

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Obtenção de cromato de sódio a partir das  
cinzas de incineração de resíduos de  
couro do setor calçadista visando à  
produção de sulfato básico de cromo**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Samanta Vieira Pereira

**Porto Alegre**

**2006**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Obtenção de cromato de sódio a partir das  
cinzas de incineração de resíduos do setor  
calçadista visando à produção de sulfato  
básico de cromo**

Samanta Vieira Pereira

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Cinética aplicada , Catálise  
e Reatores Químicos e Biorreatores

**Orientador:**  
**Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio**

**Co-orientador:**  
**Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Mariliz Gutterres Soares**

**Porto Alegre**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo, elaborada por Samanta Vieira Pereira, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto

---

Profa. Dr. Marcia Elizabeth Ribeiro Schultz

---

Prof. Dr. Mário Saffer

## Agradecimentos

Aos professores Nilson Romeu Marcílio e Mariliz Gutterres Soares pela orientação, apoio, amizade e principalmente por acreditarem na minha capacidade.

Aos meus pais, Neida e Carlos, que me proporcionaram as melhores oportunidades e que, mesmo longe, estiveram sempre ao meu lado acreditando, incentivando e superando todas as dificuldades para que eu chegasse até aqui.

À Sirley Secchi e Fernando Schunk pela atenção, amizade e colaboração fundamental para a realização deste trabalho, sem a qual tudo se tornaria mais difícil.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS, que proporcionou recursos humanos e materiais, indispensáveis à minha formação.

Aos amigos do Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR): Ângelo Rozek, Gabriel Teixeira, André Azevedo e Jucieli Zílio e do Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (Lacouro): Guilherme Priebe, Joana Passos, Letícia Melo, Patrice Aquim, Thieli Mortari e Rodrigo Serafini que me auxiliaram tanto na parte experimental como com seu companheirismo e amizade, sempre presentes para ajudar no que fosse necessário.

Aos professores Leonardo Masotti, Celso Martins e Marcelo Godinho pelo apoio na pesquisa e desenvolvimento do projeto.

Aos amigos do mestrado que sempre se mostraram dispostos a ajudar quando necessário em especial aos amigos Máiquel Santos Vieira, Maurício Kipper da Silva, Marcus Darci Rutsatz e Marcelo Escobar que compartilharam seus conhecimentos e me auxiliaram sempre que preciso.

Ao auxílio financeiro da FAPERGS e CNPq.

# Resumo

Os resíduos provenientes do setor Coureiro-Caçadista são classificados como classe I (perigosos), devido à presença de cromo, e constituem um grave problema ambiental devido as restrições cada vez mais rigorosas para a sua destinação final. No Brasil, cerca de 95% dos resíduos gerados por este setor são dispostos em aterros. O tratamento térmico destes resíduos, com o aproveitamento da energia gerada no processo, é uma alternativa para a sua destinação final. As cinzas geradas neste processo são ricas em cromo, contendo aproximadamente 60% (p/p) de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

A principal matéria-prima usada no processo industrial para a produção de cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) é a cromita. A cromita é um minério que possui de 40 a 50% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . O processo constitui-se basicamente da fusão da cromita, em ambiente oxidante, na presença de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e dolomita, a temperaturas em torno de  $1200^\circ\text{C}$ . O cromato é utilizado como matéria prima na produção de diversos compostos, entre eles o trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ), usado na indústria galvânica, e o sulfato básico de cromo ( $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ ), principal sal usado para o curtimento de peles (produção de couro).

A cinza utilizada neste trabalho provém de uma planta piloto para a incineração de resíduos de couro, localizada no município de Dois Irmãos – RS, com potência térmica de 350kW, e foi obtida em dois pontos específicos da planta: o ciclone e o reator de gaseificação. A cinza foi coletada após o resfriamento da planta, cominuída ( $D_p < 75\mu\text{m}$ ), seca e armazenada em dessecador até a sua utilização. Este trabalho tem por objetivo a produção de cromato de sódio, a partir das cinzas de resíduos de couro, através da fusão alcalina com hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) em meio oxidante (presença de ar). Na tentativa de reduzir a presença de interferentes na matéria-prima (cinza) foram realizados testes de solubilização. Foi avaliada a solubilização da cinza em água a temperatura ambiente, e em ácido clorídrico com e sem aquecimento. Para a identificação dos componentes solubilizados as amostras foram analisadas por espectrometria de absorção atômica.

As cinzas recolhidas no reator de gaseificação apresentaram teor de sólidos solúveis entre 9,6 e 17,2% (p/p). A análise dos resultados da etapa de solubilização de impurezas nas cinzas não demonstraram a eficiência esperada. O teor de ferro, principal componente a ser eliminado, na cinza do reator de gaseificação era de 4,21% e depois da solubilização passou a ser de 3,46% (p/p). Os ensaios para a determinação da conversão (grau de oxidação) do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em  $\text{CrO}_4^{2-}$  foram estruturados segundo um planejamento experimental utilizando as técnicas de Planejamento Fatorial  $2^k$ , Metodologia de Superfície de Resposta e Análise de Variância, considerando-se como variáveis de estudo a temperatura de reação, o tempo de reação e a vazão de ar. A mistura cinza e  $\text{NaOH}$  foi fundida em cadinho de alumina. A concentração de cromo foi determinada por iodometria. O grau de oxidação foi determinado a partir da percentagem de Cr III oxidada a Cr VI na reação. Os resultados obtidos estão na faixa de 83% de oxidação do cromo. Os resultados obtidos para basicidade do sulfato básico de cromo são na faixa de 42-

56%, este sal pode ser utilizado para curtimento em combinação com outros sais de basicidade mais baixa. As cinzas e o produto de reação foram caracterizados por análises químicas, espectroscopia de absorção atômica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raio-X.

# Abstract

The residues of the leather industry are classified as class I (dangerous), because the presence of the chrome. They are a huge environmental problem, given the increasing restrictions to give them a destination. In Brazil, around 95% of the residues generated by this industry are disposed in embankments. The thermal treatment, using the energy created in the process, is one way. The ashes generated in this process are rich in chrome, with approximately 60% (p/p) chrome oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). The main raw material used in the industrial process for the production of chromate ( $\text{CrO}_4^{-2}$ ) is the chromite.

The chromite is a mineral which has from 40% to 50% of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . The process consists basically in the fusion of the chromite, in an oxidizing environment, in the presence of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and dolomite, under temperatures around  $1200^\circ\text{C}$ . The chromate is used as raw material in the production of several compounds, among them the chrome trioxide ( $\text{CrO}_3$ ), used in the galvanic industry, and the basic chrome sulphate ( $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ ), main salt used to the tanning of skin (production of leather).

The ashes used in this experiment came from a pilot plant to the incineration of residues of leather, located in Dois Irmãos – RS, with the thermal power of 350kW, and was obtained at two specific points in the plant: the cyclone and the gasification reactor. The ashes were collected after the plant'd cooled down, triturated ( $D_p < 75\mu\text{m}$ ), dried and stocked in a desiccator until their usage. The objective of this experiment is to produce sodium chromate from the ashes of leather residues, through the alkaline fusion with sodium hydroxide (NaOH) in an oxidizing environment (in the presence of air). In an attempt to reduce the presence of interferents in the raw material (ashes), solubilization tests were conducted. Were evaluated the solubility of the ashes in water under ambient temperature, and in chloridric acid with and without heating. To identificate the solubilised compounds, the samples were analysed by spectrometry of atomic absorption.

The ashes collected in the gasification reactor showed amounts of soluble solids ranging from 9.6% to 17,2% (p/p). The results of ash solubilization showed a low efficiency. For example: the iron, main component to be eliminated, in the ashes from gasification reactor was 4,21% and after this changed for 3,46% (weight/weight). The testes to determine the conversion (oxidation degree) of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in  $\text{CrO}_4^{-2}$  were structured according to an experimental plan it was utilized techniques of  $2^k$  factorial designs, Response Surface Methodology and Analysis of Variance, using as study variables the temperature of the reaction, the duration and the air outflow. The mixture of ashes and NaOH was ustulated in alumina crucible. The concentration of chrome was determined by iodimetry. The oxidation degree was determined using the amount of Cr III oxidated to Cr VI in the reation. The results obtained are in the 83%-band for the chrome oxidation. The results obtained for basicity of basic chromium tanning liquors are in range of 42-56%, this salt can be used in combined tanning with others low basicity salts. The ashes and reaction product were characterized by chemical analysis, atomic absorption spectroscopy (AAS), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD).



# Sumário

<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>7</b>
2.1 Etapa de curtimento da pele .....	7
2.2 Resíduos gerados pela indústria do couro .....	13
2.3 Tratamento e disposição dos resíduos com cromo .....	17
2.3.1 Disposição no solo .....	18
2.3.2 Incineração de Resíduos .....	20
2.4 Compostos de Cromo .....	24
2.4.1 Cromita .....	24
2.4.2 Toxicologia dos Compostos de cromo .....	27
2.4.3 Produção de Cromato de Sódio .....	29
2.4.4 Produção de Dicromato de Sódio .....	36
2.4.5 Produção de Sulfato Básico de Cromo .....	37
2.4.6 Tratamento realizado nas cinzas de incineração dos resíduos de couro .....	42
<b>Materiais e Métodos.....</b>	<b>44</b>
3.1 Materiais .....	44
3.1.1 Matéria Prima .....	44
3.1.2 Equipamentos.....	45
3.2 Métodos .....	45
3.2.1 Preparação das amostras de cinzas provenientes do ciclone e reator de gaseificação .....	48
3.2.2 Extração/Solubilização de sólidos nas cinzas do ciclone e reator de gaseificação .....	48
3.2.2.1. Determinação da viabilidade da solubilização da cinza .....	48
3.2.2.2. Determinação das variáveis significativas e ponto ótimo no processo de solubilização das cinzas.....	49
3.2.3 Produção de cromato de sódio .....	51
3.2.4 Produção de sulfato básico de cromo e curtimento do pó de pele .....	64
3.2.5 Grau de oxidação do cromo (u%) e grau de extração de NaOH (%E).....	66
3.3 Caracterização dos materiais utilizados .....	67
3.3.1 Distribuição granulométrica .....	68
3.3.2 Espectrofotometria de Absorção Atômica .....	68
3.3.3 Difração de Raio-X .....	69
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	69
3.4 Determinação analítica do cromo.....	70
3.4.1 Reagentes e soluções .....	70
3.4.3 Determinação do cromo hexavalente e cromo total.....	71
3.4.4 Determinação do teor de cromo em licores de curtimento e banho residual de curtimento .....	71
3.4.5 Determinação do teor de cromo em pele.....	71
3.5 Determinação da basicidade dos licores de curtimento .....	71

<b>Resultados e Discussões.....</b>	<b>73</b>
4.1 Análise do teor de cromo nas cinzas .....	73
4.2 Extração/Solubilização de sólidos nas cinzas .....	74
4.2.1. Determinação da viabilidade de solubilização da cinza .....	75
4.2.2. Determinação das variáveis significativas e ponto ótimo no processo de solubilização das cinzas .....	76
4.3 Produção de Cromato de Sódio .....	84
4.3.1 Determinação dos efeitos significativos na produção do cromato de sódio .....	84
4.3.2 Determinação do ponto ótimo das condições operacionais na produção do cromato de sódio .....	86
4.3.3 Produção de cromato de sódio e Otimização do processo de extração do excesso de hidróxido de sódio com metanol.....	90
4.4 Produção de sulfato básico de cromo e curtimento do pó-de-pele.....	91
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	94
4.6 Difração de raio X.....	102
<b>Conclusões e Sugestões.....</b>	<b>103</b>
5.1 Conclusões .....	103
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	106
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>108</b>
<b>Processamento da pele .....</b>	<b>114</b>
<b>Planejamento de Experimentos .....</b>	<b>118</b>

## Lista de figuras

<b>Figura 2.1:</b> Sulfato básico de cromo com basicidade (a) 100%, (b) 66% e (c) 33% .....	9
<b>Figura 2.2:</b> Reação do complexo de cromo com a proteína.....	12
<b>Figura 2.3:</b> Fluxograma quantitativo relativo as cinzas da planta piloto .....	22
<b>Figura 3.1:</b> Forno utilizado na produção de cromato de sódio. ....	45
<b>Figura 3.2:</b> Fluxograma simplificado do roteiro utilizado na realização dos experimentos .....	47
<b>Figura 3.3:</b> Fluxograma simplificado de obtenção de cromato de sódio. ....	62
<b>Figura 4.1:</b> Fotomicrografia da superfície do cromato de sódio P.A. com aumento de 1000x (a) e 500x (b).....	95
<b>Figura 4.2:</b> Espectro da composição química do cromato de sódio P.A. ....	95
<b>Figura 4.3:</b> Fotomicrografia da superfície do cromato de sódio obtido a partir das cinzas com aumento de 1000x (a) e 500x (b).....	96
<b>Figura 4.4:</b> Espectro da composição química do cromato produzido a partir das cinzas .....	96
<b>Figura 4.5:</b> Fotomicrografia da superfície do sulfato básico de cromo comercial com aumento de 1000x (a) e 180x (b) .....	97
<b>Figura 4.6:</b> Espectro da composição química do sulfato básico de cromo comercial ....	98
<b>Figura 4.7:</b> Fotomicrografia da superfície do sulfato básico de obtido a partir das cinzas com aumento de 1000x (a) e 180x (b).....	98
<b>Figura 4.8:</b> Espectro da composição sulfato produzido a partir do cromato de sódio obtido a partir das cinzas .....	99
<b>Figura 4.9:</b> Fotomicrografia da superfície do tablete curtido com sulfato básico de cromo comercial com aumento de 1000 x (a) e 500x (b).....	100
<b>Figura 4.10:</b> Fotomicrografia da superfície do tablete curtido com sulfato básico de cromo (cinza) com aumento de 1000 x (a) e 500x (b).....	100
<b>Figura 4.11:</b> Fotomicrografia da superfície do tablete tratado com água com aumento de 1000x (a), 500x (b). ....	101
<b>Figura 4.12:</b> Difratoograma do produto de reação da fusão cinzas com NaOH. ....	102

## Lista de tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Basicidade e poder curtente de sulfato de cromo.....	10
<b>Tabela 2.2:</b> Resíduos sólidos gerados no processo produtivo do couro.....	16
<b>Tabela 2.3:</b> Análise de fluorescência de raio-X realizada nas cinzas do Ci e do RG .....	23
<b>Tabela 2.4:</b> Reserva e Produção Mundial do Cromo .....	26
<b>Tabela 2.5:</b> Composição típica do minério cromita .....	31
<b>Tabela 2.6:</b> Consumo de sulfato básico de cromo no Brasil do ano de 1998 até 2005....	37
<b>Tabela 3.1:</b> Parâmetros de controle avaliados na solubilização das cinzas e níveis em que foram testados.....	50
<b>Tabela 3.2:</b> Matriz planejamento experimental 2 <sup>3</sup> utilizada na condução dos experimentos de solubilização das cinzas .....	51
<b>Tabela 3.3:</b> Parâmetros de controle avaliados e níveis em que foram testados .....	54
<b>Tabela 3.4:</b> Matriz de Planejamento experimental 2 <sup>3</sup> utilizada na condução dos experimentos .....	55
<b>Tabela 3.5:</b> Parâmetros de controle avaliados na produção de cromato de sódio e níveis em que foram testados .....	56
<b>Tabela 3.6:</b> Matriz para o Planejamento Composto Central Rotacional utilizada nos experimentos para determinação do ponto ótimo da reação de produção de cromato de sódio .....	58
<b>Tabela 3.7:</b> Variáveis testadas nos ensaios de extração do excesso de NaOH com metanol do produto da reação de produção de cromato de sódio .....	63
<b>Tabela 4.1:</b> Teor de cromo nas cinzas do ciclone e do reator de gaseificação .....	73
<b>Tabela 4.2:</b> Sólidos solúveis extraídos da cinza do ciclone .....	75
<b>Tabela 4.3:</b> Parâmetros testados e teor de sólidos solúveis extraídos na solubilização da cinza do reator de gaseificação. ....	77
<b>Tabela 4.4:</b> Análise de variância para a lavagem da cinza sobre a resposta teor de sólidos solúveis .....	78
<b>Tabela 4.5:</b> Parâmetros testados e teor de cromo nas cinzas lavadas do RG .....	79
<b>Tabela 4.6:</b> Análise de variância para a lavagem da cinza sobre a resposta teor de cromo .....	80
<b>Tabela 4.7:</b> Análise de espectrofotometria de absorção atômica realizada nas cinzas do ciclone .....	81
<b>Tabela 4.8:</b> Análise de espectrofotometria de absorção atômica realizadas nas cinzas do reator de gaseificação .....	83
<b>Tabela 4.9:</b> Grau de oxidação (u) de cromo das cinzas na metodologia do planejamento experimental fatorial 2 <sup>k</sup> .....	85
<b>Tabela 4.10:</b> Análise de variância para produção de cromato de sódio sobre a resposta grau de oxidação do cromo .....	86
<b>Tabela 4.11:</b> Grau de oxidação (u) do cromo na metodologia de planejamento composto central .....	87
<b>Tabela 4.12:</b> Resultados para percentagem de extração (E) do excesso de NaOH com metanol.....	90
<b>Tabela 4.13:</b> Caracterização do sulfato básico de cromo e do curtimento do pó-de-pele .....	92

<b>Tabela 4.14:</b> Resultados obtidos para caracterização do pó de pele curtido com sulfato básico de cromo comercial.....	93
---	----

# Lista de Símbolos

A	Fator de controle: aquecimento
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Analyses of variance
ASTM	American Society for Testing and Materials
B	Fator de controle: concentração do ácido
C	Fator de controle: tempo de repouso
Ci	Ciclone
$[Cr]$	Concentração de cromo trivalente convertido a cromato de sódio solúvel em água destilada no tempo t
$[Cr]_0$	Concentração de cromo trivalente introduzida no processo no tempo t=0
D	Fator de controle: temperatura de reação
DRX	Difração de raio X
E	Fator de controle: tempo de reação
%E	Grau de extração do excesso de NaOH
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
$[ES]_e$	Excesso de soda extraída (quantidade de soda que foi extraída pelo metanol)
$[ES]_t$	Excesso de soda total (quantidade de soda que não reagiu para formar cromato de sódio)
EPA	Environmental Protection Agency
F	Fator de controle: vazão de ar
GCC	Gaseificação e combustão combinadas
k	Número de fatores
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
nc	Número de pontos centrais

PCSO	Projeto Composto de Segunda Ordem
RG	Reator de Gaseificação
SR	Serragem da Operação de Rebaixamento
SS	Teor de sólidos solúveis extraídos
$\alpha$	Ponto axial do experimento
$x_v$	Valor da variável
$\bar{x}$	Valor médio da variável
$x_{máx}$	Valor máximo da variável
$x_{mín}$	Valor mínimo da variável
u%	Grau de oxidação do cromo
$X_i$	Variável codificada
$X_1$	Fator de Controle: Temperatura de reação
$X_2$	Fator de controle: Tempo de reação
$X_3$	Fator de controle: Vazão de ar
$x_i$	Fatores experimentais

# Capítulo 1

## Introdução

O processo que visa transformar a pele, um material facilmente putrescível, em outro altamente estável, o couro, denomina-se curtimento e as etapas de tratamento do couro visam valorizar algumas características naturais e essenciais da matéria prima, como por exemplo, a elasticidade, maciez e porosidade. O curtimento com sais de cromo resulta em um couro de excelente estabilidade bioquímica e hidrotérmica, resistência e ótimas propriedades para uso.

O sulfato básico de cromo é o agente curtente mais utilizado no curtimento de peles no mundo todo. É produzido a partir do cromato de sódio obtido industrialmente a partir do minério de cromo denominado cromita.

A indústria de curtume nas plantas de curtimento produz quantidades consideráveis de resíduos contaminados com cromo. De acordo com Langerwerf et al. (1981), a indústria do couro consome mais de 65 mil toneladas anuais de cromo. Desta quantidade, cerca de 20 mil toneladas estão presentes nos produtos elaborados em couro. Isto significa que cerca de 45 mil toneladas de cromo não são aproveitadas pela indústria do couro, originando problemas de contaminação, além da perda financeira de aproximadamente 135 milhões de dólares.

O desenvolvimento tecnológico observado ao longo do tempo trouxe algumas preocupações quanto ao meio ambiente e o bem estar social. Isto pode ser constatado através de novas tecnologias para o processamento, o tratamento e até mesmo o aproveitamento de resíduos produzidos pelas indústrias em geral.



---

Os resíduos sólidos industriais no Brasil são classificados, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT-NBR 10004, 2004) como: Resíduos Classe I- perigosos; Resíduos Classe II- não perigosos, Resíduos Classe IIA- não inertes e Resíduos Classe IIB - inertes.

A Norma Técnica para Indústria Coureiro Calçadista considera resíduos perigosos as aparas de couro provenientes de couros curtidos ao cromo, serragem de rebaixadeira, pós de couro provenientes de couros curtidos ao cromo e lodos provenientes do tratamento de efluentes líquidos originados no processo de curtimento ao cromo.

Os dados indicados no inventário divulgado em 2003 pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) no “Relatório sobre a geração de resíduos industriais no Estado do Rio Grande do Sul” mostram que 189.203 toneladas de resíduos sólidos perigosos foram gerados naquele ano no Estado distribuídos nos 16 setores inventariados, sendo que os setores de couro, mecânico e metalúrgico são os maiores geradores de resíduos industriais perigosos (Classe I).

A indústria de couro foi o primeiro setor industrial a ser intimado para dispor seus resíduos de forma correta no estado, há mais de vinte anos, seguindo-se a mesma exigência posteriormente ao setor calçadista.

Os resíduos provenientes da produção do couro constituem um problema de gerenciamento na indústria, pois tem sido problemática sua remoção da área industrial e também pela necessidade de local especial (aterro) para sua disposição final.

Embora a comunidade coureira venha empreendendo grandes esforços para ajustar sua atividade ao meio ambiente, envolvendo ações para desenvolvimento de tecnologias limpas no processamento do couro, tratamento/recuperação prévia de alguns licores específicos e o próprio tratamento de resíduos no ponto final, grande parte do resíduo gerado não tem um real aproveitamento.

Segundo Vieira (2004), no Brasil cerca de 85% dos resíduos sólidos gerados pela indústria do setor do couro são enviados para centrais de resíduos e aterros sanitários, porém a quantidade de resíduos gerados é grande tornando o espaço físico disponível insuficiente ao decorrer do tempo. A possibilidade da oxidação do cromo, que no resíduo se encontra na

forma trivalente, para a forma hexavalente que é sua forma tóxica, tem causado uma grande preocupação a Agência de Proteção ao Meio Ambiente já que o resíduo é constituído de 3 a 7% de cromo.

Em outros países, principalmente da Comunidade Européia, vem sendo estudada a incineração destes resíduos como alternativa à deposição em aterros.

A incineração (tratamento térmico) utiliza a decomposição térmica via oxidação para destruir a fração orgânica do resíduo, reduzindo assim o seu volume ou tornando-o menos tóxico ou atóxico (ROCCA et al., 1993).

No Brasil esta alternativa vem sendo estudada desde 1997 em função da preocupação das empresas do setor coureiro e da posição mais rigorosa dos órgãos oficiais de fiscalização ambiental, no caso do Rio Grande do Sul – FEPAM, em relação à destinação dos resíduos sólidos gerados por estas empresas.

A pesquisa, em torno da incineração dos resíduos sólidos gerados pela indústria coureira, conduziu ao projeto, desenvolvido no Laboratório de Processamento de Resíduos da UFRGS (LPR), de um incinerador em leito fixo, com tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC), projetado especificamente para incinerar estes resíduos. Atualmente o mesmo opera em uma unidade em escala piloto localizada na empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda no município de Dois Irmãos, com capacidade nominal de processar 100 kg/h de resíduo.

As cinzas geradas através do processo de incineração são ricas em cromo, com aproximadamente 45% de cromo na forma trivalente, porém com alguma presença de cromo hexavalente. A distinção da valência do cromo é de suma importância em vista da diferença entre os resíduos de cromo (VI) e do cromo (III) em termos de mobilidade e toxicidade. O cromo (VI) é altamente tóxico, sua presença nesta cinza é da ordem de 750ppm.

Os compostos de cromo com finalidade comercial são produzidos através da única matéria prima que contém o metal, a cromita que também é conhecida como mineral de cromo. A cromita é uma mistura sólida que possui na sua composição:  $MgO \cdot Al_2O_3$ ,  $FeO \cdot Cr_2O_3$ ,  $MgO \cdot Cr_2O_3$  e  $MgO \cdot Fe_2O_3$ , a qual apresenta 45% em óxido de cromo.

Tendo em vista a necessidade de uma destinação apropriada para esta cinza, uma possibilidade seria aproveitar o grande potencial econômico do cromo contido na mesma através de sua reinserção no ciclo produtivo em um processo que utiliza o mesmo como matéria prima tornando, assim, a incineração uma alternativa ecológica e economicamente mais atrativa.

Na indústria, o sulfato básico de cromo é obtido através do cromato de sódio que é outro composto químico importante, que pode ser utilizado em processos industriais e também como matéria prima dando origem a diversos compostos de cromo. O cromato de sódio, assim como o dicromato de sódio, possui diferentes aplicações na indústria. Ele é empregado na fabricação do ácido crômico, no controle da corrosão, na fabricação de filmes fotográficos e até mesmo farmacêuticos, na formulação de pigmentos, etc.

O processo comercial (clássico), segundo Lauder et al. (1963) e Hultman et al. (1967), utilizado para produção do cromato de sódio (VI) é o de fusão do mineral cromita via carbonato de sódio em condições oxidativas e a temperaturas de 1100-1150°C, sendo que o Brasil importa o produto e também a maioria dos compostos obtidos a partir dele.

Segundo Kashiwase et al. (1974), Aguayo e Ahumada (1991), Arslan e Orhan (1997) *apud* Yildiz e Sengil (2004), uma outra forma de produção de cromato de sódio, usando a cromita e o hidróxido de sódio (agente fundente), é capaz de reduzir a temperatura de reação em até 500°C, fazendo assim com que sua produção tenha menor gasto energético e de equipamentos do que o processo comercial.

Em vista do que foi exposto, este trabalho tem como objetivo o estudo geral da produção do cromato de sódio e sulfato básico de cromo a partir das cinzas de resíduos de couro, para uso em curtimento. Será usado o modelo reacional a temperaturas entre 600-800°C utilizando a fusão alcalina com hidróxido de sódio em condições oxidativas para produção do cromato de sódio. A produção de sulfato básico de cromo será baseada nos processos discutidos por Udy (1956) e Bayer (1954) sendo que os mesmos partem do cromato de sódio como matéria prima passando pelo dicromato de sódio e, por fim, através da redução do mesmo em meio ácido será obtido o sulfato básico de cromo. São objetivos específicos deste trabalho:

- 
- Estudar a viabilidade da extração de alguns óxidos, possíveis interferentes na produção de cromato de sódio e sulfato básico de cromo, na cinza;
  - Verificar a influência da temperatura de reação, do tempo de reação e da vazão de ar sobre a variável resposta grau de oxidação do cromo, considerando, também, a operacionalidade na produção de cromato de sódio;
  - Determinar o ponto ótimo para as condições operacionais de produção de cromato de sódio;
  - Investigar e otimizar o processo de extração do hidróxido de sódio em excesso no produto de reação utilizando o metanol como agente de extração e verificando o comportamento da extração frente à variação dos ciclos de extração bem como das razões sólido/líquido empregadas;
  - Caracterizar o cromato de sódio produzido através da fusão alcalina da cinza com o hidróxido de sódio;
  - Obter sulfato básico de cromo a partir do cromato produzido de acordo com o item anterior;
  - Caracterizar o sulfato básico de cromo obtido a partir do cromato de sódio, determinando a concentração de cromo presente no mesmo, bem como sua basicidade;
  - Analisar comparativamente o curtimento de pó-de-pele empregando como curtente o sal de cromo comercial e o sulfato básico de cromo obtido em laboratório.

