos na Embrapa Pecuária Sudeste, a partir de animais abatidos entre 2010 e 2011, com idade entre 342 e 725 dias, peso entre 292 e 597 kg e oriundos de diferentes grupos genéticos, *CANE* (pai Canchin e mãe Nelore), *CASN* (pai Canchin e mãe  $\frac{1}{2}$  Senepol +  $\frac{1}{2}$  Nelore), *CATA* (pai Canchin e mãe  $\frac{1}{2}$  Angus +  $\frac{1}{2}$  Nelore), *HNE* (pai Hereford e mãe Nelore), *HSN* (pai Hereford e mãe  $\frac{1}{2}$  Senepol +  $\frac{1}{2}$  Nelore) e *HTA* (pai Hereford e mãe  $\frac{1}{2}$  Angus +  $\frac{1}{2}$  Nelore). As peles foram curtidas ao cromo, totalizando 314 amostras (201 couros finalizados e 113 de couro semi-acabado).

### 2.2.2 Ensaio Físico-mecânicos (Método de referência)

Todas as amostras foram submetidas aos testes físicos-mecânicos de resistência à tração e ao alongamento, determinação da força de rasgamento e determinação da força de rasgamento duas pernas, como descritos no item 1.2.3. Como valores referência na criação dos modelos, utilizou-se a média dos dados obtidos nas direções L e T.

### 2.2.3 Aquisição dos espectros NIR

Para aquisição dos espectros de NIR, uma amostra de couro com dimensão de 5,0 x 5,0 cm foi retirada com auxílio de faca e prensa hidráulica (Maqtest, Metalúrgica Aço real, P-23). Os espectros foram obtidos em um espectrômetro NIRFlex N-550 Solids (BUCHI, Flawil, Suíça). As amostras foram colocadas em placa de Petri de vidro (em triplicatas) e a seguir foi realizada a leitura na região de



1000 a 2500 nm em modo de reflectância. Cada espectro foi obtido pela média de 32 *scans* com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.2.4 Análise dos dados e criação dos modelos de classificação

Três modelos de classificação, *K-nearest neighbor* (kNN), o *soft independent modeling of class analogy* (SIMCA), e o *partial least squares – discriminant analysis* (PLS-DA) foram criados para prever a qualidade do couro, combinando o espectro obtido pela espectroscopia NIR com os resultados dos testes físico-mecânicos. Os dados foram analisados utilizando o *software Pirouette (4.5, Infometrix Inc., Woodinville, WA, EUA)*. Os espectros NIRS foram submetidos aos pré-processamentos: (1) normalizados pelo sinal da norma, (2) calculada a primeira derivada com uma janela de 5 pontos e (3) centrados na média. A quantidade total de amostras (314) foi dividida em duas classes, ambas compostas por 157 amostras e organizadas de acordo com os valores obtidos nos testes físico-mecânicos. A Tabela 2.2.4.1 apresenta as características de cada classe. Por exemplo, o parâmetro de resistência a tração apresenta as faixas de 10,00 a 24,08  $\text{N mm}^{-2}$  e de 24,13 a 43,75  $\text{N mm}^{-2}$  para as classes 1 e 2, respectivamente. O mesmo foi feito para os demais parâmetros, conforme pode ser observado na Tabela 2.2.4.1. Além disso, cada classe foi dividida em conjuntos de dados de calibração e validação com 126 (80%) e 31 (20%) amostras, respectivamente, de acordo com a ASTM 1655-05.

**Tabela 2.2.4.1:** Valores utilizados como referência para criação das classes

Parâmetros	Valores Guia		Classe 1	Classe 2
	ABNT NBR 13525:2016	BASF		
Resistência à tração ( $\text{N mm}^{-2}$ )	-	> 19,6	10,00 - 24,08	24,13 - 43,75
Porcentagem de alongamento (%)	$\geq 40$	40 – 80	46,41 - 77,90	78,10 - 116,92
Resistência ao rasgamento ( $\text{N mm}^{-1}$ )	-	24,1	62,41 - 108,19	108,20 - 262,39
Força ao rasgamento duas pernas (N)	$\geq 60$	-	62,67 - 99,83	100,17 - 274,17

Para avaliar o desempenho dos modelos criados foram calculadas 4 figuras de mérito - exatidão, sensibilidade, especificidade e taxa de alarme falso, respectivamente, conforme as equações 1, 2, 3 e 4 descritas a seguir.

$$\text{Exatidão} = \frac{NA}{NT}$$

$NA$  = número total de acertos

$NT$  = número total de amostras

Equação 1

$$\text{Sensibilidade de } i = \frac{\sum N_{Ay}}{\sum NT_y}$$

$i$  = classe que deseja calcular a sensibilidade

$y$  = outras classes com exceção de  $i$

$N_{Ay}$  = todos os acertos de  $y$

$NT_y$  = número total de amostras

Equação 2

$$\text{Especificidade de } i = \frac{N_{Ai}}{NT_i}$$

$i$  = classe que deseja calcular a especificidade

$N_{Ai}$  = número de acertos em  $i$

$NT_i$  = número total de amostras de  $i$

Equação 3

$$\text{Taxa de alarme falso de } i = \frac{NE_i}{NT_i}$$

$i$  = classe que deseja calcular a taxa de alarme falso

$NE_i$  = número de erros em  $i$

$NT_i$  = número total de amostras de  $i$

Equação 4

## 2.3 Resultados e Discussão

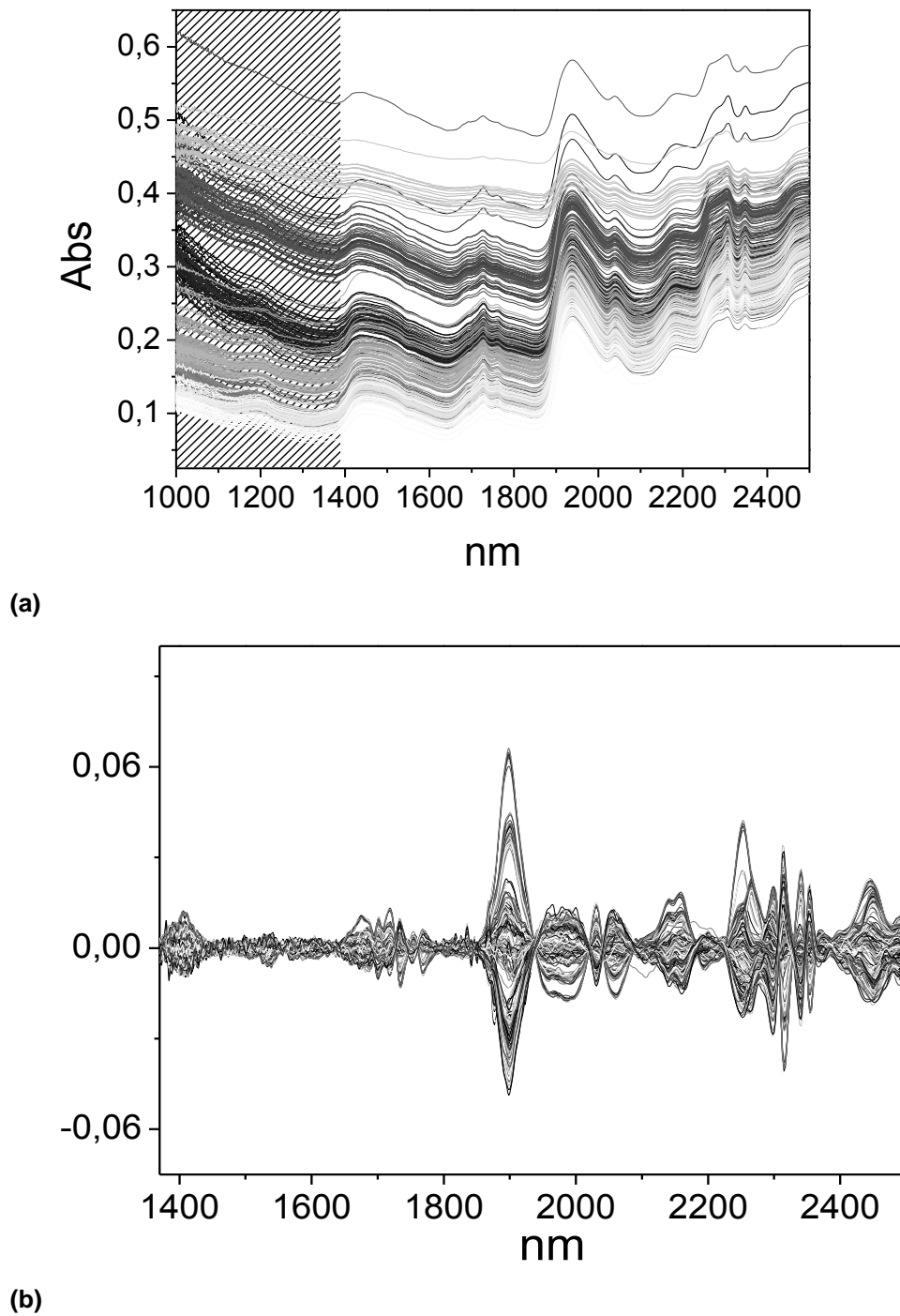
---

### 2.3.1 Seleção de comprimento de onda

Os espectros brutos obtidos pela espectroscopia NIR de todas as amostras de couro avaliadas são apresentados na Fig. 2.3.1.1a. As bandas entre 1.800 e 2.000 nm estão principalmente relacionadas com o primeiro sobretom de O - H e ao estiramento de combinação de bandas O - H de água. As regiões espectrais entre 1.700 e 1.800 nm e entre 2.100 e 2.500 nm estão relacionadas ao primeiro sobretom de C - H, ao estiramento C - H + C - H e a combinação de bandas C - H + C - C (FERREIRA, 2015; XIAOBO et al., 2010).

A construção dos modelos de classificação ocorreu de duas formas, utilizando toda a faixa espectral e, também, retirando a região de 1.000 a 1.400 nm (área marcada na Fig. 2.3.1.1a). Comparando os dois modelos construídos, não houve melhora nas figuras de mérito e então a região entre 1.000 e 1.400 nm foi retirada. Essa é uma parte do espectro ruidosa, que não fornece informações úteis com vetores de regressão próximos de zero, então foi excluída.

A Fig. 2.3.1.1b apresenta os espectros de NIRS entre 1.400 e 2.500 nm que foram utilizados para a construção dos modelos após processamento com normalização, primeiro cálculo derivativo e centralização de média. O pré-processamento foi realizado tanto para corrigir a linha base como para detectar diferenças entre os espectros.

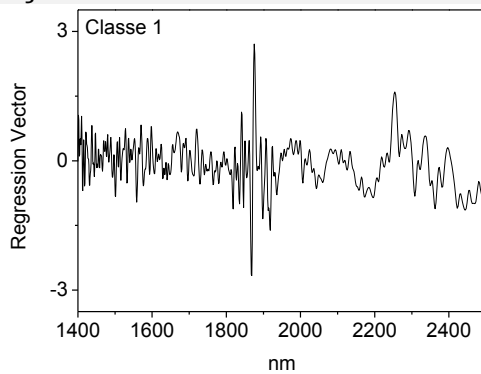


**Figura 2.3.1.1:** Espectros de NIR das amostras de couro (a) espectros originais, (b) após normalização, primeira derivada e centrado na média.

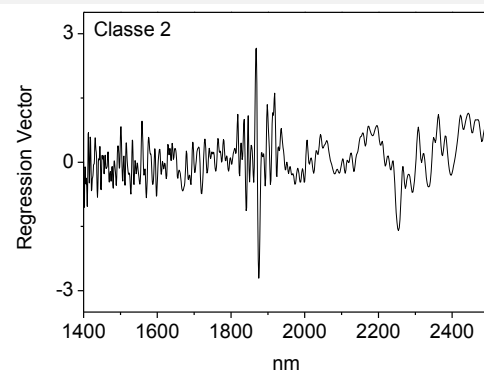
A Figura 2.3.1.2 apresenta os *regression vector* (vetores regressão) PLS-DA para a classe 1 (Fig. 2.3.1.2a) e classe 2 (Fig. 2.3.1.2b). Analisando esses vetores de regressão é possível observar os comprimentos de onda mais importantes para cada caracterização das classes. No PLS os vetores de regressão são calculados

usando os dois valores de escores da matriz  $X$  e vetor  $y$ . Para o teste de tração os comprimentos de onda entre 2.200 e 2.400 nm são positivos e negativos e correlacionados às classes 1 e 2, respectivamente. Para os testes de alongamento, rasgamento e rasgamento duas pernas, os comprimentos de 1.700, 1.900 e entre 2.200 e 2.400 nm estão correlacionados com as classes 1 e 2. A região entre 1.800 e 2.000 refere-se à sobretom e estiramento OH. Essa região não pode ser o fator determinante em um modelo, pois é fortemente influenciada pela humidade do material. De acordo com a Figura 2.3.1.2 essa região não apresenta contribuições para os modelos de tração, alongamento, rasgamento e rasgamento duas pernas.

### Tração

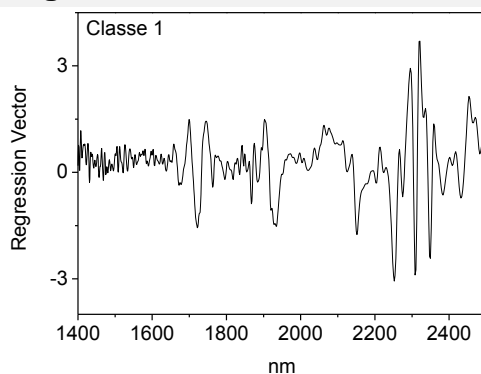


(a)

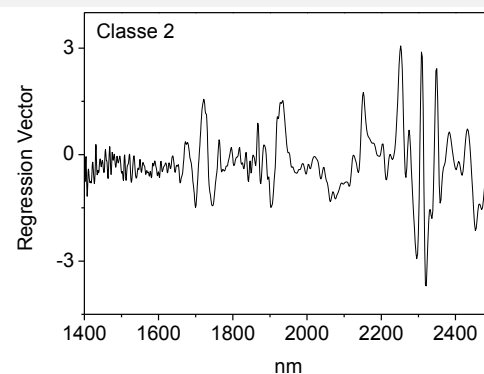


(b)

### Alongamento

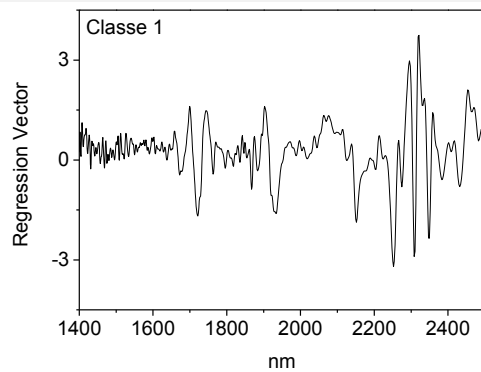


(a)

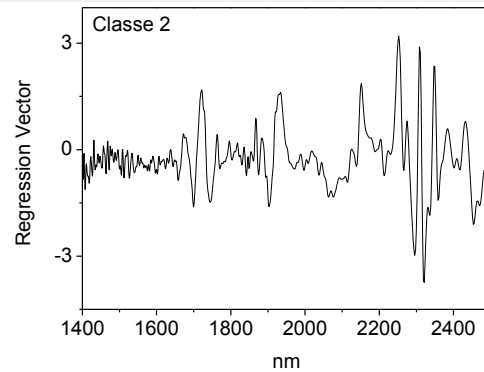


(b)

### Rasgamento

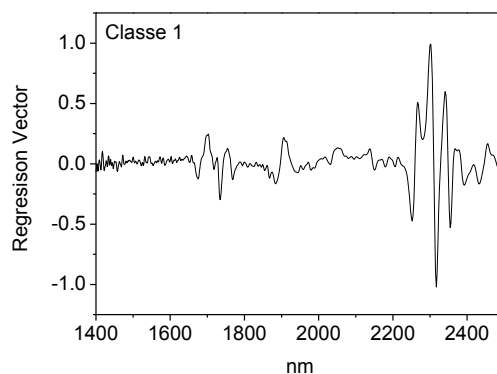


(a)

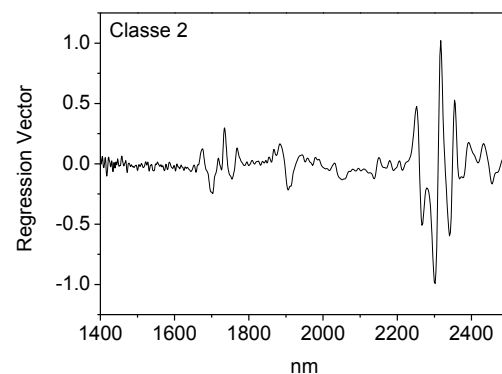


(b)

### Rasgamento 2 pernas



(a)



(b)

**Figura 2.3.1.2:** Vetores de regressão do modelo PLS-DA para as classes 1 (a) e 2 (b) referente aos 4 testes físico-mecânicos.

### 2.3.2 Proposição dos modelos de classificação

As amostras foram divididas em duas classes, conforme mencionado no item 2.2.4 e especificado na Tabela 2.2.4.1. Do total de amostras, manteve-se 50% das amostras em cada classe. Essas categorias foram então utilizadas para calcular os modelos de classificação usando os espectros obtidos por espectroscopia NIR, a fim de verificar a capacidade preditiva dos espectros na classificação das amostras.

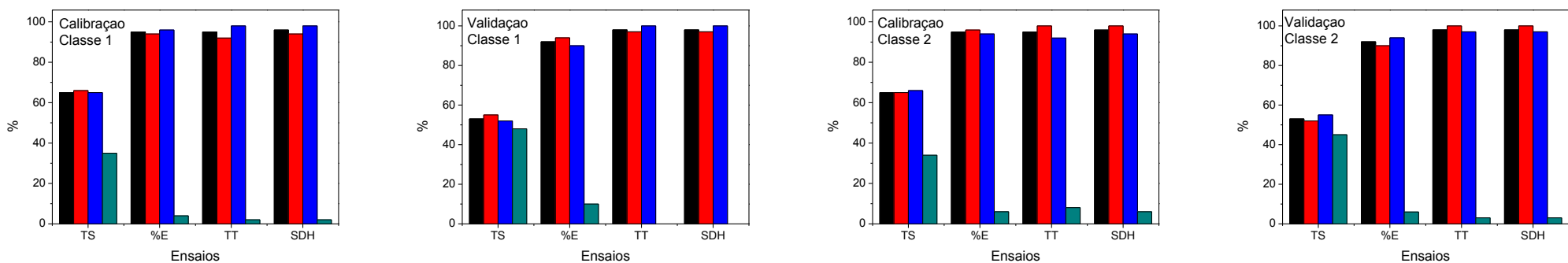
Para avaliar o desempenho dos modelos, foram calculadas quatro figuras de mérito: exatidão, sensibilidade, especificidade e taxa de falsos alarmes. A exatidão representa a porcentagem de previsões corretas do modelo, enquanto a sensibilidade da classe 1 é a capacidade do modelo prever corretamente as amostras da classe 2. No caso de especificidade, o valor calculado é o número de previsões corretas da classe, dividido pelo número total de amostras da mesma

classe. A taxa de falsos alarmes é o número de predições incorretas, dividido pelo número total de amostras para uma classe específica. A situação ideal é obter valores de exatidão, sensibilidade e especificidade próximos a 1, ou seja 100%, e taxa de alarme falso próximo a 0%.