O presente trabalho de dissertação está estruturado em cinco capítulos, a saber:

No capítulo 1 é feita uma introdução sobre a pesquisa efetuada onde é apresentada uma justificativa do trabalho realizado e os objetivos do mesmo.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a etapa de curtimento da pele, os resíduos gerados e algumas formas mais utilizadas para destinação destes resíduos, incluindo a incineração. Também são revisados estudos sobre a produção de cromato de sódio através da cromita e do hidróxido de sódio. A produção de dicromato de sódio e a produção de sulfato básico de cromo também são abordadas neste capítulo.

No capítulo 3 é apresentada a parte experimental do trabalho, onde são descritos os procedimentos utilizados nas etapas de solubilização/extração de sólidos solúveis na cinza, produção do cromato de sódio, extração do excesso de hidróxido de sódio no produto da reação de formação de cromato de sódio, produção de sulfato básico de cromo e procedimento para curtimento do pó-de-pele.

No capítulo 4, são apresentados os resultados experimentais obtidos, bem como a discussão dos mesmos e no capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais do trabalho.

## **Capítulo 2**

### **Revisão Bibliográfica**

Neste capítulo é feita a revisão bibliográfica da etapa do curtimento no processo de transformação da pele em couro. São descritos os resíduos sólidos gerados pela indústria do couro, sua periculosidade, bem como alternativas para tratamento e disposição dos mesmos, tendo como enfoque principal a incineração destes resíduos.

É apresentada a revisão da literatura sobre a produção do cromato de sódio e alguns trabalhos utilizando a fusão alcalina na sua produção. Também será comentada a produção de sulfato básico de cromo e sua importância na indústria de curtumes.

#### **2.1 Etapa de curtimento da pele**

O processo pelo qual as peles passam até atingir a denominação couro inclui várias etapas. São elas: conservação da pele, remolho, depilação e caleiro, descarte e divisão, desencalagem, purga, piqué e curtimento. Estas etapas de ribeira, que são anteriores ao curtimento (preparação da pele), estão descritas no Anexo 1. A seguir será apresentada uma revisão sobre a etapa de curtimento da pele, segundo os seguintes autores: Barros et al. (2006), Gutterres (2005), Vieira (2004), Aravindhyan et al. (2004), Ali et al. (2000), Moreira et al. (2003) e Hoinacki (1994).

Uma vez que a pele foi preparada através das operações de ribeira procede-se o curtimento que confere, a mesma, resistência à putrefação, estabilidade hidrotérmica e porosidade.

A transformação das peles em material estável e imputrescível ocorre através da reticulação das cadeias polipeptídicas do colagênio com o agente curtente.

Os principais agentes curtentes são classificados em três grupos:

- Curtentes minerais: compostos de cromo, alumínio e outros;
- Curtentes vegetais: taninos hidrolisáveis e taninos condensados;
- Curtentes sintéticos: taninos alifáticos e taninos aromáticos.

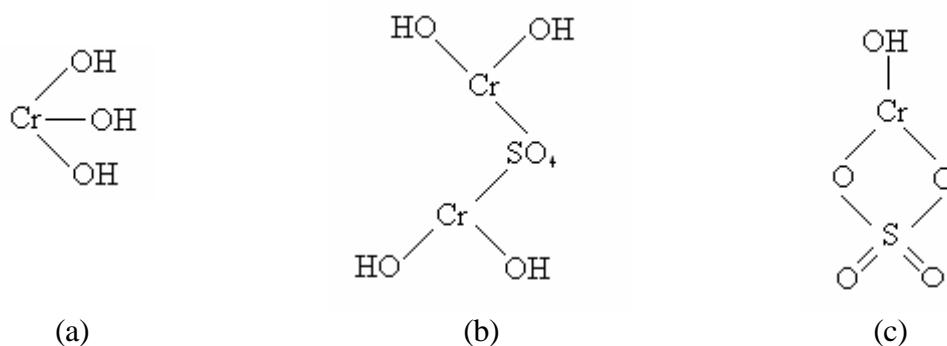
O agente curtente mais utilizado pela indústria de curtimento é o sulfato básico de cromo trivalente. De acordo com Aravindhyan et al. (2004), Ali et al. (2000) e Basegio (1997) o mesmo é empregado por 90% da indústria curtidora. Segundo Ali et al. (2000) características como suavidade e apelo estético são conferidos ao couro pelos sais de cromo, além de estabilidade e resistência.

Segundo a Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro em 1992 no Brasil foram processados 22.441.203 couros inteiros de bovinos sendo que 85% foram curtidos ao cromo, 14% ao tanino e aproximadamente 1% com outros tipos de agente de curtimento. Em 2005 a produção de couros no Brasil, comparando com a produção de 1992, praticamente duplicou chegando a cifra de 43 milhões de couros processados.

De acordo com Reich (1993), na análise da experiência de 100 anos de emprego de cromo em curtumes, houve dois momentos de aumento da prática de utilização do cromo na produção de couro. A primeira fase do avanço do curtimento ao cromo, de 1895 a 1925, foi caracterizada pelo deslocamento de outros agentes de curtimento em favor do cromo. A segunda, por volta de 1950, foi caracterizada pelo declínio do curtimento vegetal pela utilização de materiais (taninos) de substituição. Entre estas etapas situam-se algumas décadas de equivalência quantitativa aproximada de uso de cromo e de curtentes vegetais e sintéticos.

Os agentes curtentes fixam-se nas fibras de colagênio estabilizando-as através de uniões cruzadas (união química entre fibras). A capacidade de inchamento do colagênio curtido diminui frente à água. Tal comportamento deve-se à transformação dos grupos líofílos em grupos hidrófobos, devido à ligação dos pontos reativos do mesmo com o curtente. O aumento da estabilidade hidrotérmica pode também ser atribuído à rigidez mecânica dessa proteína, como consequência da reticulação de suas cadeias polipeptídicas (GRATACOS *et al.*, 1962).

O sais curtentes de cromo são caracterizados quanto à sua basicidade. O índice de basicidade indica o número de valências do cromo, coordenadas com o grupo hidroxila (OH). Caso não ocorra combinação de valências com o grupo hidroxila, resulta um composto com basicidade zero. Se uma das valências é ligada ao grupo hidroxila, resulta sal de cromo com 33% de basicidade. No caso de duas valências serem ligadas a hidroxilas, resulta em um sal de cromo com 66% de basicidade. Finalmente se todas as valências de cromo se ligarem com grupos hidroxila, resulta sal de cromo 100% básico. A representação do sulfato básico de cromo está apresentada na **Figura 2.1** (PRADO *et al.*, 2002).



**Figura 2.1:** Sulfato básico de cromo com basicidade (a) 100%, (b) 66% e (c) 33%

A **Tabela 2.1** mostra a relação existente entre a basicidade dos sais de cromo e o seu poder curtente.



**Tabela 2.1:** Basicidade e poder curtente de sulfato de cromo

Nomenclatura do sal	Fórmula	Basicidade	Ação curtente
Sulfato de cromo	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0%	Muito reduzida
Sulfato monobásico de cromo III	$\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$	33,33%	Boa
Sulfato tetrabásico de cromo III	$\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$	66,66%	Muito elevada
Hidróxido de cromo III	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	100%	Sem ação curtente

Fonte: Hoinacki et al., (1994).

Através dos dados apresentados na **Tabela 2.1** pode-se observar que o aumento da basicidade do sal leva a um maior poder curtente, porém, acima de 66% os compostos não possuem ação curtente em função da sua solubilidade que é muito diminuída.

O variável efeito curtidor dos sais de cromo trivalentes, de basicidades diferentes, é aproveitado na prática no sentido de se começar o curtimento em banhos com complexos de cromo menores, de basicidade e adstringência reduzida. Desta maneira, evita-se um curtimento excessivo das camadas exteriores das peles e consegue-se uma penetração uniforme do cromo através da pele. A adstringência do banho é aumentada, durante o curtimento pela basificação mediante álcalis fracos, conseguindo-se assim uma boa fixação e melhor utilização do sal de cromo.

O processo de curtimento, feito após a piquelagem da pele, pode ser dividido em duas etapas: a difusão e a fixação do curtente. Ambas as etapas estão ligadas à basicidade do sal de cromo utilizado.

De maneira geral, pode-se dizer que o aumento da basicidade do sal diminui a difusão do mesmo, porém, aumenta a fixação à proteína. Este efeito é produzido em função da alta reatividade do agente curtente frente às fibras. Quando o sal tem alta basicidade o mesmo tende a se fixar às fibras de camadas externas da pele formando uma espécie de barreira que dificulta a difusão para as camadas mais internas.

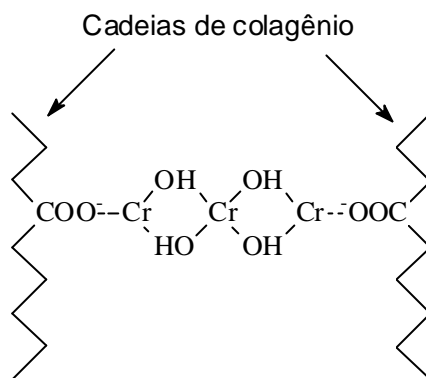
A difusão do agente curtente depende, em parte, do estado de inchamento das fibras. Neste ponto é importante citar que a limpeza do material a ser curtido é imprescindível, confirmando a necessidade do descarte após a etapa de caleiro, e não após o curtimento.

Após a penetração completa do couro, ou seu atravessamento, o pH é gradualmente elevado pela adição de produtos alcalinos, como por exemplo, o bicarbonato de sódio. Com a basificação do composto durante o curtimento, tem-se a reação do complexo de cromo com proteína, na qual o cromo se liga diretamente ao grupo carboxílico do colagênio (GUTTERRES, 1996). A temperatura de trabalho nesta etapa deve situar-se entre 35 a 40° C a fim de melhorar a absorção dos sais de cromo. Convém salientar também que este parâmetro influencia diretamente o esgotamento do banho, e por consequência o aproveitamento do curtente.

Nos sistemas convencionais com sais de cromo (III) emprega-se 6 a 7% de sulfato básico de cromo com 26% de cromo (expresso em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sobre a massa de pele. O curtimento é efetuado no banho de pique, com pH da pele e do banho variando de 2,5 a 3,0. Nessa faixa de pH, a afinidade dos sais de cromo com a proteína é mínima, o que facilita a difusão do curtente para o centro da pele. Posteriormente o pH é gradualmente elevado até cerca de 3,8-4,0 para fixação do curtente. Este tipo de curtimento apesar da qualidade dos couros assim curtidos, apresenta uma quantidade entre 6 a 8 g/L de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nos banhos residuais, o que é considerada uma quantidade bastante elevada, pois significa dizer que 13 a 20% do banho de cromo III empregado para curtir a pele resta no banho residual.

Os sistemas de curtimento podem ser classificados como aqueles que exigem a redução do dicromato de sódio no próprio curtume e os que empregam sais de cromo já reduzidos. Ainda podem ser classificados como os sistemas que utilizam sais de cromo e elevado esgotamento dos banhos residuais, diminuindo assim o teor de cromo no efluente final, e os sistemas com reaproveitamento dos banhos, ou seja, com reciclagem dos mesmos.

A Figura 2.2 mostra a interação entre o curtente sulfato básico de cromo com as fibras de colagênio.



**Figura 2.2:** Reação do complexo de cromo com a proteína.

Fonte: AQUIM, (2004)

Os couros curtidos ao cromo recebem o nome de “wet-blue” devido à coloração que os curtentes de cromo fornecem ao couro e a umidade que eles devem conter até serem destinados ao acabamento molhado. Entretanto, os sais de cromo curtentes apresentam coloração verde.

As principais características nos couros curtidos ao cromo são:

- Flor fina e lisa, normalmente com poros fechados;
- Aumento da estabilidade hidrotérmica (100°C), em relação à pele verde ou fresca e estabilidade térmica superior a couros curtidos com tanino vegetal (78°C);
- Toque “leve”, característico do baixo peso específico conferido ao couro;
- Couros macios e elásticos;
- Elevados valores no que se refere à resistência à tração e ao rasgo;
- Pouco enchimento;
- Boa solidez à luz e ao calor;
- Resistência ao ataque de microorganismos e enzimas;

- Diminuição da capacidade de inchamento do colagênio;
- Curtimento estável, de difícil reversão;
- Possibilidade de empregar o couro para as mais diversas finalidades como artigos de vestuário, calçados, estofamento e artefatos de segurança, mediante as operações e processos subseqüentes de acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento.

## 2.2 Resíduos gerados pela indústria do couro

A indústria de couro ganhou uma imagem negativa perante a sociedade no que diz respeito a seu potencial poluidor e, conseqüentemente, vem enfrentando um desafio severo. Os processos da unidade curtidora que causam a maior dificuldade no que diz respeito ao impacto ambiental são depilação e curtimento ao cromo (ARAVINDHAN et al., 2004).

A indústria de curtume gera uma substancial quantidade de resíduos, de 40-50% do couro são perdidos na forma de serragem e aparas (BERRY et al., 2002). Segundo Taylor (1997), a indústria acaba gerando 600.000 toneladas de resíduos sólidos por ano no mundo todo.

De acordo com Moreira (2003) o Brasil é o país com maior rebanho bovino comercial. As estimativas apontam para um abate de 50 milhões de animais por ano, até 2010, para um rebanho de 220 milhões de cabeças. Só no ano de 2004 foram abatidas, aproximadamente, 32 milhões de cabeças. Há enorme disponibilidade de matéria prima para produção do couro, que é alvo de seguidos programas de melhoria de qualidade.

Segundo o autor, em 1999 os curtumes brasileiros produziram 31 milhões de couros, sendo que o Rio Grande do Sul participou com cerca de 30% da produção nacional, ou seja, cerca de 9 milhões de couros. Para cada couro curtido ao cromo tem-se de 3 a 4 kg de serragem o que representa cerca de 36 mil toneladas de serragem/ano.

O segmento de couros e calçados no Rio Grande do Sul representa, aproximadamente, 5% do PIB e gera 600 mil empregos diretos no Estado (MOREIRA, 2003). Devido à grande

quantidade de curtumes e empresas que processam pele, instalados no Estado, os mesmos são considerados como um dos maiores poluidores potenciais do Rio Grande do Sul.

O relatório da FEPAM sobre Geração de Resíduos Sólidos Industriais, do ano de 2003 no estado do Rio Grande do Sul mostra que 189.203 toneladas/ano de resíduos sólidos perigosos estão distribuídos em 16 setores industriais inventariados. Dentre estes, só o setor do couro contribuiu com 118.254 toneladas, sendo considerado o maior gerador de resíduos sólidos perigosos, em massa, dos inventariados. De acordo com o mesmo relatório, apenas 3% dos resíduos sólidos industriais Classe I gerados por indústrias do setor do couro são reaproveitados e/ou reciclados no estado.

No preparo do couro e artefatos de couro são produzidos vários tipos de resíduos que consistem em grande parte de substância dérmica (colagênio) que pode ser utilizada na preparação de outros produtos. Em indústrias transformadoras, como fábrica de calçado, o corte do couro fornece as diversas partes do cabedal que entram na composição do calçado e produz uma nova quantidade de resíduos que, estima-se, correspondem de 15 a 20% da superfície.

Dentre os resíduos oriundos da indústria do couro, a serragem gerada na operação de rebaixamento merece uma atenção especial. Na operação do rebaixamento ocorre o ajuste da espessura do couro, considerando a espessura que deverá prevalecer no final do processamento do couro acabado. O tipo de serragem que sai da máquina de rebaixar é um material muito heterogêneo, pois apresenta variações quanto a granulometria, de curtume para curtume, e de acordo com o artigo e com o processo utilizado. A maioria das utilizações pressupõe o seu descurtimento prévio, destinado a eliminar as substâncias curtentes nela contidas.

Tendo em vista, aspectos econômicos e ambientais, tem se desenvolvido ao longo dos anos, várias aplicações industriais dos resíduos sólidos de curtumes, tanto curtidos como não curtidos. A tecnologia para processamento de pele em couro é conhecida e dominada mundialmente, porém existe a necessidade de diminuir a poluição gerada pelos resíduos, mantendo a qualidade do couro produzido.

As aplicações que podem ter os resíduos da indústria coureira são evidentemente diferentes dependendo de sua natureza e, conseqüentemente, sua valorização apresentará um caráter de importância intimamente ligado à tonelagem dos resíduos, ao valor dos produtos recuperados e ao grau tecnológico do processo de desenvolvimento. Assim sendo, é preciso separar as diversas aplicações e os diversos tipos de resíduos provenientes do preparo do couro.

Os resíduos de pele, que podem ser resíduos sólidos não curtidos e resíduos sólidos curtidos, são descritos como segue:

*Resíduos sólidos não curtidos:*

Carnaça: Obtida na operação de descarne, compreendendo tecido adiposo, conjuntivo e muscular. A carnaça é o resíduo sólido obtido do carnal, ou parte interna das peles, que não tem interesse para o curtimento propriamente dito, sendo obtida por meio das operações de pré-descarne e descarne. A partir da carnaça faz-se extração de oleína para produção de óleos e estearina para produção de sabão.

Aparas não caleadas: As aparas não caleadas são os recortes efetuados nas peles verdes ou no estado de conservação, antes de iniciar o processo de remolho. São aquelas aparas obtidas antes de qualquer contato com produtos químicos e, portanto, são os resíduos com menor chance de contaminação química. Têm emprego na fabricação de gelatina.

Aparas e Raspas Caleadas: As aparas e raspas caleadas são oriundas de peles já submetidas às operações de depilação e caleiro, originadas antes ou depois da operação de descarne, são recortadas de partes da pele do animal (testa, cabeça, garras, rabo, rebarbas de carnaça) que não interessam à industrialização ou que dificultam processos e operações posteriores. De todos os resíduos sólidos não curtidos, sem dúvida, é o que representa a mais ampla gama de aproveitamento industrial, atualmente com emprego na fabricação de gelatina e ossos para cachorro.

*Resíduos Sólidos Curtidos*

Aparas de couro curtido: São denominados resíduos sólidos curtidos, aqueles obtidos após o processo de curtimento, tais como: aparas de couro, serragem (farelo) do rebaixamento

e o pó do lixamento. As aparas curtidas podem variar de composição de acordo com o processo de curtimento empregado e se esse curtimento é efetuado com cromo ou com tanino vegetal. As aparas com curtimento ao cromo apresentam cerca de 55% de umidade e, em base seca, apresentam 5,5% de cromo trivalente expresso em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

A **Tabela 2.2:** traz um resumo dos principais resíduos sólidos gerados no processo produtivo do couro e suas quantidades.

**Tabela 2.2:** Resíduos sólidos gerados no processo produtivo do couro

Tipo de resíduo	Quantidade de resíduo (kg) gerado por tonelada de pele salgada
Aparas não caleadas	40
Aparas caleadas	80
Carnaça (do pré descarte e descarte)	150
Serragem da rebaixadeira	100
Pó da lixadeira	2
Aparas de couro semi acabado e acabado	30

Fonte: Claas e Maia (1994)

Existem várias maneiras de aproveitar os resíduos curtidos, sendo que algumas por motivos econômicos tendem a regredir. Algumas dessas utilizações são descritas a seguir:

- A fabricação de colas, gelatinas e produtos auxiliares para indústria do couro, por descurtimento dos resíduos e desmineralização em resinas de trocas de íons;
- A produção de couro reconstituído a partir de resíduos curtidos ao vegetal ou ao cromo, destinados a calçados ou artigos de couro;

- Carga para concreto, para estruturas submetidas somente a esforços de compressão, visando diminuir a condutibilidade térmica dos mesmos;
- A remoção do cromo dos resíduos e o aproveitamento do cromo e da proteína hidrolisada.

No processamento de resíduos curtidos há uma limitação quanto a sua utilização para outras finalidades como adubos e rações devido à presença do cromo. Uma vantagem desse resíduo é seu baixo custo, resistência a bactérias e baixo conteúdo de umidade. Estas características, evidentemente, favorecem o transporte e armazenamento.

## 2.3 Tratamento e disposição dos resíduos com cromo

Conforme Martins (2001) os resíduos Classe I, provenientes da produção do couro constituem problema no gerenciamento da indústria, já que sua remoção da área industrial é bastante complicada, pois o transporte desses resíduos exige cuidados especiais, assim como necessita-se de local para sua disposição final. Segundo o mesmo autor, atualmente, estes resíduos têm sido lançados em rios ou enterrados no solo, acarretando danos ao meio ambiente, já que o mesmo possui produtos químicos tóxicos.

De acordo com Hoinacki (1994), a caracterização dos resíduos, gerados durante o processo de transformação da pele em couro, auxilia na escolha do tratamento, disposição final, bem como o aproveitamento econômico dos mesmos.

Os resíduos sólidos curtidos, que possuem a presença do metal pesado cromo, são os de maior interesse, pois constituem a maior quantidade existente e sua eliminação torna-se, por isso, um problema cada vez mais sério, já que o destino final destes resíduos envolve aspectos econômicos e ecológicos (COMTE, 1982).

Segundo Gutterres (1997) a problemática dos resíduos de cromo deve-se ao fato de que, apesar do cromo trivalente ser a espécie final estável no meio ambiente, no estabelecimento dos padrões nos efluentes industriais tem sido necessária avaliar a possibilidade de conversão do Cr (III) para Cr (VI).



Estas questões levaram, até mesmo, a pesquisas de novas alternativas para substituição dos sais de cromo por outros agentes curtentes, porém a tendência mundial é da predominância do emprego de cromo nos processos de curtimento.

### **2.3.1 Disposição no solo**

Segundo Moreira (2003) a disposição de resíduos sólidos no solo, quer pelo descarte aleatório, ou em aterros de resíduos industriais perigosos (ARIP), é a prática mais utilizada para destinação final, apesar de que pela tendência atual, esta não é a técnica mais recomendável de gerenciamento ambiental.

A legislação sobre gestão de resíduos sólidos no Brasil, em nível federal é regida pela Portaria do Ministério do Interior nº53 de 01/03/1979. Esta é uma portaria que estabelece diretrizes sobre manuseio, formas de tratamento e sobre disposição final de resíduos sólidos, bem como a fiscalização na implantação dos projetos, operação, manutenção e licenciamento pelo órgão de controle ambiental. Ainda em termos de legislação federal, a resolução do CONAMA nº 06 de 1989, estabeleceu um cadastro com dados sobre geração, características e destino final dos resíduos por fontes geradoras. Em nível estadual, foi editada em 27 de julho de 1993 a Lei 9.921 que dispõe sobre a gestão de resíduos. Esta legislação estabelece formas de tratamento e disposição de resíduos permitidas no Estado e determina a necessidade de licenciamento, através da aprovação de projetos técnicos elaborados conforme normas e critérios exigidos pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul – FEPAM (MOREIRA, 2003).

Conforme Springer e Lucchese (1982), a localização dos aterros, para disposição de resíduos, deve ser distante de aglomerações humanas e cercada de vegetação abundante. Deve-se levar em conta fatores ambientais e efeitos para saúde. Alguns cuidados devem ser tomados quanto à possibilidade de contaminação do lençol freático ou de cursos de água superficiais.

Segundo Lollar (1986) existem dois casos particulares em que pode ocorrer a reação oxidativa do cromo de Cr (III) para Cr (VI): na presença de manganês no solo, já que o dióxido de manganês é um componente normal no solo e na cloração da água potável, pois nestas condições ocorre potencial de oxidação suficiente para elevação da valência do cromo.

No entanto, ambas as reações têm sido demonstradas apenas em nível laboratorial, não havendo dados sobre estas ocorrências devido às disposições de cromo no solo. Estudos indicam que, mesmo que ocorresse a oxidação/migração, a concentração de cromo seria reduzida abaixo dos limites estabelecidos através da redução química e precipitação antes de atingir as fontes de água naturais.

Conforme Selbach et al. (1991) o equilíbrio entre as formas de Cr (III) e Cr (VI) encontradas no solo em condições normais está predominantemente deslocado para formação de cromo trivalente, devido à sua alta estabilidade, formação de compostos insolúveis como hidróxidos ou fosfatos ou adsorção em argilas. A presença de matéria orgânica facilmente decomponível tem um duplo efeito em impedir a formação de Cr (VI), tanto pela disponibilidade de elétrons na mineralização, como pela formação de compostos orgânicos que formam complexos estáveis com o Cr (III).

Tendo em vista a grande quantidade de resíduos destinados ao solo, foram desenvolvidas pesquisas no sentido de remediar a contaminação dos mesmos pelo cromo hexavalente. Minato e Yoshida (1999) desenvolveram uma técnica onde o solo contaminado é tratado com zeólitas e argila, a mistura adsorve grande parte do cromo Cr (VI) presente no solo, e o mesmo é recuperado na forma de cristais.

No Rio Grande do Sul, atualmente, os resíduos de couro vêm sendo acumulados em aterros de resíduos industriais perigosos (ARIP), sendo que o gerador dos resíduos permanece sempre responsável pelos mesmos, independente do material estar confinado em células de um ARIP, a menos que provada a sua reutilização como insumo ou matéria-prima (RIBEIRO, 2003).

De acordo com Bugin (1994), o aterro de resíduos sólidos industriais é a técnica de disposição de resíduos industriais perigosos ou não, no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública e a segurança da população minimizando o impacto ambiental. Este método utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos numa menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível.

Apesar da disposição dos resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista em aterros ser a opção mais utilizada pelas empresas, esta técnica gera problemas graves para o meio

ambiente além de acumular um passivo de resíduo que, inevitavelmente, terá que ser destruído no futuro (GODINHO et al., 2002).

### **2.3.2 Incineração de Resíduos**

De acordo com Moreira (2003), a incineração, considerada por alguns como forma de disposição final, é um método de tratamento que se utiliza da decomposição térmica via oxidação, com o objetivo de tornar um resíduo menos volumoso, menos tóxico, ou ainda eliminá-lo, convertendo-o em gases ou resíduos incombustíveis.

O desenvolvimento do processo teve início há muitos anos, com enfoque voltado para queima de resíduos domiciliares. Hoje, a aplicação do processo à queima de resíduos perigosos passou a receber uma atenção maior, tendo em vista os problemas ambientais ocasionados pela deposição inadequada no solo de materiais tóxicos não degradáveis, altamente persistentes, e até mesmo aqueles não passíveis de disposição no solo.

As unidades de incineração variam desde instalações pequenas, projetadas e dimensionadas para um resíduo específico, e operadas pelos próprios geradores, até grandes instalações de propósitos múltiplos, para incinerar resíduos de diferentes fontes. No caso de materiais tóxicos e perigosos, estas instalações necessitam de equipamentos adicionais de controle de emissões atmosféricas, e conseqüentemente demandam maiores investimentos (CETESB, 1993).

De acordo com Orgilés (1994), o couro curtido ao cromo tem como características um elevado poder calorífico (4.500kcal/kg), baixo conteúdo de enxofre (menos de 2%) e cinzas que apresentam alto teor de óxido de cromo (40-50%). Estas características fazem com que seja um material adequado como combustível em um processo de incineração controlada, do qual se pode recuperar energia térmica (ou elétrica) e compostos de cromo para uma reutilização industrial. Por meio de processos de incineração consegue-se uma importante redução de volume e peso do resíduo.

Segundo a International Union of Environment Commission (IUE) da International Union of Leather Technologists Societies, dentro das recomendações para o gerenciamento dos resíduos sólidos do curtume, vários experimentos em escala laboratorial e industrial tem

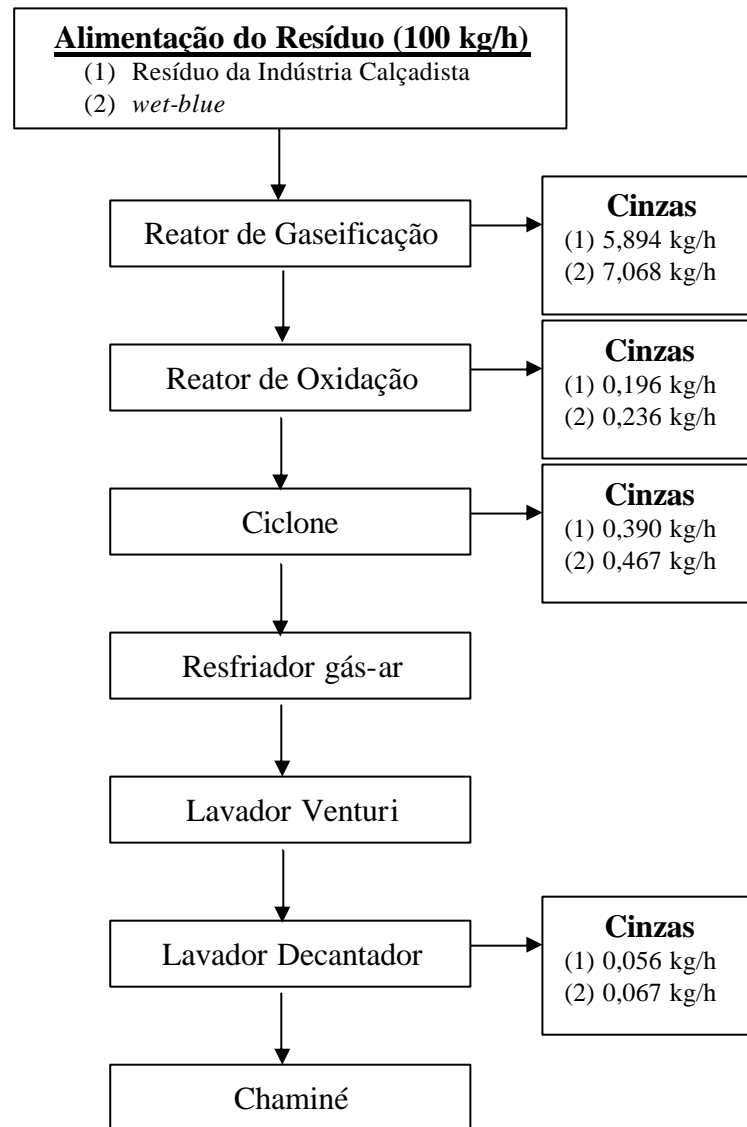
demonstrado que o resíduo contendo cromo pode ser incinerado para produzir uma cinza com conteúdo aproximado de 50% de óxido de cromo, que é de natureza similar ao seu minério usado pela indústria de fabricação de cromato de sódio (IULTCS, 2001).

De acordo com Godinho et al. (2002), a incineração dos resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista tem como vantagens a redução em torno de 90% do volume total do resíduo, podendo ainda possibilitar a recuperação do cromo após o tratamento das cinzas, além de gerar energia que pode ser aproveitada na própria indústria.

Segundo Godinho et al. (2002), o projeto “Planta Piloto para Incineração de Resíduos Sólidos da Indústria coureiro-calçadista”, em execução no Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR), do Departamento de Engenharia Química da UFGRS, teve seu início no ano de 1997 em função da preocupação das empresas do setor coureiro e da posição mais rigorosa do órgão oficial de fiscalização ambiental do Estado do Rio Grande do Sul – FEPAM – em relação à destinação dos resíduos sólidos gerados pelas referidas empresas. O projeto conta com um incinerador em leito fixo, com tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC), projetado especificamente para incinerar resíduos do setor coureiro.

Conforme Godinho (2004), a unidade piloto de incineração com capacidade nominal de processar 100kg/h de resíduos sólidos, possui um reator de gaseificação (RG) onde ocorre o processo de secagem do resíduo, a perda da matéria volátil e a produção de gases combustíveis como CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos. O reator (RG) opera a 650°C. A seguir, estes gases passam por um reator de oxidação que é responsável pela destruição térmica dos compostos orgânicos presentes no gás combustível e opera a 1000°C. Os gases provenientes deste reator passam por um ciclone dimensionado para coletar partículas com diâmetro médio superior a 13µm. Em seguida, os gases passam por um sistema de lavagem alcalina para neutralizar os gases ácidos formados no processo e eliminar o material particulado.

A Figura 2.3 apresenta o fluxograma quantitativo relativo à cinza gerada na unidade piloto de incineração.



**Figura 2.3:** Fluxograma quantitativo relativo às cinzas da planta piloto

Fonte: Godinho et al. (2002)

De acordo com Godinho et al. (2002), a maior parte da cinza gerada no processo, cerca de 90%, tende a depositar-se no cinzeiro do reator de gaseificação.

Através de uma análise de fluorescência de raio-X foi possível determinar os elementos presentes nas cinzas geradas a partir da incineração dos resíduos da indústria calçadista e suas quantidades (GODINHO, 2004). A **Tabela 2.3** apresenta o resultado obtido para amostras de cinza do ciclone (Ci) e do reator de gaseificação (RG) da planta piloto de incineração.

**Tabela 2.3:** Análise de fluorescência de raio-X realizada nas cinzas do Ci e do RG

Composto	Resultado	
	Cinza RG (%)	Cinza Ci (%)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55,91	32,24
SiO <sub>2</sub>	23,58	19,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,35	7,10
TiO <sub>2</sub>	1,53	2,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,59	15,48
FeO	0	0
MnO	0	0,05
MgO	0	1,20
CaO	1,20	2,51
Na <sub>2</sub> O	1,08	2,90
K <sub>2</sub> O	0,79	0,85
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,59	4,09
SO <sub>4</sub>	2,81	9,54
Cl	0,72	1,12
H <sub>2</sub> O	0	0
Total	99,15	99,20

Fonte: Godinho (2004).

Conforme Godinho (2006) em estudos realizados na planta piloto, o processo de incineração em leito fixo forma quantidades insignificantes de cromo hexavalente nas cinzas (valores inferiores a 10 ppm), devido às condições redutoras na gaseificação dos resíduos.

## 2.4 Compostos de Cromo

### 2.4.1 Cromita

A cromita, também conhecida como minério de cromo, é fonte de cromo para produção de diversos compostos de cromo. Segundo Yildiz e Sengil (2004), sua composição possui um grupo de minerais que são expressos da seguinte forma:  $(Mg, Fe^{+2})O.(Cr, Al, Fe^{+3})_2O_3$ .

O minério cromita é utilizado na obtenção do cromo metálico aplicado no enobrecimento de aços e de diversas classes de ferro fundido, na fabricação de cromatos, na preparação de sais de cromo, como camada isolante quimicamente neutra entre tijolos de magnesita e de sílica refratária e na fabricação de tijolos refratários com magnesita (cromo-magnesita), para fornos de aço. Segundo Xu et al. (2004) o óxido de cromo possui diversas aplicações como, por exemplo, pigmento, esmalte, aditivo em cimento e outros produtos para construção. Outras aplicações incluem catalisadores, abrasivos, composição de materiais refratários e vários outros.

O cromo é um metal prateado, brilhante, com grau de dureza elevado e resistente a corrosão. Ele é um metal de transição, pertence ao grupo 6 da tabela periódica e é um dos metais mais importantes desse grupo.

Em 1766, Lehmann descobriu em Ekateribourg, Sibéria, um novo mineral, descrevendo-o como "nova minera plumbi specie crystallina rubra". Nos trinta anos seguintes, vários pesquisadores fizeram inúmeras suposições sobre a composição deste novo mineral. Em 1797, Vanquelin, mostrou que o chumbo contido naquele mineral, se apresentava como óxido de um novo metal. O novo elemento foi chamado de cromo (cor), pelo fato de seus compostos serem coloridos.

O cromo é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solos, poeiras, névoas vulcânicas (ATSDR, 2000 e WHO 1988).

Conforme Chwastowska et al. (2005), o cromo é um elemento relativamente comum e ocupa a 21ª posição no índice de elementos que acontecem comumente na crosta de terra. O

cromo entra no ambiente como resultado da descarga de efluentes da indústria do aço, eletrodeposição, indústria de curtumes, tintas, indústrias químicas e torres de resfriamento.

De acordo com Silva e Pedrozo (2001), por meio de processos químicos, a cromita é transformada em vários produtos químicos essenciais. Por exemplo: 4% da cromita são convertidos em óxido de cromo, usado nas cromações (galvanoplastias) e como oxidante; 15% dela são destinados à fabricação de produtos químicos utilizados em curtumes, curtentes e pigmentos, preservativos para madeira (cromato de sódio), em sínteses orgânicas, em catálises e alóides fotossensíveis (HSDB, 2000).

Segundo Silva e Pedrozo (2001) a produção interna brasileira de cromita em 1999 atingiu 420 mil toneladas, o que corresponde a 190 mil toneladas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sendo que 45% deste total foi absorvido pela demanda doméstica. O Brasil importou em 1999, 8.482 toneladas de cromita correspondendo a 4.071 toneladas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e 37 mil toneladas em compostos químicos, dispendendo, em todas as importações de cromo e seus derivados, um total de US\$ 45 milhões. As exportações brasileiras de cromo atingiram, em 1999, um total de 194 mil toneladas do concentrado que corresponde a 103 mil toneladas em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , num valor aproximado de US\$ 12,7 milhões. Em termos de ferro-ligas e compostos químicos, exportou apenas 59 toneladas e 86 toneladas, respectivamente. Quanto ao consumo interno, este apresentou os seguintes resultados, em 1999: cromita 91 mil toneladas em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 95 mil toneladas em ferro-cromo e 38 mil toneladas em compostos químicos. A cromita foi utilizada na fabricação de ferro-ligas (98,0%) e na indústria refratária (2,0%).

Segundo Sheibe e Pohren (2006), as reservas mundiais de cromo no ano de 2003 somaram 1,8 bilhão de toneladas em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , concentradas no Cazaquistão (26%) e África do Sul (11%). Em 2003 a produção mundial de cromo atingiu 14 milhões de toneladas, destacando-se como principal produtor a África do Sul, com 46% dessa oferta, seguindo do Cazaquistão, com 17,1% e a Índia, com 13,6%. O Brasil é praticamente o único produtor de cromo no continente americano, porém possui uma participação modesta, com 0,4% das reservas e 1,2% da oferta mundial. As reservas brasileiras de cromo estão distribuídas nos estados da Bahia, do Amapá e de Minas Gerais.

A **Tabela 2.4** apresenta a reserva e a produção mundial do cromo para diferentes países incluindo o Brasil.



**Tabela 2.4:** Reserva e Produção Mundial do Cromo

País	Reservas (10 <sup>3</sup> toneladas)		Produção (10 <sup>3</sup> toneladas)	
	2003	%	2003	%
Brasil	6.940	0,4	161	1,2
Cazaquistão	470.000	26,1	2.400	17,1
EUA	7.000	0,4	-	-
Índia	57.000	3,2	1.900	13,6
África do Sul	200.000	11,1	6.500	46,4
Outros	1.059.060	58,8	3.039	21,7
Total	1.800.000	100,0	14.019	100,0

Fonte: Sheibe e Pohren (2006)

A combinação de forte demanda por países asiáticos, crescimento dos custos de frete e mineração restrita ocasionou uma elevação considerável nos preços do cromo. No começo do ano de 2005 os preços internacionais aceleraram o movimento iniciado no segundo semestre de 2004 e alcançaram valores recordes. Somente a China deve aumentar seu consumo de cromo em mais de 300% até 2008 o que significa que os preços deverão se manter elevados no decorrer dos próximos anos. Um equilíbrio deve ocorrer, apenas, no final da década com novos investimentos na cadeia produtiva de minério de cromo. A indústria de produtos químicos derivados de cromo tende a sentir o impacto que este quadro traz em termos econômicos, principalmente, os segmentos de produtos utilizados para preservação da madeira, couro, pigmentos e tratamento de superfícies (SHEIBE e POHREN, 2006).

No Brasil a produção de cromita é controlada pelas empresas Cia de Ferro-Ligas da Bahia S/A e Magnesita S/A, que trabalham exclusivamente na produção de ferro ligas para indústria de aço inoxidável. Não há produção no Brasil de compostos químicos derivados da cromita nacional há vários anos. O país importa principalmente do Mercosul (76%) e da União Européia (15%) sua demanda de compostos químicos derivados de minério de cromo.

### 2.4.2 Toxicologia dos Compostos de cromo

O cromo ocorre nos estados de oxidação de  $-2$  a  $+6$ , porém somente o  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Cr (II)}$ ,  $\text{Cr (III)}$  e  $\text{Cr (VI)}$  são os mais comuns. São mais estáveis as formas tri e hexavalente, além da forma elementar, aparecendo na composição de óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos, sais básicos e na forma elementar recobrindo peças metálicas e plásticas nos processos de tratamento de superfícies, etc. A forma bivalente é facilmente oxidada à forma trivalente pelo ar. Com relação à toxicidade para o homem somente as formas tri e hexavalente são importantes (WHO, 1988).

De acordo com Silva e Pedrozo (2001), no homem e em animais, o cromo trivalente é um nutriente essencial que desempenha papel importante no metabolismo de glicose, gorduras e proteínas. A molécula biologicamente ativa do cromo (III), não foi ainda totalmente caracterizada, mas sabe-se que ela facilita a interação da insulina com seu receptor, influenciando, assim, o metabolismo de glicose, proteína e lipídeos. Compostos inorgânicos de cromo não apresentam esta atividade. Entretanto, o homem e os animais são capazes de converter os compostos de cromo inativos a formas biologicamente ativas. O mecanismo exato desta interação é desconhecido. Os estudos realizados demonstraram que a suplementação de cromo na deficiência do metal melhora o metabolismo de glicose, proteína e lipídios (ATSDR, 2000).

Os níveis de referência de toxicidade crônica suportáveis para o cromo trivalente são 200 a 700 vezes àqueles para o cromo hexavalente. Fatores de diluição/atenuação para o cromo trivalente são muitas vezes superiores aos do cromo hexavalente (LOLLAR, 1986).

Conforme Silva e Pedrozo (2001) o cromo hexavalente está classificado pela *The Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability* (1997) em 16º lugar na lista das substâncias perigosas. De acordo com Ruthland (1991), os compostos de  $\text{Cr}^{+6}$  sob condições ambientais normais são mais solúveis, mais móveis e mais tóxicos do que o  $\text{Cr}^{+3}$ .

As pesquisas realizadas até o momento não são conclusivas quanto a real toxidez ou não do cromo (III), porém a possibilidade deste se tornar  $\text{Cr (VI)}$ , produto considerado cancerígeno, fez com que órgãos ambientais em alguns países classificassem o  $\text{Cr (III)}$  como o produto de classe de Risco I, classificação adotada pelos órgãos ambientais Brasileiros. A

formação de Cr (VI) em couros dificilmente ocorre, podendo acontecer basicamente com o emprego de curtentes de baixa qualidade ou através de uma combinação de uso de óleo de peixe e produtos amoniacaís em pH de processo elevado no recurtimento. Isso é facilmente evitável através de monitoramento qualitativo dos insumos químicos e processos (SHEIBE e POHREN 2006).

Segundo Tadesse et al. (2005), cromo (III) e cromo (VI) podem alternar no meio ambiente, dependendo do pH e potencial redox do meio e da presença ou ausência de um forte oxidante ou redutor. Na presença de ferro, matéria orgânica e enxofre, cromo (VI) pode ser biologicamente reduzido a cromo (III).

De acordo com Chwastowska et al. (2005) o interesse na análise do cromo é governado pelo fato de que sua toxicidade depende, criticamente, de seu estado de oxidação. O Cr(III) é considerado como indispensável para o metabolismo de glicose, lipídios e proteínas no organismo. Já o Cr(VI), como um oxidante forte, é altamente tóxico e pode afetar pulmões, fígado e rins.

Dentre os fatores que devem ser considerados na avaliação da toxicidade dos compostos de cromo, destaca-se a pureza desses compostos; os compostos de cromo (III) podem estar contaminados com pequenas quantidades de cromo (VI), o que dificulta a interpretação dos estudos com animais de experimentação e a avaliação da exposição no ambiente ocupacional. Como o cromo (VI) é rapidamente reduzido a cromo (III) no organismo, torna-se difícil distinguir os efeitos nocivos de cada espécie em separado. O cromo metálico parece não ser nocivo à saúde. Os compostos de cromo (VI) podem provocar efeitos nocivos na pele, no trato respiratório e, em menor extensão, nos rins. O cromo (III) é menos tóxico (ATSDR, 2000).

Acredita-se que um dos fatores que contribui para esta elevada toxicidade seja a grande habilidade do cromo (VI) em penetrar nas células, em comparação com o cromo (III). O cromo (VI) existe como ânion cromato tetraédrico em pH fisiológico, e assemelha-se a outros ânions naturais como sulfato e fosfato, permeáveis através dos canais da membrana celular. O cromo (III), entretanto, forma complexos octaédricos e não pode penetrar facilmente através daqueles canais. Portanto, a baixa toxicidade do cromo (III) se deve, em

parte, a esta dificuldade de penetração celular. A redução extracelular do cromo (VI) a cromo (III) diminui a penetração intracelular do cromo, reduzindo assim a sua toxicidade.

A maioria dos efeitos tóxicos induzidos pelo cromo ocorre no trato respiratório, quando a via de introdução é a pulmonar. Alguns efeitos sistêmicos são relatados em concentrações bastante elevadas, mas, geralmente, de menor prevalência. Os efeitos tóxicos em indivíduos expostos ocupacionalmente a elevadas concentrações de cromo, particularmente cromo (VI), incluem ulceração e perfuração de septo nasal, irritação do trato respiratório, possíveis efeitos cardiovasculares, gastrointestinais, hematológicos, hepáticos e renais, além do risco elevado de câncer pulmonar. Após a exposição oral, os efeitos mais prevalentes ocorrem a nível hepático e renal. A incidência de lesões cutâneas e de mucosas foi estudada em trabalhadores brasileiros de galvanoplastia, expostos ao ácido crômico (ATSDR, 2000).

A exposição ocupacional potencial para cromo acontece por inalação, ingestão ou contato de pele. Nos EUA o National Institute for Occupational Safety and Health (1977) calculou que são expostos, aproximadamente, dois milhões de trabalhadores ao cromo e combinações de cromo. Úlceras devido ao cromo ou dermatite devido ao contato com cromato foram informadas em várias profissões nas quais foram envolvidos manipulação manual de cimento, couro, plásticos, tinturas, tecidos, pinturas, tintas, materiais fotográficos, detergentes, preservativos de madeira, agentes de anticorrosão e soldas.

Algumas indústrias utilizam dicromato como matéria prima. Para proteger a saúde e a vida das pessoas que diretamente, ou indiretamente, estão em contato com compostos de cromo hexavalente, as mais rigorosas medidas de precaução são tomadas, como o isolamento da aparelhagem do resto do ambiente e o emprego de máscaras bem adaptadas ao rosto e demais equipamentos de proteção coletiva e individual, além de exames de saúde periódicos. Os danos anteriormente mencionados não foram constatados na manipulação dos sais de cromo trivalentes (MOREIRA, 2003).

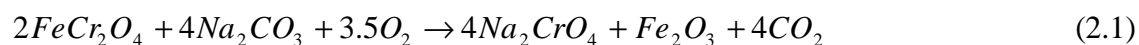
### **2.4.3 Produção de Cromato de Sódio**

Os cromatos são obtidos diretamente do minério de cromo cromita, calcinando-o por oxidação alcalina. Tais cromatos representam tecnicamente, os mais importantes compostos

de cromo e deles derivam quase todos os demais produtos de cromo (BAYER, 1954). O cromato de sódio é conhecido comercialmente como sal dissódico, óxido cromo di-sódio ou, também, como óxido de cromo-sódio e sua fórmula é  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ .

O processo comercial para produção de cromato de sódio, segundo Lauder (1963), Hultman (1967), Bayer (1954), Kowalski e Walawska (2001) utiliza como matéria prima a cromita e o carbonato de sódio em condições oxidativas e temperaturas em torno de 1100-1150°C.

Conforme Kowalski e Walawska (2001), a maioria dos processos para produção de cromato de sódio utiliza a calcinação de uma mistura de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , CaO e o minério cromita a uma temperatura de aproximadamente 1150°C em atmosfera oxidante. A reação pode ser descrita pela equação (2.1)



De acordo com Bayer (1954), a cal desempenha um papel insignificante nessa reação e é adicionada com a finalidade de dar à carga de forno uma consistência solta e porosa para facilitar o acesso do oxigênio à cromita a oxidar.

Udy (1956) apresenta uma análise típica do minério cromita. Os resultados estão demonstrados na **Tabela 2.5**.

**Tabela 2.5:** Composição típica do minério cromita

Composição	% em peso
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,3
Fe*	19,2
SiO <sub>2</sub>	3,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,2
MgO	10,1
CaO	0,4
V**	0,2

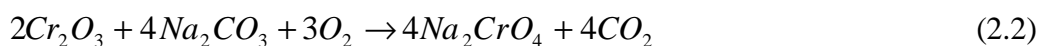
\*Total de Ferro como Fe

\*\*Total de Vanádio como V

Fonte: Udy (1956)

A cromita contém ainda manganês, níquel, fósforo e enxofre em pequenas quantidades. Do ponto de vista do processo algumas impurezas afetam a fusão do minério e também a etapa de lixiviação de diferentes maneiras. Algumas impurezas alteram o ponto de fusão da mistura, o consumo de reagentes, a razão de oxidação e até mesmo a extração do cromato. A sílica é considerada a principal impureza pois aumenta o consumo do carbonato de sódio.

Segundo Udy (1956), o carbonato de sódio também é uma matéria prima muito importante. A quantidade requerida pode ser calculada pela reação representada na equação (2.2).



De acordo com o mesmo autor, a proporção utilizada de carbonato de sódio é de 90-120 partes para 100 partes de minério. Quando o minério é fundido com carbonato de sódio, o mesmo é utilizado em maior quantidade que a proporção estequiométrica, já que existe consumo de carbonato de sódio pela alumina, sílica, e outros componentes do minério, além da formação de cromato de sódio.

De acordo com Udy (1956), durante a reação de fusão, o carbonato de sódio misturado com o minério cromita é aquecido a temperatura próxima a 1150°C em presença de ar, produzindo óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O), como resultado da reação de decomposição do carbonato de sódio, que reage com o íon cromo (Cr<sup>+3</sup>) do espinélio da cromita em atmosfera oxidante e forma cromato de sódio solúvel em água.

Segundo Kowalski e Walawska (2001), na temperatura de reação o carbonato de sódio e o cromato de sódio estão na fase líquida. O cromato de sódio começa a formar-se a partir da temperatura de 600°C como um produto de reação fluindo em uma fase sólida. Em uma temperatura de aproximadamente 650°C a reação forma uma mistura eutética líquida contendo 62,5% de cromato de sódio.

Após a calcinação procede-se a lixiviação do cromato produzido, solúvel em água, assim como a separação dos insolúveis. Os solutos de cromo, por fim, são concentrados por evaporação ou são transformados a dicromatos (BAYER, 1954). Segundo Xu et al. (2004) é realizada uma lixiviação com água e a evaporação/cristalização em múltiplo estágio do produto.

Kowalski e Walawska (2001) realizaram estudo sobre o aproveitamento de resíduos sólidos com cromo (lama de cromo da corrente de produção e resíduo proveniente do curtimento ao cromo) para produção de cromato de sódio. A pesquisa foi conduzida levando-se em consideração o processo industrial, porém utilizando os resíduos de couro como matéria prima no lugar do minério cromita, onde os resultados obtidos demonstraram a viabilidade da substituição do minério de cromo pelos resíduos da incineração do couro para produção do cromato de sódio.

Várias investigações vêm sendo realizadas para produção de cromato de sódio, algumas delas usam hidróxido de sódio em uma fusão alcalina com o mineral cromita na presença de gás (oxidativo) tanto a pressão atmosférica (Zhang et al, 1998; Zheng e Zhang, 1999) ou em alta pressão (Farrow e Burkin, 1975) para produzir cromato de sódio. Existem várias investigações sobre fusão de carbonato de sódio (Arndta et al., 1996; Chandra et al., 1996; Arslan e Orhan, 1997; Kowalski e Mazanck, 1998; Tathavadkar et al., 2001), decomposição oxidativa (Bellinghausena et al, 1998), oxicloração (Kanari et al., 2001a; Kanari et al., 2001b) do minério cromita (apud Xu et al., 2004).

Vieira (2004) desenvolveu a pesquisa sobre a utilização das cinzas, proveniente da incineração dos resíduos de couro da indústria coureiro calçadista, para produção de cromato de sódio. Foram investigadas as variáveis tempo e temperatura de reação, taxa de aquecimento, vazão de ar e quantidade de dolomita sobre o grau de oxidação do cromo. Foram verificados como parâmetros importantes a temperatura de reação e a taxa de aquecimento. Os níveis ótimos dos fatores de controle para reação de produção de cromato de sódio a partir dos resíduos da indústria calçadista, geradas na planta piloto de incineração através de um incinerador de leito fixo, com tecnologia de gaseificação e combustão combinadas, apresentaram um grau de oxidação superior a 96% para cinzas coletadas no ciclone e de 99,5% para cinzas coletadas no reator de gaseificação. O ponto ótimo obtido foi a uma temperatura de 1180°C e uma taxa de aquecimento de 8°C/min.