Os valores das figuras de mérito calculados para os três modelos de classificação (kNN, SIMCA e PLS-DA) são apresentados nas Tabelas 2.3.2.1; 2.3.2.2 e 2.3.2.3 e Figuras 2.3.2.1; 2.3.2.2 e 2.3.2.3 para ambas as classes, incluindo os conjuntos de calibração e validação.

**Tabela 2.3.2.1:** Exatidão, especificidade e taxa de alarme falso das classes 1 e 2 (calibração e validação) para o modelo kNN.

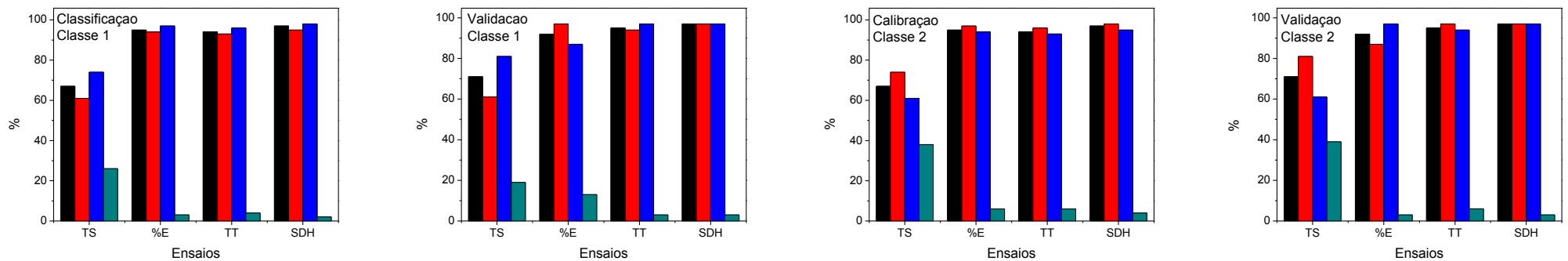
Teste*	Classes	Número de vizinhos	Exatidão (%)	Sensibilidade (%)	Especificidade (%)	Taxa de alarme falso (%)	Classes	Exatidão (%)	Sensibilidade (%)	Especificidade (%)	Taxa de alarme falso (%)
Tração (TS)	<b>Calibração Classe 1</b>	5	65	66	65	35	<b>Validação Classe 1</b>	53	55	52	48
% Alongamento (%E)		3	95	94	96	4		92	94	90	10
Rasgamento (TT)		5	95	92	98	2		98	97	100	0
Rasgamento 2 pernas (SDH)		5	96	94	98	2		98	97	100	0
Tração (TS)	<b>Calibração Classe 2</b>	5	65	65	66	34	<b>Validação Classe 2</b>	53	52	55	45
% Alongamento (%E)		3	95	96	94	6		92	90	94	6
Rasgamento (TT)		5	95	98	92	8		98	100	97	3
Rasgamento 2 pernas (SDH)		5	96	98	94	6		98	100	97	3

**Figura 2.3.2.1:** Figuras de mérito (exatidão, sensibilidade, especificidade e taxa de alarme falso) para o modelo kNN



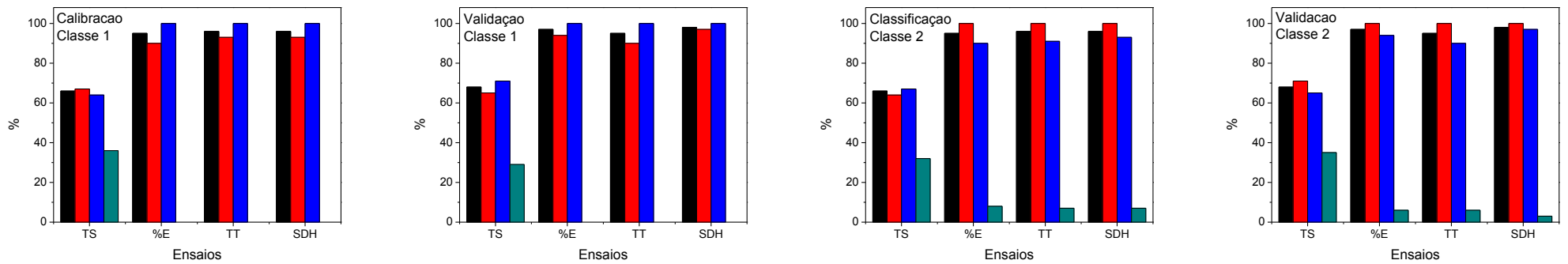
**Tabela 2.3.2.2:** Exatidão, especificidade e taxa de alarme falso das classes 1 e 2 (calibração e validação) para o modelo SIMCA.

Teste*	Classes	Número de fatores	Exatidão (%)	Sensibilidade (%)	Especificidade (%)	Taxa de alarme falso (%)	Classes	Exatidão (%)	Sensibilidade (%)	Especificidade (%)	Taxa de alarme falso (%)
Tração (TS)	<b>Calibração Classe 1</b>	2/2	67	61	74	26	<b>Validação Classe 1</b>	71	61	81	19
% Alongamento (%E)		3/3	95	94	97	3		92	97	87	13
Rasgamento (TT)		3/3	94	93	96	4		95	94	97	3
Rasgamento 2 pernas (SDH)		3/3	97	95	98	2		97	97	97	3
Tração (TS)	<b>Calibração Classe 2</b>		67	74	61	38	<b>Validação Classe 2</b>	71	81	61	39
% Alongamento (%E)			95	97	94	6		92	87	97	3
Rasgamento (TT)			94	96	93	6		95	97	94	6
Rasgamento 2 pernas (SDH)			97	98	95	4		97	97	97	3

**Figura 2.3.2.2:** Figuras de mérito (exatidão, **sensibilidade**, **especificidade** e taxa de alarme falso) para o modelo SIMCA.

**Tabela 2.3.2.3:** Exatidão, especificidade e taxa de alarme falso das classes 1 e 2 (calibração e validação) para o modelo PLS-DA

Teste*	Classes	Número de fatores	Exatidão (%)	Sensibilidade (%)	Especificidade (%)	Taxa de Alarme falso (%)	Classes	Exatidão (%)	Sensibilidade (%)	Especificidade (%)	Taxa de alarme falso (%)
Tração (TS)	<b>Calibração Classe 1</b>	3/3	66	67	64	36	<b>Validação Classe 1</b>	68	65	71	29
% Alongamento (%E)		3/3	95	90	100	0		97	94	100	0
Rasgamento (TT)		3/3	96	93	100	0		95	90	100	0
Rasgamento 2 pernas (SDH)		3/3	96	93	100	0		98	97	100	0
Tração (TS)	<b>Calibração Classe 2</b>		66	64	67	32	<b>Validação Classe 2</b>	68	71	65	35
% Alongamento (%E)			95	100	90	8		97	100	94	6
Rasgamento (TT)			96	100	91	7		95	100	90	6
Rasgamento 2 pernas (SDH)			96	100	93	7		98	100	97	3

**Figura 2.3.2.3:** Figuras de mérito (exatidão, sensibilidade, especificidade e taxa de alarme falso) para o modelo PLS-DA.

Considerando os conjuntos de calibração e validação, os modelos criados para o teste de resistência à tração obtiveram uma exatidão média de 66%. Como consequência, obteve-se sensibilidade (52 - 81%) e especificidade (52 - 81%) relativamente baixas e altas taxas de alarme falso, entre 19 e 48%. Avaliando os erros e acertos dos modelos, a maior porcentagem de erro ocorreu na faixa de 19,23 - 33,82 N mm<sup>-2</sup>, região que representa o limite entre as duas classes. Para ter uma melhora na taxa de acertos dos modelos é necessária a adição de mais amostras para maior robustez.

Os demais testes, porcentagem de alongamento, resistência ao rasgamento e a força no rasgamento duas pernas, apresentaram taxas de acerto elevadas, entre 87 e 100%.

Para o teste de porcentagem de alongamento, os três modelos apresentaram exatidão entre 92 e 100% e a maior taxa de falso alarme foi de 13% para o SIMCA. As máximas sensibilidade e especificidade (100%) foram obtidas para o modelo PLS-DA.

Para os testes resistência ao rasgamento e a força ao rasgamento duas pernas, obteve-se porcentagens de acerto entre 94 e 98% e 96 - 98%, respectivamente. O modelo que apresentou maior % de acerto foi o PLS-DA, com sensibilidade e especificidade de até 100%.

NEIVA et al. (2016) propuseram a construção de modelos de classificação para avaliar a qualidade de couros de bovinos e ovinos utilizando a técnica *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) e testes físico-mecânicos de espessura, resistência, resistência à tração, alongamento, resistência ao rasgamento e resistência ao rasgo duplo nas direções L e T. Foi obtida exatidão média de 80%, ligeiramente inferior à exatidão média obtida a partir dos modelos construídos no presente estudo (88%). É importante considerar que a construção dos modelos utilizando NIRS foi avaliada apenas para couro bovino. Além disso, enquanto a LIBS está relacionada a parâmetros inorgânicos, a NIRS detecta interações orgânicas.

Atualmente nos laboratórios que avaliam a qualidade de couro as análises são realizadas por amostragem. Os modelos de classificação que combinam NIRS e ferramentas quimiométricas poderão ser úteis em aplicações práticas, principalmente em comparação com experimentos de laboratório, pelos seguintes motivos:

1. Capacidade de fornecer análises precisas com alta frequência analítica;
2. Instrumentação simples;
3. Natureza não destrutiva e não invasiva dos testes;
4. Baixo custo de análise;
5. Pouco ou nenhum preparo de amostra;
6. Nenhum consumo de amostra.

Os testes tradicionais são destrutivos, trabalhosos e demandam mais tempo. Os modelos criados aparecem como uma alternativa, pois são relativamente fáceis de implementar em um laboratório e podem oferecer resultados preliminares, com a indicação de resultados suspeitos que então poderão ser confirmados com o emprego dos métodos padrão. Além disso, testes físico-mecânicos são geralmente realizados em laboratórios terceirizados, os quais possuem a certificação necessária para a realização das análises, o que dificulta um controle de qualidade com mais rigor, uma vez que apenas uma pequena parte dos couros é submetida à essa avaliação.

## 2.4 Conclusões Parciais

---

A combinação de espectroscopia NIR com os modelos quimiométricos mostrou-se capaz de prever parâmetros de qualidade do couro bovino. O uso de modelos de classificação permitiu a predição dos parâmetros de resistência à tração, alongamento e resistência ao rasgamento para couros de bovinos. Os modelos criados podem ser facilmente implementados na indústria e fornecer informações rápidas sobre a qualidade do produto, visto que a exatidão média dos modelos construídos foi de 88%.

**Estratégias de preparo de amostras de couros  
e efluentes de curtume para determinação  
elementar por MIP OES**

---

## 3.1 Revisão Bibliográfica

---

### 3.1.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES)

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) são técnicas consolidadas, utilizadas para determinação de macro, micronutrientes e contaminantes em uma ampla variedade de matrizes (FERREIRA; SANTOS, 2007; KORN et al., 2006, KORN et al., 2007; MENEZES et al., 2010; NOVAES et al., 2016; WEI; YANG, 2010; ZHAO et al., 2015). Apesar de ser uma técnica relativamente antiga (JANKOWSKI e RESZKE, 2011), apenas no ano de 2011 a versão comercial de um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) utilizando nitrogênio como gás do plasma foi disponibilizada comercialmente.

Na técnica ICP OES, o plasma é gerado a partir da radiofrequência eletromagnética em uma bobina de indução, enquanto que no MIP OES o plasma é gerado por meio de um campo eletromagnético que é induzido por radiação micro-ondas, provenientes de um magnetron e de um guia de ondas. Uma frequência de 2,45 GHz de radiação micro-ondas é responsável pela geração de campos eletromagnéticos que aceleram os elétrons presentes no gás do plasma, ionizando e gerando o plasma (GONCALVES et al., 2016).

Quando a amostra é nebulizada e introduzida no plasma, ocorrem os processos de dessolvatação, vaporização, atomização/ionização e excitação, e a intensidade de emissão é direcionada para um conjunto de espelhos até o monocromador, onde uma rede Echelle separa os comprimentos de onda para serem quantificados em um detector CCD (JANKOWSKI e RESZKE, 2011).

Um grande diferencial do MIP OES é o uso do gerador de N<sub>2</sub>. Neste gerador é empregado um sistema de peneiras moleculares para separar o N<sub>2</sub> do ar atmosférico, que é direcionado para o equipamento para manutenção do plasma gerado após ignição com o gás Ar.

Mantendo-se o plasma com N<sub>2</sub> é possível salientar algumas características apresentadas na Tabela 3.1.1, que são comparadas com as técnicas de FAAS e ICP

OES. O MIP OES é uma técnica multielementar, sequencial e possui sensibilidade intermediária entre o FAAS e o ICP OES. A energia de ionização do N<sub>2</sub> é relativamente menor do que a do Ar, respectivamente 14,53 e 15,75 eV. A temperatura do plasma de Ar é de aproximadamente 7500 K enquanto que o N<sub>2</sub> é 5000 K. Essas características influenciam na determinação de elementos com elevadas energia de ionização, tornando o MIP OES mais suscetível a efeitos de matriz e formação de espécies refratárias estáveis (KARLSSON; SJÖBERG; OGAR, 2015; GONCALVES, 2016).

**Tabela 3.1.1:** Comparação do MIP OES com outras técnicas espectroanalíticas

	<b>FAAS</b>	<b>ICP OES</b>	<b>MIP OES</b>
Fonte de excitação	Chama	Plasma	Plasma
Gás utilizado	Acetileno ou óxido nitroso	Argônio	Nitrogênio
Temperatura (K)	2250 – 2850	6000 - 10000	5000
Energia de ionização (eV)	Não se aplica	15,75	14,53
LOQ*	ppm / %	ppb / ppm	ppm / %
Custo	Baixo	Alto	Moderado
Deteção	Monoelementar / Sequencial	Multielementar	Multielementar sequencial
Posição plasma	Não se aplica	Axial ou radial	Axial

\*pode variar de acordo com o sistema de introdução de amostra.

O MIP OES vem sendo aplicado para determinação elementar em diversas matrizes como etanol, gasolina e biodiesel (AMAIIS et al., 2013; DONATI, et al, 2013), amostras geológicas (JANKOWSKI; JACKOWSKA; MRUGALSKA, 2007; NIEDZIELSKI et al., 2015), fertilizantes (LIMA et al., 2014, 2015; MACHADO, et al, 2018), vinho (TANABE, et al., 2016; OZBEK; AKMAN, 2015), peixe (RIO et al., 2017) e nessa tese, são apresentadas aplicações para determinação elementar em matrizes de couros e resíduos de curtumes.

**Estratégia de preparo de amostras em bloco  
digestor, solubilização alcalina e extração com  
suor artificial para determinação de Cr em  
couros utilizando MIP OES**

---



## 3.2.1 Revisão Bibliográfica

---

### 3.2.1.1 Preparo de amostras e determinação elementar em couros

O preparo da amostra pode ser a etapa mais laboriosa da sequência analítica, e vários erros podem ser introduzidos durante este processo (KRUG e ROCHA, 2016). Para contornar esses problemas, diferentes procedimentos analíticos têm sido propostos na literatura, com intuito de reduzir o número de etapas e propor procedimentos mais simples (BRIEFS, 2013).

Há diversos trabalhos com diferentes estratégias para o preparo das amostras, variando os reagentes e/ou a instrumentação para as mais diversas matrizes. A decomposição ácida, utilizando ácidos inorgânicos é o procedimento mais comum. Nesse caso, a eficiência desse procedimento pode ser melhorada quando ácidos inorgânicos são misturados. Como exemplo, a utilização de uma mistura de ácidos nítrico e clorídrico gera o cloreto de nitrosila (NOCl), que é um forte agente eletrófilo e oxidante. Seu uso é recomendado para a digestão de amostras de difícil decomposição e tem sido aplicado na decomposição de fármacos (MULLER et al., 2015), solo (MACEDO; MARTIN-NETO; JOSÉ, 2014) e amostras geológicas (XU, 2015).

A mistura de ácido nítrico e clorídrico (1:3) é conhecida como água-régia e é normalmente empregada na digestão de metais e ligas metálicas. Esses ácidos podem ser utilizados em outras proporções, sendo a mistura 3:1 (v v<sup>-1</sup>) de HNO<sub>3</sub> e HCl chamada de água régia de Lefort ou água-régia invertida. Essa mistura alia os benefícios do ácido nítrico, normalmente empregado no preparo de amostras orgânicas e do ácido clorídrico, complexante e utilizado na digestão de amostras inorgânicas. Uma quantidade menor do cloreto de nitrosila é gerada e com isso se evita problemas de efeito de transporte, possíveis ataques na instrumentação e interferências durante a determinação.

A solubilização alcalina tem sido amplamente utilizada como estratégia de preparo de amostras para muitos tipos de matrizes. De acordo com NÓBREGA et al. (2006), as vantagens de usar reagentes alcalinos são:

1. Oferecer um procedimento de preparo simples;

2. Não modificar o estado de oxidação do analito, portanto pode ser empregado em análises de especiação;
3. Possibilidade de aplicação de radiação de micro-ondas ou altas temperaturas para aumento da eficiência de decomposição.
4. Solúvel em temperaturas relativamente baixas;
5. Completamente solúvel em água;
6. Estável à temperatura ambiente.

O couro é um produto da pele animal e devido as suas propriedades, tais como resistência e durabilidade, apresenta alto valor agregado. Para transformação da pele em couro são necessárias várias etapas e diferentes reagentes são utilizados, com destaque ao emprego do Cr(III), em virtude do baixo custo e da qualidade do produto gerado. Devido à natural resistência do couro e aos elevados teores de matéria orgânica, a decomposição desse tipo de material requer agentes oxidantes e altas temperaturas (BACARDIT et al., 2014; JACINTO et al., 2011; KRISHNAMOORTHY et al., 2013; ONEM et al., 2017).

A legislação brasileira regula apenas os limites superiores de resíduos gerados nos processos de curtimento de couro, mas não apresenta uma concentração máxima de metais e outros compostos em couro e produtos finalizados feito de couro (CONAMA 430/2011).