Carneiro et al. (2002) em estudo sobre a utilização das cinzas de incineração de resíduos de couro curtido ao cromo, verificaram que quando os resíduos de curtimento do couro com sulfato de cromo são incinerados as cinzas provenientes contêm significativas quantidades de cromo, com uma pequena parcela de Cr (VI). Segundo os autores, as cinzas provenientes do incinerador são uma fonte de cromo que pode substituir, perfeitamente, o minério cromita na reação de produção de cromato de sódio para posterior produção de sulfato básico de cromo. O estudo desenvolvido por eles utiliza as cinzas provenientes de um incinerador de grelha fixo a fim de recuperar o cromo para sua utilização em várias aplicações. As cinzas geradas a partir de aparas curtidas ao cromo são tão ricas em cromo como o próprio minério cromita. Dentre as várias aplicações destas cinzas Carneiro et al. (2002) estudaram a produção de cromato de sódio. A reação em que basearam sua pesquisa é a mesma apresentada na equação (2.2).

Uma quantidade estequiométrica de carbonato de sódio para 1g de cinza possuindo 33,38% de cromo foi utilizada para reação. Segundo Carneiro et al. (2002) outros sais podem ser utilizados como substitutos do carbonato de sódio para formação de cromato de sódio, um exemplo seria o hidróxido de sódio. Carneiro et al. (2002) testaram a influência de uma mistura de várias matérias primas como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaOH}$  ou  $\text{CaO}$  para produção do cromato de sódio a fim de verificar a influência desses compostos no produto.

Os resultados obtidos por Carneiro (2002) demonstraram a grande quantidade de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , em torno de 50%, nas cinzas dos resíduos curtidos ao cromo, o que faz com que esse

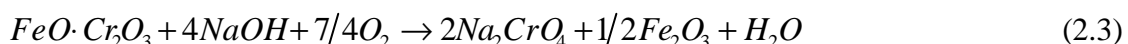


material tenha, segundo ele, uma grande possibilidade de substituir a cromita como fonte de cromo. Os resultados obtidos para recuperação do cromo foram de 100% para uma razão de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /cinza de 1:4 e com a adição de uma mistura de NaOH,  $\text{NaNO}_3$  ou CaO a uma temperatura de  $800^\circ\text{C}$  e um tempo de reação de 20 minutos.

Hundley e Olsen (1985) desenvolveram um procedimento para recuperar substâncias químicas de Cr do minério cromita. O procedimento consiste em reagir cromita com NaOH fundido a condições oxidativas para formar cromato de sódio. O produto de reação é lixiviado com metanol para recuperar o NaOH não reagido, e após é lixiviado com água para obtenção do  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . O cromato é recuperado através de cristalização evaporativa da solução aquosa. Foram investigados o ponto ótimo de fusão e as condições de lixiviação. Também foram incluídos resultados preliminares de purificação de solução e cristalização. A melhor extração de cromo obtida foi de 98,9%.

O mesmo processo para produção de cromato de sódio foi investigado por Kashiwase et al. (1974), Aguayo e Ahumada (1991) *apud* Yildiz e Sengil (2004), Arslan e Orhan (1997) e Yildiz e Sengil (2004), que utiliza a fusão alcalina da cromita com hidróxido de sódio e é capaz de reduzir a temperatura de reação em até  $500^\circ\text{C}$ , fazendo assim com que sua produção tenha menor gasto energético e de equipamentos do que o processo comercial.

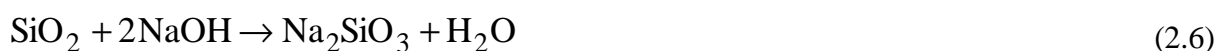
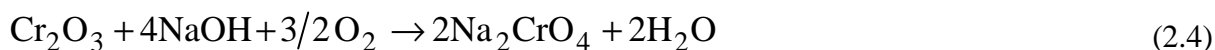
A equação geral para reação da cromita com o hidróxido de sódio a temperaturas de  $550$ - $650^\circ\text{C}$  pode ser descrita pela equação (2.3) (YILDIZ e SENGIL, 2004).



Conforme trabalho de Yildiz e Sengil (2004), a cromita obtida na região de Mugla (Turquia) foi moída até atingir uma granulometria onde as partículas passem através da malha 200 mesh ( $75\mu\text{m}$ ). A reação deu-se em um cadinho de aço inox medindo 9 cm de diâmetro e 10 cm de altura. A cromita foi levada ao forno na temperatura de fusão, enquanto que o hidróxido de sódio foi levado ao forno no início do aquecimento. A carga foi misturada por um misturador com uma agitação de 80 rpm. Ar foi introduzido à mistura de reação a uma razão de 1,65L/min. O produto de fusão foi lixiviado com metanol a fim de se retirar o excesso de NaOH introduzido na alimentação. Segundo os autores, após a lixiviação com água obtiveram o cromato de sódio.

Yildiz e Sengil (2004) testaram os seguintes parâmetros: temperatura de reação (550, 600 e 650°C), tempo de reação (20, 40, 60 e 90 minutos) e razão de NaOH/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4/1, 5/1, 6/1 e 7/1).

As reações para fusão alcalina da cromita, segundo Yildiz e Sengil (2004), são as seguintes:



As melhores condições encontradas por Yildiz e Sengil (2004) foram temperatura de reação de 650°C, tempo de reação de 60 min e uma razão de NaOH/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> igual a 6/1. Nestas condições foi obtido um grau de oxidação do cromo de 96,2%.

Yildiz e Sengil (2004) também estudaram os efeitos da lixiviação com metanol para remoção do excesso de NaOH do produto de reação, que segundo eles, só é possível devido à grande diferença de solubilidade dos compostos. Na lixiviação com metanol foram pesquisados os efeitos da razão produto de reação/metanol (ou sólido/líquido), (1/2, 1/3, 1/4 e 1/5), o tempo de lixiviação (10, 20 e 30 minutos) e a temperatura de lixiviação (25, 35, 50°C). Os melhores resultados foram obtidos a uma temperatura de 50°C, um tempo de 60 minutos e uma razão sólido/líquido de 1/5 onde foi recuperado 85,6% do NaOH em excesso.

Arslan e Orhan (1997) pesquisaram o mesmo processo, ou seja, a possibilidade de produzir cromo (VI) a partir da cromita concentrada em uma fusão alcalina e lixiviação com água em escala de laboratório. Neste estudo foram investigados os efeitos da temperatura, quantidade de NaOH adicionado e o fluxo de ar sobre a eficiência da oxidação do cromo na

fusão alcalina. O produto de fusão foi lixiviado com água para obtenção de uma solução de cromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ).

Segundo Arslan e Orhan (1997), investigações prévias mostraram que a combinação da fusão alcalina mais a lixiviação é uma técnica promissora para tratar cromita concentrada na recuperação do cromo hexavalente. O produto de fusão é lixiviado com água e, cromato de sódio é, finalmente, recuperado através de uma cristalização evaporativa da solução aquosa. O resultado obtido foi de 93,5% de recuperação de cromo, para as condições ótimas de operação de 650°C, uma razão estequiométrica de 1/4 (cromita/NaOH), um fluxo de ar de 135L/h, um tempo de reação de 5 horas e uma velocidade de agitação de 210  $\text{min}^{-1}$ . Segundo os autores, um aumento de temperatura para 700°C proporciona um incremento de apenas 3% na resposta, o que não justifica o gasto energético que necessitaria para obter tal resultado.

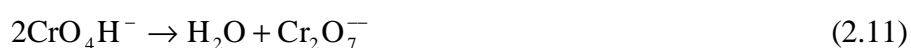
#### **2.4.4 Produção de Dicromato de Sódio**

O dicromato de sódio é também conhecido comercialmente por bicromato de soda, dicromato disódio, bicromato de sódio ou dicromato de sódio (VI) e sua fórmula é  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Para obtenção do dicromato de sódio é necessário acidular a solução de cromato de sódio. O método mais antigo consiste na acidulação com ácido sulfúrico conforme a equação (2.9):



Segundo Adzet (1985) quando se acidifica a solução de cromato com ácidos, a cor amarelada da solução vira ao alaranjado do dicromato, já que o ácido crômico que se origina por acidificação a temperatura ambiente perde água e se transforma em cromato segundo as equações (2.10) e (2.11).



Após a separação do sulfato de sódio, o dicromato ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) é precipitado sob forma de cristais, que depois de filtrados e secos, são imediatamente acondicionados para uso posterior (BAYER,1954).

### 2.4.5 Produção de Sulfato Básico de Cromo

Segundo Sheibe e Pohren (2006), o Brasil consumiu em 2004 cerca de 51.500 toneladas de sulfato básico de cromo para curtimento dos 37,6 milhões de couros produzidos no País no mesmo período, o que representa cerca de 12% do volume mundial de sulfato básico de cromo utilizado na indústria de curtimento. Na **Tabela 2.6** pode-se verificar a evolução do consumo no Brasil.

**Tabela 2.6:** Consumo de sulfato básico de cromo no Brasil do ano de 1998 até 2005

Ano	Consumo de sulfato básico de cromo							
	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Consumo (t)	34.000	38.000	39.000	42.000	43.000	47.000	51.500	54.000
Crescimento (%)		11,8	2,6	7,7	2,4	9,3	9,6	4,9

Fonte: Sheibe e Pohren (2006)

No Japão, sulfato de cromo e sulfato básico de cromo vêm sendo produzidos desde, aproximadamente 1950 através da redução do dicromato por glicose e em 1977 a produção de sulfato básico de cromo chegou a 2000 toneladas. Em 1988, países como Austrália, Colômbia, Itália, México, Paquistão, Turquia, China, Índia e Estados Unidos produziam o sulfato básico de cromo.

O sulfato básico de cromo é conhecido comercialmente como sulfato de hidróxido de cromo, sulfato monobásico de cromo ou, também, como sal de cromo e sua fórmula é  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ .

Um sulfato básico de cromo comercial largamente usado na indústria de curtume, é o Chromossal B, composto de 26% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e 33% de basicidade. De acordo com Carneiro et al. (2002), o sal curtente representa uma das mais importantes aplicações dos sais de cromo.

De acordo com Adzet (1985), o átomo de cromo trivalente apresenta a distribuição eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^0 4p^0$ . Uma característica importante do átomo de cromo trivalente é a sua grande tendência à formação de complexos. Isto é possível devido a hibridização de seus seis orbitais vazios  $d^2 s^1 p^3$  que formam seis orbitais iguais cujas direções estão dirigidas aos vértices de um octaédro regular, no qual o átomo de cromo trivalente se situa no centro apresentando um índice de coordenação seis. Íons livres de cromo não existem em soluções aquosas, estando sempre coordenados tanto na água, quanto com ligantes em solução.

O átomo de cromo trivalente associa-se com seis moléculas ou grupos iônicos doadores de pares eletrônicos tais como, moléculas de água e outros. Em solução aquosa o cromo trivalente encontra-se associado a seis moléculas de água, formando o íon hexacuocromo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Com os ácidos, as soluções de cromo trivalente, reagem dando soluções que contém o cátion  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  e com as bases forma o íon  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ . Na sua forma catiônica as soluções aquosas de sais de cromo trivalentes são ácidas por consequência de sua hidrólise (ADZET, 1985).

Os solutos de cromo para curtimento em um banho podem ser preparados pela redução do dicromato de sódio ou dicromato de potássio em solução sulfúrica na presença de um agente redutor. Como redutor pode ser utilizado anidrido sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ), porém a redução é mais freqüentemente realizada com substâncias sacarosas tais como glicose, melão e amido (BAYER, 1954; UDY, 1956; CARNEIRO et al., 2002). A reação é exotérmica com forte liberação de gás e calor. Enquanto que o dicromato se transforma em um sulfato básico de cromo trivalente, as substâncias sacarosas são decompostas mais ou menos fortemente, segundo o andamento da reação. Com isso produzem-se, entre outros compostos, ácidos orgânicos que exercem certa ação bloqueadora sobre o cromo, reduzindo assim a basicidade dos banhos. A determinação da basicidade de tais banhos é dificultada pela presença de ácidos orgânicos fracos, cuja quantidade oscila de acordo com a evolução da reação. A formação de produtos que derivam da decomposição das substâncias sacarosas é influenciada pela concentração, temperatura e ordem pela qual se efetua a adição dos reagentes, ordem que pode também ser diferente da acima mencionada, tanto pela espécie como pela quantidade do redutor. Para evitar surpresas desagradáveis é indispensável, em todos os casos, um controle analítico dos banhos reduzidos antes de empregá-los para o curtimento (BAYER, 1954).

Segundo Udy (1956) na redução orgânica, a solução de dicromato de sódio é colocada em um tanque equipado com um agitador. O ácido sulfúrico é adicionado lentamente, até que a redução seja completa, uma vez que a reação é altamente exotérmica (UDY, 1956). Ao adicionar o redutor, a temperatura aumenta e desprende CO<sub>2</sub> e, por este fato, a solução apresenta uma efervescência ao mesmo tempo que produz uma neblina de ácido crômico. Com o andamento da reação, a viscosidade aumenta e a reação se torna menos violenta (ADZET, 1985).

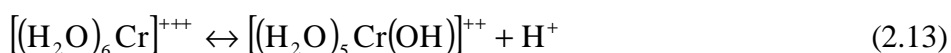
Na prática, a oxidação da glicose a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O não é quantitativa formando-se, em maior ou menor quantidade, produtos de um grau de oxidação intermediário entre a glicose e o CO<sub>2</sub>, tais como o ácido fórmico, oxálico, acético, glicérico e tartárico. Devido a este fato é necessário utilizar uma quantidade maior do que a estequiométrica do agente redutor para que aconteça a redução de todo o cromato. Como na reação formam-se ácidos orgânicos, a basicidade do licor de cromo obtida é, possivelmente, menor que a prevista (ADZET, 1985).

De acordo com Adzet (1985) pode se verificar se a redução foi encerrada por meio de um teste realizado por adição de peróxido de hidrogênio a 30% sobre soluções de dicromato onde se obtém os peroxidicromatos de coloração azul. O cromo nestes compostos (peroxidicromatos) é hexavalente assim como no dicromato, portanto para investigação analítica de cromatos e dicromatos (cromo VI) é utilizada essa metodologia.

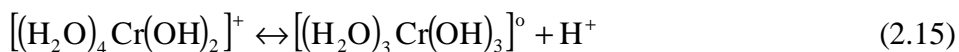
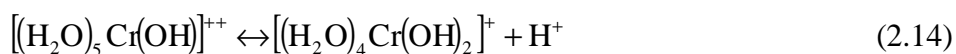
O sulfato de cromo, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, não possui importância comercial, mas o sulfato básico de cromo é produzido em larga escala como agente de curtimento. A equação (2.12) ilustra a reação de redução do cromato de sódio pela glicose (UDY,1956; CARNEIRO et al., 2002).



Os sais de cromo em solução ionizam-se para produzir íons complexos em que o núcleo do cromo tem um índice ou número de coordenação igual a seis. O mais simples é aquele em que o cromo é cercado por 6 moléculas de água [(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>Cr]<sup>+++</sup>. Esse processo acontece como segue na equação (2.13).



Com a continuidade da hidrólise obtém-se os compostos expressos nas equações (2.14) e (2.15).



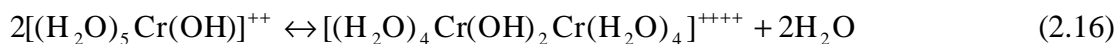
Assim, o sulfato básico de cromo pode ser considerado como derivado do sulfato de cromo por uma hidrólise parcial do mesmo. A tendência à hidrólise explica a acidez da solução destes compostos chamados de básicos devido ao grupo OH. Se a hidrólise tem continuidade, o produto final é um composto de basicidade 100%, ou óxido crômico hidratado. Na prática, a precipitação começa quando a basicidade da solução de sulfato de cromo excede aproximadamente 60 %.

Finalmente, ânions como sulfato podem entrar no complexo de cromo, e também podem agir como ligantes entre átomos de cromo. Certos ácidos orgânicos podem cumprir um papel semelhante. Ácidos orgânicos são produzidos, até certo ponto, quando materiais orgânicos são utilizados na redução do dicromato de sódio.

Sabe-se que compostos de grande diversidade e grau de complexidade podem ser formados em solução de sulfato básico de cromo. A presença de tais compostos explica a alta viscosidade desta solução, e também o fato que os sólidos obtidos na secagem são amorfos ou vítreos, ao invés de cristalinos. A formação lenta dos complexos e o ajuste entre os vários equilíbrios explica os efeitos de envelhecimento que às vezes são observados nestas soluções (UDY,1956).

Segundo Adzet (1985), as soluções de sais básicos de cromo evoluem com o tempo e formam-se agregados moleculares com dois, três ou mais átomos de cromo. As reações nas quais as moléculas básicas de cromo se condensam entre si recebem o nome de reações de olifacção e consistem em formar agregados moleculares de maior tamanho. Nelas o grupo hidroxila que se encontra unido a um átomo de cromo por uma valência primária e em enlace coordenado se une a outro átomo de cromo por enlace coordenado. Nas reações de olifacção varia o número de átomos de cromo de cada molécula, mas não sua basicidade.

A equação (2.16) ilustra a formação dos complexos nos quais os grupos OH agem como ponte unindo os átomos de cromo centrais.



Teoricamente é possível 1, 2, ou 3 grupos OH se agruparem para formar cadeias entre átomos de cromo adjacentes, e para muitos átomos de cromo serem unidos em grandes cadeias de complexos.

As soluções que contém sais de cromo olificados com o tempo, seja por simples envelhecimento ou por ebulição prolongada, resultam em soluções mais ácidas. Este fato indica que acontecem reações e que se formam novos compostos que são denominados compostos oxalados. As reações de oxalação consistem em eliminar dos grupos OH dos compostos olificados um íon hidrogênio, ficando deste modo, o íon oxigênio unido aos átomos de cromo por valências principais. Quando essa reação acontece a solução se acidifica. As reações de oxalação são lentas e necessitam tempo para se realizar, sendo um fator favorável o aumento da temperatura. Isto explica o aumento da acidez de algumas soluções de sulfato básico de cromo com o passar do tempo e a necessidade de analisar o mesmo antes de ser utilizado (ADZET, 1985).

Erdem (2005) desenvolveu uma pesquisa sobre a produção de sulfato básico de cromo a partir das cinzas da incineração de resíduos de couro. As cinzas foram submetidas a um aquecimento a temperatura de fusão por 15 minutos com diferentes quantidades estequiométricas de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (de 1 a 10 vezes de  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) produzindo, assim, cromato de sódio (VI). A maior eficiência na oxidação foi com a razão de 1/8 de  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , obtendo um rendimento de oxidação do cromo de 99,45%. Acima desta razão a oxidação não teve um incremento significativo. Para a obtenção da solução de cromato de sódio concentrado o produto obtido através da oxidação foi lixiviado com água destilada. A solução de cromato foi acidificada produzindo dicromato de sódio e, o mesmo, foi reduzido com  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  por um período de contato de 30 minutos produzindo, assim, sulfato básico de cromo.

De acordo com Erdem (2005), os produtos comerciais para curtimento ao cromo apresentam-se na forma de pó, mas também são utilizados em solução (licores). Eles contêm aproximadamente 25% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e 33% de basicidade. Também são encontrados no mercado



sais com basicidade em torno de 42-50%. Os mesmos são usados para recurtimento e final de curtimento a fim de garantir a fixação do cromo na pele, pois se usados para curtimento devido sua alta basicidade eles não atingem as camadas mais profundas da pele. Estes licores são produzidos a partir da redução dos cromatos de Na ou K na presença de ácido sulfúrico.

#### **2.4.6 Tratamento realizado nas cinzas de incineração dos resíduos de couro**

Foi citado anteriormente que as cinzas provenientes da incineração de resíduo de couro possuem um alto teor de  $Cr_2O_3$  e, portanto, a mesma pode ser utilizada como fonte desse elemento para produção de vários compostos que necessitam do mesmo em sua produção.

Da mesma forma foi discutido que essa cinza possui em sua composição diversos elementos cuja origem está no processo produtivo do couro. A maioria desses elementos não são encontrados no minério (cromita) que é a fonte natural de cromo na natureza e, por este motivo, podem ser considerados como impurezas presentes na cinza.

A reação que representa a produção de cromato de sódio a partir da fusão alcalina da cromita com NaOH, segundo Yildiz e Sengil (2004) está apresentada na equação (2.3) .

No presente estudo, ao invés da cromita, utiliza-se a cinza proveniente da incineração do couro como fonte de cromo e por esse motivo, também se verifica a presença do ferro. Além do ferro, os outros elementos que são encontrados na cinza, possuem grande possibilidade de serem solúveis em água ou sob ataque ácido. São eles cloretos, sulfatos e sulfetos.

O ferro, presente nos resíduos originalmente, após a incineração forma um óxido com o cromo e, portanto, ao final da reação estará presente no produto e pode ser considerado a principal impureza a ser eliminada das cinzas.

O ferro dá uma coloração característica (manchas escuras) ao couro após o curtimento e, portanto, sua presença no sulfato básico de cromo, produzido a partir do cromato de sódio

obtido através das cinzas, é indesejada. Logo o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é um dos principais óxidos a serem eliminados através de uma solubilização (lavagem).

É importante ressaltar que a redução das impurezas ainda na matéria prima ocasionará uma economia para o processo já que não exigirá uma posterior purificação do produto reduzindo também o uso de reagentes (pois a carga de forno utilizada será menor).

## Capítulo 3

### Materiais e Métodos

#### 3.1 Materiais

##### *3.1.1 Matéria Prima*

Neste trabalho foi utilizada como matéria-prima a cinza de incineração dos resíduos da indústria calçadista. As amostras de cinza utilizadas nos experimentos foram geradas no reator de gaseificação (RG) e no ciclone (Ci) da planta piloto instalada junto a empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda no município de Dois Irmãos.

A cinza tem uma composição heterogênea por ser obtida a partir de uma mistura dos resíduos das indústrias, o que gera uma fonte de erro para o estudo. A amostra proveniente da unidade piloto tem uma variação considerável no teor de cromo.

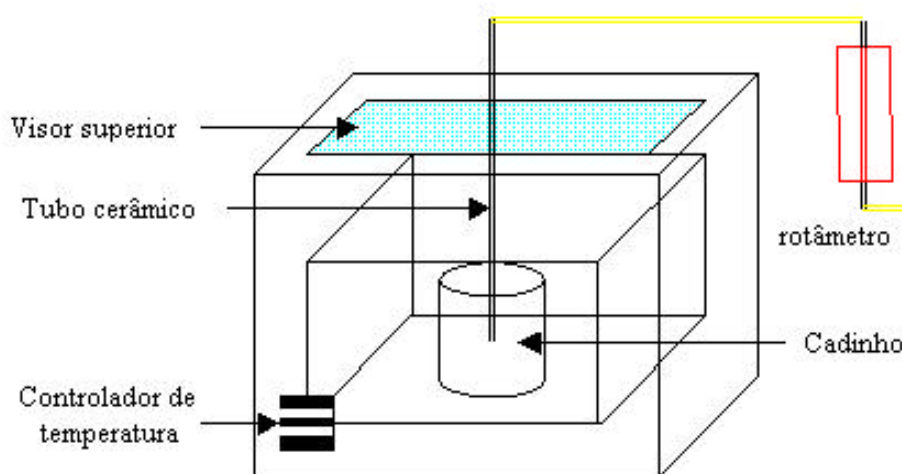
Com o intuito de diminuir o erro experimental prepararam-se amostras representativas, tanto da cinza proveniente do ciclone quanto do reator de gaseificação e para todos experimentos utilizou-se o mesmo lote.

Também foram utilizadas como matérias primas o cromato de sódio P.A. da marca Synth e o sulfato básico de cromo comercial da marca Bayer. O cromato de sódio P.A. foi utilizado na preparação do sulfato básico de cromo para, em testes prévios, operacionalizar-se o processo de obtenção do sal curtente (sulfato básico de cromo).

Para o teste de curtimento foi utilizado pó-de-pele com teor de cromo de 0,5% produzido pela Forschungsinstitut für Leder-um Kunststoffbahnen de Freiberg, Alemanha.

### 3.1.2 Equipamentos

A **Figura 3.1** mostra um esquema do forno utilizado na produção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro.



**Figura 3.1:** Forno utilizado na produção de cromato de sódio.

O forno utilizado na produção de cromato de sódio era equipado com um sistema de aquecimento constituído por resistências elétricas localizadas nas paredes laterais do forno junto ao refratário, um controlador de temperatura da NOVUS modelo N1100, um sistema de fornecimento de ar realizado por meio de um cilindro de alta pressão contendo ar sintético; um tubo cerâmico utilizado na admissão do ar, um medidor de vazão do ar de entrada na câmara de reação, por meio de um rotâmetro, e um cadinho com alto teor de alumina para fusão da cinza com hidróxido de sódio.

## 3.2 Métodos

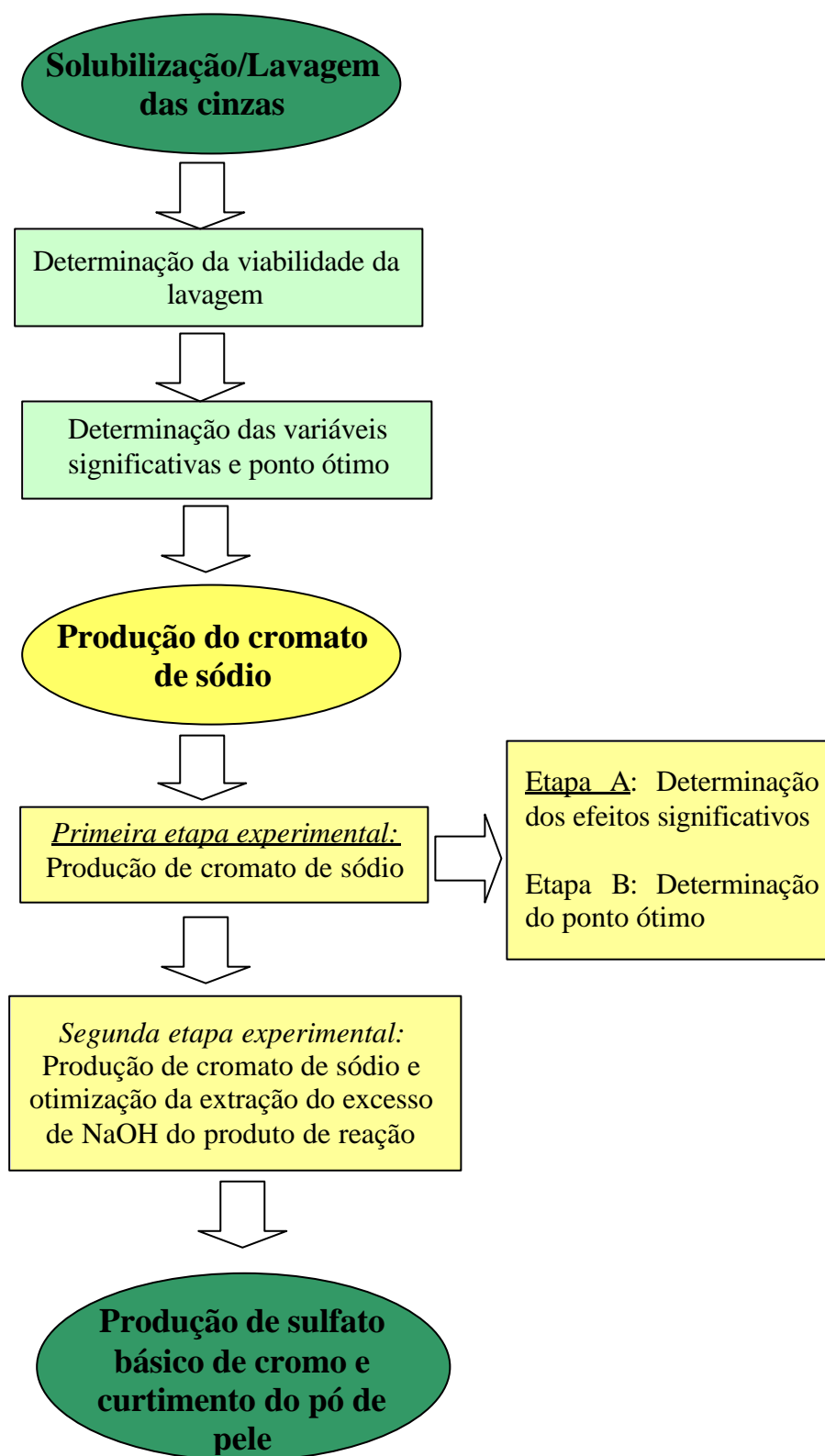
Nesta seção é apresentada a metodologia utilizada na etapa experimental de extração dos sólidos solúveis das cinzas, ou seja, o procedimento realizado a fim de se obter uma cinza com o menor percentual possível de impurezas que seriam capazes de interferir, tanto na

---

obtenção do cromato de sódio a partir da fusão alcalina da mesma com hidróxido de sódio, como na obtenção do sulfato básico de cromo a partir desse cromato. Esta etapa consiste, também, na tentativa de reduzir a presença do ferro no produto de reação (cromato de sódio) pois este, assim como outros metais que podem permanecer no produto final (sulfato básico de cromo), podem prejudicar a qualidade do mesmo e inviabilizar a sua utilização como sal curtente. Outros objetivos da solubilização são a concentração do teor de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) na cinza e a redução da quantidade (massa) a submeter à fusão alcalina no forno.

O estudo realizado, tanto para o tratamento das cinzas como da produção de cromato de sódio e sulfato básico de cromo, servirá como base ao projeto de uma unidade de bancada para produção dos mesmos. Esse projeto vem sendo desenvolvido no Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Também são apresentados, nesta seção, os métodos usados na produção do cromato de sódio, bem como, na extração do excesso de hidróxido de sódio presente no produto de reação. A produção do sulfato básico de cromo a partir do cromato de sódio produzido em laboratório também é descrita. A metodologia está representada no fluxograma simplificado apresentado na **Figura 3.2**.



**Figura 3.2:** Fluxograma simplificado do roteiro utilizado na realização dos experimentos

### **3.2.1 Preparação das amostras de cinzas provenientes do ciclone e reator de gaseificação**

Amostras das cinzas geradas no ciclone e no reator de gaseificação da planta piloto de incineração, foram coletadas após resfriamento da unidade e amostradas. Estas cinzas foram cominuídas, até a granulometria adequada, em um moinho de bolas. O valor adotado de acordo com dados da literatura foi o de cinzas com granulometria inferior a  $75\mu\text{m}$ . As cinzas obtidas no moinho foram peneiradas (peneira de 200mesh) e levadas à estufa a fim de diminuir a umidade nelas contida e, em seguida, foram armazenadas hermeticamente em frascos mantidos em um dessecador até sua utilização.

### **3.2.2 Extração/Solubilização de sólidos nas cinzas do ciclone e reator de gaseificação**

Na primeira etapa foram realizadas solubilizações na cinza proveniente do ciclone da unidade piloto a fim de determinar se o teor de sólidos solúveis era significativo (apenas nesta etapa utilizou-se a cinza do ciclone). Na segunda etapa realizou-se um estudo para definir as variáveis significativas e ponto ótimo na solubilização das cinzas. Utilizou-se a cinza do reator de gaseificação, já que a mesma é produzida em maior quantidade pela planta piloto e, portanto, foi escolhida para ser usada na reação de produção de cromato de sódio e posterior produção de sulfato básico de cromo.

#### **3.2.2.1. Determinação da viabilidade da solubilização da cinza**

Nesta etapa foram realizados testes a fim de analisar se o percentual de óxido de ferro e outros óxidos solúveis, presentes na cinza, eram realmente consideráveis e a forma de solubilização destes. A solubilização da cinza foi testada em três meios: água, em ácido clorídrico 18% a temperatura ambiente e em ácido clorídrico 18% sob aquecimento.

Cabe ressaltar que, nessa etapa, foram tratadas apenas as cinzas provenientes do ciclone da unidade piloto de incineração por possuir menor granulometria (que a cinza do reator de gaseificação) e, portanto, maior facilidade na preparação da amostra.

O procedimento utilizado nesta etapa é descrito como segue:

**a) Solubilização da cinza em água**

Uma quantidade de cinza (aproximadamente 3g) foi colocada em um Bécker contendo aproximadamente 100mL de água destilada sendo a solução filtrada em um funil de Büchner. O papel filtro utilizado foi previamente pesado e a cinza foi lavada até completar o volume de 500mL de solução avolumado em balão volumétrico. Após o papel filtro com a cinza lavada foi levado à estufa até peso constante e o teor de sólidos solúveis foi calculado por diferença.

**b) Solubilização da cinza frente a ataque com ácido clorídrico 18% sem aquecimento**

Uma quantidade de cinza de aproximadamente 3g foi colocada em 100ml de ácido clorídrico 18% e a solução foi mantida por um período de tempo de aproximadamente 48h em repouso. Após verteu-se a mistura cinza + ácido clorídrico no funil de Büchner, empregando-se vácuo para filtração uma vez que a mesma é bastante demorada. Após ter passado todo volume de ácido, a cinza foi lavada com água utilizando o mesmo procedimento descrito no item anterior. A massa do papel filtro foi anotada antes da lavagem para posterior cálculo de sólidos solúveis.

**c) Solubilização da cinza frente a ataque com ácido clorídrico 18% com aquecimento**

Para testar a solubilidade da cinza frente ao ácido com aquecimento foi realizado um novo experimento. A uma quantidade de cinza foi colocado 100mL de ácido clorídrico 18% e a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 75°C por um período de uma hora. A mistura foi deixada em repouso por 48h e após foi feita a filtração, sob vácuo, em um funil de Büchner. Tendo passado todo volume de ácido, a cinza foi lavada com água como nos itens anteriores. Determinou-se o teor de sólidos solúveis que passou para o filtrado por diferença de peso.

**3.2.2.2. Determinação das variáveis significativas e ponto ótimo no processo de solubilização das cinzas**

Para definir os efeitos das variáveis na solubilização da cinza foram realizados testes utilizando a classe de planejamento de experimentos fatorial  $2^k$ . Os fatores testados foram o



aquecimento da solução cinza+ácido, a concentração do ácido e o tempo de repouso da solução de cinza+ácido. Essa série de experimentos foi útil para determinar a extração mais adequada para eliminação do ferro e dos óxidos solúveis.

As faixas de variação dos parâmetros foram definidas com base nos testes realizados no item 3.2.2.1 e também baseado em restrições operacionais. Para concentrações de ácido maiores de 18%, além do gasto excessivo de reagente, seria necessário um investimento a mais no tratamento deste efluente. O nível máximo do tempo de repouso testado foi de 17 horas. Este período de tempo foi escolhido por ser o tempo transcorrido de um dia para o outro, ou seja, a solução ficou em repouso da tarde até a manhã do dia seguinte onde, então, houve a realização de sua filtração.

A **Tabela 3.1** apresenta as variáveis de processo que foram tomadas como fatores de controle, ou seja, as variáveis que podem influenciar no processo de solubilização. No decorrer do trabalho cada fator é identificado por uma letra correspondente, conforme consta na **Tabela 3.1**. Os níveis testados são identificados pela codificação -1 para o nível mais baixo e +1 para o nível mais alto.

**Tabela 3.1:** Parâmetros de controle avaliados na solubilização das cinzas e níveis em que foram testados

Fatores de Estudo	Níveis	
	-1	+1
A- aquecimento (75°C)	sem	Com
B- concentração do ácido (%)	3,6	18
C- tempo de repouso (h)	6	17

A **Tabela 3.2** mostra a matriz experimental construída para determinação dos tratamentos a serem executados nos experimentos. A ordem de realização dos ensaios foi aleatorizada e manteve-se a mesma sistemática em todos os testes.

**Tabela 3.2:** Matriz planejamento experimental  $2^3$  utilizada na condução dos experimentos de solubilização das cinzas

Tratamento (número)	Fatores de controle codificados		
	aquecimento	concentração de ácido	tempo repouso
	$X_A$	$X_B$	$X_C$
1	-1,0	-1,0	-1,0
2	1,0	-1,0	-1,0
3	-1,0	1,0	-1,0
4	1,0	1,0	-1,0
5	-1,0	-1,0	1,0
6	1,0	-1,0	1,0
7	-1,0	1,0	1,0
8	1,0	1,0	1,0

O procedimento experimental realizado foi o mesmo utilizado no item 3.2.2.1, porém nesta etapa foram adotados os parâmetros apresentados na **Tabela 3.2** para a execução dos experimentos. Foram considerados como respostas o teor de cromo em cada experimento, além do teor de sólidos solúveis extraídos das cinzas.

### 3.2.3 Produção de cromato de sódio

A produção de cromato de sódio dá-se a partir da fusão alcalina da cinza com o hidróxido de sódio. A metodologia é apresentada em duas etapas. A primeira consiste na reação de produção do cromato de sódio propriamente dita, utilizando planejamento estatístico para verificar a influência dos parâmetros sobre a variável resposta grau de oxidação do cromo, bem como para determinação do ponto ótimo da reação. Na segunda etapa é apresentado o estudo para otimização do processo de extração do excesso de hidróxido de sódio (NaOH não reagido) com metanol e posterior lixiviação com água do produto de reação.

### **3.2.3.1. Primeira Etapa Experimental: Produção de cromato de sódio**

Os ensaios experimentais foram divididos em duas etapas. Na primeira, denominada etapa A, foram realizados testes com a finalidade de determinar os efeitos significativos para a reação. Na segunda etapa, ou etapa B, foram realizados experimentos de produção de cromato de sódio com o objetivo de determinar o ponto ótimo para os parâmetros da reação.

#### **a) Planejamento Estatístico dos Experimentos**

A seleção dos parâmetros experimentais considerados constantes é apresentada neste item, bem como as variáveis investigadas na produção do cromato de sódio a partir da fusão alcalina da cinza dos resíduos da indústria calçadista com o hidróxido de sódio. É definida, também, a variável considerada resposta na avaliação da conversão da reação.

A seguir são apresentados o tipo de planejamento adotado, os parâmetros de controle e as faixas de variações dos mesmos, a matriz experimental e o procedimento realizado em cada etapa.

#### **Condições Experimentais**

Algumas restrições experimentais tiveram que ser levadas em consideração na definição das variáveis. Alguns parâmetros foram considerados constantes devido as dificuldades em operacionalizar o processo modificando-se os mesmos. Outros parâmetros foram mantidos constantes por julgar-se que não devem influenciar significativamente na resposta grau de oxidação. A seleção dos níveis das variáveis investigadas teve como base o estudo realizado por Yildiz e Sengil (2004) na fusão alcalina da cromita com o hidróxido de sódio para produção do cromato de sódio.

#### **Fatores Constantes**

Neste estudo foram considerados constantes os seguintes parâmetros:

1. Granulometria da cinza: foi fixada como inferior a  $75\mu\text{m}$ ;
2. Geometria do cadinho de reação: as dimensões dos cadinhos de alumina utilizados nos experimentos foram 10cm de altura por 7cm de diâmetro interno;

3. Geometria do tubo de inserção de ar: cilíndrica com 0,6cm de diâmetro interno, 1cm de diâmetro externo e 35cm de comprimento;
4. Razão  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ /hidróxido de sódio: foi estipulada em 1/7 em massa (seguindo a estequiometria da reação) devido à dificuldade de operacionalizar o processo com razões menores. Para razões inferiores a 1/7 a mistura reacional não se torna fluida dificultando a injeção de ar na mesma;
5. Temperatura de água de lavagem da torta: a temperatura utilizada foi ambiente.

### **Fatores Investigados**

Neste trabalho experimental foram investigados os seguintes parâmetros:

1. Temperatura: o efeito da temperatura na reação foi investigado na etapa A de produção de cromato de sódio nas temperaturas de 650 e 750°C. Estas temperaturas, dentre outras, foram pesquisadas por Yildiz e Sengil (2004) e por Arslan e Orhan (1997). Na etapa B, onde se buscou obter um ponto ótimo de reação, foram testadas as temperaturas de 616°C, 650°C, 700°C, 750°C e 784°C.
2. Tempo de reação: os tempos de reação foram determinados tomando como base os tempos estudados por Yildiz e Sengil (2004) adaptados às dificuldades operacionais. Foram testados na primeira etapa, A, 15 e 30 minutos. Na etapa B, de obtenção do ponto ótimo foram testados os tempos de 9,90, 15, 22,5, 30 e 35,1 minutos;
3. Vazão de ar: as vazões de ar testadas na etapa A foram 50 e 100 L/h. Para etapa experimental B, de otimização, testaram-se as vazões de ar de 33, 50, 75, 100 e 117 L/h.

### **Variável de Resposta**

A variável resposta escolhida foi o grau de oxidação do cromo (u), ou seja, uma forma de acompanhar o andamento da reação de produção de cromato de sódio. O grau de oxidação representa o quanto de cromo trivalente presente nas cinzas dos resíduos é oxidado a cromo hexavalente pela reação. É considerado uma forma de medir a eficiência da reação, já que,

quanto maior o “u” maior a produção de cromato de sódio, maior é a quantidade de cromo +3 convertido em cromo +6.

### Planejamento Experimental

O planejamento experimental adotado neste trabalho foi dividido em duas etapas, ou seja:

#### a.1) Etapa A: Determinação dos efeitos significativos na produção do cromato de sódio e determinação do grau de oxidação

Em um primeiro momento, na etapa A, foi realizada a metodologia estatística do planejamento fatorial  $2^k$  com três fatores em dois níveis de variação a fim de se determinar a(s) variável(s) que influenciam significativamente no processo de produção do cromato de sódio. Assim, foram analisados os efeitos da temperatura, do tempo de reação e da vazão de ar sobre a formação do produto.

A **Tabela 3.3** apresenta os parâmetros de processo que foram tomados como fatores de controle, ou seja, as variáveis que podem influenciar no processo da produção de cromato de sódio. No decorrer do trabalho cada fator será identificado por uma letra correspondente conforme consta na **Tabela 3.3**. Os níveis testados são identificados pela codificação -1 para o nível mais baixo e +1 para o nível mais alto.

**Tabela 3.3:** Parâmetros de controle avaliados e níveis em que foram testados

Fatores de Estudo	Níveis	
	-1	+1
D- temperatura (°C)	650	750
E- tempo de reação (min)	15	30
F- vazão de ar (L/h)	50	100

A **Tabela 3.4** mostra a matriz experimental construída para determinação dos tratamentos a serem executados nos experimentos. A ordem de realização dos ensaios foi

aleatorizada e manteve-se a mesma sistemática em todos os testes. Os equipamentos e materiais utilizados durante a execução também foram os mesmos.

**Tabela 3.4:** Matriz de Planejamento experimental  $2^3$  utilizada na condução dos experimentos

Tratamento (número)	Fatores de controle codificados		
	temperatura	Tempo	vazão de ar
	$X_D$	$X_E$	$X_F$
1	-1,0	-1,0	-1,0
2	1,0	-1,0	-1,0
3	-1,0	1,0	-1,0
4	1,0	1,0	-1,0
5	-1,0	-1,0	1,0
6	1,0	-1,0	1,0
7	-1,0	1,0	1,0
8	1,0	1,0	1,0

O planejamento experimental foi analisado através do software MATLAB 5.3, estabelecendo assim as influências dos fatores de estudo sobre a variável resposta grau de oxidação.

#### **a.2) Etapa B: Determinação do ponto ótimo das condições operacionais na produção do cromato de sódio**

Após determinados os efeitos significativos partiu-se para etapa B onde uma nova bateria de experimentos foi realizada utilizando a classe de planejamento de experimentos Composto Central a fim de se determinar as melhores condições para se realizar a reação de produção do cromato de sódio visando obter um valor máximo para resposta grau de oxidação do cromo. Os parâmetros a serem testados foram a temperatura ( $X_1$ ), o tempo ( $X_2$ ) e a vazão de ar ( $X_3$ ) utilizados.

As variáveis de processo foram codificadas para serem utilizadas em uma matriz de planejamento experimental. A expressão utilizada para codificação das mesmas está apresentada na equação (3.1) (BOX et al., 1978).

$$X_i = 2 \cdot \left( \frac{\mathbf{x}_V - \bar{\mathbf{x}}_V}{\mathbf{x}_{\max} - \mathbf{x}_{\min}} \right) \quad (3.1)$$

onde:  $X_i$  = variável codificada

$\mathbf{x}_V$  = valor da variável

$\bar{\mathbf{x}}_V$  = valor médio da variável

$\mathbf{x}_{\max}$  = valor máximo da variável

$\mathbf{x}_{\min}$  = valor mínimo da variável

A **Tabela 3.5** apresenta os parâmetros de processo que foram tomados como fatores de controle do Planejamento Composto Central (PCC) na produção de cromato de sódio. Os níveis testados são identificados pela codificação  $-1,68$  para o nível mais baixo e  $+1,68$  para o nível mais alto para garantir a rotacionalidade do planejamento (BOX et al., 1978).

**Tabela 3.5:** Parâmetros de controle avaliados na produção de cromato de sódio e níveis em que foram testados

Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1,0	0	1,0	1,68
Temperatura (°C)	616	650	700	750	784
Tempo (min)	9,90	15	22,5	30	35,1
Vazão de ar (L/h)	33	50	75	100	117

A **Tabela 3.6** mostra a matriz experimental Planejamento Composto Central Rotacional construída para determinação dos tratamentos a serem executados nos experimentos (os mesmos foram realizados tendo a ordem aleatorizada).



**Tabela 3.6:** Matriz para o Planejamento Composto Central Rotacional utilizada nos experimentos para determinação do ponto ótimo da reação de produção de cromato de sódio

Tratamento (número)	Fatores de controle codificados		
	temperatura	tempo	vazão de ar
	$X_1$	$X_2$	$X_3$
1	1,0	1,0	-1,0
2	-1,0	-1,0	-1,0
3	1,0	-1,0	-1,0
4	1,0	-1,0	1,0
5	-1,0	-1,0	1,0
6	-1,0	1,0	1,0
7	-1,0	1,0	-1,0
8	1,0	1,0	1,0
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0

O planejamento Composto Central Rotacional definido foi analisado através do software MATLAB 5.3. O mesmo estabeleceu as condições dos fatores envolvidos com a finalidade de maximizar o processo de produção de cromato de sódio a partir das cinzas, conforme a resposta grau de oxidação.

### **b) Procedimento Experimental**

Neste item será descrito o procedimento utilizado nos experimentos nas etapas A e B do planejamento experimental.

#### **b.1) Procedimento utilizado na etapa A: Determinação dos efeitos significativos na reação de produção do cromato de sódio e determinação do grau de oxidação**

As cinzas do reator de gaseificação utilizadas nestes testes são provenientes do mesmo lote das cinzas utilizadas no item de solubilização. A mistura cinza e NaOH foi fundida em cadinho de alumina tendo como fatores de controle a temperatura, tempo de reação e vazão de ar segundo a matriz de planejamento experimental mostrada na **Tabela 3.4**. O tempo de reação foi medido após a completa fusão da mistura. Procedeu-se o ajuste do controlador NOVUS N1100 para aquecer o forno na temperatura da reação. As massas de cinza e NaOH foram pesadas e transferidas ao cadinho de reação. A mistura a ser fundida foi levada ao forno e mantida pelo tempo necessário para se tornar fluída (tempo este determinado em testes preliminares). Quando este tempo foi atingido o ar foi introduzido a uma vazão estabelecida na **Tabela 3.4** por um tempo de reação também pré-estabelecido. Ao final da reação, o cadinho foi retirado imediatamente do forno e foi mantido em uma estufa a 100°C para que não houvesse choque térmico, já que o mesmo saía do forno a uma temperatura muito elevada. O produto de reação ficava aderido ao cadinho e, por isso, fez-se necessário o aquecimento do mesmo com água destilada (a temperatura de aproximadamente 70°C) em um Becker até que o produto fosse removido completamente das paredes e do fundo do cadinho. Logo após a solução foi filtrada e a torta foi lixiviada com água destilada a temperatura ambiente até se obter um litro de solução de cromato de sódio solúvel em água (avolumada em balão volumétrico), na qual foi determinada a concentração de cromo (VI) pelo método do tiosulfato de sódio. Após foi calculada a resposta grau de oxidação de acordo com a equação 3.4.

### **b.2) Procedimento utilizado na etapa B: produção de cromato de sódio e determinação das condições ótimas de operação**

O procedimento experimental realizado foi o mesmo utilizado anteriormente para se determinar as variáveis significativas. Porém nesta etapa seguiram-se os parâmetros apresentados na **Tabela 3.6** para a execução dos experimentos. Foi determinado o teor de cromo em cada experimento e também foi calculada a resposta grau de oxidação de acordo com a equação 3.4.

#### **3.3.3.2 Segunda Etapa Experimental: Produção de cromato de sódio e otimização do processo de extração do excesso de hidróxido de sódio com metanol**

##### **a) Condições experimentais**

Nesta etapa também tiveram que ser levadas em consideração, na definição das variáveis, algumas restrições experimentais. Alguns parâmetros foram considerados constantes devido às dificuldades em operacionalizar o processo através da modificação dos mesmos, ou até mesmo pela impossibilidade de modificá-los. A seleção dos níveis das variáveis investigadas tiveram como base o estudo realizado por Yildiz e Sengil (2004) na extração do excesso de hidróxido de sódio no processo de produção de cromato de sódio a partir da fusão do mesmo com a cromita.

##### **Fatores Constantes**

Neste estudo foi utilizado um extrator Soxhlet (com capacidade para 250mL) e foram mantidos constantes os seguintes parâmetros:

1. Temperatura do Metanol: a temperatura utilizada foi a de ebulição do metanol (64°C), sendo que devido a dificuldades operacionais a temperatura foi mantida constante.
2. Volume de Metanol: o fato do tamanho do balão extrator ser de 250 mL, restringe o uso de volumes maiores. Foi utilizado um volume de 120mL, o qual é suficiente para cobrir o cartucho de extração no transcorrer de um ciclo.

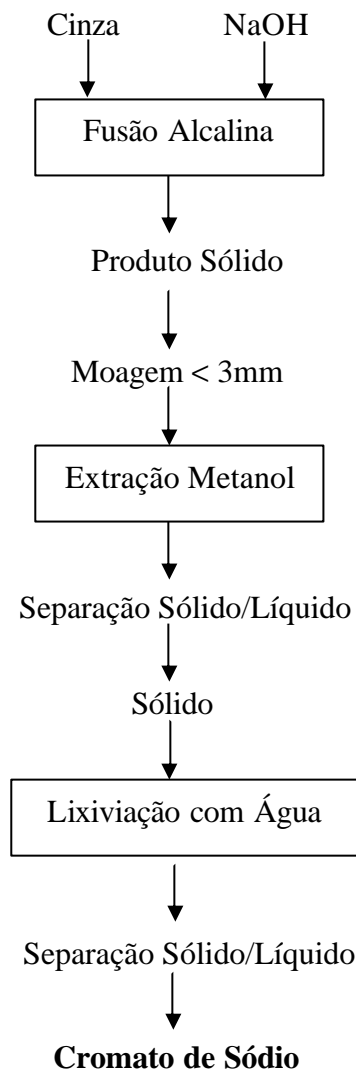
### **Fatores Investigados**

Os parâmetros investigados neste estudo foram:

1. Razão sólido/líquido: O efeito da razão massa de produto por volume de metanol foi investigado, sendo realizado o estudo das seguintes razões massa de produto/volume de metanol (g/mL): 1/40, 1/20 e 1/10 sobre a variável resposta. Ensaio preliminares demonstraram que 1/40 trazia um bom resultado para a variável resposta. Os outros valores foram investigados com a finalidade de tornar a extração mais econômica.
2. Número de Ciclos: O efeito do número de ciclos realizados no extrator Soxhlet foi investigado. Foram utilizados neste estudo os números de ciclos de 6 e 26. Ensaio preliminares demonstraram que se obtém uma boa extração com 5 horas de operação (o tempo que leva para completar os 26 ciclos de extração). Também foi testada uma extração com 13 ciclos, a fim de verificar qual a melhor faixa a ser testada. A diminuição do tempo (com conseqüente diminuição do número de ciclos) foi testada a fim de aumentar a viabilidade da extração do ponto de vista econômico.

#### **b) Procedimento Experimental**

Nesta etapa foi produzido o cromato de sódio seguindo o fluxograma apresentado na **Figura 3.3**.



**Figura 3.3:** Fluxograma simplificado de obtenção de cromato de sódio.

A produção do cromato de sódio, nesta etapa, foi realizada segundo as condições otimizadas que foram determinadas na etapa B. O procedimento experimental para esta etapa difere do procedimento da etapa A e B (b.1 e b.2) do item 3.2.3.1 apenas na saída da mistura reacional do forno: ao final da reação, o cadinho foi retirado imediatamente do forno e o conteúdo foi vertido para uma cápsula de alumínio previamente pesada. O cromato de sódio obtido foi cominuído a uma granulometria inferior a 3 mm.

Esta reação foi realizada várias vezes até se obter uma quantidade de cromato de sódio suficiente para realizar os testes de extração. O produto foi homogeneizado, a umidade foi retirada mantendo o mesmo em estufa (aproximadamente 110°C) até peso constante e o produto foi armazenado hermeticamente em frascos e depositados em um dessecador para que não absorvesse a umidade ambiente.

A partir dessa massa de cromato de sódio foi realizada a etapa de extração. O procedimento é descrito a seguir: pesou-se uma quantidade do produto de reação cominuído (de acordo com a **Tabela 3.7**). Esse produto possui cromato de sódio e um excesso de NaOH, já que o mesmo é colocado no cadinho em uma quantidade que excede a estequiometria da reação. Essa massa foi colocada em um cartucho próprio para extração, sendo o mesmo colocado em um extrator Soxhlet. O metanol foi aquecido continuamente através de uma manta de aquecimento. Foi realizada uma seqüência de ciclos conforme a **Tabela 3.7**. Quando foi atingido o número de ciclos pré estabelecidos, a solução contendo NaOH e metanol foi resfriada e avolumada com água destilada até 200mL para posterior análise do grau de extração. Após a separação a torta que se encontrava no cartucho, e que contém cromato de sódio, foi solubilizada com água destilada e a suspensão foi separada através de uma filtração.

A análise da percentagem de hidróxido de sódio extraído foi realizada através de uma titulação com HCl 0,1 N e o indicador utilizado foi a fenolftaleína. O grau de extração foi calculado conforme a equação (3.5).