Na Tabela 3.2.1.1.1 é apresentado um resumo dos diferentes procedimentos de preparo de amostras de couro, elementos analisados e instrumentação empregada.

**Tabela 3.2.1.1.1:** Trabalhos da literatura que avaliaram os teores de elementos inorgânicos em diferentes amostras de couros.

Tipo de amostra de couro	Elementos Analisados	Preparo da amostra	Instrumento	Ref.
Couros curtidos ao cromo, ao cromo e taninos vegetais, ao alumínio, ao alumínio e taninos vegetais e curtido ao taninos vegetais	Sb, As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Al, Zn e Zr	Amostras cortadas em pedaços menores e moídas em moinho Retsch SKI. Digestão de acordo com EPA 3050B (0,5 g de amostra + 10 mL de HNO <sub>3</sub> + 2 mL de H <sub>2</sub> O + 3 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , colocados em frasco de digestão e coberto com vidro de relógio com nervuras. Evaporação até ~5mL em chapa aquecedora a 95°C sem fervura. Avolumado para 100mL).	ICP OES	(ASLAN, 2009)
12 pedaços de couro de bota para uso infantil, couro de ovino, três processos de curtimento: cromo, semi cromo, e cromo-free	Sb, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg e Se	Amostra foi cortada e moída. 2 g de amostra colocados em um frasco com 100 mL de HCl 0,07 mol L <sup>-1</sup> . pH ajustado entre 1-1,5 com HCl 2 mol/L. Agitado a 50 rpm por 1h. Solução deixada em repouso no escuro por 1h. Após é filtrada com membrana com diâmetro de poro 0,45 µm	ICP OES	(KARAVAN A, 2011)
12 amostras coletadas em: curtume, mercado de artesanato em couro, local de despejo de couro e em mercado local de curtumes	As, Br, Co, Fe, Rb, Sb e Zn	Corte em pedaços menores e pesadas (0,3 a 0,5 g para cada amostra para irradiação. Armazenamento em sacos de polietileno).	INAA	(ONOJA; ARABI, 2013)

**Tabela 3.2.1.1.1 (continuação):** Trabalhos da literatura que avaliaram os teores de elementos inorgânicos em diferentes amostras de couros.

Tipo de amostra de couro	Elementos Analisados	Preparo da amostra	Instrumento	Ref.
Couro natural e Couro artificial de estofamento	Cd, Pb, Hg, Co, Cr, Cu, Ni, Zn e Al	Extração em água de acordo com ISO 4098:2005. Extração em solução artificial de suor de acordo com ISO 105-E04: 2014	ICP OES	(ASLAN e UZUM, 2015)
Couro curtido com tanino vegetal, sapato, móveis, roupas, napa e automotivo	Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn e Zr	Secagem a 60°C por 2h e corte em liquidificador. Homogeneização e armazenamento em frasco plástico. Digestão por radiação micro-ondas com 3 mL de HNO <sub>3</sub> e 3 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	USN-ICP OES	(SCHEFFLER; POZEBON, 2015)
23 amostras de couro e peles de diferentes indústrias da China	Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni e Pb	Amostras de couro e pele foram cortadas em pedaços de até 0,5 cm. 0,2 g de amostras digeridas por radiação micro-ondas com 4 mL de HNO <sub>3</sub> e 1 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MIP OES	(ZHAO et al., 2015)

## 3.2.2 Metodologia

---

### 3.2.2.1 Instrumentação

Para obter o teor total de cromo utilizado como referência, amostra de couro bovino preta foi digerida por radiação assistida por micro-ondas (ETHOS 1600, Milestone, Sorisole, Itália).

O estudo da decomposição ácida das amostras foi realizado em frascos rosqueáveis de perfluoroalcoxi (PFA) (Savillex, Eden Prairie, MN, EUA) em bloco digestor (Tecnal, Piracicaba, SP, Brasil).

A solubilização alcalina foi realizada em banho termostaticado (SL-153, Solab Científica, Brasil) seguida de centrifugação a 1400 g (Excelsa II 206BL, Fanem, Brasil).

Os ácidos nítrico e clorídrico utilizados para o procedimento de decomposição no bloco digestor foram purificados com destilação abaixo do ponto de ebulição (modelo BSB939-IR, Berghof, Eningen, Alemanha).

Todas as medições analíticas foram realizadas por espectrometria óptica de emissão com plasma induzido por nitrogênio (MIP OES) (4200 MP AES, Agilent Technologies, Melbourne, Austrália) equipado com um gerador N<sub>2</sub> modelo 4107 (Agilent Technologies) e uma bomba peristáltica de cinco canais. Os parâmetros operacionais críticos foram automaticamente otimizados pelo software MP Expert (Agilent Technologies) usando uma solução de 5 mg L<sup>-1</sup> de cromo para cada procedimento de preparo de amostra. Valores de fluxos de gás de nebulização de 0,55 (bloco de aquecimento) e 0,95 (solubilização alcalina) L min<sup>-1</sup> e posição de visualização 0 foram obtidos para ambos os procedimentos. Outros parâmetros utilizados foram: tempo de integração de 15 s, tempo de estabilização de 15 s, correção de background no modo auto e potência aplicada no plasma de 1,0 kW.

A eficiência da decomposição da amostra, avaliada apenas para o procedimento do bloco de aquecimento, foi calculada pela diferença entre o teor total de carbono, determinado por um analisador CHNS / O (2400 Series II, Perkin Elmer, Inglaterra) e o conteúdo de carbono residual, que foi determinado pelo MIP OES.

### 3.2.2.2 Amostras

Foram utilizadas um total de 9 amostras de couros, sendo 5 de couro bovino curtido ao cromo, 1 de ovino curtido ao tanino, 2 de ovino curtidos ao cromo e 1 de caprino curtido ao cromo. As amostras foram finamente cortadas utilizando uma faca de cerâmica e submetidas aos diferentes procedimentos de preparo avaliados.

### 3.2.2.3 Digestão assistida por radiação micro-ondas

Aproximadamente 200 mg de uma amostra de couro de bovino preto, acabado e curtido ao cromo foi diretamente pesada no frasco do micro-ondas. A seguir adicionou-se 6 mL de  $\text{HNO}_3$  7,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (m  $\text{m}^{-1}$ ).

O programa de aquecimento empregou-se potência de 1,5 kW e ocorreu em duas etapas, (i) rampa de 5,5 min a 175 °C e 20 bar e (ii) 10 min a 175 °C 20 bar, adaptado de USEPA 3051A. Após resfriamento até à temperatura ambiente, as amostras foram avolumadas em 50 mL com água e os experimentos foram realizados em triplicata.

O teor total de Cr determinado a partir deste procedimento foi utilizado como referência na otimização dos procedimentos de decomposição em bloco digestor e solubilização alcalina.

### 3.2.2.4 Decomposição em bloco digestor

Inicialmente foi realizado um planejamento fatorial ( $2^3$ ) completo para definir a melhor condição de preparo de amostra para 200 mg de couro (bovino preto acabado) considerando as seguintes variáveis:

- (1) Reagentes:** 6 mL de  $\text{HNO}_3$  + 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou 4 mL  $\text{HNO}_3$ :HCl (3:1);
- (2) Concentração dos reagentes:** Diluídos (1:1 v  $\text{v}^{-1}$ ) ou não diluídos; e
- (3) Tempo:** 3 ou 4 h de decomposição.

Para avaliar a eficiência do procedimento, calculou-se a desejabilidade individual da recuperação de Cr e da remoção de carbono e posteriormente a

desejabilidade global. Após definida a condição ótima, aplicou-se para as demais amostras.

### 3.2.2.5 Solubilização alcalina

Para a solubilização também foi realizado um planejamento fatorial ( $2^3$ ) completo para definir a melhor condição de preparo de amostra para 100 mg de amostras de couro (bovino, preto e acabado), considerando as seguintes variáveis:

- (1) **volume de TMAH:** 500 ou 1000  $\mu\text{L}$ ;
- (2) **temperatura:** 60 ou 95°C; e
- (3) **tempo:** 30 ou 60 min.

A resposta utilizada para avaliar a eficiência do procedimento foi a recuperação do cromo.

### 3.2.2.6 Extração com solução de suor artificial

Para verificar a migração do cromo, os couros foram imersos em solução de suor artificial por 24 h, a 37 °C, sob agitação (banho termostático Dubnoff, Alemanha). Massa de 0,2 g de amostra foi cortada e colocada em contato com 10 mL de suor sintético em tubos de plástico.

A solução de suor artificial foi preparada de acordo com o British Standard (BS EN1811-1999): 1,08 g de NaCl, 0,12 g de ácido láctico a 85% e 0,13 g de ureia, dissolvidos em 100 mL de água purificada (resistividade > 18.2 M $\Omega$  cm) obtida a partir do sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA), sendo o pH ajustado para 6,5.

Após 24 h, as soluções foram filtradas e transferidas para um balão volumétrico de 25 mL e o volume foi completado com água. Para determinação do cromo por MIP OES, as amostras foram diluídas para atender ao teor máximo de sólidos permitidos pela técnica (3%). Realizou-se teste de adição e recuperação em dois níveis.

As condições instrumentais foram otimizadas pelo *software* do equipamento utilizando com a solução padrão de Cr (3 mg L<sup>-1</sup>), obtendo os seguintes parâmetros:

correção de background no modo auto, vazão de nebulização  $0,65 \text{ L min}^{-1}$  e posição de visualização -20.



## 3.2.3 Resultados e Discussão

---

### 3.2.3.1 Otimização dos procedimentos de preparo

Para obtenção do procedimento de preparo de amostras mais efetivo, aplicou-se planejamento fatorial  $2^3$  para os dois procedimentos avaliados. Para a digestão ácida em bloco digestor foram obtidas duas respostas, a remoção de carbono e a recuperação do teor de cromo. Com isso foi utilizada a função de desejabilidade de Derringer (DERRINGER e SUICH, 1980), que permite identificar simultaneamente as condições experimentais ideais para todas as variáveis testadas em um planejamento.

A função de desejabilidade ( $d$ ) permite somente valores entre 0 e 1, de forma que  $d = 0$  é a resposta indesejável e  $d = 1$  é a resposta desejável

Para esses experimentos os critérios adotados foram os seguintes:

1. Recuperações de cromo entre 80% e 120%, desejabilidade igual a 1;
2. Recuperações abaixo de 50% ou acima de 120%, desejabilidade igual a 0;
3. Porcentagem de remoção de carbono entre 80 e 100%, desejabilidade igual a 1;
4. Remoção de carbono entre 0 e 79%, desejabilidade igual a 0.

A Equação 5 mostra o cálculo da desejabilidade individual ( $d_i$ ) quando os valores de recuperação de Cr e a remoção do teor de carbono estão entre 50% e 80%, ou seja, abaixo da condição ideal, sendo que  $y$  é igual a resposta do experimento,  $L$  o menor valor,  $T$  o valor alvo e  $s$  o peso.

$$d_i = \left( \frac{y - L}{T - L} \right)^s \quad \text{Equação 5}$$

Se houver recuperação acima de 120%, ou seja, acima da melhor condição, deve ser utilizada a Equação 6, sendo que  $y$  é a resposta do experimento,  $U$  o maior valor,  $T$  o valor alvo e  $t$  o peso da resposta. Para os experimentos proposto não foi necessário o emprego da Equação 6.

$$di = \left( \frac{U - y}{U - T} \right)^t \quad \text{Equação 6}$$

Com os resultados das desejabilidades individuais para recuperação do cromo ( $dCr$ ) e remoção de carbono ( $dC$ ) de cada experimento, foi calculada a desejabilidade global ( $D$ ), que é a média geométrica das desejabilidades individuais.

Para o procedimento empregando solubilização alcalina, avaliou-se como resposta apenas a recuperação de cromo, não sendo necessário o cálculo da desejabilidade.

### 3.2.3.2. Decomposição ácida em bloco digestor

Avaliando os resultados do planejamento fatorial  $2^3$  apresentados na Tabela 3.2.3.2.1 observa-se que o experimento 8 apresentou as melhores desejabilidades individuais ( $di = 1$ ) e conseqüentemente desejabilidade global ( $D$ ) igual a 1. Nesse experimento, todas as variáveis estão em nível alto, na qual a melhor recuperação de cromo e a maior remoção de carbono ocorreram utilizando a mistura de ácidos nítrico e clorídrico na concentração inicial (mais concentrada) e com o maior tempo de digestão. As condições do experimento 8 foram aplicadas para as demais amostras.

**Tabela 3.2.3.2.1:** Planejamento  $2^3$  aplicado para otimização do preparo de amostra em bloco digestor, % de recuperação de cromo, % de remoção de carbono e valores de desejabilidade individuais ( $dCr$  e  $dC$ ) e desejabilidade global ( $D$ ).

Exp.	Variável 1		Variável 2		Variável 3		Rec. Cr (%)	Remov. C (%)	$dCr$	$dC$	$D$
	Reagentes	Nível	Concentração	Nível	t (h)	Nível					
1	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-1	Diluído 1:1	-1	3	-1	91	48	1	0,03	0,18
2	HNO <sub>3</sub> :HCl (3:1)	1	Diluído 1:1	-1	3	-1	102	40	1	0,00	0,00
3	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-1	Diluído 1:1	-1	4	1	96	59	1	0,16	0,41
4	HNO <sub>3</sub> :HCl (3:1)	1	Diluído 1:1	-1	4	1	84	56	1	0,11	0,33
5	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-1	Concentrado	1	3	-1	81	72	1	0,46	0,68
6	HNO <sub>3</sub> :HCl (3:1)	1	Concentrado	1	3	-1	87	66	0	0,30	0,54
7	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-1	Concentrado	1	4	1	79	87	0	1,00	0,00
<b>8</b>	<b>HNO<sub>3</sub>:HCl (3:1)</b>	<b>1</b>	<b>Concentrado</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>84</b>	<b>85</b>	<b>1</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>

### 3.2.3.3 Solubilização alcalina

Avaliando os resultados do planejamento 2<sup>3</sup> apresentado na Tabela 3.2.3.3.1, nota-se que apenas os experimentos 7 e 8 apresentaram recuperação de cromo inferior a 80%. Para aplicação nas demais amostras, optou-se pelo experimento 4 que apresentou 97% de recuperação de cromo, empregando a temperatura em nível alto (95 °C) e o tempo de extração em nível baixo (30 min). Neste caso a diminuição do teor de carbono residual não foi avaliada em função do reagente orgânico empregado na solubilização (hidróxido de tetrametil amônio).

**Tabela 3.2.3.3.1:** Planejamento 2<sup>3</sup> aplicado para otimização do preparo via solubilização alcalina e resposta de % de recuperação de cromo.

Exp.	Variável 1		Variável 2		Variável 3		Recuperação Cr (%)
	Volume (µL)	Nível	Tempo (min)	Nível	Temperatura (°C)	Nível	
1	500	-1	30	-1	60	-1	111
2	1000	1	30	-1	60	-1	112
3	500	-1	30	-1	95	1	82
<b>4</b>	<b>1000</b>	<b>1</b>	<b>30</b>	<b>-1</b>	<b>95</b>	<b>1</b>	<b>97</b>
5	500	-1	60	1	60	-1	103
6	1000	1	60	1	60	-1	110
7	500	-1	60	1	95	1	65
8	1000	1	60	1	95	1	76

### 3.2.3.4 Parâmetros analíticos

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados de acordo com THOMSEN (2012), considerando as concentrações equivalentes ao sinal de fundo (BEC), as relações sinal analítico-sinal de fundo (SBR) e os desvios padrão relativos (RSD) de 10 medições consecutivas da solução em branco de acordo com as Equações 7, 8, 9 e 10.

$$BEC = \frac{C_{SR}}{SBR}$$

Equação 7

$$SBR = \frac{I_{SR} - I_{branco}}{I_{branco}}$$

Equação 8

$$LOD = \frac{3 \times BEC \times RSD}{100}$$

Equação 9

$$LOQ = \frac{10 \times BEC \times RSD}{100}$$

Equação 10

*SBR* = Razão sinal analítico/sinal de fundo

*RSD* = Desvios padrão relativo

*C<sub>SR</sub>* = Concentração da solução de referência

*I<sub>SR</sub>* = Intensidade do sinal para a solução de referência

*I<sub>branco</sub>* = Intensidade do sinal para o branco

*LOD* = Limite de detecção

*LOQ* = Limite de quantificação

O LOQ é definido como 3,3 vezes o LOD. Na Tabela 3.2.3.4.1 são apresentados os valores de SBR, BEC, o intervalo linear e o valor de R<sup>2</sup> da curva de calibração, LOD e LOQ para cada um dos procedimentos de preparo da amostra em 425,433 nm.

**Tabela 3.2.3.4.1:** Intervalo linear e  $R^2$  da curva de calibração, LOD e LOQ ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para os preparos de amostras (A) decomposição ácida em bloco digestor e (B) solubilização alcalina em banho termostatizado.

	Comprimento de onda do Cr (nm)	Faixa linear ( $\text{mg L}^{-1}$ )	SBR	BEC	LOD ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$R^2$
A	425,433	0,1-50	17366	0,002879	0,53	1,76	0,9992
B		0,1-20	3261	0,006131	0,20	0,67	0,9990

VAN BEIK et al., (2017) propuseram uma comparação entre os procedimentos de preparo da amostra empregando ultrassom e solubilização alcalina, utilizando digestão ácida em bloco digestor como critério de referência. Os LODs obtidos para a determinação de Cr foram 10 e 4  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente, e 10  $\text{mg kg}^{-1}$  para digestão ácida em bloco. Embora os LODs aproximadamente 20 vezes superiores aos obtidos no presente trabalho, é importante destacar que os autores utilizaram a técnica FAAS para a determinação de Cr, enquanto neste trabalho foi empregada a MIP OES, que é uma técnica relativamente mais sensível como demonstrado na Tabela 3.2.1.

### 3.2.3.5 Aplicação

Ambos os procedimentos de preparo da amostra em bloco digestor e solubilização alcalina foram testados para cada uma das amostras de couro: bovino ( $n = 5$ ), caprino ( $n = 1$ ) e ovino ( $n = 3$ ).

Na Tabela 3.2.3.5.1 são apresentados os teores de cromo determinados nas amostras de couro. Um teste  $t$  pareado com intervalo de confiança de 95% (2,776) foi realizado para avaliar se os resultados de cromo obtidos a partir dos diferentes procedimentos de preparo nas amostras de couro apresentavam diferença significativa.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3.2.3.5.1, não foram observadas diferenças estatísticas em um intervalo de confiança de 95% entre os procedimentos avaliados. Além disso, o desvio padrão relativo dos resultados para o bloco digestor apresentaram valores inferiores quando comparados àqueles obtidos para a solubilização alcalina, o que significa uma melhora da exatidão analítica do procedimento, com boa repetibilidade.