**Tabela 3.7:** Variáveis testadas nos ensaios de extração do excesso de NaOH com metanol do produto da reação de produção de cromato de sódio

Teste (número)	Variáveis		
	Número de ciclos	Razão produto/metanol	Valor (g/mL)
1	6	1/10	12/120
2	26	1/10	12/120
3	6	1/20	6/120
4	26	1/20	6/120
5	6	1/40	3/120
6	26	1/40	3/120

Além dos testes realizados nas condições apresentadas na **Tabela 3.7** foi realizado, também, um teste na condição de 13 ciclos e razão produto/metanol de 1/10 com a finalidade

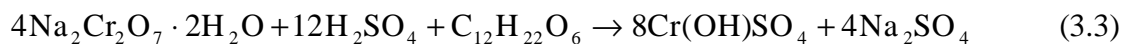
de verificar se, nessas condições, seria obtido o melhor resultado para o estudo da otimização da extração do excesso de NaOH com metanol.

### **3.2.4 Produção de sulfato básico de cromo e curtimento do pó de pele**

A matéria prima utilizada na produção do sulfato básico de cromo foi o cromato de sódio (utilizou-se tanto o cromato de sódio P.A. quanto o cromato de sódio obtido a partir da cinza), que por sua vez, é transformado em dicromato de sódio, por meio da adição de ácido sulfúrico. O dicromato de sódio foi reduzido a sulfato básico de cromo por adição de um agente redutor (glicose) e ácido sulfúrico. O procedimento utilizado na prática dos experimentos foi baseado nos processos discutidos por Udy (1956) e Bayer (1954). Em um primeiro momento, a fim de operacionalizar o processo, foi utilizado o cromato de sódio P.A. para produção do sulfato básico de cromo. Após, o sulfato também foi preparado a partir do cromato de sódio produzido a partir da cinza de resíduos de couro.

O procedimento utilizado é descrito a seguir: foi pesada uma quantidade de cromato de sódio P.A. ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), sendo a mesma diluída em 200mL de água destilada e transferida para um balão de 3 bocas de fundo chato. A solução de cromato de sódio foi aquecida com agitação até dissolução completa do sal. Em seguida a solução permaneceu em repouso até seu resfriamento. Após esse período de tempo foram adicionadas a mesma algumas gotas do indicador verde de bromocresol. Foi acoplado ao balão de 3 bocas, o termômetro, o condensador e a bureta, sendo adicionado ácido sulfúrico 98% até mudança de coloração de laranja para vermelho transparente, o que indicou a conversão de cromato de sódio para dicromato de sódio. Foi pesada uma quantidade de glicose e essa foi adicionada à solução de dicromato de sódio. Foi acionado o sistema de resfriamento (um banho com água a temperatura ambiente em fluxo contínuo) sendo adicionado a solução, lentamente,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98%. sob agitação. A temperatura foi controlada uma vez que a reação é exotérmica e há desprendimento de gases. O volume de ácido sulfúrico utilizado foi calculado pela estequiometria da reação pois o ponto final não é visual. As reações que ocorrem na primeira e segunda etapa estão descritas nas equações (3.2) e (3.3).





Quando foi gasto um volume próximo ao calculado estequiometricamente, foi cessada a adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e foi realizado o teste qualitativo de Cr (VI) seguindo o procedimento descrito a seguir: foram retiradas 5 gotas da solução (do balão) e colocadas em um tubo de ensaio, foram adicionadas a mesma 2 gotas de  $\text{HNO}_3$  (3 M), 20 gotas de éter etílico e 3 gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3%. A mistura foi agitada cuidadosamente, e uma coloração azul na camada de éter indicou a presença de cromato de sódio (cromo VI) e, então deu-se continuidade a redução adicionando mais  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A presença de sulfato básico de cromo (III) foi confirmada após se obter um resultado negativo para presença de cromo VI no teste descrito anteriormente, ou seja, a camada de éter ficou transparente. Após o término da redução foram medidos o volume final da solução e a densidade do licor de sulfato básico de cromo com um densímetro. Também foram determinadas a concentração de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  no licor de acordo com a norma ABNT NBR 13341 (1995) e sua basicidade de acordo com a norma ASTM D 3897-3 (1996).

O procedimento utilizado para produção de sulfato básico de cromo a partir do cromato obtido pela fusão alcalina das cinzas com o hidróxido de sódio foi realizado da mesma forma. A diferença é que o produto final (cromato de sódio), após a extração com metanol, foi solubilizado em 200mL de água e não houve necessidade de aquecer a solução para dissolução do sal. Com a finalidade de ajustar a basicidade do sulfato básico de cromo obtido, foi preparada uma solução de sulfato básico de cromo comercial (Bayer, com 33% de basicidade) com a mesma concentração de cromo e foi verificado seu pH. Através de um ajuste do pH da solução de sulfato básico de cromo produzido em laboratório com a solução de sulfato básico de cromo comercial de mesma concentração de cromo foi obtida a basicidade final do licor.

#### **Curtimento do pó de pele:**

O pó-de-pele é produzido a partir de pele bovina com a finalidade de testar o curtimento de peles empregando extratos vegetais para quantificar o seu teor de tanantes (curtentes) (HEIDEMANN, 1993). Segundo Gutterres (1999) o pó-de-pele também é muito utilizado para diversos testes de curtimento e outras aplicações. Graças a sua fina (e uniforme) distribuição, possui uma grande superfície de contato e rápida absorção de água. O pó-de-pele é tratado em suspensão em meio aquoso adicionado de curtentes, e a suspensão é filtrada. O



pó-de-pele tratado na forma de tabletes (denominação dada ao pó-de-pele curtido, pois o mesmo é obtido na forma de tabletes circulares) pode ser submetido a determinados ensaios para caracterização de algumas propriedades consideradas de interesse na avaliação dos processos. A solução residual também pode ser submetida às análises químicas. Pode-se determinar o teor de cromo fixado à pele.

O procedimento utilizado no curtimento do pó-de-pele está descrito a seguir: foi pesada 1g de pó-de-pele e a mesma juntou-se o agente curtente sulfato básico de cromo a uma concentração de 0,196g/L de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em 250mL de solução. A solução contendo o agente curtente e o pó-de-pele foi agitada por uma hora imersa em um banho a 25°C. Após a solução de curtimento foi filtrada num Kitassato sob vácuo. Após a filtração a torta foi retirada, com cuidado, do tecido filtrante e foi colocada em cima de um papel filtro para secar. Após 30 minutos foi trocado o papel filtro e a torta foi virada de lado, essa operação foi repetida por mais uma vez e, após a torta estar seca foi colocado em cima da mesma um peso de 500g por 24 horas para sua compactação. Foram determinados o teor de cromo fixado à pele, utilizando para isso todo tablete (aproximadamente 0,9g em base seca) segundo a norma D2807-93 (1998) e o teor de cromo no banho residual através da norma ABNT NBR 13341 (1995). Este procedimento foi utilizado tanto para o curtimento com sulfato básico de cromo comercial, quanto para o curtimento com sulfato básico de cromo produzido em laboratório (a partir do cromato produzido com a cinza).

### **3.2.5 Grau de oxidação do cromo (u%) e grau de extração de NaOH (%E)**

O cálculo da fração de cromo trivalente convertido a cromo hexavalente foi baseado no grau de oxidação do cromo (u). A equação 3.4 apresenta o cálculo da fração de cromo convertido a cromato de sódio.

$$u\% = \frac{[Cr]_r}{[Cr]_0} \times 100 \quad (3.4)$$

Onde

$[Cr]_t$  é a concentração de cromo trivalente convertido a cromato de sódio solúvel em água destilada no tempo  $t$

$[Cr]_0$  é a concentração de cromo trivalente introduzida no processo no tempo  $t=0$

As concentrações  $[Cr]_t$  e  $[Cr]_0$  são determinadas a partir das análises químicas do cromato de sódio e da cinza, respectivamente através do método do tiosulfato, ASTM D 2807-93.

O cálculo para determinar o grau de extração do hidróxido de sódio em excesso no produto da reação de formação do cromato de sódio está apresentado na equação (3.5).

$$\% E = \frac{[ES]_e}{[ES]_t} \times 100 \quad (3.5)$$

Onde

$\%E$  é o grau de extração, ou seja, a porcentagem de NaOH que estava em excesso em uma dada quantidade de produto (cromato + NaOH) e que foi extraída com metanol.

$[ES]_e$  é o excesso de soda extraída, ou seja, é a quantidade de NaOH que foi extraída com metanol do produto de reação.

$[ES]_t$  é o excesso de soda total, ou seja, a quantidade de NaOH que não reagiu para formar cromato de sódio.

### 3.3 Caracterização dos materiais utilizados

A matéria prima (cinza) utilizada nos experimentos foi caracterizada através das técnicas de espectrofotometria de absorção atômica e espectrofotometria de emissão atômica além da determinação analítica do teor de cromo. O produto da reação de formação de cromato de sódio foi caracterizado através da técnica de difração de raio X (DRX) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O sulfato básico de cromo comercial (Bayer) e o

sulfato básico de cromo obtido a partir do cromato de sódio produzido em laboratório, também foram caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O pó-de-pele curtido com sulfato básico de cromo (comercial e produzido em laboratório) além de analisado por microscopia eletrônica de varredura também foi analisado quanto ao teor final de cromo fixado ao pó-de-pele.

### **3.3.1 Distribuição granulométrica**

A distribuição granulométrica das amostras de cinza (ciclone e reator de gaseificação) foi determinada por tamização (peneiramento) a seco. De acordo com a literatura consultada utilizou-se uma granulometria de partícula passante na malha 200 mesh (inferior a 75 $\mu$ m).

### **3.3.2 Espectrofotometria de Absorção Atômica**

A análise de espectroscopia (ou espectrofotometria) de absorção atômica é o método de análise usado para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais.

A análise foi realizada nas cinzas brutas e lavadas a fim de determinar os metais presentes nas mesmas e se houve a solubilização de alguns deles. Os metais possíveis de serem determinados (lâmpadas de cátodo ôco disponíveis para análise) foram: Cr, Fe, Na, Ti, P, Mg, Mn e K. As amostras de cinzas brutas passaram pela digestão ácida (ASTM D-2807-93 (1998)) a fim de serem solubilizadas.

O método consiste em determinar a presença e quantidade de um determinado metal em uma solução qualquer, usando como princípio a absorção de radiação ultravioleta por parte dos elétrons que, ao sofrerem um salto quântico depois de devidamente excitados por uma chama de gás acetileno a 3.000°C, devolvem a energia recebida para o meio, voltando assim para a sua camada orbital de origem. A energia devolvida na forma de um fóton de luz, por sua vez, absorve a radiação ultravioleta emitida pela fonte específica (cátodo ôco) do elemento químico em questão. Dessa forma, elétrons que estão contidos na solução, e que sofrem também um salto quântico e que não pertencem ao mesmo elemento que constitui o cátodo ôco que está sendo usado no momento, não serão capazes de causar uma interferência, isso porque eles absorverão apenas radiação com comprimento de onda referente ao elemento químico do qual fazem parte.

### **3.3.3 Difração de Raio-X**

As análises de difração de raios-X, foram realizadas pelo método do pó, utilizando-se um difratômetro de raios-X Siemens D5000, com radiação  $K\alpha$  de Cu, 40kV e 25mA, utilizando-se velocidade de varredura de 2° por minuto (2?), monocromador de grafite e filtro de níquel.

Os difratogramas foram realizados com o objetivo de identificar as fases cristalinas do produto de reação cromato de sódio pós-extração. A identificação dos compostos foi feita por comparação com os padrões do banco de dados do JCPDS.

### **3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento *Jeol-JSM 5800 Scanning Microscope* com as seguintes condições analíticas utilizadas para as análises: feixe de elétrons com resolução nominal de 0,0035  $\mu\text{m}$ , regulável para tensões de 0,3 a 30 kV; vácuo da análise de  $10^{-4}$  Pa e vácuo da metalização de  $10^{-5}$  bar. O tempo de contagem do EDS foi de 30 segundos por análise. O software utilizado para interpretação dos dados de EDS foi o SIXNORA. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Foram realizadas análises dos seguintes materiais: produto de reação da fusão alcalina da cinza com NaOH (cromato de sódio), sulfato básico de cromo produzido a partir desse cromato e, também, cromato de sódio P.A. e sulfato básico de cromo comercial (Bayer). Amostras de pó-de-pele tratadas com água+sulfato básico de cromo comercial, água+sulfato básico de cromo produzido a partir do cromato de sódio proveniente da cinza e amostra tratada apenas com água também foram analisadas.

As análises tiveram como objetivo obter informações sobre a formação dos cristais de cromato de sódio e determinar a composição química semi-quantitativa dos compostos. As amostras de sulfato comercial e de sulfato obtido no laboratório também foram submetidas a análise com o mesmo objetivo. As amostras de pó-de-pele foram submetidas a MEV com o objetivo de analisar as diferenças de curtimento entre os 3 tratamentos.

### 3.4 Determinação analítica do cromo

A determinação do cromo é de fundamental importância, pois a resposta grau de oxidação baseia-se no teor do mesmo em seus estados trivalente e hexavalente, respectivamente, na amostra de cinza e no produto de reação cromato de sódio. É o principal indicador da transformação do óxido de cromo (III) em cromato de sódio. É, também, importante sua determinação na caracterização do sulfato básico de cromo e nas peles curtidos com o mesmo.

Para determinação de cromo na amostra sólida de cinza proveniente da incineração dos resíduos de couro é imprescindível a digestão ou solubilização da mesma.

A determinação de cromo nas amostras de solução aquosa de cromato de sódio, provenientes do processo de lixiviação com água, foram determinadas diretamente após proceder-se a diluição adequada.

#### 3.4.1 Reagentes e soluções

Nas análises químicas quantitativas, foram utilizados reagentes com grau de pureza analítica em todos os ensaios, compreendendo as marcas Merck, Synth, Quimex e Nuclear. As soluções foram preparadas segundo normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e *American Society for Testing and Materials* (ASTM), de conformidade com as especificações do *Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society*. Os principais reagentes empregados, nas determinações quantitativas, são citados nos itens que seguem.

#### 3.4.2 Digestão das amostras

As amostras de cinza utilizadas, tanto do ciclone quanto do reator de gaseificação da unidade piloto de incineração, foram submetidas à solubilização através da digestão ácida.

A técnica utilizada para digestão ácida das amostras foi realizada conforme a norma ASTM D-2807-93 (1998). Para tanto foi utilizada na solubilização uma mistura dos ácidos: nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) e sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

### **3.4.3 Determinação do cromo hexavalente e cromo total**

O método do tiosulfato de sódio é utilizado para determinar o cromo total, na forma hexavalente, após a digestão ácida, nas amostras sólidas e também para determinar o cromo hexavalente na amostra líquida de cromato de sódio.

O método do tiosulfato de sódio consiste em um método titulométrico realizado conforme a norma ASTM D-2807-93 (1998). Para esta titulação utiliza-se uma solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1N e como indicador uma solução de amido 1% p/v. Na preparação da amostra utiliza-se, ainda, o iodeto de potássio (KI) e o ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ).

### **3.4.4 Determinação do teor de cromo em licores de curtimento e banho residual de curtimento**

A técnica utilizada para determinar o teor de cromo, nas soluções de sulfato básico de cromo (licores de curtimento) e também no banho residual de curtimento foi realizada conforme a norma ABNT NBR 13341 (1995). Para tanto foi utilizada na preparação das amostras solução de hidróxido de sódio 4%, peróxido de hidrogênio 20 vol, solução de sulfato de níquel 5%, solução de ácido clorídrico 50%, solução de iodeto de potássio 10%, solução de amido 2% e, para titulação, solução de tiosulfato de sódio 0,1N.

### **3.4.5 Determinação do teor de cromo em pele**

A técnica utilizada para determinar o teor de cromo fixado ao pó-de-pele foi realizada conforme a norma ASTM D 2807-93 (1998). A norma utiliza a digestão ácida e para tanto utilizou a mistura dos ácidos: nítrico ( $HNO_3$ ), perclórico ( $HClO_4$ ) e sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). O método do tiosulfato de sódio é utilizado para determinar o teor de cromo (na forma hexavalente) fixado na amostra de pó-de-pele, após a digestão ácida.

## **3.5 Determinação da basicidade dos licores de curtimento**

A técnica utilizada para determinar a basicidade dos licores de curtimento (sulfato básico de cromo) foi realizada conforme a norma ASTM D 3897-3 (1996).

Para tanto foi necessário utilizar, também, a norma ASTM D 3913-93 (1998). A mesma consiste em uma titulação do licor com uma solução de NaOH 0,1N. Como indicador utiliza-se uma solução de fenolftaleína 5%. Utiliza-se uma alíquota de 10mL do licor para titulação.

## Capítulo 4

### Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no decorrer do trabalho, bem como a discussão dos mesmos. Também é apresentada a caracterização da matéria-prima utilizada (cinza) e dos produtos obtidos a partir dos experimentos realizados com as mesmas.

#### 4.1 Análise do teor de cromo nas cinzas

A determinação analítica do teor de cromo foi a principal análise realizada, tanto nas cinzas quanto no cromato de sódio que é o produto de reação das cinzas com o hidróxido de sódio e no sulfato básico de cromo que é obtido a partir do cromato de sódio. A determinação do cromo na cinza proveniente da incineração dos resíduos e no produto cromato de sódio foi utilizada como indicador do grau de oxidação do cromo, pois na cinza o cromo encontra-se na forma trivalente e no cromato de sódio o cromo está na forma hexavalente.

A **Tabela 4.1** apresenta os resultados da análise química de cromo total, realizado através do Método do Tiosulfato de Sódio, tanto para cinza proveniente do ciclone da planta piloto de incineração, quanto para cinza proveniente do reator de gaseificação da mesma.

**Tabela 4.1:** Teor de cromo nas cinzas do ciclone e do reator de gaseificação

Determinação	Cinza bruta RG	Cinza bruta Ci
Cromo total (%p/p)	68,4	55,9



Estes resultados, ao serem comparados com o teor de cromo do minério cromita que, de acordo com Udy (1956) é de, aproximadamente, 44% mostram que o subproduto da incineração, em se tratando de cromo, é mais rico que a cromita, podendo ser utilizado na produção do cromato de sódio e posterior produção de sulfato básico de cromo.

A diferença entre os teores de cromo das amostras coletadas no reator de gaseificação e no ciclone indica que, provavelmente ocorreu um processo físico de separação através do ar de arraste das partículas, deixando a fração mais rica em cromo no reator de gaseificação.

As cinzas da unidade piloto de incineração também foram caracterizadas por Vieira (2004). O resultado obtido para cinza do reator de gaseificação foi de 64,4% e para cinza do ciclone foi de 35%. A diferença entre os resultados obtidos era esperada, pois as cinzas foram coletadas em datas diferentes, e a variabilidade no teor de cromo das cinzas se deve ao fato dos resíduos serem provenientes de diferentes indústrias calçadistas, tratando-se, portanto, de uma mistura bastante heterogênea. Esse fato foi levado em consideração, no momento da obtenção das amostras (ciclone e reator de gaseificação), pois essa variabilidade poderia ser uma fonte de erro introduzida no estudo. Para reduzir ao máximo a variabilidade do teor de cromo coletou-se uma grande quantidade de cinza na planta piloto e utilizou-se a mesma em todo trabalho.

Vieira (2004) também determinou o teor de cromo hexavalente nas cinzas. O valor para cinza do reator de gaseificação foi  $< 730$  ppm e para a cinza do ciclone foi  $< 22$  ppm. Por esse motivo considerou-se que, na cinza, o teor de cromo (VI) é insignificante e, portanto no presente trabalho considerou-se praticamente nulo.

## **4.2 Extração/Solubilização de sólidos nas cinzas**

Os metais presentes nas cinzas de resíduos de couro geradas no ciclone e no reator de gaseificação da unidade piloto de incineração foram quantificados através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica. Estas análises foram realizadas nas cinzas brutas (ciclone e reator de gaseificação) e após solubilizações realizadas de acordo com o teste que obteve melhores resultados a partir do planejamento experimental da etapa de solubilização nas cinzas. Também foi analisada a cinza do reator de gaseificação após solubilização com

água a 60°C. As cinzas brutas do reator de gaseificação caracterizadas por estes métodos foram, posteriormente, utilizadas na produção de cromato de sódio e sulfato básico de cromo.

A determinação do percentual de sólidos solúveis foi realizada na etapa de avaliação da viabilidade de solubilização da cinza do ciclone. Na etapa onde há variação dos parâmetros de solubilização (caso da cinza do reator de gaseificação) determinou-se, também, o teor de cromo na cinza lavada com objetivo de confirmar se ocorreu uma concentração deste metal após a solubilização.

#### 4.2.1. Determinação da viabilidade de solubilização da cinza

Testes preliminares foram realizados com o intuito de verificar a quantidade de sólidos solúveis extraídos da cinza. Os resultados obtidos a partir da solubilização da cinza do ciclone com água, ácido clorídrico 18% com aquecimento (temperatura de aproximadamente 75°C) e sem aquecimento são apresentados na **Tabela 4.2** a seguir:

**Tabela 4.2:** Sólidos solúveis extraídos da cinza do ciclone

Teste	Aquecimento	Solubilizante	Tempo (h)	%SS *
1	Sem	Água	-	9,2
2	Sem	HCl 18%	48	23,3
3	Com	HCl 18%	48	26,9

\*SS: teor de sólidos solúveis extraídos na cinza

A escolha de solução de HCl como um dos agentes solubilizantes a serem testados, se deve ao fato de que, segundo a tabela de propriedades físicas dos elementos e compostos inorgânicos do Perry (1999), a maioria dos cloretos formados com componentes da cinza são solúveis em água. Os resultados mostram que a quantidade de sólidos solúveis extraídos na cinza do ciclone é significativa. Na cinza lavada com solução de HCl o teor de sólidos solúveis extraídos foi quase três vezes maior do que na cinza lavada com água.

É importante ressaltar que apenas na etapa de determinação da viabilidade da solubilização utilizou-se a cinza do ciclone pela maior facilidade de preparação da amostra pois esta cinza possui uma granulometria menor que a cinza proveniente do reator de

gaseificação. Porém a cinza do ciclone é produzida em menor quantidade na planta piloto de incineração e por esse motivo optou-se por trabalhar com a cinza do reator de gaseificação no restante do trabalho, pois a mesma é gerada em maior quantidade na planta piloto (1:30) e, portanto, merece uma atenção maior quanto ao seu destino final.

#### ***4.2.2. Determinação das variáveis significativas e ponto ótimo no processo de solubilização das cinzas***

Confirmada a grande quantidade de sólidos solúveis presentes nas cinzas, nesta etapa foi realizado um planejamento experimental  $2^k$  a fim de determinar os efeitos considerados significativos, ou seja, as variáveis que influenciam o desempenho da solubilização e quais as condições em que é possível obter uma maior concentração de cromo na cinza lavada. Os fatores investigados nesta etapa foram os seguintes: aquecimento da solução, concentração de HCl e tempo de repouso da solução.

Os resultados dos testes realizados para definir os efeitos das variáveis testadas, na solubilização da cinza do reator de gaseificação, são apresentados na **Tabela 4.3**. Todos os testes foram realizados em triplicata.

**Tabela 4.3:** Parâmetros testados e teor de sólidos solúveis extraídos na solubilização da cinza do reator de gaseificação.

Teste (número)	SS* (1)	SS* (2)	SS* (3)	Média	Desvio Padrão
1	8,08	8,19	9,91	8,73	1,03
2	9,70	10,25	12,53	10,83	1,50
3	8,94	8,38	9,09	8,80	0,38
4	10,78	10,93	13,94	11,88	1,78
5	13,46	8,13	10,28	10,62	2,68
6	9,95	9,64	17,18	12,26	4,27
7	8,76	8,51	8,42	8,56	0,18
8	10,54	11,02	12,32	11,29	0,92

\*SS: Teor de sólidos solúveis extraídos na cinza (%) com três repetições

Os resultados da **Tabela 4.3** mostram que o teor de sólidos solúveis extraídos utilizando como agente solubilizante HCl 3,6% é muito próximo dos valores encontrados para a solubilização com HCl 18%, o que não justifica usar o último sob o ponto de vista econômico pois, além de utilizar uma quantidade maior de ácido, exigirá um tratamento com maior dispêndio de reagentes do filtrado que contém uma grande quantidade de ácido e portanto não poderá ser descartado sem um tratamento prévio.

Um estudo estatístico através da análise da variância a partir dos resultados obtidos na **Tabela 4.3** foi realizado, a fim de verificar-se a significância dos fatores aquecimento da solução, concentração do HCl e tempo de repouso da solução sobre a resposta teor de sólidos solúveis extraídos. A análise estatística foi realizada no MATLAB 5.3 e pode ser verificada na **Tabela 4.4**.

**Tabela 4.4:** Análise de variância para a lavagem da cinza sobre a resposta teor de sólidos solúveis

Parâmetros	Efeito	Desvio padrão	Teste F
			F <sub>0</sub>
A: aquecimento	2,39	34,15	8,30
B: concentração do HCl	-0,47	1,34	0,32
C: tempo de repouso	0,62	2,34	0,56
A+B	0,52	1,62	0,39
A+C	-0,20	0,25	0,06
B+C	-1,04	6,48	1,57
A+B+C	0,03	0,005	0,001

F<sub>tabelado</sub>=4,49

Os dados obtidos demonstraram com 95% de confiança que o aquecimento influencia o desempenho da solubilização das cinzas do reator de gaseificação ( $F_0 > F$  tabelado). As demais variáveis (e interações entre as mesmas), onde  $F_0 < F$  tabelado, não influenciam significativamente a resposta teor de sólidos solúveis. A partir desse resultado, deve-se levar em consideração o aquecimento na escolha do melhor tratamento.

O teste 6 possui a maior percentagem de sólidos solúveis, porém apresenta o maior desvio padrão entre os testes realizados e, portanto não foi escolhido como o mais adequado. Devido ao que foi exposto através da análise da **Tabela 4.3** bem como do estudo estatístico, a condição escolhida como sendo mais favorável foi do teste 2, ou seja, concentração de HCl de 3,6%, aquecimento de 75°C e repouso durante 6 horas, resultando uma extração percentual de sólidos de 10,8. O teste 2, se comparado aos testes que possuem um teor de sólidos solúveis alto, possui a vantagem de utilizar uma baixa concentração de ácido e um menor tempo de repouso da solução.

A **Tabela 4.5** apresenta os resultados obtidos para o teor de cromo expresso em percentagem de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas cinzas lavadas do reator de gaseificação. Todas as análises de cromo foram realizadas em triplicata.

**Tabela 4.5:** Parâmetros testados e teor de cromo nas cinzas lavadas do RG

Teste (número)	%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	Média	Desvio Padrão
1	70,31	86,79	78,71	78,60	8,24
2	73,64	66,17	79,58	73,13	6,72
3	68,56	78,70	67,49	71,58	6,19
4	70,5	81,87	77,40	76,59	5,73
5	72,67	72,92	73,86	73,15	0,63
6	69,49	75,06	81,31	75,29	5,91
7	68,31	86,56	67,85	74,24	10,67
8	70,73	78,91	78,90	76,18	4,72

\*(1)(2)(3) três repetições dos experimentos

A partir dos resultados obtidos na **Tabela 4.5** e a fim de verificar a significância dos fatores aquecimento da solução, concentração do HCl e tempo de repouso da solução sobre a resposta teor de cromo realizou-se um novo estudo estatístico, no MATLAB 5.3, através da análise da variância. Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 4.6**.