**Tabela 3.2.3.5.1:** Teor total de cromo nas amostras de couro de bovinos, ovinos e caprinos determinados por MIP OES em ambos procedimentos de preparo de amostras e valores referentes ao teste-*t* com intervalo de confiança de 95%.

	Amostras	Preparo*	Cr (%)	RSD (%)	Valor <i>t</i> -test
Bovinos	1	A	1,78 ± 0,05	3,0	1,652
		B	1,6 ± 0,2	16	
	2	A	1,57 ± 0,01	0,073	2,282
		B	1,8 ± 0,2	9,3	
	3	A	1,80 ± 0,02	2,4	2,692
		B	1,60 ± 0,01	2,3	
	4	A	1,64 ± 0,05	3,1	2,396
		B	1,4 ± 0,1	8,8	
	5	A	1,60 ± 0,01	1,6	2,247
		B	1,62 ± 0,02	7,8	
Ovinos	6	A	1,47 ± 0,07	3,5	2,285
		B	1,56 ± 0,01	3,9	
	7	A	1,11 ± 0,05	4,4	2,560
		B	1,3 ± 0,1	11	
	8 (MF)**	A	264 ± 23 (mg kg <sup>-1</sup> )	8,9	2,479
		B	300 ± 7 (mg kg <sup>-1</sup> )	2,5	
Caprino	9	A	3,7 ± 0,2	4,9	0,910
		B	3,82 ± 0,08	2,2	

\*A= Decomposição ácida em bloco digestor e B=solubilização alcalina em banho termostático / Valor de *t* tabelado: 2,776 (95%). \*\* Curtimento ao tanino

As frações de massa de cromo são elevadas para todas as amostras curtidas ao cromo (%), exceto para a amostra 8, que foi curtida ao tanino, cujos resultados

foram apresentados em  $\text{mg kg}^{-1}$ . A fração de massa de cromo encontrada nessa amostra pode ser uma consequência de contaminação do maquinário (mesmo utilizado para os curtimentos ao cromo) e impureza dos reagentes utilizados no processo de curtimento.

SCHEFFLER E POZEBON (2015) determinaram as frações de massa de Cr e de outros elementos em amostras de couro de diferentes origens. A amostra com curtimento vegetal apresentou a menor fração de massa de Cr ( $0,010 \pm 0,002 \%$ ). As demais amostras (sapato, móveis, roupas, napa e couro automotivo) apresentaram frações de massa variando entre 2,20 e 3,00 (%).

ASLAN (2009) avaliou amostras de couro curtidas com cromo, cromo e taninos, alumínio, alumínio e taninos e curtidas ao vegetal. Os resultados indicaram variações nas frações de massa de cromo relacionadas ao tipo de curtimento. Como esperado, as amostras curtidas ao cromo apresentaram as maiores frações de massa e as amostras curtidas ao cromo e taninos apresentaram cerca de metade da fração de massa de cromo, seguida pelos curtimentos ao alumínio e taninos, que apresentaram frações de massa aproximadamente 1000 vezes inferiores se comparadas ao curtimento somente ao cromo. As amostras curtidas apenas com alumínio ou taninos não apresentaram cromo.

Na Tabela 3.1.3.5.1 observa-se que a ordem de grandeza da fração de massa de cromo no couro de bovinos e ovinos é comparável, variando de 1,11 a 1,80 % ( $\text{m m}^{-1}$ ), com exceção da amostra 8 que foi curtida ao tanino e apresentou fração de massa de cromo de aproximadamente  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ . A amostra 9 (couro de caprino) apresentou o maior fração de massa de cromo, sendo 3,80 % ( $\text{m m}^{-1}$ ). As maiores frações de massa de cromo estão relacionadas ao processo de curtimento, que favoreceu uma absorção do cromo devido à interação eletrostática do cromo e do colágeno.

A facilidade de cortar as amostras com uma faca de cerâmica, apenas adicionando os reagentes e aquecendo os frascos no bloco ou banho termostatizado é um procedimento mais simples e rápido, tornando-se uma opção viável para análises de rotina.

### 3.2.3.6 Extração com solução artificial de suor

Na Tabela 3.2.3.6.1 são apresentadas as frações de massa de cromo total, extraída na solução artificial de suor e extraída em relação ao valor total para 3 amostras de couros de bovinos, 1 de ovino e 1 de caprino. Os parâmetros analíticos utilizados para esta determinação são apresentados no Apêndice 02. As recuperações obtidas em 2 níveis foram de 100 e 99%.

**Tabela 3.2.3.6.1:** Frações de massa de cromo total e extraído com solução artificial de suor nas amostras de couro

Amostras		Total Cr (%)	% Cr na solução de suor	% extraída
Bovino	1	1,78 ± 0,05	0,040 ± 0,010	1,9
	2	1,57 ± 0,01	0,030 ± 0,002	1,2
	3	1,80 ± 0,02	0,021 ± 0,001	0,7
Ovino	2	1,11 ± 0,05	0,076 ± 0,001	6,8
Caprino	1	3,7 ± 0,2	0,030 ± 0,002	2,3

De acordo com a Tabela 3.2.3.6.1, nota-se uma menor extração com a solução de suor artificial para as amostras de couro de bovino, seguida da amostra de couro de caprino e o couro de ovino, apesar de apresentar um menor teor de cromo total (1,11%), obteve-se uma maior porcentagem de cromo migrado para a solução de suor (6,8%).

O cromo que a solução artificial tem capacidade de extrair é o cromo que não é fixado pelo colágeno ficando livre no interior da pele, dessa forma é facilmente lixiviado. Esse fato ocorre quando o tempo de preparo no fulão não é suficiente para total fixação do cromo ou os reagentes de preparação da pele para receber e fixar o cromo não foram utilizados na proporção correta, ambos os procedimentos podem ter ocorrido durante o curtimento da pele do ovino 2.

Com esse experimento foi demonstrada a possibilidade do uso MIP OES na determinação de cromo em solução salina. No entanto, outros estudos são necessários para se determinar a fração biodisponível do metal para a pele humana. Há relatos na literatura de pessoas que apresentam dermatite de contato em virtude



de exposição ao cromo (BREGNBAK et al., 2016; NETHERCOTT et al., 2015; TAN; NIXON, 2011).

### 3.2.4 Conclusões Parciais

---

As indústrias que processam peles e couros tem grande interesse na determinação de cromo total no couro acabado, com esses teores é possível fazer um delineamento do processo para que não haja perda ou uso excessivo de reagentes.

Nesse trabalho, o planejamento fatorial foi uma ferramenta eficaz na determinação das condições experimentais. Os procedimentos de preparo da amostra propostos obtiveram resultados estatisticamente comparáveis, de acordo com o teste t. Em geral, o procedimento do bloco digestor apresentou resultados mais precisos. Ambos os procedimentos e a extração com solução artificial de suor podem ser considerados simples e facilmente empregados em amostras de couro de bovinos, ovinos e caprinos para análise de cromo por MIP OES.

---

Capítulo 3.3
--------------

**Otimização de procedimento de preparo de amostra assistida por radiação UV para determinação dos constituintes inorgânicos em efluentes de curtume por MIP OES:**

**Um apoio à resolução 430/2011 do CONAMA**

---

## 3.3.1 Revisão Bibliográfica

---

### 3.3.1.1 Resolução do 430/2011 do CONAMA

A resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando uma Resolução mais antiga de nº 357, de 17 de março de 2005.

A resolução informa que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta mesma resolução e em outras normas aplicáveis.

De acordo com a seção II da norma, os efluentes de qualquer fonte poluidora ou efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as seguintes condições e padrões:

- a) pH entre 5 a 9;
- b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;
- c) materiais sedimentáveis: até 1 mg L<sup>-1</sup> em teste de 1 hora em cone *Inmhoff*. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- e) óleos e graxas:
  1. óleos minerais: até 20 mg L<sup>-1</sup>;
  2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg L<sup>-1</sup>;
- f) ausência de materiais flutuantes; e
- g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60%

de DBO, sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

Os parâmetros de lançamentos de efluentes englobam orgânicos e inorgânicos e os valores máximos permitidos são: arsênio total  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , bário total  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , boro total (Não se aplica para o lançamento em águas salinas)  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , cádmio total  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ , chumbo total  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , cianeto total  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , cianeto livre (destilável por ácidos fracos)  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ , cobre dissolvido  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , cromo hexavalente  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ , cromo trivalente  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , estanho total  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ , ferro dissolvido  $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ , fluoreto total  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ , manganês dissolvido  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , mercúrio total  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ , Níquel total  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , nitrogênio amoniacal total  $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ , prata total  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ , selênio total  $0,30 \text{ mg L}^{-1}$ , sulfeto  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , zinco total  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , benzeno  $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ , clorofórmio  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2 trans)  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , estireno  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$ , etilbenzeno  $0,84 \text{ mg L}^{-1}$ , fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , tetracloreto de carbono  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , tricloroetano  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , tolueno  $1,2 \text{ mg L}^{-1}$  e xileno  $1,6 \text{ mg L}^{-1}$ .

Dessa forma, procedimentos de análises confiáveis e validados devem ser desenvolvidos para serem aplicados na análise de efluentes tratados ou não para descarte seguro no ambiente.

### **3.3.1.2 Emprego de radiação ultravioleta no preparo de amostras**

A radiação ultravioleta (UV) está localizada entre a radiação visível e raios-X no espectro eletromagnético entre os comprimentos de onda de 40 a 400 nm. Geralmente é dividida em: UV-A (400 – 315 nm), UV-B (315 – 280 nm) e UV-C (280 – 100 nm) ou ainda, em UV próximo (400 – 200 nm) e UV distante ( $< 200 \text{ nm}$ ) (KRUG e ROCHA, 2016).

A radiação UV possui energia suficiente para promover transições eletrônicas e, geralmente, quebra de ligações químicas incluindo ligações orgânicas. A absorção de energia é o primeiro passo de toda reação fotoquímica com formação de espécies excitadas, que com a cisão homolítica dá origem aos radicais livres que tornam as moléculas extremamente reativas. Em soluções aquosas com presença de oxigênio há formação de agentes oxidantes intermediários não radicalares ( $\text{O}_3$  e

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (GOLIMOWSKA, 1996). No entanto, o radical hidroxila (OH<sup>•</sup>) é considerado a principal espécie oxidante, sendo a formação deste radical apresentada na Equação 11. Essa característica pode ser explorada e utilizada no preparo de amostras para quantificação elementar.

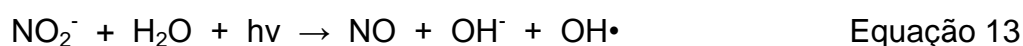
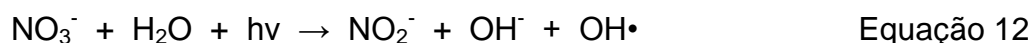


No mercado há digestores que empregam radiação UV. Normalmente, nesse tipo de reator há uma lâmpada na posição axial que irradia a amostra em tubos de quartzo, que são transparentes para esse tipo de radiação, posicionados no entorno da lâmpada. Devido à alta potência, os reatores são equipados com um sistema de arrefecimento e/ou sistema de ventilação.

A digestão empregando radiação UV, foto-oxidação ou fotólise, foi primeiramente empregada por Beattie em 1961, como um eficiente método para a decomposição de compostos orgânicos em água. Desde então vem sendo aplicada com sucesso no preparo de amostras para determinação elementar em técnicas espectroanalíticas e eletroanalíticas (DOMINGOS; MASSA; TEIXEIRA, 2016; GOLIMOWSKA, 1996; SANTOS, et al., 2009).

Para maior eficiência do processo de digestão, normalmente emprega-se o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), que em contato com o meio rico em matéria orgânica e sob a irradiação UV geram radicais hidroxilas (OH<sup>•</sup>), iniciando uma série de reações radicalares complexas em cadeia convertendo a matéria orgânica à CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos (NOGUEIRA et al., 2007).

O ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), empregado em diversas formas de preparo, além da sua capacidade oxidante, em sistema sob irradiação UV também gera radicais hidroxilas (OH<sup>•</sup>) como demonstrado nas Equações 12 e 13. Durante o processo de irradiação os íons nitratos e nitritos são formados e a interação da radiação UV produz radical OH<sup>•</sup>. Dessa forma, o ácido nítrico auxilia na digestão de compostos orgânicos e reduz o tempo de preparo (GOLIMOWSKA, 1996).



Após irradiação, a amostra está pronta para determinação elementar, seja por técnicas espectroanalíticas ou eletroquímicas.

A literatura apresenta trabalhos de preparo de amostra com irradiação UV para água do mar (ACHTERBERG et al., 2001), medicamento (DASH et al., 2011); vinagre (NDUNG; HIBDON; FLEGAL, 2004); urina (PHILIPPEIT, 2001; BEGEROW, et al., 1996), alimentos (MANJUSHA; DASH; KARUNASAGAR, 2007), sangue (BEGEROW; TURFELD; DUNEMANN, 1997), vinho (BULDINI; CAVALLI; SHARMA, 1999) entre outros.

As técnicas eletroanalíticas são fortemente interferidas pela presença de moléculas complexantes orgânicas naturais, mesmo baixos níveis. Como estratégias para contornar esse problema a radiação UV tem sido utilizada com êxito no preparo de amostra.

MONTICELLI e colaboradores (2010) desenvolveram um digestor de baixo custo e alta eficiência de remoção de carbono para águas naturais, após 30 minutos de irradiação foi determinado cobre, urânio e platina por ICP MS e voltametria, sendo os resultados estatisticamente comparáveis. Há aplicações para preparo de mel (LUIGI; CAVALLI; MEVOLI, 2001) água de rio (WOLDEMICHAEL; TULU; FLECHSIG, 2012), cabelo (TORABI, 2006), sedimento e água do mar (LOCATELLI; ASTARA; VASCA, 1998) entre outros.

DOMINGOS e colaboradores (2016) aplicaram digestão assistida por radiação UV em efluentes da indústria petroquímica para determinação de Zn, Cd, Pb e Cu por voltametria. Realizaram otimização multivariada, a qual foi eficaz para estabelecer as principais variáveis voltamétricas e as condições de digestão da amostra, proporcionando uma redução de reagentes, diminuindo o tempo de preparo e os custos.

Na literatura há trabalhos que exploram a utilização conjunta de radiações ultravioleta (UV) e micro-ondas (MW). É possível inserir na cavidade de um forno micro-ondas uma lâmpada UV contendo uma antena metálica que foca a energia da radiação micro-ondas acionando a emissão UV. Como vantagens destaca-se o emprego de ácidos diluídos e elevadas temperaturas que proporciona baixos teores de carbono residual nos digeridos. Por ser um sistema fechado, não há perda por volatilização (FLORIAN, 2001). Há aplicações para o preparo de amostras de chocolate (HARTWING, 2016), algas marinhas (MESKO; et al., 2015), petróleo (OLIVEIRA et al., 2015), águas naturais (LIMBECK, 2006) entre outros.

Como vantagens do emprego de um sistema UV para preparo de amostra destacam-se:

- ✓ Emprego de ácidos diluídos, que diminuem o risco de contaminação e necessidade de posterior diluição;
- ✓ Decomposição em baixas temperaturas;
- ✓ É possível decompor um grande volume de amostra;
- ✓ Instrumentação simples e
- ✓ Procedimento de baixo risco para o operador.

Como desvantagens:

- Geralmente necessita de longo tempo de irradiação, às vezes é necessário horas;
- Limitada capacidade de extração em amostras sólidas e
- A eficiência da decomposição diminui com o aumento do teor de matéria orgânica.

## 3.3.2 Metodologia

---

### 3.3.2.1 Instrumentação, Reagentes e Soluções

As medições analíticas foram realizadas em um MIP OES (4200 MP AES, Agilent Technologies, Melbourne, Austrália) equipado com um gerador de nitrogênio modelo 4107 (Agilent Technologies) e uma bomba peristáltica de cinco canais. Os parâmetros operacionais críticos (fluxo de gás e posição de visualização) foram automaticamente otimizados pelo software MP Expert (Agilent Technologies) usando uma solução de 5 mg L<sup>-1</sup> dos analitos. Outros parâmetros avaliados foram: tempo de integração de 15 s, tempo de estabilização de 15 s, correção de background no modo auto e potência aplicada no plasma de 1,0 kW.

Para quantificação do carbono empregou-se um ICP OES (Varian Vista RL, Mulgrave, Austrália) e a curva analítica foi construída com biftalato de potássio (Vetec). Os parâmetros estão detalhados no Apêndice 03.

Para todos os experimentos, foram utilizados reagentes de grau analítico e água deionizada (com resistividade > 18.2 MΩ cm) obtida a partir do sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) para o preparo das soluções. O ácido nítrico utilizado para o procedimento de extração foi previamente purificado em um sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição (modelo BSB939-IR, Berghof, Eningen, Alemanha).

O trabalho foi realizado em digestor assistido por radiação ultravioleta (Metrohm) equipado com 12 tubos de quartzo.

Para a quantificação de Cr(VI) utilizou-se centrífuga (FANEM, Excelsa II 206 BL, São Paulo), pHmetro (BEL engineering, W3B), banho termostático (SOLAB) e a chapa de aquecimento (IKA, C-MAG HS7), NaOH (Synth), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Synth), difenilcarbazida (Vetec), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (Impex), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Synth), MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Mallinckrodt), K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Vetec), metanol (MTedia), etanol (Dinâmica).



### **3.3.2.2 Amostras**

Para o desenvolvimento desta etapa da tese foram utilizadas 4 amostras, divididas de acordo com a etapa executada durante o curtimento e assim denominadas:

- A:** referente aos processos iniciais de preparo da pele denominado caleiro;
- B:** processo de curtimento ao Cr(III),
- C:** processo de curtimento ao tanino e
- D:** referente ao processo de recurtimento.

### **3.3.2.3 Caracterização das amostras de efluente**

#### **3.3.2.3.1 Teor de sólidos totais, voláteis e fixos**

Para a determinação dos teores de sólidos totais, voláteis e fixos foi utilizada uma adaptação da norma SABESP, NTS 013, 1999. Inicialmente cadinhos de alumina foram lavados com água destilada, secos e calcinados em forno mufla com radiação micro-ondas (Provecto, Campinas SP, Brasil) a 550 °C por 1 h, sendo a seguir resfriados em dessecador e pesados.

Os experimentos foram realizados em triplicata. Para determinação do teor de sólidos totais foi adicionado 15 mL do efluente ao cadinho e levado para a mufla a  $105 \pm 5$  °C. Após secagem completa da amostra, os cadinhos foram levados a um dessecador e esse procedimento foi repetido até que o peso ficasse constante.