**Tabela 4.6:** Análise de variância para a lavagem da cinza sobre a resposta teor de cromo

Parâmetros	Efeito	Desvio padrão	Teste F
			F <sub>0</sub>
A: aquecimento	0,90	4,88	0,11
B: concentração do HCl	-0,39	0,93	0,02
C: tempo de repouso	-0,26	0,41	0,01
A+B	2,57	39,65	0,89
A+C	1,13	7,74	0,17
B+C	1,38	11,52	0,26
A+B+C	-2,67	42,75	0,96

F<sub>tabelado</sub>=4,49

Os dados obtidos demonstraram com 95% de confiança que, nos níveis testados, os três fatores e suas interações não afetam significativamente o teor do cromo na cinza lavada ( $F_0 < F$  tabelado). Cabe ressaltar que há muita variabilidade na determinação do teor de cromo na cinza, apesar da mesma ser proveniente do mesmo lote, e isso pode ter levado a valores bastante diferentes entre as tréplicas e, conseqüentemente, a valores altos para o erro experimental.

Percebe-se que a variância experimental (desvio padrão entre as tréplicas de um mesmo tratamento) é da mesma ordem de grandeza (ou um pouco maior) que às variações de resposta entre os diferentes tratamentos e isso explica o resultado da análise estatística.

Levando-se em consideração os resultados obtidos na **Tabela 4.5** pode-se verificar que as condições utilizadas no teste 1 obtiveram o melhor resultado (média) para o teor de óxido de cromo (78,60%). Porém, na escolha da solubilização mais apropriada deve-se levar em consideração a que obteve um teor maior de sólidos solúveis extraídos (pois este também é um dos objetivos da lavagem) e a que, provavelmente, será mais viável economicamente. Assim, o teste 2 utiliza menor tempo de repouso e, portanto uma economia maior de tempo e, também, utiliza a concentração mais baixa de HCl que é de 3,6% o que também o torna mais interessante sob o ponto de vista econômico.

A análise dos resultados para os testes de solubilização, também evidencia que, não há uma variação muito grande na variável resposta quando se utiliza concentração de 3,6 ou de 18% de HCl. Isto pode sugerir que a solubilização também seria eficiente para concentrações ainda mais baixas do ácido.

Através das análises por espectrofotometria de absorção atômica e espectrofotometria de emissão atômica foram determinados e quantificados os elementos cálcio, cromo total, ferro, magnésio, manganês, potássio, fósforo, sódio e titânio presentes nas amostras de cinza bruta do ciclone antes e após a lavagem realizada conforme o teste 2 da **Tabela 4.3**.

Os resultados da análise química na cinza do ciclone obtidos por espectrofotometria de absorção atômica são mostrados na **Tabela 4.7**.

**Tabela 4.7:** Análise de espectrofotometria de absorção atômica realizada nas cinzas do ciclone

Óxido	Resultado	
	Cinza bruta (%)	Cinza Lavada HCl 3,6% (%)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,74	51,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,51	6,12
Na <sub>2</sub> O	5,65	0,82
TiO <sub>2</sub>	1,50	1,99
CaO	1,44	0,08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,38	0,60
K <sub>2</sub> O	0,59	0,21
MgO	0,55	0,18
MnO	0,10	0,04



A partir dos resultados obtidos pode-se determinar quantitativamente alguns elementos presentes nas amostras de cinza bruta e lavada. Por dificuldades operacionais do aparelho (não estavam disponíveis as lâmpadas de cátodo ôco para determinação de alguns elementos), não foi possível a determinação de todos elementos contidos nas cinzas.

A determinação de elementos presentes na cinza bruta do ciclone foi realizada por Godinho (2004) através da técnica analítica de fluorescência de raio-X apresentada na **Tabela 2.3**. Comparando-se os resultados verifica-se que as quantidades estão bem próximas das encontradas por aquele autor, embora fossem utilizadas técnicas de caracterização diferentes.

A presença de alguns metais observados na cinza deve-se à presença de pigmentos adicionados na etapa de acabamento do couro, como é o caso do titânio. Outros elementos, tais como Ca e Mg, são provenientes das etapas de processamento da pele.

Quanto à cinza lavada, pode-se observar que houve uma redução de praticamente todos os óxidos presentes o que era o objetivo principal da solubilização nas cinzas. O ferro, expresso na forma de óxido, teve uma redução de aproximadamente 40%. Outro objetivo da lavagem que era a concentração do cromo na cinza foi alcançado, já que o percentual passou de 38,74%, na cinza bruta, para 51,57% na cinza lavada.

O titânio, que além do cromo foi o único elemento a ter seu teor concentrado, forma com HCl um dos poucos cloretos insolúveis. Isso explica o aumento da quantidade do mesmo na cinza lavada. De acordo com Perry (1999) os cloretos formados a partir de todos elementos, menos titânio, são solúveis em solução aquosa tanto a altas temperaturas quanto a baixas temperaturas.

Da mesma forma que foram determinados os elementos da cinza bruta e lavada do ciclone foram determinados quantitativamente, também, alguns elementos presentes nas amostras de cinza bruta e lavada do reator de gaseificação.

É importante ressaltar que a mesma foi lavada de acordo com o teste 2 (**Tabela 4.3**) a fim de detectar se realmente foi efetiva a solubilização, ou seja, se ainda existe óxidos solúveis, principalmente de ferro, presentes na cinza. Também foi realizada espectrofotometria em uma cinza do reator de gaseificação proveniente de uma lavagem com água a temperatura de 60°C, já que esta cinza ainda não havia sido submetida a testes de

solubilização utilizando água como agente solubilizante. O resultado obtido pode ser verificado na **Tabela 4.8**.

**Tabela 4.8:** Análise de espectrofotometria de absorção atômica realizadas nas cinzas do reator de gaseificação

Óxido	Resultado		
	Cinza bruta (%)	Cinza lavada HCl 3,6% (%)	Cinza lavada água (%)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55,01	56,71	54,98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,21	3,46	4,16
CaO	1,94	0,13	1,83
Na <sub>2</sub> O	1,76	5,80	1,27
TiO <sub>2</sub>	1,54	1,76	1,63
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,95	0,42	0,95
MgO	0,71	0,18	0,72
MnO	0,04	0,02	0,04
K <sub>2</sub> O	0,31	0,16	0,31

Os resultados obtidos para cinza bruta do RG também foram comparados aos obtidos por Godinho (2004), verificando-se que, os resultados ficaram bem próximos aos encontrados pelo autor, embora fossem utilizadas diferentes técnicas de caracterização.

Na cinza lavada houve uma redução de todos os óxidos presentes, porém a redução não foi tão significativa quanto a observada na cinza do ciclone, principalmente na cinza solubilizada com água. O TiO<sub>2</sub> também teve seu teor concentrado, assim como na cinza do ciclone, pois o mesmo é insolúvel nas condições testadas (como foi exposto anteriormente). A concentração do cromo na cinza do reator de gaseificação lavada com HCl foi bem menos significativa do que na cinza do ciclone. Na cinza lavada com água o teor de cromo praticamente manteve-se constante.

## 4.3 Produção de Cromato de Sódio

Para análise da produção de cromato de sódio a partir da fusão alcalina das cinzas de incineração de resíduos de couro (cinza bruta do RG) com hidróxido de sódio foram utilizadas duas metodologias. A primeira foi a metodologia do planejamento experimental fatorial  $2^k$ , onde foi pesquisada a influência dos fatores de controle sobre a variável resposta e também foi determinada a região de trabalho dos parâmetros. Depois de determinados os parâmetros que possuem efeito significativo sobre a variável resposta, a segunda metodologia utilizada foi a do Planejamento Composto Central pelo método da superfície de resposta com a finalidade de determinar o ponto ótimo das condições operacionais sobre o processo de produção de cromato de sódio.

### 4.3.1 Determinação dos efeitos significativos na produção do cromato de sódio

Nessa etapa foram investigados os seguintes fatores: (D) temperatura de reação, (E) tempo de reação e (F) vazão de ar sobre a mistura reacional. Utilizou-se a metodologia do planejamento experimental fatorial  $2^k$  para determinar quais destes fatores têm efeito significativo sobre o processo, ou seja, influenciam o desempenho da reação de produção de cromato de sódio. Assim, todos os fatores foram testados em dois níveis, sendo que os experimentos foram realizados de forma aleatória. A **Tabela 4.9** mostra os resultados obtidos nas reações realizadas para produção de cromato de sódio.

**Tabela 4.9:** Grau de oxidação (u) de cromo das cinzas na metodologia do planejamento experimental fatorial  $2^k$ 

Tratamento (número)	u(1) * (%)	u(2) * (%)	Desvio padrão
1	79,32	80,55	0,86
2	81,96	82,43	0,33
3	82,41	81,42	0,70
4	82,10	82,24	0,10
5	82,20	81,62	0,41
6	81,43	81,21	0,15
7	81,82	81,39	0,30
8	79,74	80,81	0,75

\* Os experimentos foram realizados em duplicata

Cabe ressaltar que, devido às restrições operacionais impostas pelo processo, não foi possível ampliar a faixa de variação dos parâmetros para que houvesse uma mudança mais significativa nos resultados.

Realizou-se um estudo estatístico através da análise de variância a partir dos resultados obtidos na **Tabela 4.9**, a fim de verificar-se a significância dos fatores, na formação do cromato de sódio. Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 4.10**.

**Tabela 4.10:** Análise de variância para produção de cromato de sódio sobre a resposta grau de oxidação do cromo

Parâmetros	Efeito	Desvio padrão	Teste F
			F <sub>0</sub>
D: temperatura	0,15	0,09	0,32
E: tempo	0,15	0,09	0,32
F: vazão de ar	-0,28	0,30	1,10
D+E	-0,69	1,88	6,77
D+F	-1,11	4,92	17,69
E+F	-0,82	2,73	9,82
D+E+F	0,32	0,40	1,44

F<sub>tabelado</sub>=5,32

A análise estatística dos resultados foi realizada no MATLAB 5.3. Concluiu-se que, com 95% de confiança, nos níveis testados, as interações D+E, D+F e E+F afetam significativamente o grau de oxidação do cromo no processo de produção de cromato de sódio ( $F_0 > F$  tabelado).

#### **4.3.2 Determinação do ponto ótimo das condições operacionais na produção do cromato de sódio**

Utilizou-se a classe de planejamento de experimentos Composto Central Rotacional a fim de se determinar as melhores condições para se realizar a reação, ou seja, o ponto ótimo da reação de produção do cromato de sódio, visando obter um valor máximo para resposta grau de oxidação do cromo.

A **Tabela 4.11** apresenta a matriz experimental com as combinações dos fatores que foram testados nesta etapa experimental do processo de produção de cromato de sódio, bem como a resposta, grau de oxidação, para cada experimento.

**Tabela 4.11:** Grau de oxidação (u) do cromo na metodologia de planejamento composto central

Experimento (número)	temperatura (°C)	tempo de reação (min)	Vazão de ar (L/h)	u (%)
1	750	30	50	82,10
2	650	15	50	79,32
3	750	15	50	81,96
4	750	15	100	81,43
5	650	15	100	82,20
6	650	30	100	81,82
7	650	30	50	82,41
8	750	30	100	79,74
9	616	22,5	75	80,61
10	784	22,5	75	82,44
11	700	9,90	75	81,43
12	700	35,10	75	82,45
13	700	22,5	33	81,84
14	700	22,5	117	81,81
15	700	22,5	75	82,46
16	700	22,5	75	82,42
17	700	22,5	75	82,02
18	700	22,5	75	83,08

A análise estatística dos resultados foi realizada no MATLAB 5.3. Concluiu-se que, com 95% de confiança, para faixa de operação das variáveis, as interações  $X_1 X_2$ ,  $X_1 X_3$ , e  $X_2 X_3$  afetam significativamente a resposta grau de oxidação do cromo no processo de produção de cromato de sódio.

A análise estatística também demonstrou que a variância nos tratamentos é da mesma ordem de grandeza (ou um pouco menor) do que o desvio padrão dos experimentos, o que dificultou a análise (fazendo com que não se chegasse a nenhuma conclusão definitiva) e, também, a determinação do ponto ótimo (ponto de máximo da superfície de resposta).

Nessa etapa, assim como na etapa anterior, houve dificuldades operacionais para ampliar a faixa de variação dos parâmetros. O processo de produção de cromato de sódio utilizando a fusão alcalina das cinzas de incineração do couro com hidróxido de sódio foi escolhido para estudo pelo fato de utilizar temperaturas mais baixas do que o processo utilizado comercialmente (que utiliza  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e cromita à temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ ), fazendo com que o gasto energético e de equipamentos seja mais baixo. Utilizou-se um cadinho de alumina que devia suportar temperaturas na faixa de  $1200^\circ\text{C}$ , porém, nos primeiros experimentos realizados como teste foi utilizada a temperatura de  $800^\circ\text{C}$  e um tempo de 2 horas para realização da reação e o mesmo trincou. Por esse motivo, as temperaturas que foram utilizadas ficaram restritas a no máximo  $784^\circ\text{C}$  e o tempo de no máximo 35 minutos, pois com a combinação dessas duas condições não ocorreu a quebra do cadinho. Apesar de todos os cuidados os cadinhos possuem um tempo de vida útil média de 12 reações.

Pelos motivos expostos anteriormente não houve a possibilidade de mudança significativa na variável resposta. Apesar desse fato, a análise dos resultados evidencia que se está trabalhando em uma região com valores satisfatórios em termos de variável de resposta. Como os valores são altos e, para uma variação em um dos parâmetros, por exemplo, na temperatura de  $100^\circ\text{C}$  não há incremento significativo na variável resposta faz-se crer que para haver alguma mudança significativa na mesma deve-se dar um salto bastante elevado na variação dos fatores de processo o que operacionalmente é inviável devido às restrições descritas anteriormente. As diminuições da temperatura, do tempo ou da vazão de ar também não se justificam, pois a região de trabalho já foi atingida.

Com a finalidade de testar a faixa de variação dos parâmetros realizou-se um teste a temperatura de  $650^\circ\text{C}$ , um tempo de reação apenas suficiente para que a mistura se tornasse fluida (mesmo tempo adotado para todos experimentos) e sem injeção de ar. Esse teste obteve um grau de oxidação do cromo de 35,88%, o que demonstra que a presença de ar é de fundamental importância para a reação. Realizou-se, também, um experimento a temperatura de  $650^\circ\text{C}$ , tempo de 30 minutos e vazão de ar de 50 L/h. O mesmo apresentou um grau de

oxidação de 82,41%. Para um experimento realizado nas mesmas condições de temperatura e vazão de ar (650°C e 50 L/h) e dobrando o tempo, ou seja, 60 minutos de reação o grau de oxidação foi de 84,20%, significando um aumento percentual de apenas 1,79%. Portanto, tempos de reação acima de 30 minutos não produzem significativa mudança na resposta.

Devido ao que foi exposto, analisando-se os resultados dos experimentos de produção do cromato de sódio optou-se pelo ponto ótimo de reação, ou seja, as melhores condições operacionais, a fim de maximizar a resposta grau de oxidação do cromo são dadas por uma temperatura de 700°C, tempo de reação de 22,5 minutos e uma vazão de ar de 75L/h. Neste ponto foram realizadas várias medidas sendo que a reprodutibilidade dos resultados foi amplamente testada o que torna o mesmo mais confiável.

No estudo realizado por Yildiz e Sengil (2004) sobre as melhores condições para produção de cromato de sódio a partir da fusão alcalina da cromita com NaOH o ponto ótimo das condições operacionais determinado pelos autores foi a uma temperatura de reação de 650°C, um tempo de reação de 60 minutos e uma razão NaOH/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 6/1 utilizando uma vazão de ar de 1,65L/min e agitação de 80min<sup>-1</sup>. O grau de oxidação obtido nestas condições foi de 96,2%. Arslan e Orhan (1997) desenvolveram o mesmo estudo e obtiveram como as melhores condições de operação para os fatores estudados uma temperatura de reação de 650°C, um tempo de reação de 5 horas e uma razão de NaOH/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 4/1 utilizando uma vazão de ar de 135L/h e uma agitação de 210min<sup>-1</sup> obtendo um grau de oxidação de 93,5%.

Levando-se em consideração as limitações operacionais que não permitem utilizar tempos superiores a aproximadamente 35 minutos e a impossibilidade de utilizar um sistema de agitação da mistura reacional, o que seria benéfico para a reação pois faria com que o ar circulasse melhor entre a mesma, pode-se afirmar que o resultado obtido para o presente trabalho, comparando com as pesquisas desenvolvidas citadas anteriormente que as condições utilizadas neste estudo estão próximas do ponto ótimo encontrado pelos autores Yildiz e Sengil (2004) e Arslan e Orhan (1997).

O grau de oxidação do cromo obtido por Vieira (2004), em sua pesquisa sobre a utilização das cinzas para produção de cromato de sódio, está acima dos valores encontrados para o presente trabalho (grau de oxidação de 99,5%), porém o mesmo utilizou altas



temperaturas (na faixa de 1180°C) e por este motivo as condições utilizadas neste trabalho podem ser consideradas mais atrativas do ponto de vista econômico.

### 4.3.3 *Produção de cromato de sódio e Otimização do processo de extração do excesso de hidróxido de sódio com metanol*

Após determinada as melhores condições operacionais para reação de produção de cromato de sódio, foi realizado o estudo da extração, com metanol, do excesso de NaOH presente no produto de reação. Os resultados obtidos para extração estão apresentados na **Tabela 4.12**.

**Tabela 4.12:** Resultados para percentagem de extração (E) do excesso de NaOH com metanol

Teste (número)	Nº de ciclos	Razão produto/metanol	Valor g/mL	%E	
				Experimento 1	Experimento 2
1	6	1/10	12/120	25,76	18,63
2	26	1/10	12/120	58,44	62,13
3	6	1/20	6/120	39,88	31,47
4	26	1/20	6/120	84,63	84,57
5	6	1/40	3/120	32,65	38,02
6	26	1/40	3/120	92,34	92,42

É importante ressaltar que foi realizado um teste nas condições 13 ciclos e razão sólido/líquido 1/10 com a finalidade de testar a faixa de variação dos parâmetros, pois através do resultado deste teste ficou claro que a faixa escolhida para as variáveis (6 e 26 ciclos), proporciona uma variação significativa na resposta grau de extração e que 13 ciclos não seria o ponto máximo de extração de NaOH do produto de reação.

Através da análise dos resultados apresentados na **Tabela 4.12** concluiu-se que as melhores condições para extração do excesso de hidróxido de sódio do produto de reação foram obtidas com 26 ciclos e uma razão produto/metanol de 1/40. A temperatura utilizada foi

a de ebulição do metanol (64°C) recuperando mais de 92% do excesso de NaOH introduzido no processo.

Na pesquisa desenvolvida por Yildiz e Sengil (2004) onde, também foram estudados os efeitos da lixiviação com metanol para remoção do excesso de NaOH, os melhores resultados foram obtidos a uma temperatura de 50°C, um tempo de 60 minutos e uma razão sólido/líquido de 1/5 onde foi recuperado 85,6% do NaOH em excesso.

O presente trabalho, comparado a pesquisa citada anteriormente obteve um resultado maior, porém utilizou um tempo de extração maior, já que para completar os 26 ciclos são necessários aproximadamente cinco horas, também, utilizou uma razão sólido/líquido menor e, conseqüentemente, usou mais solvente o que possivelmente fez com que a percentagem de extração fosse maior do que o obtido por Yildiz e Sengil (2004).

#### ***4.4 Produção de sulfato básico de cromo e curtimento do pó-de-pele***

Uma vez determinada as condições adequadas de operação das variáveis para produção do cromato de sódio e a determinação das melhores condições operacionais do processo de extração do excesso de NaOH do produto de reação, partiu-se para a produção do sulfato básico de cromo a partir desse cromato de sódio. Porém antes de dar início a essa etapa o primeiro passo foi operacionalizar o processo através de testes utilizando o cromato de sódio P.A. como matéria prima.

Vários resultados foram obtidos nessa etapa preliminar, todos com uma basicidade em torno de 35% para o sulfato básico de cromo obtido a partir do cromato de sódio P.A. Este valor se encontra bastante próximo dos valores obtidos com o sal comercial. É importante salientar que há sais no mercado com basicidade na faixa de 33 a 50% e que dependendo do valor da mesma são usados em etapas diferentes no curtimento. Através desses testes conseguiu-se operacionalizar a metodologia proposta para produção do sulfato básico de cromo.

O sulfato básico de cromo produzido nesses testes foi caracterizado pela concentração de cromo, pH e basicidade do licor.

Após a produção do sulfato, foi realizado o curtimento do pó-de-pele utilizando o mesmo como sal curtente. A avaliação do curtimento deu-se pelo teor de cromo fixado à pele, sendo que o teor de cromo no banho residual de curtimento também foi analisado.

A **Tabela 4.13** apresenta os valores obtidos para caracterização do sulfato básico de cromo e para o pó-de-pele curtido.

**Tabela 4.13:** Caracterização do sulfato básico de cromo e do curtimento do pó-de-pele

Teste (número)	Caracterização do sulfato básico de cromo			Caracterização do pó-de-pele curtido		
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * (g/L)	Basicidade	pH	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * no curtimento (g/L)	Cromo fixado na pele ** (%)	Cromo no banho residual (g/L)
1	2,95	52,1	3,71	-	-	-
2	2,41	41,4	3,77	-	-	-
3	2,20	56,1	3,74	0,196	1,09	-
4	2,72	42,5	3,80	0,196	1,08	0,14
5	2,50	47,1	3,70	0,588	1,02	0,34

\*Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é a concentração de cromo em (g/L)

\*\*Os experimentos para determinação de cromo fixado na pele e cromo nos banhos foram realizados em triplicata e os resultados apresentados são as médias dos mesmos

Os testes 1 e 2 foram realizados apenas para caracterização do sulfato básico de cromo. No teste número três realizou-se apenas a análise de cromo fixado à pele e não foi realizada a análise no banho residual. O teste 5 foi realizado com uma oferta de 3 vezes a concentração de cromo utilizado normalmente para o curtimento a fim de verificar se disponibilizando um teor de cromo maior do que o necessário, o teor de cromo fixado à pele se manteria em torno de 1%. Através do mesmo confirmou-se que mesmo aumentando o teor de cromo no banho de curtimento, o teor de cromo fixado à pele não se altera. Pela análise dos banhos observou-se que a concentração de cromo é coerente com os valores encontrados na fixação do curtente à pele, ou seja, o cromo que não foi fixado à pele fica no banho residual.

A fim de fornecer dados para comparação do curtimento do pó-de-pele foram realizados testes de curtimento utilizando sal de cromo comercial Bayer (com uma basicidade de aproximadamente 33%), e com a mesma concentração de cromo, como agente curtente. Os dados obtidos para o curtimento com sulfato básico de cromo comercial estão apresentados na **Tabela 4.14**.

**Tabela 4.14:** Resultados obtidos para caracterização do pó de pele curtido com sulfato básico de cromo comercial

Cromo fixado na pele (%)	Cromo no banho residual (g/L)
4,26	-
4,40	-
4,32	-
4,54	0,10
4,24	0,09
4,23	0,10

\*Nos três primeiros testes não foram realizadas análises de cromo nos banhos.

A concentração de cromo utilizada no curtimento foi de 0,196 g/L. Foi realizado, também, uma espécie de branco para o curtimento, onde o pó-de-pele foi tratado apenas com água. Os testes foram realizados em triplicata e os resultados obtidos foram de um teor de cromo fixado à pele de 0,76%, 0,77% e 0,78%.

Os valores de basicidade obtidos na **Tabela 4.13**, entre 42 e 56%, são considerados altos se comparados aos 33% dos sais utilizados pela indústria coureira no curtimento. Sais com basicidade próximas dos valores encontrados em laboratório normalmente são utilizados na etapa de recurtimento, pois devido a elevada basicidade a difusão do mesmo diminui e a fixação à proteína aumenta, pela alta reatividade do agente curtente frente às fibras. O sal de alta basicidade tende a se fixar às fibras de camadas externas da pele, formando uma espécie de barreira que dificulta a difusão para as camadas mais internas. Os altos valores de basicidade obtidos podem estar ocorrendo devido ao fato da cinza possuir vários elementos, além do cromo, que podem estar consumindo  $H_2SO_4$  na etapa de redução.

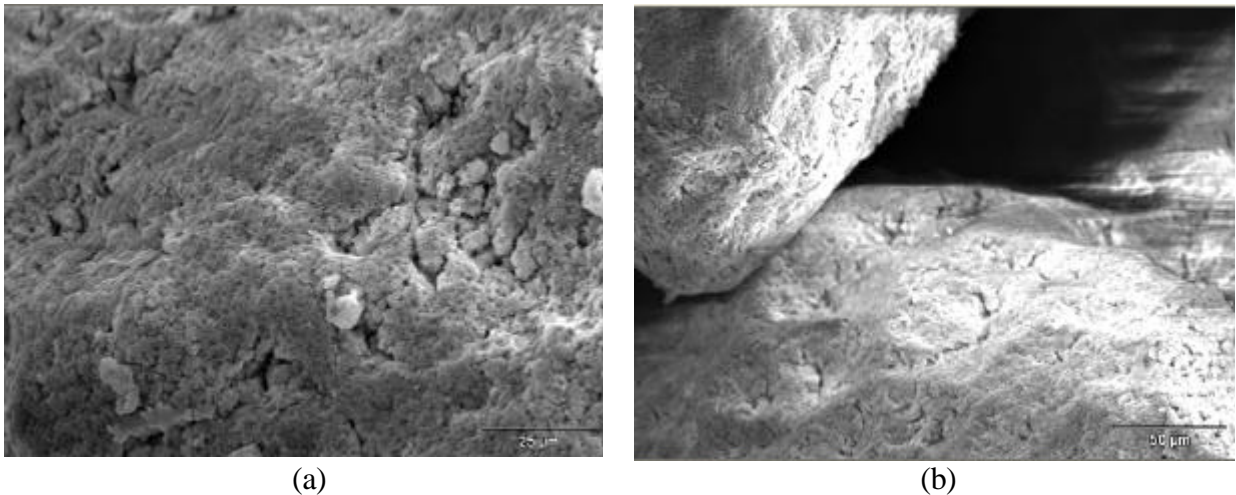
Devido ao que foi exposto anteriormente o teor de cromo fixado à pele, que deveria ser de aproximadamente 3,5% (valor obtido utilizando sais com basicidade em torno de 33%), está em torno de 1%. A concentração de cromo nos banhos é coerente com os valores encontrados na fixação do curtente à pele, ou seja, o cromo que não foi fixado à pele fica no banho residual.

#### ***4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)***

O cromato de sódio resultante da reação da fusão alcalina da cinza com o hidróxido de sódio foi solubilizado após a extração e, posteriormente, foi seco (em banho-maria) a fim de ser submetido à microscopia eletrônica de varredura. A composição qualitativa e semi-quantitativa, bem como informações sobre a superfície do cromato de sódio obtido foram verificadas.