Após determinado o teor de sólidos totais, os cadinhos foram calcinados a  $550 \pm 5$  °C até o peso torna-se constante para determinação dos sólidos fixos.

O teor de sólidos voláteis foi determinado pela diferença entre os teores de sólidos totais e fixos.

#### **3.3.2.3.2 Análise da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)**

Para determinação da DBO inicialmente mediu-se o pH das amostras que foram neutralizadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  até valores de pH entre 6,5 e 7,5. Como as bactérias nitrificantes também consomem oxigênio, foi adicionada uma gota do

inibidor de nitrificação (N-ATH *Allyl thiourea*) às amostras, que a seguir foram diluídas 4 vezes com água deionizada e acondicionadas, em triplicata, em garrafas do sistema comercial OxiDirect (Aqua Lytic AL 606). A parte superior dessas garrafas foi preenchida com KOH para absorção do CO<sub>2</sub> liberado durante a degradação da matéria orgânica, o que provoca um declínio na pressão no interior do sistema. Essa diferença de pressão foi medida durante cinco dias e convertida em mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>.

### 3.3.2.3.3 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Para determinação da DQO inicialmente as amostras de efluentes foram digeridas em bloco digestor (Tecnal, Brasil), com frascos de PFA (perfluoroalcóxi) rosqueáveis de baixa pressão (Savillex, Minnetonka, USA). Alíquotas de 200 µL de cada efluente foram transferidas para tubos contendo a solução digestora comercial a base de dicromato (Macherey-Nagel 985 012) e levadas ao bloco digestor por 2 h e temperatura de 150 °C. Após agitação e resfriamento foram realizadas as determinações de DQO por espectrofotometria ( $\lambda = 605 \text{ nm}$ ).

### 3.3.2.3.4 Teste quantitativo para Cr(VI)

A determinação de cromo hexavalente nas amostras de resíduo de curtume foi realizada por um espectrofotômetro UV-VIS (Femto 432, SP, Brasil) no comprimento de onda de 545 nm, após reação com o reagente cromóforo seletivo 1,5 difenilcarbazida. Nesse método o Cr(VI) reage com o cromóforo, gerando um complexo de coloração violeta que absorve em 540 nm.

Para extração do Cr(VI) aproximadamente 10 mL de amostra de efluente foi adicionada em erlenmeyer. Em seguida, foram adicionados 10 mL da solução do extrator alcalino (0,5 mol L<sup>-1</sup> NaOH/0,28 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 100 mg de MgCl<sub>2</sub> e 0,25 mL de tampão fosfato 0,5 mol L<sup>-1</sup> em pH 7. A mistura foi agitada por no mínimo 60 min em temperatura de 90 ± 5 °C. Após resfriamento, o extrato foi transferido para tubos de 50,0 mL e o pH ajustado a 1,5 ± 0,5 com HNO<sub>3</sub> 6,0 mol L<sup>-1</sup>, o volume foi ajustado até a marca de 30 mL e submetido a centrifugação por 5 min em 3000 rpm,

em seguida uma alíquota de 10,0 mL deste extrato foi tomada adicionado 500  $\mu\text{L}$  de difenilcarbazida 1% ( $\text{m v}^{-1}$ ) e submetido a determinação por UV-VIS.

### **3.3.2.3.5 Extração empregando sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Para a extração dos constituintes inorgânicos, utilizou-se um digestor UV (Metrohm). Foi realizada a otimização com o emprego de planejamento fatorial para a amostra A (proveniente da etapa de caleiro).

Inicialmente empregou-se um planejamento fatorial completo  $2^3$ , sendo a variável 1 o tempo (min) de 20 (-1) e 50 (+1), a variável 2 o volume de ácido nítrico empregado ( $\mu\text{L}$ ) 50 (-1) e 100 (+1) e a variável 3 o volume de peróxido de hidrogênio ( $\mu\text{L}$ ) 25 (-1) e 50 (+1) em 5 mL de amostra e como resposta foi monitorada a remoção de carbono. Os parâmetros analíticos e a curva para determinação do carbono são apresentados no Apêndice 03.

Após obtenção da maior remoção de carbono, aplicou-se um planejamento com composto central variando o volume de peróxido de hidrogênio e o tempo de exposição à radiação. A partir da melhor condição otimizada, foram feitos testes de adição e recuperação em três níveis de 0,5; 1 e 2  $\text{mg L}^{-1}$  para avaliação da exatidão. Calcularam-se os LOD e LOQ de acordo com o item 3.1.3.4. e aplicou-se para as demais amostras.

### 3.3.3 Resultados e Discussão

#### 3.3.3.1 Caracterizações das amostras de efluentes

Na Tabela 3.3.3.1.1 são apresentados os valores referentes as análises de pH, teor de sólidos, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), relação de biodegradabilidade dada pela razão DBO/DQO.

**Tabela 3.3.3.1.1:** Valores de pH, sólidos, DBO, DQO e biodegradabilidade para as amostras de efluentes.

Parâmetros	A Caleiro	B Curtimento Cr	C Curtimento tanino	D Recurtimento	
pH	8,88	9,39	2,6	9,36	
mg mL <sup>-1</sup>	Sólidos Totais	11946 ± 2	40098 ± 9	58591 ± 5	12384 ± 9
	Sólidos Fixos	6176 ± 5	38464 ± 7	49007 ± 8	8352 ± 1
	Sólidos Voláteis	5770 ± 5	1633 ± 4	9584 ± 9	4032 ± 2
	DBO	4932 ± 3	1842 ± 1	1154 ± 2	3338 ± 5
	DQO (g L <sup>-1</sup> )	9,7 ± 0,2	8 ± 2	14,0 ± 0,3	7,8 ± 0,1
	Biodegradabilidade (DBO/DQO)	0,5	0,2	0,1	0,4

De acordo com o CONAMA 430/2011, para o lançamento direto de efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários deverão ser obedecidas as seguintes condições e padrões específicos:

1. pH entre 5 e 9;
2. Temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;
3. Materiais sedimentáveis: até 1 mL L<sup>-1</sup> em teste de 1 hora em cone *Inmhoff*. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
4. Demanda Bioquímica de Oxigênio-DBO 5 dias, 20°C: máximo de 120 mg L<sup>-1</sup> (0,12 g L<sup>-1</sup>), sendo que este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento com eficiência de

remoção mínima de 60% de DBO, ou mediante estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

5. Substâncias solúveis em hexano (óleos e graxas) até 100 mg/L;
- e 6. Ausência de materiais flutuantes.

Os dados apresentados na Tabela 3.3.3.1.1 não contemplam todas as análises exigidas pelo CONAMA, porém, com os valores de pH, teor de sólidos, DBO e DBQ nota-se que é necessário realizar um tratamento dos efluentes analisados para um descarte seguro no ambiente.

Uma forma de direcionar o tratamento é avaliar a biodegradabilidade ou tratabilidade biológica de um efluente.

A biodegradabilidade pode ser indicada em termos da razão DBO/DQO. Quanto mais esta relação se aproxima de 1, mais fácil o tratamento biológico do efluente. Normalmente quando essa relação DBO/DQO de um efluente é menor que 0,3 a eficiência do tratamento biológico pode ser comprometida. Isso acontece porque apenas uma parcela do material orgânico presente no efluente é biodegradável. De acordo com a Tabela 3.3.3.1.1, os efluentes referentes aos processos de caleiro (A) e recurtimento (D) podem ser direcionados a processos biológicos, pois apresentam biodegradabilidade de 0,5 e 0,4, respectivamente. Nesses processos é característico um alto teor de matéria orgânica, devido à própria forma de processamento. A etapa de caleiro é responsável por retirada do pelo do animal e durante a etapa de recurtimento são utilizados reagentes de origem orgânica, dentre eles as graxas, empregados para definir um aspecto apreciável ao couro.

Para o curtimento ao cromo são utilizados reagentes inorgânicos, por isso o insucesso de um tratamento puramente biológico. O efluente referente ao curtimento ao tanino foi o que apresentou menor biodegradabilidade (0,1) em comparação com os demais, indicando a presença de matéria orgânica complexa, de difícil degradação biológica.

A resolução do CONAMA também apresenta os limites máximos toleráveis de metais para descarte no ambiente. Dessa forma, estratégias de preparo de amostra para quantificação elementar foram desenvolvidas nesse trabalho.

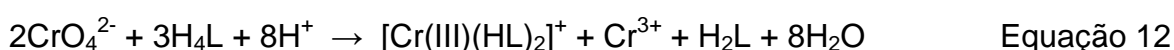
### 3.3.3.2 Determinação de Cr(VI) nos efluentes de curtume

A Tabela 3.3.3.2.1 apresenta os parâmetros analíticos para a determinação do Cr(VI) nas amostras de efluentes de curtume. O método utilizado com a reação colorimétrica com a difenilcabazida (H<sub>4</sub>L) é seletivo e apresentou um limite de quantificação de 0,02 mg L<sup>-1</sup>, atendendo a legislação do CONAMA que permite um máximo de 0,1 mg L<sup>-1</sup> de Cr(VI).

**Tabela 3.3.3.2.1:** Parâmetros analítico para determinação de Cr(VI)

Parâmetro	Valor
Curva de calibração	Absorbância = 0,783 ± 0,094 [Cr(VI); mg L <sup>-1</sup> ] - 0,004 ± 0,0028
R <sup>2</sup>	0,998
LOD (mg L <sup>-1</sup> )	0,006
LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	0,02
Faixa de calibração	0,01 – 0,5 mg L <sup>-1</sup>
Precisão (RSD) %	9

A Equação 12 apresenta a reação global do método, do qual a difenilcarbazida (H<sub>4</sub>L) é oxidada para difenilcarbazona (H<sub>2</sub>L), enquanto que o Cr(VI) é reduzido para Cr(III), formando um composto de coloração violeta com a difenilcarbazona [Cr(III)(HL)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Essa reação ocorre em meio ácido e o complexo tem absorvância máxima a 540 nm (COSTA; NEIVA; PEREIRA-FILHO, 2019).



A Tabela 3.3.3.2.2 apresenta os teores de cromo total, o teor de Cr(VI) e o valor máximo permitido para a legislação

**Tabela 3.3.3.2.2:** Teor de cromo total, Cr(VI) e o previsto na legislação para as amostras de efluente de curtume.

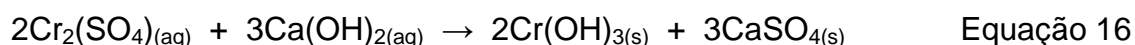
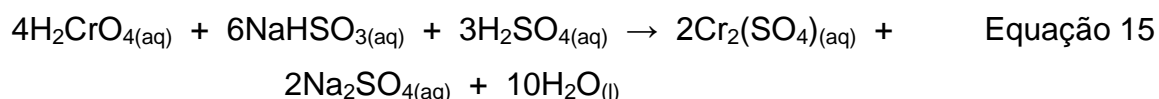
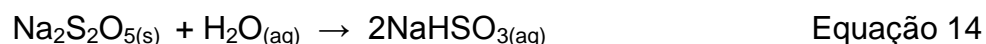
Amostras	Cromo total (mg L <sup>-1</sup> )	Cr(VI) (mg L <sup>-1</sup> )	Cr(VI) CONAMA* (mg L <sup>-1</sup> )
A: Caleiro	0,42 ± 0,02	0,027 ± 0,001	
B: Curtimento cromo	2,17 ± 0,05	0,087 ± 0,004	
C: Curtimento tanino	0,66 ± 0,02	0,041 ± 0,004	0,1
D: Recurtimento	2,17 ± 0,05	0,144 ± 0,005	

\*máximo permitido segundo a resolução CONAMA 430/2011.

De acordo com a Tabela 3.3.3.2.2 foi possível quantificar Cr(VI) em todas as amostras de efluente e as amostras A, B e C apresentaram valores inferiores ao limite estabelecido pela resolução do CONAMA.

A amostra D, referente ao processo de curtimento apresentou o teor de cromo total igual à amostra B (curtimento ao cromo). No entanto, apresentou teor elevado de Cr(VI) ( $0,144 \text{ mg L}^{-1}$ ), ligeiramente acima do máximo permitido pela legislação ( $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Nesse processo utilizam-se vários compostos orgânicos como corantes, óleos e graxas, que podem potencializar a interconversão do Cr(III) para Cr(VI). A interação entre os vários produtos químicos orgânicos e inorgânicos pode produzir radicais livres com efeito oxidante que podem desencadear a oxidação do Cr(III). Sendo assim, esse efluente necessita de cuidados especiais para ser descartado.

Como alternativa, a redução de Cr(VI) presente na solução pode ser feita pela reação com metabissulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) em meio ácido, de acordo com as equações 14, 15 e 16



Como apresentado na Equação 15 o Cr(VI) é reduzido para Cr(III) com o uso do metabissulfito de sódio. A seguir, como demonstrado na Equação 16, é possível realizar precipitação em meio básico do Cr(III) empregando hidróxido de cálcio ou sódio. O hidróxido de cromo precipitado é filtrado e calcinado, transformado em óxido de cromo(III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) que pode vir a ser reutilizado no próprio curtume.

### 3.3.3.3 Otimização do procedimento de extração empregando radiação UV

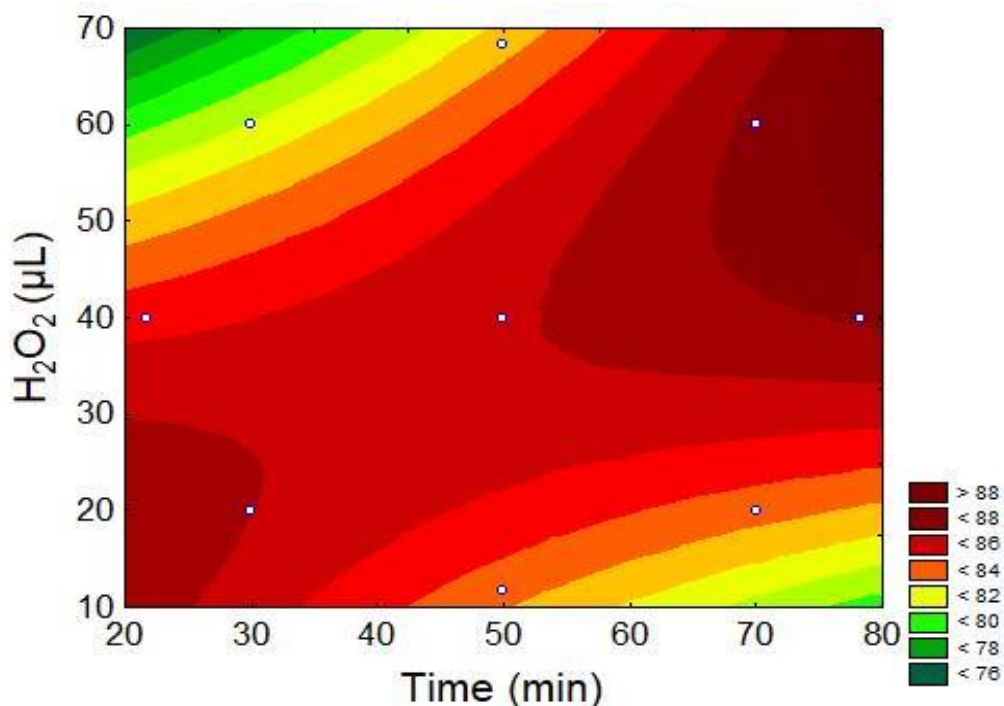
Para otimização do procedimento de extração via radiação ultravioleta, empregou-se o planejamento descrito na Tabela 3.3.3.3.1. Avaliou-se a remoção de carbono como resposta do planejamento fatorial apresentado. Inicialmente a amostra foi diluída para determinação do carbono total e a seguir foi determinado o carbono remanescente por ICP OES, sendo os parâmetros analíticos dessa determinação apresentados no Apêndice 03.

**Tabela 3.3.3.3.1:** Planejamento fatorial  $2^3$  empregado para otimização do procedimento de preparo de amostra de efluente de recurtimento. Volume de efluente – 5 mL.

Exp.	Variável 1		Variável 2		Variável 3		Remoção C (%)
	Tempo (min)	Nível	HNO <sub>3</sub> (µL)	Nível	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (µL)	Nível	
1	20	-1	50	-1	25	-1	50
2	20	-1	50	-1	50	1	33
3	20	-1	100	1	25	-1	42
4	20	-1	100	1	50	1	33
<b>5</b>	<b>50</b>	<b>1</b>	<b>50</b>	<b>-1</b>	<b>25</b>	<b>-1</b>	<b>70</b>
6	50	1	50	-1	50	1	62
7	50	1	100	1	25	-1	63
8	50	1	100	1	50	1	49

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3.3.3.3.1, o experimento 5 apresentou maior remoção de carbono, 70%. A partir desse experimento, um planejamento com composto central foi realizado para avaliar a influência da quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 – 70 µL) e o tempo de exposição à radiação (20 – 80 min).





**Figura 3.3.3.3.1:** Superfície de resposta do planejamento com composto central para o efluente de recurtimento.

Como pode ser observado na Figura 3.3.3.3.1, as maiores remoções de carbono ocorreram nos extremos da superfície com tempo inferior a 30 minutos ou superior a 70 minutos. A rápida degradação do carbono nos primeiros minutos foi devido à alta formação de radicais provenientes da interação da radiação ultravioleta, que induz quebra homolítica do peróxido de hidrogênio. A maior remoção, entre 70 e 80 min, ocorreu devido ao maior tempo de exposição à radiação UV (fotólise).

Dessa forma e de acordo com as condições avaliadas, foram definidos os parâmetros a serem empregados para as demais amostras, 5 mL de amostra de efluente, tempo de irradiação de 30 min, volume de 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$ .

#### 3.3.3.3.1 Avaliação da exatidão

Para avaliação da exatidão do procedimento proposto foram realizados testes de adição e recuperação em 3 níveis: (1: 0,5  $\text{mg L}^{-1}$ ; 2: 1,0  $\text{mg L}^{-1}$  e 3: 2,0  $\text{mg L}^{-1}$ ) e os resultados estão apresentados na Tabela 3.3.3.3.1.1.

**Tabela 3.3.3.3.1.1:** Recuperação obtida nos testes de adição e recuperação para o efluente de recurtimento.

Elemento (nm)	Nível	Recuperação (%)	Elemento (nm)	Nível	Recuperação (%)
<b>As</b> 193,695	1	84	<b>Hg</b> 253,65	1	60
	2	93		2	64
	3	101		3	84
<b>Ba</b> 493,408	1	83	<b>Mn</b> 403,076	1	80
	2	84		2	85
	3	80		3	113
<b>Cd</b> 228,802	1	95	<b>Ni</b> 341,476	1	106
	2	104		2	108
	3	91		3	97
<b>Cr</b> 425,433	1	106	<b>Pb</b> 368,346	1	94
	2	109		2	104
	3	99		3	106
<b>Cu</b> 327,395	1	99	<b>Se</b> 196,026	1	93
	2	112		2	98
	3	106		3	97
<b>Fe</b> 371,993	1	100	<b>Sn</b> 303,412	1	94
	2	118		2	88
	3	123		3	93
<b>Zn</b> 481,053	1	84			
	2	83			
	3	82			

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3.3.3.3.1.1, as recuperações variaram de 80 a 113 %. O mercúrio apresentou baixas recuperações, variando entre 60 e 84%, provavelmente em função de problemas na detecção e do caráter volátil do elemento.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados de acordo com o item 3.2.3.4 e são apresentados na Tabela 3.3.3.3.1.2, juntamente com o valor de  $R^2$  e o teor máximo permitido para descarte pelo CONAMA.

**Tabela 3.3.3.3.1.2:** Valores de  $R^2$ , LOD, LOQ e teor máximo para descarte permitido pela resolução do CONAMA

Elemento (nm)	$R^2$	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	CONAMA (430/2011) (mg L <sup>-1</sup> )	
As	193,695	0,9960	0,07	0,2	0,5
Ba	493,408	0,9991	0,002	0,008	5,0
Cd	228,802	0,9994	0,03	0,1	0,2
Cr	425,433	0,9994	0,0005	0,002	1,0
Cu	327,395	0,9996	0,003	0,01	1,0
Fe	371,993	0,9988	0,04	0,1	15,0
Hg	253,65	0,9968	0,1	0,3	0,001
Mn	403,076	0,9997	0,003	0,01	1,0
Ni	341,476	0,9995	0,021	0,07	2,0
Pb	368,346	0,9992	0,06	0,2	0,5
Se	196,026	0,9961	0,2	0,5	0,30
Sn	303,412	0,9937	0,1	0,3	4,0
Zn	481,053	0,9995	0,04	0,1	5,0

Os elementos Hg e Se apresentaram limites de quantificação superiores ao máximo permitido pela resolução do CONAMA. Dessa forma alguma estratégia para melhoria da sensibilidade deve ser avaliada. Todos os demais elementos avaliados apresentaram limites de quantificação inferiores ao valor máximo permitido pela legislação.

### 3.3.3.3.2 Aplicação

A Tabela 3.3.3.3.2.1 apresenta os limites máximos permitidos pelo CONAMA e os teores dos elementos encontrados nas amostras. De todos os elementos previstos na resolução foram encontrados apenas Cr, Fe, Mn e Ni. Os demais elementos analisados se encontraram abaixo do LOQ do método.

**Tabela 3.3.3.3.2.1:** Elementos determinados nas amostras de efluentes.

Elemento	CONAMA (mg L <sup>-1</sup> ) (430/2011)	A Caleiro	B Curtimento Cr	C Curtimento Tanino	D Recurtimento
Cr	1,0	0,42 ± 0,02	2,17 ± 0,05	0,66 ± 0,02	2,17 ± 0,05
Fe	15,0	0,5 ± 0,2	0,20 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,57 ± 0,07
Mn	1,0	< 0,01	< 0,01	0,52 ± 0,02	< 0,01
Ni	2,0	< 0,07	0,38 ± 0,01	< 0,07	< 0,07

De acordo com a Tabela 3.3.3.3.2.1, todas as amostras apresentaram teores de Fe, Mn e Ni abaixo do estabelecido pela resolução do CONAMA. No entanto, as amostras B e D, referentes ao curtimento ao cromo e recurtimento, respectivamente, apresentaram um teor de cromo de  $2,17 \pm 0,05$  mg L<sup>-1</sup>, acima do estabelecido, indicando a necessidade da remoção do cromo antes do descarte dessa amostra.

### 3.3.4 Conclusões Parciais

O planejamento fatorial e o composto central são considerados uma ferramenta eficaz para otimização do procedimento de extração. Os limites de detecção calculados estão dentro do aceitável para a resolução do CONAMA 430/2011, exceto para Hg e Se devido ao tipo de detecção empregado. O MIP OES apresenta-se como uma técnica promissora para utilização no setor ambiental. A amostra de recurtimento apresentou teor de Cr(VI) superior ao permitido pela legislação, necessitando de cuidados para descarte seguro no ambiente.

## Conclusões finais

---

Diferentes técnicas modernas de química analítica percorrendo o espectro eletromagnético desde a região do ultravioleta até a radiação micro-ondas foram aplicadas para avaliar a qualidade de couros e efluentes de curtume e apresentaram-se adequadas. Couros obtidos de ovinos lanados e deslanados e seus cruzamentos foram curtidos ao Cr(III) ou taninos, os quais apresentaram características semelhantes. Foi demonstrado que a espectroscopia de infravermelho próximo foi capaz de avaliar qualitativamente a qualidade de couros bovinos curtidos ao Cr(III). Foi possível determinar o teor total de cromo em couros por MIP OES após otimização dos procedimentos de digestão ácida em bloco digestor e solubilização alcalina em banho termostaticado. A caracterização e o desenvolvimento de procedimento de preparo de amostra assistido por radiação ultravioleta para os efluentes gerados durante o processo de curtimento gerou limites de detecção dentro do aceitável para a resolução do CONAMA 430/2011, exceto para Hg e Se. Com esse conjunto de dados pode-se avaliar uma proposta de tratamento ou aproveitamento dos efluentes gerados no curtimento de peles e avaliar a qualidade de couros direcionando para utilizações específicas.

## Trabalhos Futuros

---

- Proposição de modelos de quantificação combinando resultados obtidos por meio de ensaios físico-mecânicos e espectros de infravermelho próximo.
- Aplicação de procedimentos de preparo de amostras em bloco digestor e solubilização alcalina para outros elementos de possível interesse da indústria de peles e couros.

## Referências

---

- ACHTERBERG, E. P.; BRAUNGARDT, C. B.; SANFORD, R. C.; WORSFOLD, P. J. UV digestion of seawater samples prior to the determination of copper using flow injection with chemiluminescence detection. **Analytica Chimica Acta**. v. 440, n.1, p. 27-36, 2001.
- AMAI, R. S.; DONATI, G. L.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. A simple dilute-and-shoot procedure for Si determination in diesel and biodiesel by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 318–322, 2013.
- Associação brasileira de normas técnicas - ABNT NBR 10455:2014. Climate of materials used in footwear and related articles manufacture. 2014.
- Associação brasileira de normas técnicas - ABNT NBR ISO 2589:2014. Leather - physical and mechanical tests - determination of thickness. 2014.
- Associação brasileira de normas técnicas - ABNT NBR ISO 3376:2014. Leather - physical and mechanical tests - determination of tensile strength and percentage extension. 2014.
- Associação brasileira de normas técnicas - ABNT NBR ISO 3377-1:2014. Leather - physical and mechanical tests - determination of tear load, Part 1: Single edge tear. 2014.
- Associação brasileira de normas técnicas - ABNT NBR ISO 3377-2:2014. Leather - physical and mechanical tests - Determination of tear load part 2: tear double-edged. 2014.
- Associação brasileira de normas técnicas - ABNT NBR ISO 2418:2015. Leather - Chemical, physical and mechanical and fastness test - Sampling Location. 2015
- Associação brasileira de normas técnicas - ABNT NBR 13525:2016. Physical and chemical testing of leather - Orientation values for acceptance of leather. 2016.
- ASLAN, A. Determination of heavy metal toxicity of finished leather solid waste. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 82, n. 5, p. 633–638, 2009.
- ASLAN, A.; UZUM, N. O. Determining the heav metal contents of natural and artificial upholstery leathers. **Tekstil ve Konfeksiyon**. n.25, p. 33–37, 2015.
- ARAVINDHAN, R.; MADHAN, B.; RAO, J. R.; NAIR, B. U.; RAMASAMI, T. Bioaccumulation of chromium from tannery wastewater: An approach for chrome recovery and reuse. **Enviromental Science e Technology**. v. 38, p. 300-306, 2004

BACARDIT, A.; VAN DER BURGH, S.; ARMENGOL, J.; OLLÉ, L. Evaluation of a new environment friendly tanning process. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 568–573, 2014.

BASF- BADISCHE ANILIN UND SODA-FABRIKEN . **Pieles de animales pequeños: curtición, recurtición, tintura, engrase y acabado**. Ludwigshafen: 1976. 41p.

BEGEROW, J.; TURFELD, M.; DUNEMANN, L. Determination of Physiological Palladium , Platinum , Iridium and Gold Levels in Human Blood Using Double Focusing Magnetic Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry **J Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 12, p. 1095–1098, 1997.

BEGEROW, J.; TURFELD, M.; DUNEMANN, L. B., Determination of Physiological Platinum Levels in Human Urine Using Magnetic Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Combination With Ultraviolet Photolysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 11, n. 10, p. 913-916, 1996.

BREGNBAK, D.; THYSSEN, J. P.; JELLESEN, M. S.; JOHANSEN, J. D. Experimental skin deposition of chromium on the hands following handling of samples of leather and metal. **Contact Dermatitis**, v. 75, n. 2, p. 89–95, 2016.

BRIEFS, A. M. C. T. What causes most errors in chemical analysis? **Analytical Methods**, v. 5, n. 12, p. 2914–2915, 2013.

BULDINI, P. L.; CAVALLI, S.; SHARMA, J. L. Determination of Transition Metals in Wine by IC , DPASV-DPCSV , and ZGFAAS Coupled with UV Photolysis. 1999.

CANALS, T.; MORERA, J. M.; COMBALÍA, F.; BARTOLÍ, E. Application of Infrared Spectroscopy ( FTIR and NIR ) in vegetable tanning process control. **Journal Society of Leather Technologists and Chemists** v. 97, n . 3, p. 93-100, 2013.

CANTERO, R.; CANALS, T.; ITURRIAGA, H. Near infrared reflectance spectroscopy as a tool for the control of sheep leather defatting. **Talanta**, v. 71, n. 4, p. 1690–1695, 2007.

COSTA, V.; NEIVA, A.; PEREIRA-FILHO, E. Chromium speciation in leather samples : an experiment using digital images , mobile phones and environmental concepts. **Eclética Química Journal**. v. 44, n. 1, p. 62–74, 2019.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N° 430, de 13/05/2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.

CICB. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/cicb>>. Acesso em 12/2018.

DAL MONTE, M. A. D. B. L.; COSTA, R. G.; JACINTO, M. A. C.; MEDEIROS, A. N.; FIGUEIREDO, F. D. C. Características físico-mecânicas e químicas do couro de caprinos abatidos em idades diferenciadas. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 33, n. 5, p. 1285–1291, 2004.

DASH, K.; VENKATESWARLU, G.; THANGAVEL, S.; RAO, S. V.; CHAURASIA, S.



C. Ultraviolet photolysis assisted mineralization and determination of trace levels of Cr, Cd, Cu, Sn, and Pb in isosulfan blue by ICP-MS. **Microchemical Journal**, v. 98, n. 2, p. 312–316, 2011.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**. v.12, 214–219, 1980.

DOMINGOS, D.; MASSA, A. R. C. G.; TEIXEIRA, L. S. G. UV-Assisted Digestion of Petrochemical Industry Effluents Prior to the Determination of Zn, Cd, Pb and Cu by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. **Journal of the Brazilian Chemical Society** v. 27, n. 9, p. 1594–1601, 2016.

DONATI, G.; AMARIS, R.; SCHIAVO, D.; NOBREGA, J. Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 28, p. 755-759, 2013.

FALCÃO, L.; ARAÚJO, M. E. M. Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. **Journal of Cultural Heritage**, v. 14, n. 6, p. 499–508, 2013.

FALCÃO, L.; ARAÚJO, M. E. M. Application of ATR-FTIR spectroscopy to the analysis of tannins in historic leathers: The case study of the upholstery from the 19th century Portuguese Royal Train. **Vibrational Spectroscopy**, v. 74, p. 98–103, 2014.

FATHIMA, N. N.; KUMAR, M. P.; RAO, R.; NAIR, B. U. A DSC investigation on the changes in pore structure of skin during leather processing. **Thermochimica Acta**, v. 501, n. 1–2, p. 98–102, 2010.

FORATO, L. A.; BERNARDES FILHO, R.; OSIRO, D.; BICUDO, T. C.; COLNAGRO, L. A. A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações. Documentos 51. ISSN 1518-7179, 2010.

FERREIRA, M. M. C. Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações. Campinas, Editora UNICAMP, 2015.

FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, H. C.; COSTA, A. C. S.; GUARDIA, M. Procedures of Separation and Pre - concentration for Molybdenum Determination Using Atomic Spectrometry — a Review. **Applied Spectroscopy Reviews**. v. 39, p. 37–41, 2007.

FLORIAN, D.; GUNTER, K. High-temperature, microwave-assisted UV digestion: A promising sample preparation technique for trace element analysis. **Analytical Chemistry**. v. 73, n. 7, p. 1515–1520, 2001.

GONCALVES, D. A.; MCSWEENET, T.; DONATU, G. L. Characteristics of resonant iris microwave-induced nitrogen plasma. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 31, n. 5, p. 1097 - 1104, 2016.

GOLIMOWSKA, J.; GOLIMOWSKA, K. UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples. **Analytical Chimica Acta**. v. 325, p. 111-113, 1996.

HATWING, C. A.; PEREIRA, R. M.; RONDAN, F. S.; CRUZ, S. M.; DUARTE, F. A.; FLORES, E. M. M.; MESKO, M. F. Synergic effect of microwave and ultraviolet radiations for chocolate digestion and further determination of As, Cd, Ni and Pb by ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 31, n. 2, p. 523 - 530, 2016.

HOINACKI, E. Peles e couro, SENAI, 2<sup>o</sup> edição, Porto Alegre, 1989.

HUSSEIN, S. A. Utilization of Tannins Extract of Acacia seyal Bark (Taleh) in Tannage of Leather. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 08, n. 03, 2017.

KARAVANA, H. A.; ASLAN, A.; BASARAN, B.; BITLISLI, B. O. Heavy metal contents of bootee leathres tanned with different process recipes. **Tekstil ve konfeksiyon**. n. 4, p. 305–310, 2011.

JACINTO, M. A. C.; JUNIOR VARGAS, F. M.; MARTINS, C. F.; PINTO, G. S.; REIS, F. A.; OLIVEIRA, A. R. Influence of genotype on the quality of sheep leather. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 40, n. 8, p. 1830–1836, 2011.

JACINTO, M. A. C.; SILVA SOBRINHO, A. G. DA; COSTA, R. G. Características anátomo-estruturais da pelé de ovinos (*ovis áries* L.) lanados e deslanados, relacionadas com o aspecto físico-mecânico do couro. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 33, n. 4, p. 1001–1008, 2004.

JACINTO, M. A. C.; SANTOS, H. S. L.; PUCCI, M. C. Influence of breed and age on goat leather quality. p. 1–10, 1998. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/1034789/1/Papercaprino1.pdf> . Acesso em 02/2019.

JANKOWSKI, K.; JACKOWSKA, A.; MRUGALSKA, M. Direct spectrometric determination of total fluorine in geological materials by continuous powder introduction into helium microwave induced plasma. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 22(4), p. 386–391, 2007.

JANKOWSKI, K. J.; RESZKE, E. Microwave induced plasma analytical spectrometry. Cambridge: RSC Publishing, 2011.

KARLSSON, S.; SJÖBERG, V.; OGAR, A. Comparasion of MP AES and ICP-MS for analysis of principal and selected trace elements in nitric acid digests of sunflower (*Helianthus annuus*). **Talanta**. v. 135, p. 124-132, 2015.

KAVKLER, K.; GUNDE-CIMERMAN, N.; ZALAR, P.; DEMSAR, A. FTIR spectroscopy of biodegraded historical textiles. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 4, p. 574–580, 2011.

KORN, M G. A.; ANDRADE, F. B.; JESUS, D. S.; LEMOS, V. A.; BANDEIRA, M. L. S. F.; SANTOS, W. N. L.; BEZERRA, M. A.; AMORIM, F. A. C.; SOUZA, A. S.; FERREIRA, S. L. C. Separation and preconcentration procedures for the

determination of lead using spectrometric techniques : A review. **Talanta**. v. 69, p. 16–24, 2006.

KORN, M. G. A.; SANTOS, D. S. S.; BERNHARD, W.; RODRIGUES, M. G.; TEIXEIRA, A. P.; LIMA, D. C.; FERREIRA, S. L. C. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review. **Talanta**. v. 73, p. 1–11, 2007.

KRISHNAMOORTHY, G.; SADULLA, S.; SEHGAL, P. K.; MANDAL, A. B. Greener approach to leather tanning process: D-Lysine aldehyde as novel tanning agent for chrome-free tanning. **Journal of Cleaner Production**, v. 42, p. 277–286, 2013.

KRUG, F.L.; ROCHA, F. R. P. Métodos de preparo de amostras para análise elementar. EditSBQ - Sociedade Brasileira de Química, 2016.

LIMA, A. F.; COSTA, M. C.; FERREIRA, D. C.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Fast ultrasound-assisted treatment of inorganic fertilizers for mercury determination by atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma spectrometry with the aid of the cold-vapor technique. **Microchemical Journal**, v. 118, p. 40–44, 2014.

LIMA, A. F.; LIMA, F. F.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Combination of sonication and heating for metal extraction from inorganic fertilizers prior to microwave-induced plasma spectrometry determinations. **Applied Acoustics**, p. 10–14, 2015.

LIMBECK, A. Microwave-assisted UV-digestion procedure for the accurate determination of Pd in natural waters. **Analytica Chimica Acta**. v. 575, p. 114–119, 2006.

LOCATELLI, C.; ASTARA, A.; VASCA, E., CAMPANELLA, V. Voltammetric and spectroscopic determination of toxic metals in sediments and sea water of Salerno Gulf. **Environmental Monitoring and Assessment**. v. 58. p. 23–24, 1998.

LUIGI, P.; CAVALLI, S.; MEVOLI, A., SHARMA, J. L. Ion chromatographic and voltammetric determination of heavy and transition metals in honey. **Food Chemistry**. v. 73, p. 487–495, 2001.

MACEDO, L.; MARTIN-NETO, L.; LADISLAU, M. JOSÉ, W., N., NOGUEIRA, A. R. A. Evaluation of Decomposition Procedure to Determine Ba , Co , Cr , Cu , Ni , Mn , V , and Zn Total Content in Soil Samples. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. n. 27, p. 37–41, 2014.

MACHADO, R. C.; SILVA, A. B.; DONATI, G. L.; NOGUEIRA, A. R. A. Multi-energy calibration as a strategy for elemental analysis of fertilizers by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 33, p. 1168-1172, 2018.

MANJUSHA, R.; DASH, K.; KARUNASAGAR, D. UV-photolysis assisted digestion of food samples for the determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry ( ETAAS ). **Food Chemistry**. v. 105, p. 260–265, 2007.

MESKO, M. F.; PICOLOTO, R. S.; FERREIRA, L. R.; COSTA, V. C.; PEREIRA, C. M. P.; COLEPICOLA, P.; MULLER, E. I.; FLORES, E. M. M. Ultraviolet radiation combined with microwave- assisted wet digestion of Antarctic seaweeds for further determination of toxic elements by ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 30, p. 260–266, 2015.

MENEZES, E. A.; CARAPELLI, R.; BIANCHI, S. R.; SOUZA, S. N. P.; MATOS, W. O.; PEREIRA-FILHO, E. R.; NOGUEIRA, A. R. A. Evaluation of the mineral profile of textile materials using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and chemometrics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1–3, p. 325–330, 2010.

MONTICELLI, D.; CARUGATI, G.; CASTELLETTI, A.; RECCJIA, S.; DOSSI, C. Design and development of a low cost , high performance UV digester prototype : Application to the determination of trace elements by stripping voltammetry. **Microchemical Journal**, v. 95, n. 2, p. 158–163, 2010.

MULLER, A. L. H.; OLIVEIRA, J. S. S.; MELLO, P. A.; MULLER, E. I.; FLORES, E. M. M. Study and determination of elemental impurities by ICP-MS in active pharmaceutical ingredients using single reaction chamber digestion in compliance with USP requirements. **Talanta**, v. 136, p. 161–169, 2015.

NDUNG, K.; HIBDON, S.; FLEGAL, A. R. Determination of lead in vinegar by ICP-MS and GFAAS : evaluation of different sample preparation procedures. **Talanta**. v. 64, p. 258–263, 2004.

NEIVA, A. M.; JACINTO, M. A. C.; MELLO, M. A.; ESTEVES, S. N.; PEREIRA-FILHO, E. R. Proposition of classification models for the direct evaluation of the quality of cattle and sheep leathers using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) analysis. **RSC Advances**, v. 6, n. 106, p. 104827–104838, 2016.

NETHERCOTT, A. J.; PAUSTENBACH, D.; ADAMS, R.; FOWLER, J.; MARKS, J.; MORTON, C.; TAYLOR, J.; HOROWITZ, S.; FINLEY, B. A study of chromium induced dermatitis with 54 volunteers : environmental risk assessment. **Occupational and Environmental Medicine**. v. 51. n. 6. p. 371, 2015.

NIEDZIELSKI, P.; KOZAK, L.; WACHELKA, M.; JAKUBOWSKI, K.; WYBIERALSKA, J. The microwave induced plasma with optical emission spectrometry ( MIP – OES ) in 23 elements determination in geological samples. **Talanta**, v. 132, p. 591–599, 2015.

NÓBREGA, J. A.; SANTOS, M. C.; SOUSA, R. A.; CADORE, S.; BARNES, R. M.; TATRO, MARK. Sample preparation in alkaline media. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 5, p. 465–495, 2006.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. S.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**. v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

NOVAES, C. G.; BEZERRA, M. A.; SILVA, E. G. P.; SANTOS, A. M. P.; ROMÃO, I.

L. S.; SANTOS NETO, J.H. A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). **Microchemical Journal**, v. 128, p. 331–346, 2016.

OLIVEIRA, R. J. F.; COSTA, R. G.; SOUSA, W. H.; MEDEIROS, A. N.; FURLANETTO, E. L.; AQUINO, D. S. P. B. Características físico-mecânicas de couros caprinos e ovinos no Cariri Paraibano. **Revista Brasileira de Zootecnia**. v. 37, n. 1, p. 129-133, 2008.

OLIVEIRA, J. S. S.; PICOLOTO, R. S.; BIZZI, C. A.; MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M. Microwave-assisted ultraviolet digestion of petroleum coke for the simultaneous determination of nickel, vanadium and sulfur by ICP-OES. **Talanta**, v. 144, p. 1052–1058, 2015.

OLIVEIRA, R. J. F.; COSTA, R. G.; SOUSA, W. H.; MEDEIROS, A. N.; DAL MONTE, M. A. B.; AQUINO, D.; OLIVEIRA, C. J. B. Influence of genotype on physico-mechanical characteristics of goat and sheep leather. **Small Ruminant Research**. v. 73, p. 181–185, 2007.

ONEM, E.; YORGANCIOGLU, A.; YILMAZ, O. Comparison of different tanning agents on the stabilization of collagen via differential scanning calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 129, n. 1, p. 615–622, 2017.

ONOJA, R. A.; ARABI, S. A. Determination of Some Trace Elements in Leather. **International Journal of Applied Science and Technology**, v. 3, n. 1, p. 101–105, 2013.

OZBEK, N.; AKMAN, S. LWT - Food Science and Technology Determination of boron in Turkish wines by microwave plasma atomic emission spectrometry. **LWT - Food Science and Technology**, v. 61, n. 2, p. 532–535, 2015.

PASQUINI, C. Analytica Chimica Acta Near infrared spectroscopy : A mature analytical technique with new perspectives e A review. **Analytica Chimica Acta**, 2018.

PENG, B.; SHI, B.; SUN, D.; CHEN, Y.; YAOWEN, S.; DENNIS, C. Ultrasonic effects on titanium tanning of leather. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 3, p. 305–313, 2007.

PHILIPPEIT, G.; ANGERER, J. Determination of palladium in human urine by high-performance liquid chromatography and ultraviolet detection after ultraviolet photolysis and selective solid-phase extraction. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**. v. 760, n. 2, p. 237–245, 2001.

REIS, F. A. Industrialização e Mercado das Peles Caprina e Ovina. Embrapa Documentos 68, 2007.

RIO, S. E. G.; PEÑUELA, G. A.; BOTERO, C. M. R. Method Validation for the Determination of Mercury, Cadmium, Lead, Arsenic, Copper, Iron, and Zinc in Fish Through Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP)

OES). **Food Analytical Methods**, n. 52, 2017.

SANTOS, W. N. L.; BRANDÃO, G. C.; PORTUGAL, L. A.; DAVID, J. M., FERREIRA, S. L.C. A photo-oxidation procedure using UV radiation / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for decomposition of wine samples — Determination of iron and manganese content by flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 6, p. 601–604, 2009.

SABESP. Norma Técnica Interna NTS 013. 1999.

SCHEFFLER, G. L.; POZEBON, D. Trace element determination in leather samples using on-line internal standardization, ultrasonic nebulization and axial view-ICP OES. **Analytical Methods**, v. 7, n. 12, p. 5180–5185, 2015.

SEBESTYÉN, Z.; CZEGENY, X.; BADEA, E.; CARSOTE, C.; SENDREA, C.; BARTA-RAJNAI, E.; BOZI, J.; MIU, L.; JAKAB, E. Thermal characterization of new, artificially aged and historical leather and parchment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 115, p. 419–427, 2015.

TANABE, C. K.; HOPFER, H.; GILLELAND, G.; LIBA, A.; EBELER, S. E.; NELSON, J. Total arsenic analysis in Californian wines with hydride generation – microwave plasma – atomic emission spectroscopy (HG-MP-AES). **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 6, p. 1223–1227, 2016.

TAN, S.; NIXON, R. Allergic contact dermatitis caused by chromium in a mobile phone. **Contact Dermatitis**. v. 65, n. 4, p. 246–247, 2011.

THOMSEN V., Spectral background radiation and the background equivalent concentration in elemental spectrochemistry. **Spectroscopy**. v. 27, n. 3, p. 28, 30-36, 2012.

TORABI, R.; SHAMS, E.; ZOLFIGOL, M. A.; AFSHAR, S. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Lead (II) with a 2-Aminopyridinated-Silica Modified Carbon Paste Electrode. **Analytical Letters**. n.39, v. 14, p. 2643–2655, 2006.

USEPA (1986) Method 3051A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges and soils. In: Test Methods for Evaluating Solid Waste. Volume 1A, 3rd Edition, National Technical Information Service, Springfield.

VAN BEIK, J.; SENA, V. K.; ANDRADE, T. M.; CHAVES, E. S. Alkaline solubilization and ultrasound assisted extraction for Cr and Pb determination in leather by atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**. v. 9 n. 22. p. 3284-3289, 2017.

WEI, B.; YANG, L. Review article A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. **Microchemical Journal**, v. 94, n. 2, p. 99–107, 2010.

WOLDEMICHAEL, G.; TULU, T.; FLECHSIG, G. Solar UV-assisted sample preparation of river water for ultra-trace determination of uranium by adsorptive stripping voltammetry. **Microchimica Acta**. v. 179, n. 1. p. 99–104, 2012.

XIAOBO, Z.; JIEWEN, Z.; POVET, M. J. W.; HOLMES, M.; HANPIN, M. Variables selection methods in near-infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 667, n. 1–2, p. 14–32, 2010.

XU, Q.; GUO, W.; JIN, L. J.; GUO, Q.; HU, S. Determination of cadmium in geological samples by aerosol dilution ICP-MS after inverse aqua regia extraction, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 30, p. 2010-2016, 2015.

ZHAO, Y., LI, Z.; ROSS, A.; HUANG, Z.; CHANG, W.; OU-YANG, K.; CHEN, Y.; WU, C. Determination of heavy metals in leather and fur by microwave plasma-atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 112, p. 6–9, 2015.

---

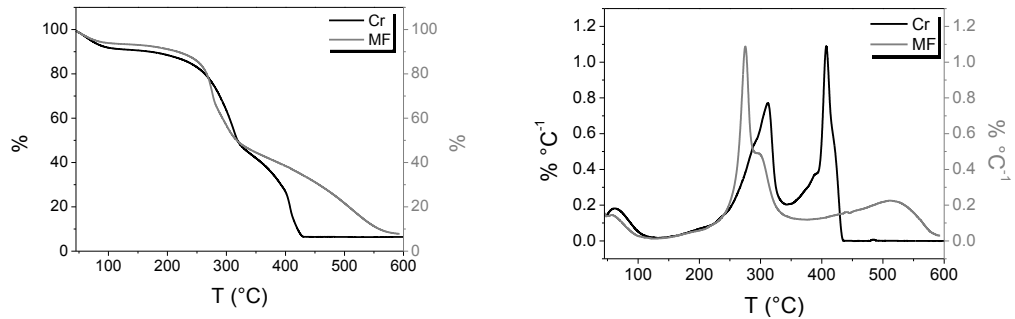
## Apêndices

---

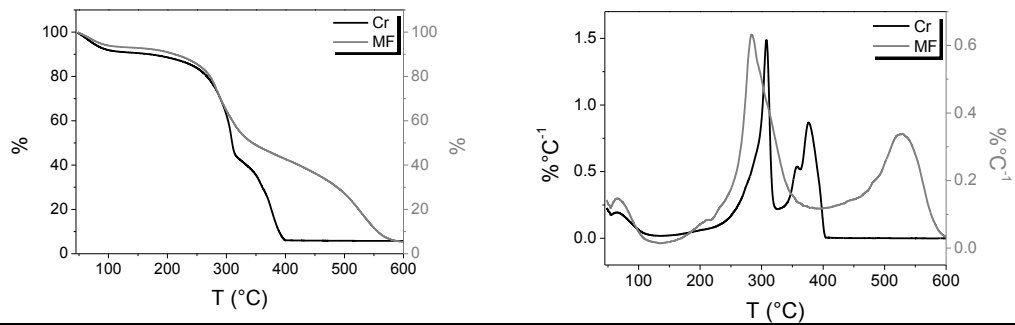


**Apêndice 01:** Curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) de todas as raças de ovinos e tipo de curtimento avaliado.

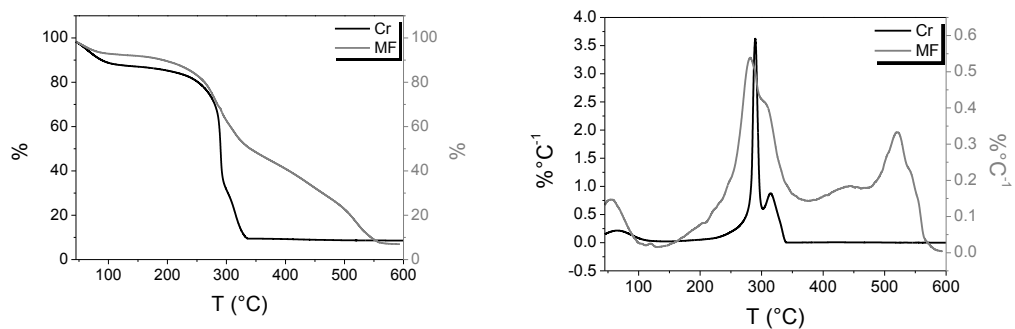
**Dorper : ODO 70**



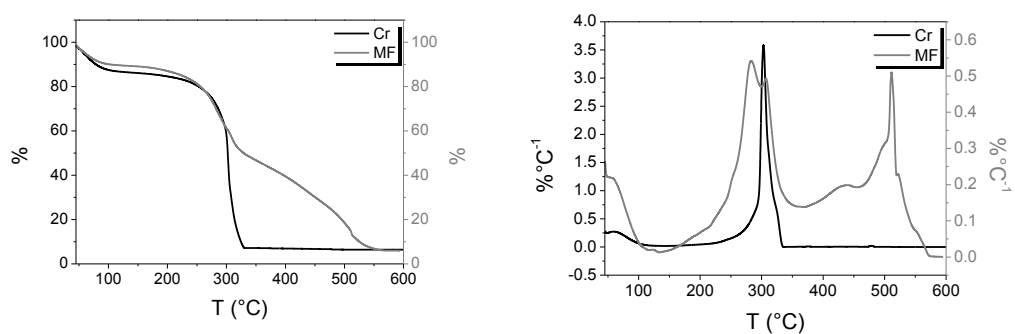
**Dorper : ODO 72**



**Dorper : ODO 158**



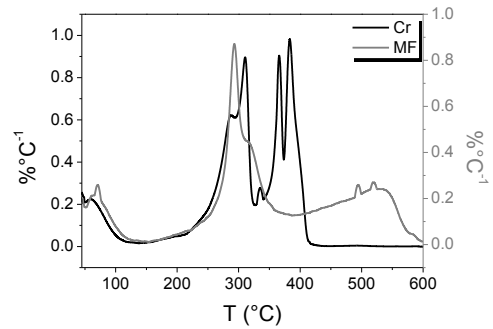
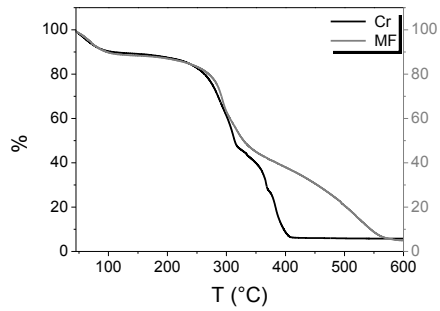
**1/2 Dorper + 1/2 Santa Inês : ODS 69**



---

**1/2 Dorper + 1/2 Santa Inês : ODS 72**

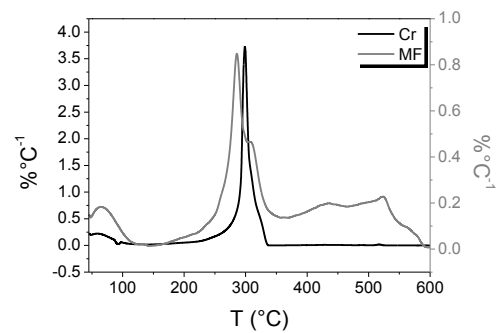
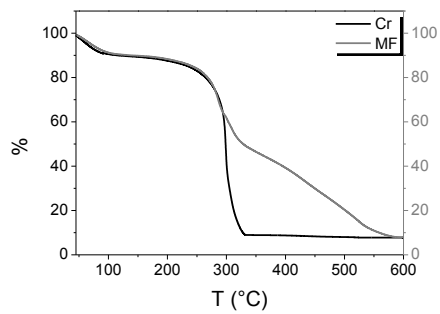
---



---

**1/2 Dorper + 1/2 Santa Inês : ODS 118**

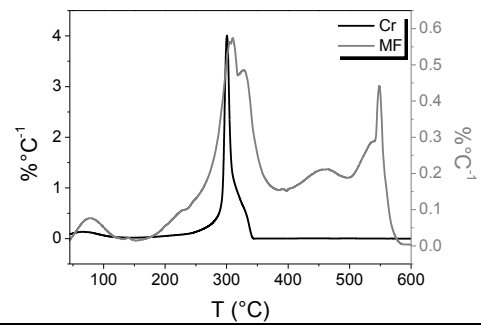
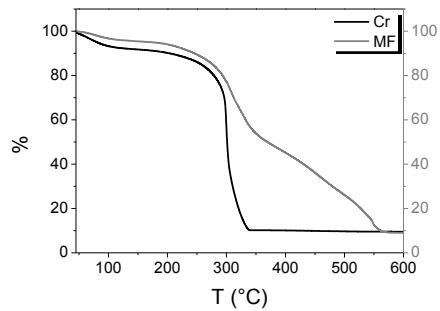
---



---

**Ile de France : OIF 113**

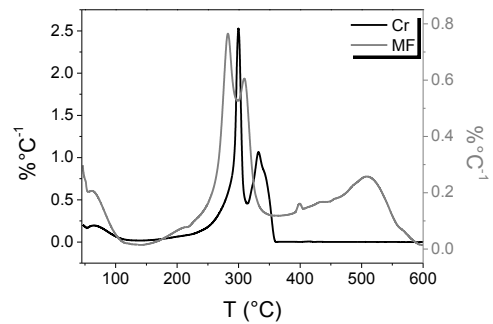
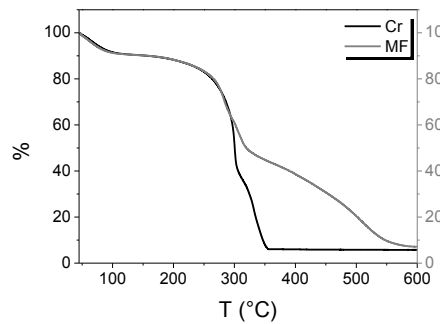
---

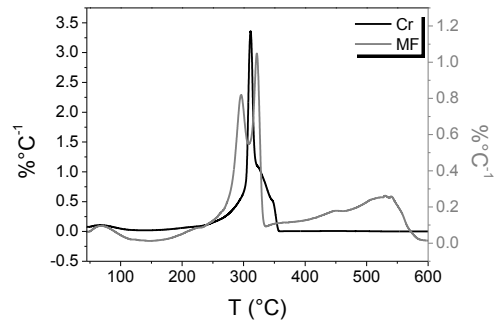
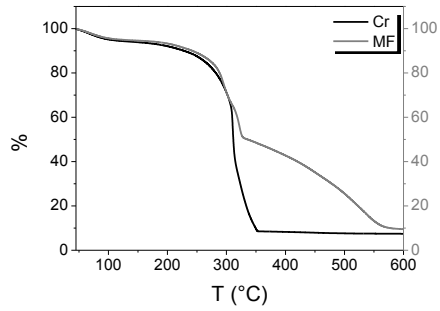
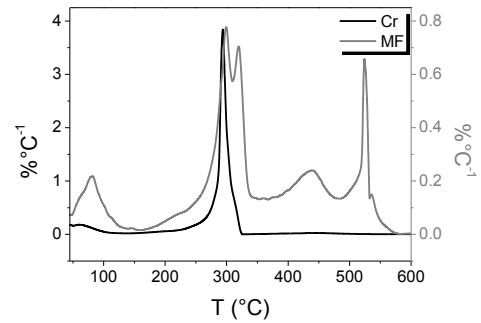
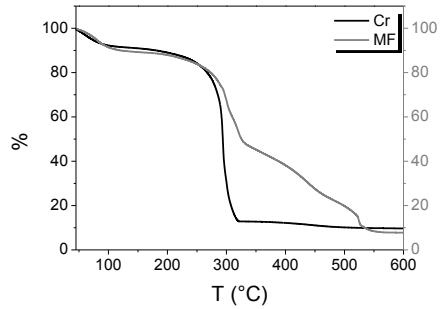
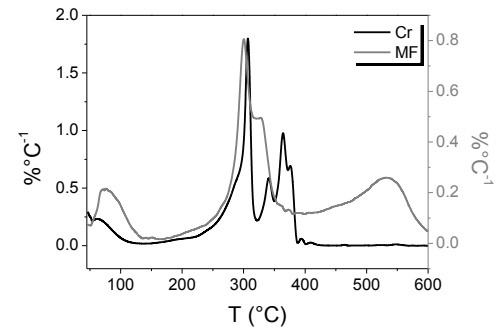
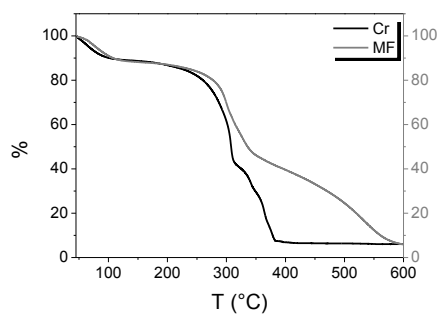
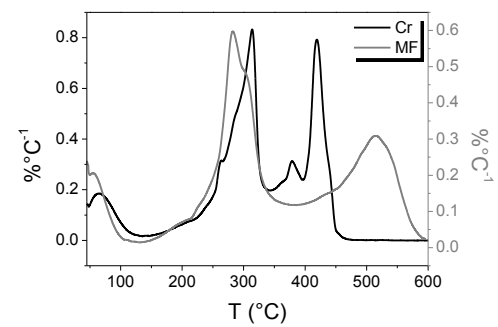
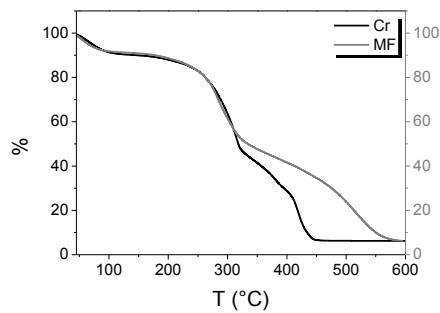


---

**Ile de France : OIF 150**

---

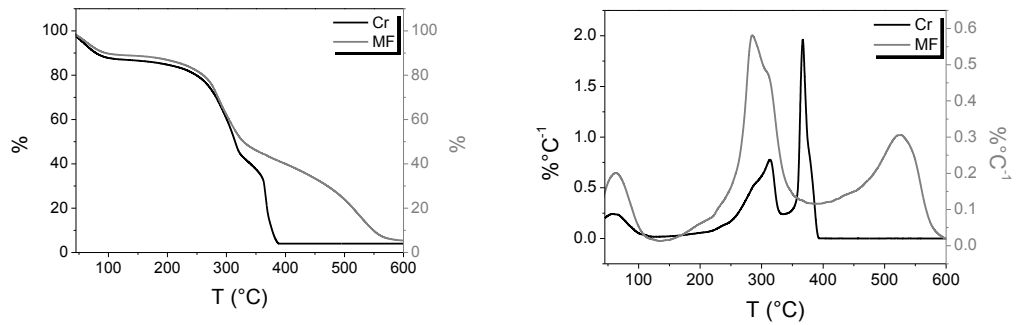


**Ile de France : OIF 165****Santa Inês : OSI 257****Santa Inês : OSI 284****Santa Inês : OSI 288**

---

**1/2 Textel + 1/2 Santa Inês : OTS 100**

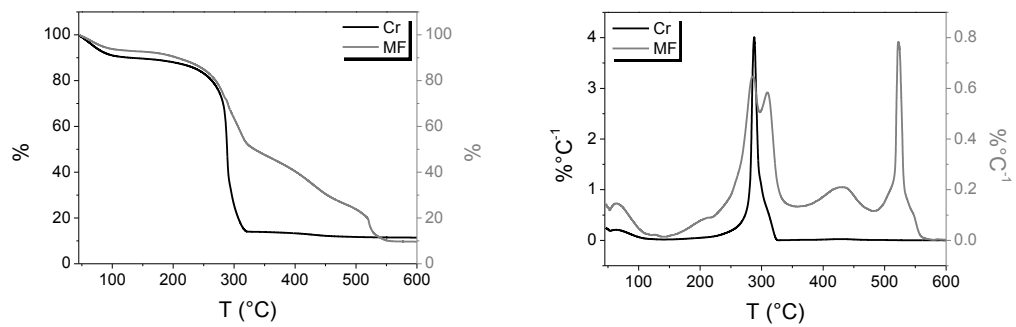

---




---

**1/2 Textel + 1/2 Santa Inês : OTS 113**

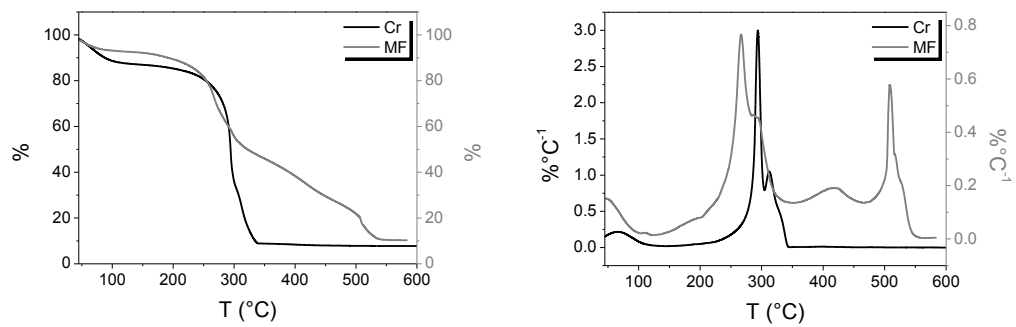

---




---

**1/2 Textel + 1/2 Santa Inês : OTS 123**

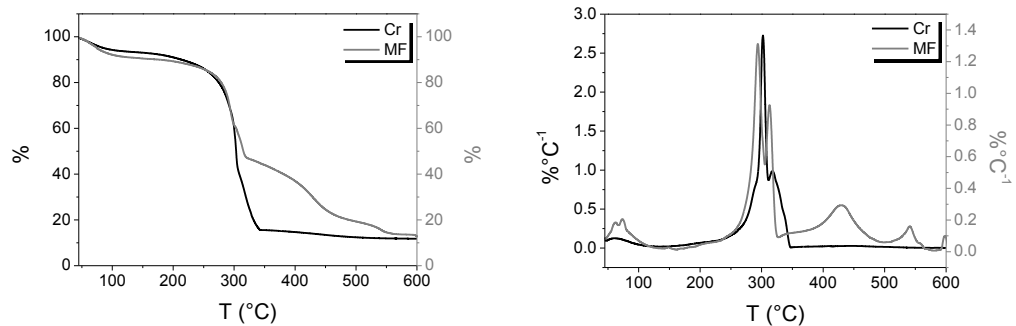

---

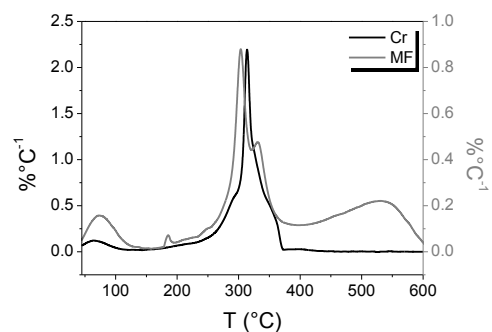
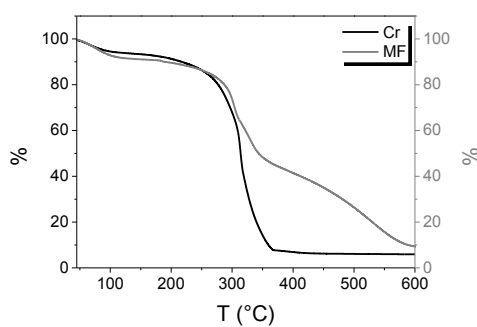
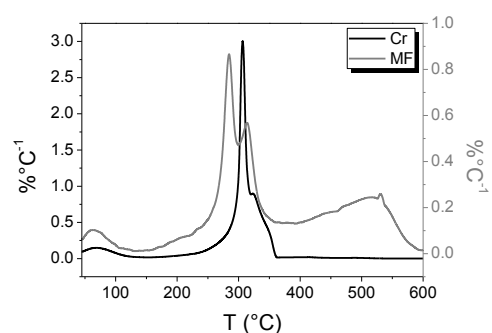
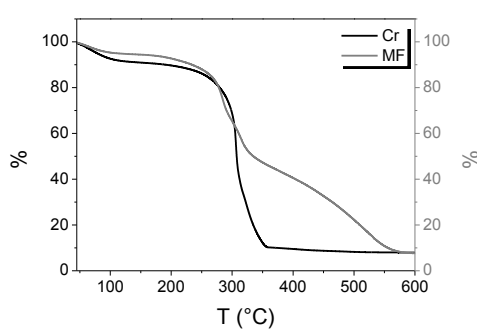
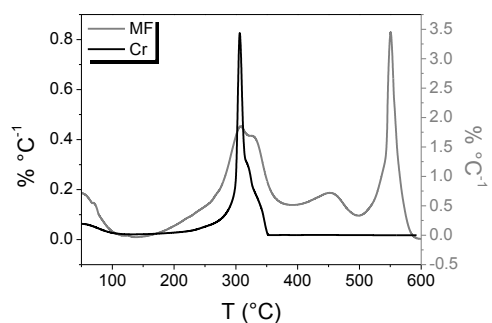
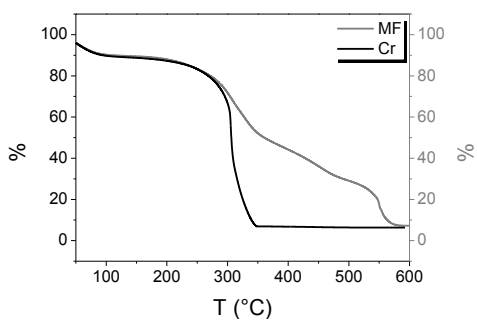
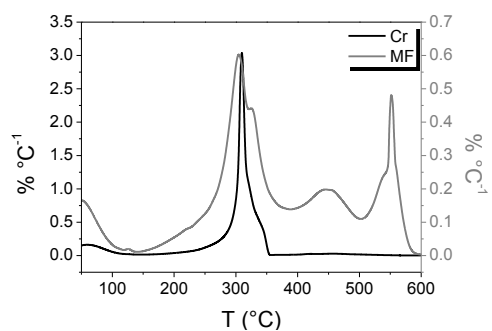
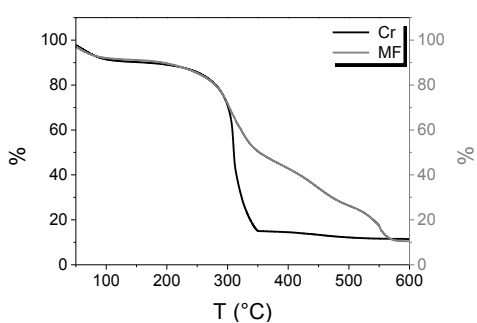



---

**Textel: OTX 118**


---

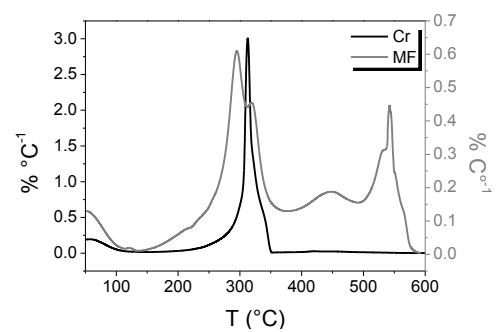
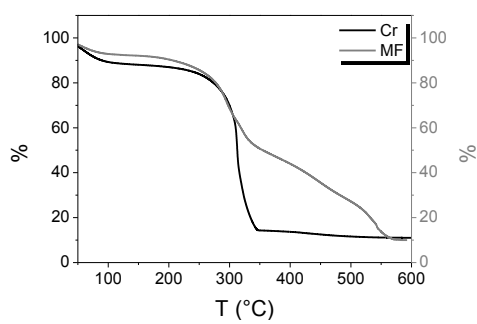


**Texel: OTX 144****Texel: OTX 150****1/2 Ile de France + 1/2 Santa Inês : OIS 129****1/2 Ile de France + 1/2 Santa Inês : OIS 137**

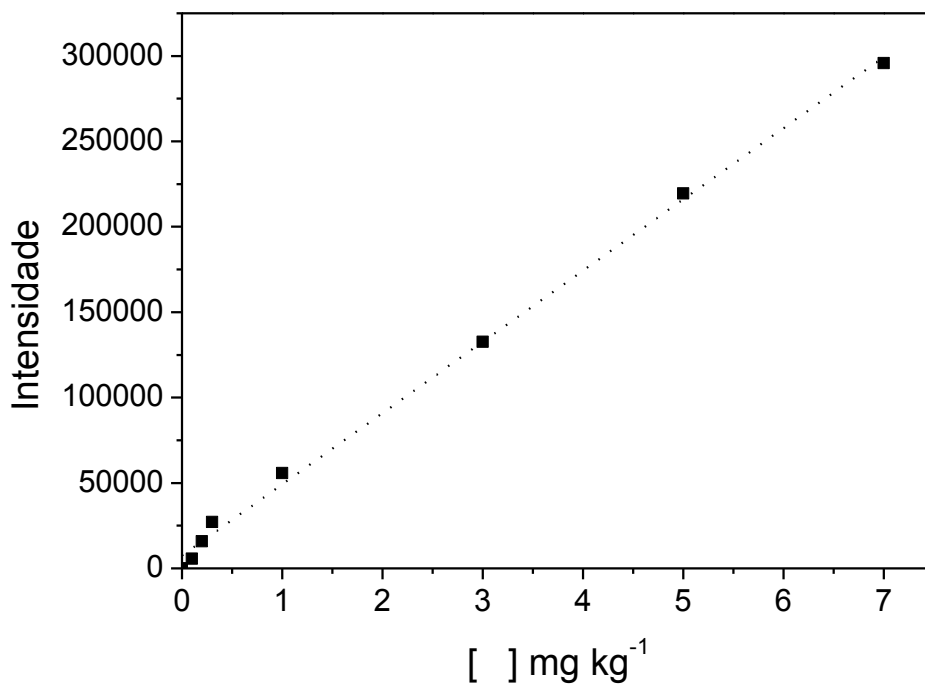
---

**1/2 Ile de France + 1/2 Santa Inês : OIS 162**

---

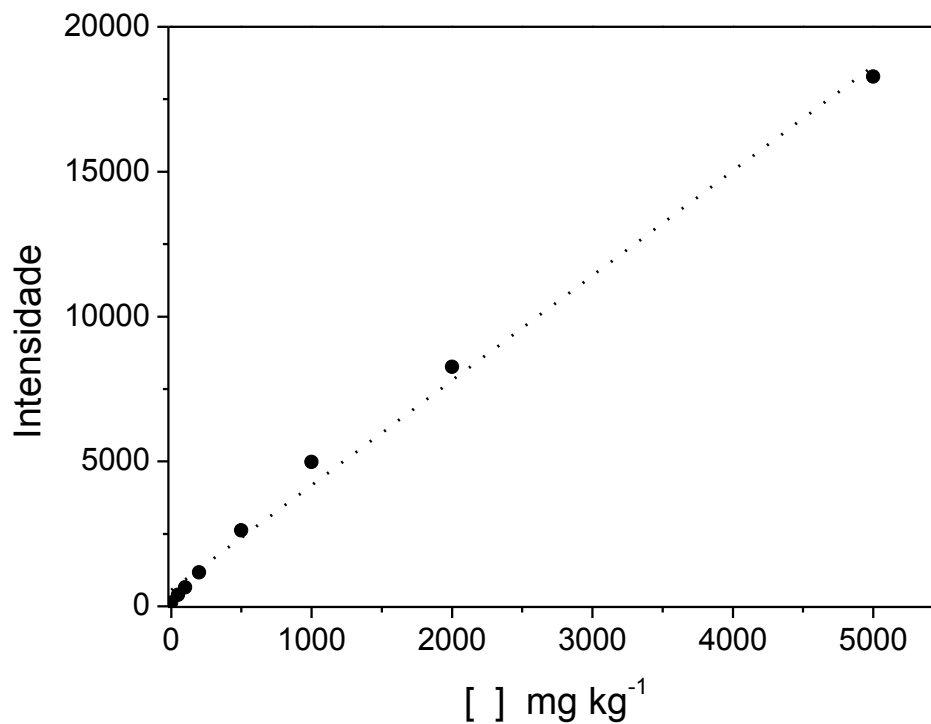


**Apêndice 02:** Curva e parâmetros analíticos utilizados para determinação de Cr no lixiviado de suor artificial por MIP OES.



**Cr:** 425,433 nm  
**Faixa linear:** 0,1 – 7 mg L<sup>-1</sup>  
**Equação:**  $y = 41705x + 7522,4$   
**R<sup>2</sup>** = 0,9975  
**SBR** = 85,97  
**BEC** = 0,01632  
**LOD** (mg kg<sup>-1</sup>) = 0,40  
**LOQ** (mg kg<sup>-1</sup>) = 1,34

**Apêndice 03:** Curva analítica utilizada para determinação de Carbono no efluente de curtume por ICP OES.



**C:** 193,027 nm  
**Faixa linear:** 50 – 5000  $\text{mg kg}^{-1}$   
**Equação:**  $y = 3,6162x + 563,93$   
 **$R^2 = 0,9946$**