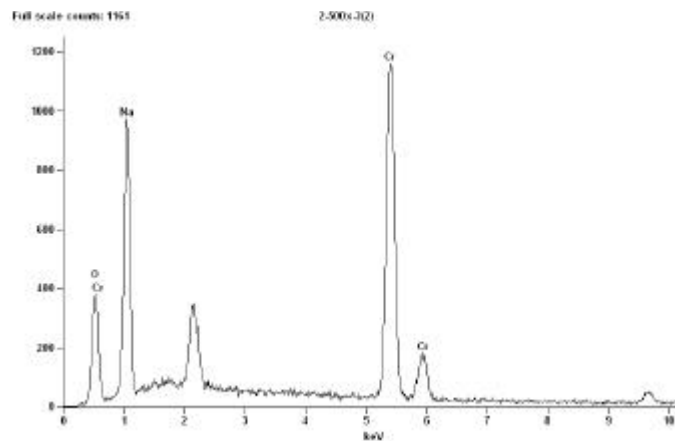
Além do cromato de sódio, o sulfato básico de cromo obtido a partir do mesmo e os tabletes de pó-de-pele tratados com esse sulfato foram observados em MEV. Também foram analisados os tabletes de pó-de-pele tratados com sulfato básico de cromo comercial e com água.

As **Figura 4.1** (a) e (b) apresentam, com um aumento de 500 vezes, a fotomicrografia do cromato de sódio P.A.. De acordo com Vieira (2004), os cristais de cromato de sódio apresentam um sistema cristalino bipirâmidal ortorrômbico com superfície porosa. A partir das figuras se observa a superfície porosa do cromato de sódio P.A..



**Figura 4.1:** Fotomicrografia da superfície do cromato de sódio P.A. com aumento de 1000x (a) e 500x (b)

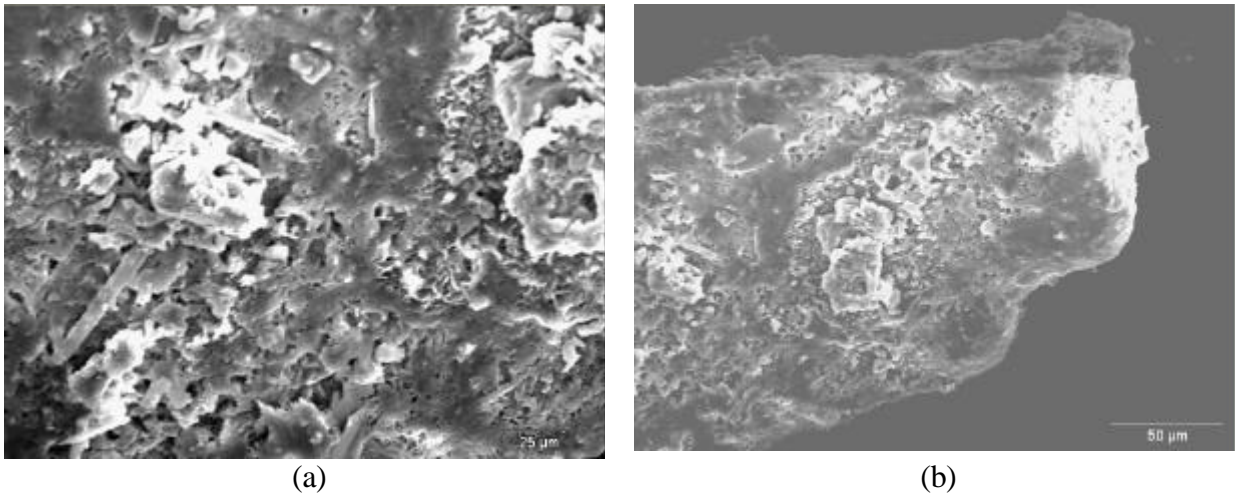
A **Figura 4.2** apresenta o espectro obtido através da análise de EDS da composição química do cromato de sódio P.A..



**Figura 4.2:** Espectro da composição química do cromato de sódio P.A.

A análise de EDS realizada no cromato de sódio P.A. teve como finalidade identificar os elementos presentes no mesmo. O resultado da análise de EDS demonstrou a presença de grande quantidade de cromo, sódio e oxigênio o que leva crer que, realmente, há presença do composto cromato de sódio. Cabe ressaltar que essa afirmação só poderia ser confirmada através de uma análise de difração de raio x.

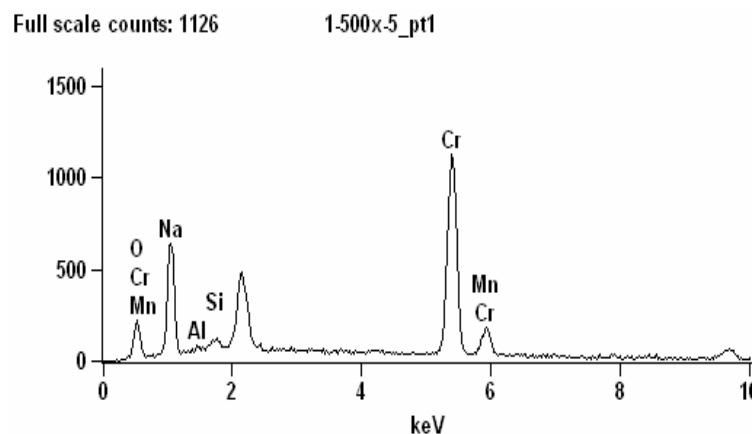
A **Figura 4.3** apresenta a fotomicrografia do cromato de sódio proveniente da fusão alcalina das cinzas com NaOH.



**Figura 4.3:** Fotomicrografia da superfície do cromato de sódio obtido a partir das cinzas com aumento de 1000x (a) e 500x (b)

É importante salientar que a produção de cromato de sódio P.A. se dá a partir do processo tradicional que utiliza como matéria prima a cromita e o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , diferente do cromato de sódio produzido pela rota alternativa que usa como fonte de sódio o  $\text{NaOH}$  e a cinza como fonte de cromo. Por esse motivo as características da superfície desse produto são distintas para cada tipo de reação.

A **Figura 4.4** apresenta o espectro obtido através da análise de EDS da composição química do cromato de sódio obtido a partir das cinzas.

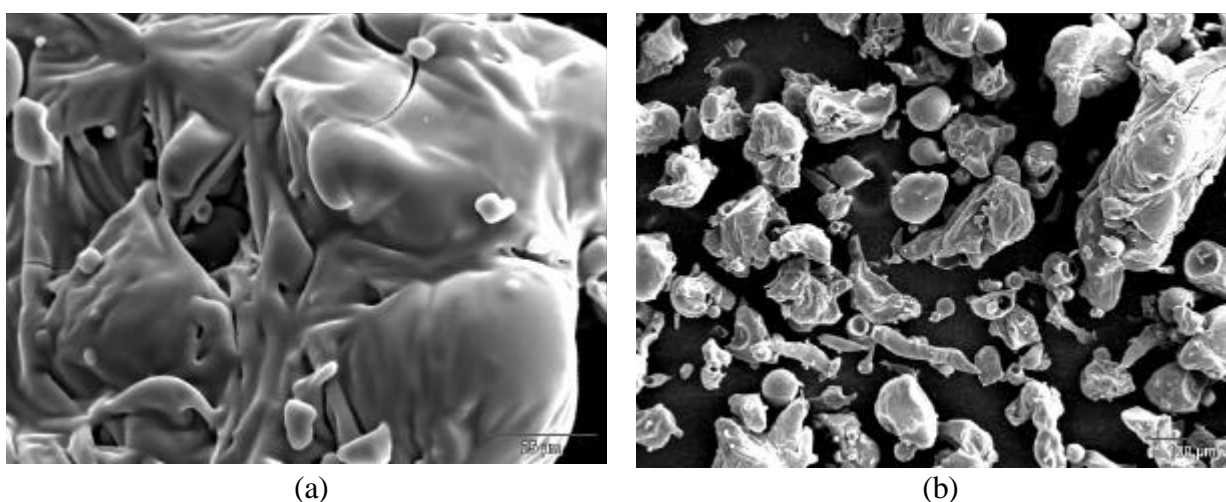


**Figura 4.4:** Espectro da composição química do cromato produzido a partir das cinzas

A partir da análise do espectro obtido na **Figura 4.4**, verifica-se que a presença dos elementos cromo e sódio, o que significa que existe a probabilidade de formação do cromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ). A presença de elementos como Al, Si e Mn deve-se ao fato dos mesmos

estarem presentes na cinza e permanecerem no produto após a reação. Ao comparar o espectro do cromato de sódio produzido a partir das cinzas (**Figura 4.4**) e do cromato de sódio P.A., (**Figura 4.2**) verifica-se que, em ambos há presença de Na, Cr e O o que confirma a provável formação do mesmo através da rota alternativa para sua produção. Cabe ressaltar que, para se certificar sobre a presença do composto cromato de sódio fez-se necessário a realização de uma difração de raio x.

Na **Figura 4.5** pode observar-se a fotomicrografia do sulfato básico de cromo comercial (Bayer).

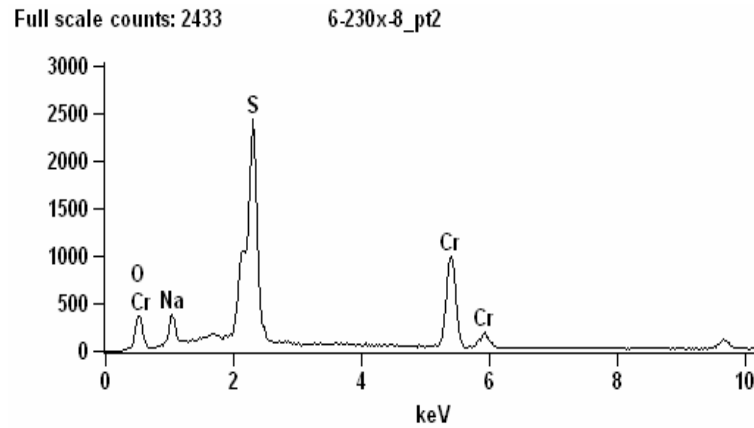


**Figura 4.5:** Fotomicrografia da superfície do sulfato básico de cromo comercial com aumento de 1000x (a) e 180x (b)

Conforme pode ser verificado através da **Figura 4.5**, o sulfato básico de cromo comercial possui grãos de tamanho irregular e as partículas de sulfato básico de cromo apresentam uma superfície, apesar de irregular, bastante lisa.

A **Figura 4.6** apresenta o espectro obtido através da análise de EDS da composição química do sulfato básico de cromo comercial.

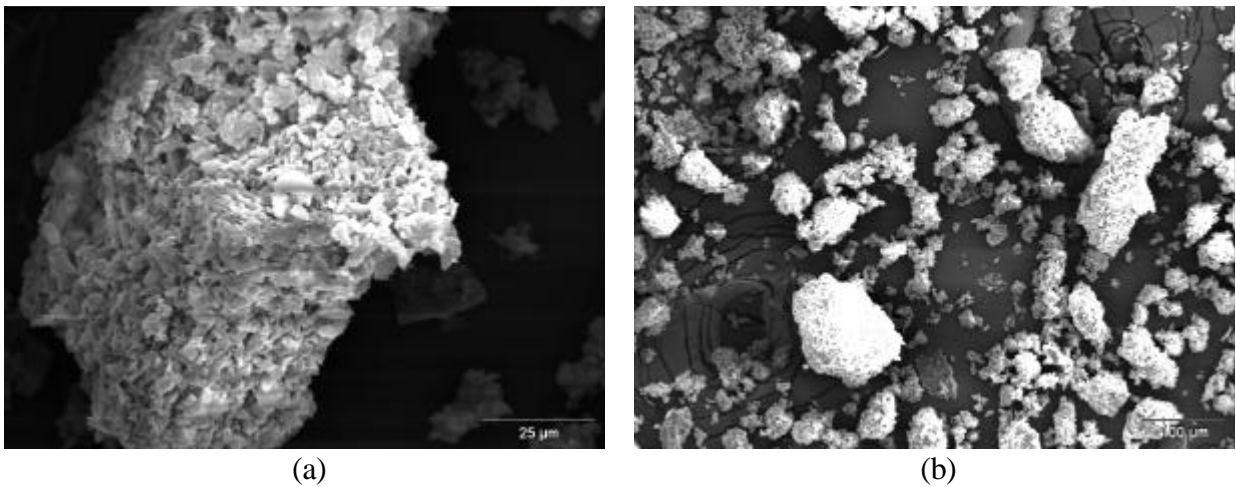




**Figura 4.6:** Espectro da composição química do sulfato básico de cromo comercial

A análise do espectro obtido na **Figura 4.6**, confirma a presença dos elementos formadores do composto sulfato básico de cromo.

Na **Figura 4.7** pode observar-se a fotomicrografia do sulfato básico de cromo obtido a partir das cinzas.



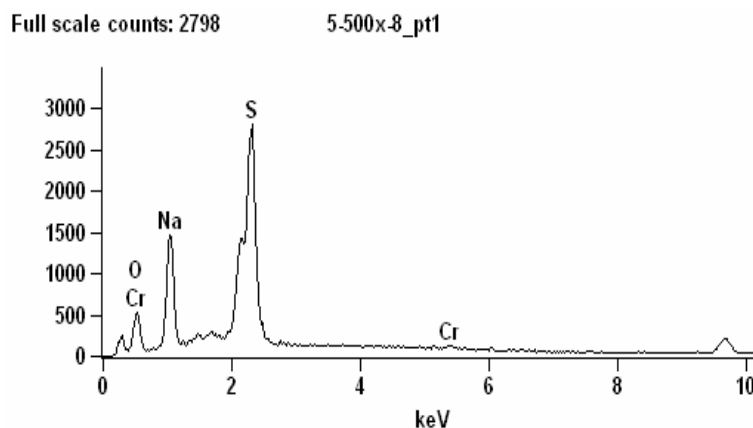
**Figura 4.7:** Fotomicrografia da superfície do sulfato básico de obtido a partir das cinzas com aumento de 1000x (a) e 180x (b)

A partir da **Figura 4.7** pode se observar que os grãos do sulfato básico de cromo obtido a partir das cinzas são de tamanho irregular e as partículas apresentam uma superfície porosa. Dados sobre a superfície do mesmo não foram encontrados na literatura.

É importante ressaltar que, as diferenças entre o sulfato básico de cromo comercial do sulfato básico de cromo obtido a partir das cinzas, bem como do cromato de sódio P.A. do

cromato de sódio obtido a partir das cinzas, devem-se às diferenças na sua preparação (matérias primas e parâmetros operacionais de reação diferentes).

A **Figura 4.8** apresenta o espectro obtido através da análise de EDS da composição química do sulfato básico de cromo produzido a partir do cromato de sódio produzido com a cinza.

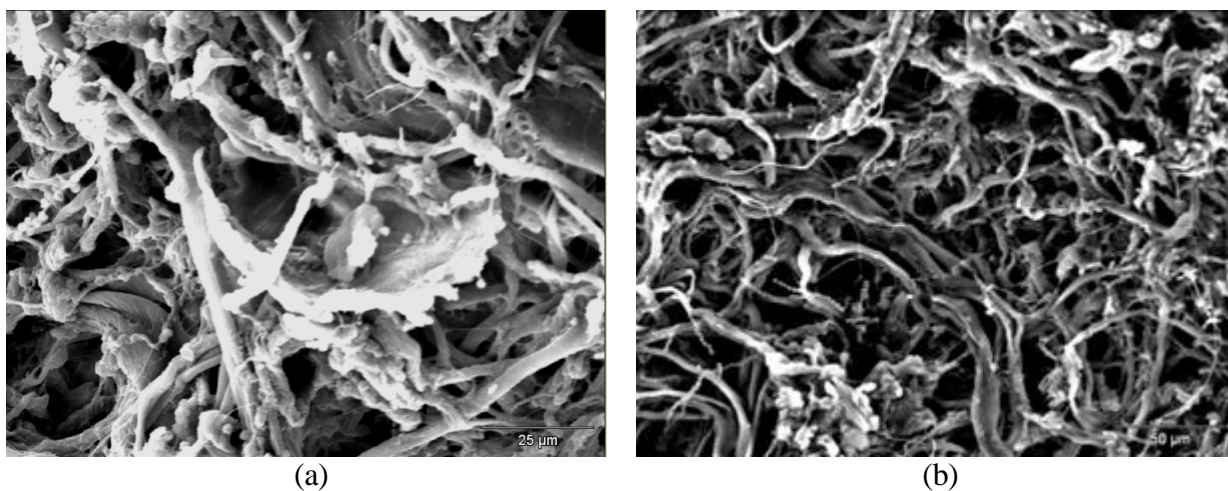


**Figura 4.8:** Espectro da composição sulfato produzido a partir do cromato de sódio obtido a partir das cinzas

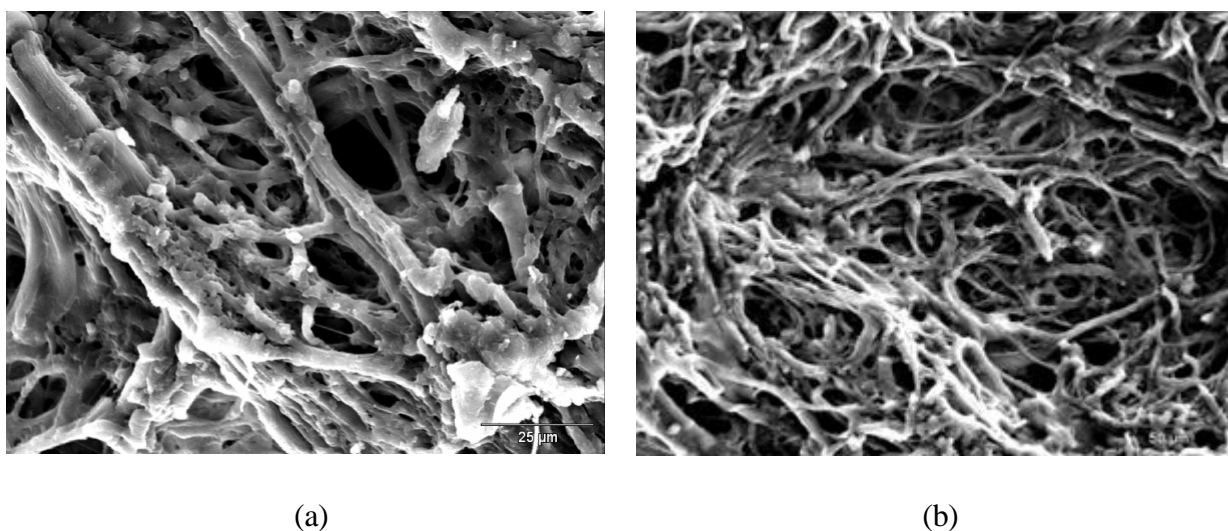
Através da **Figura 4.8** constata-se a presença dos elementos enxofre, cromo, e oxigênio formadores do sulfato básico de cromo. Cabe ressaltar que não se pode afirmar que houve a formação do produto sulfato básico de cromo cuja presença só poderia ser confirmada através de uma análise de difração de raio x.

Comparando-se o sulfato básico de cromo comercial ao produto sulfato básico de cromo obtido a partir do cromato de sódio (cinza), verifica-se a presença, em ambos, dos elementos Na e O, pois houve um ajuste no pH da solução com NaOH a fim de obter-se uma basicidade adequada para o curtimento. O sódio, presente no sulfato básico de cromo, também pode ser proveniente do excesso de NaOH que não foi removido pela extração com metanol e que permaneceu no cromato de sódio utilizado como matéria prima para produção do mesmo. Além disso, na reação de produção de sulfato básico de cromo também é formado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o que também justifica a presença de sódio no curtente. Portanto a presença desses elementos já era esperada. A pequena quantidade de cromo deve-se ao fato de que a produção de sulfato básico de cromo ocorre com diminutas quantidades do elemento devido a restrições operacionais.

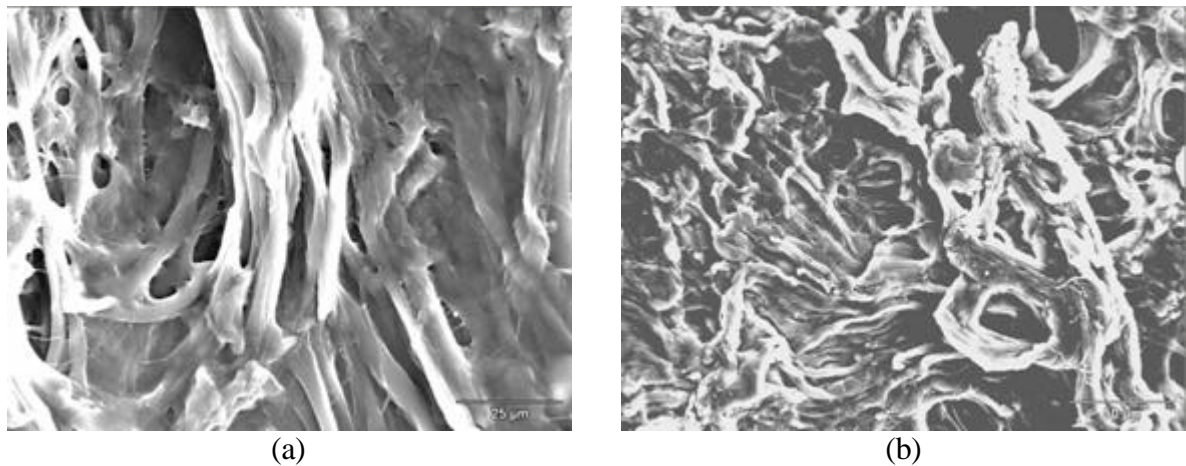
As **Figura 4.9**, **Figura 4.10** e **Figura 4.11** apresentam, respectivamente, as fotomicrografias dos tabletes de pó-de-pele curtidos com sulfato básico de cromo comercial, com sulfato básico de cromo produzido com cromato de sódio obtido a partir da cinza e tratado apenas com água.



**Figura 4.9:** Fotomicrografia da superfície do tablete curtido com sulfato básico de cromo comercial com aumento de 1000 x (a) e 500x (b)



**Figura 4.10:** Fotomicrografia da superfície do tablete curtido com sulfato básico de cromo (cinza) com aumento de 1000 x (a) e 500x (b)



**Figura 4.11:** Fotomicrografia da superfície do tablete tratado com água com aumento de 1000x (a), 500x (b).

Através das fotomicrografias da superfície dos tabletes de pó-de-pele tratados com sulfato básico de cromo comercial, sulfato básico de cromo obtido a partir das cinzas e com água (**Figura 4.9**, **Figura 4.10** e **Figura 4.11**), pode-se observar a rede de fibras, que são feixes de fibras entrelaçados. Os feixes de fibras, por sua vez, são constituídos por pequenos elementos estruturais denominados fibras elementares. Essas fibras ( $\phi=2000\text{nm}$ ) são formadas por feixes de fibrilas que se mantêm juntas e se delimitam uma das outras (a fibrila possui diâmetro entre 100-200nm).

As análises no microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostram que os tabletes de pó-de-pele curtidos tanto com sulfato básico de cromo comercial (**Figura 4.9**) quanto com sulfato básico de cromo obtido a partir do cromato de sódio das cinzas (**Figura 4.10**) apresentam estruturas semelhantes, com as fibras mais individualizadas. Isto deve-se ao fato de que, quando a pele é curtida, por exemplo, para uma reação entre substância curtente de carga positiva e centros de carga negativo do colagênio, as cadeias polipeptídicas não se aproximam, em certa medida, devido a ação das moléculas de curtente, presentes entre as cadeias.

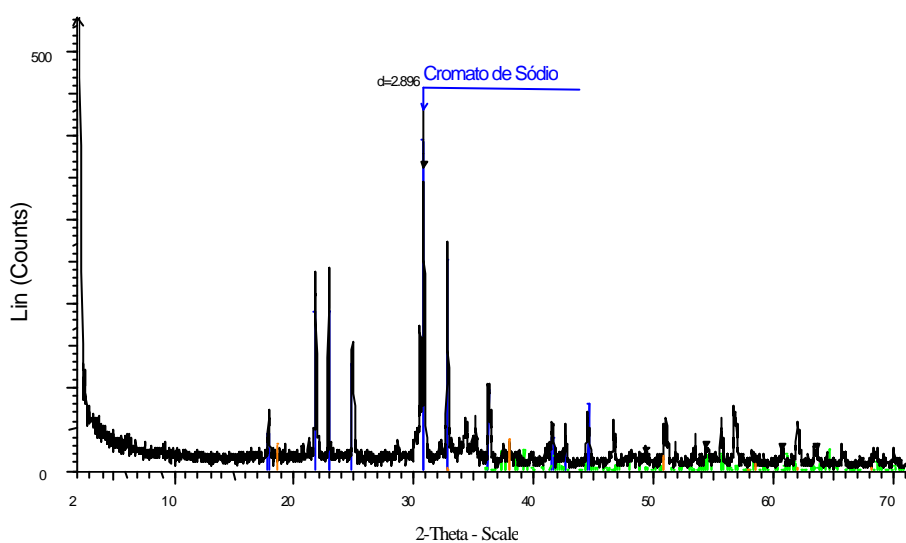
A estrutura do pó-de-pele sem curtimento (tratada apenas com água) é compacta, isto porque durante a secagem de uma pele não curtida, no início, a água capilar livre, presente nos espaços entre fibras da pele, é facilmente removida em um processo reversível. Após ocorre a remoção da água de hidratação, fortemente ligada, que circunda os grupos polares situados em extremidades das cadeias laterais de cadeias polipeptídicas (colagênio). Neste caso, há dificuldade de rehidratação. Na desidratação, os pólos positivos e negativos

aproximam-se estreitamente e ao mesmo tempo a estrutura sofre uma diminuição de volume. Em consequência da remoção da água de isolamento das fibras, estas aderem umas às outras.

#### 4.6 Difração de raio X

Foi realizada uma análise de difração de raio X (DRX) no cromato de sódio obtido a partir da fusão alcalina das cinzas com NaOH obtido segundo as condições ótimas de operação que são temperatura de reação de 700°C, tempo de reação 22,5 minutos e vazão de ar de 75 L/h e para a etapa de extração do excesso de NaOH com metanol que são um número de ciclos de 26 e uma razão sólido/líquido 1/40.

A **Figura 4.12** apresenta o difratograma de raio X do produto, sendo que a partir do espectro é possível comprovar a formação do composto de cromo hexavalente na forma de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos da indústria calçadista.



**Figura 4.12:** Difratograma do produto de reação da fusão cinzas com NaOH.

A partir do difratograma do produto de reação das cinzas com NaOH após a extração com metanol do excesso de NaOH do produto de reação foi possível verificar a existência do cromato de sódio no mesmo. As distâncias interplanares que caracterizam a formação do composto são  $d = 4,949, 4,068, 3,887, 3,572, 2,896, 2,729, 2,474, 2,170, 1,795, 1,713, 1,618, 1,495, 1,418$  e  $1,367$  e estão assinaladas, da esquerda para direita, em azul, no difratograma apresentado na **Figura 4.12**.

# Capítulo 5

## Conclusões e Sugestões

### 5.1 Conclusões

A partir dos resultados experimentais obtidos neste trabalho, para etapa de extração/solubilização de sólidos nas cinzas pode-se chegar as seguintes conclusões:

- A análise estatística dos resultados obtidos do planejamento experimental realizado na lavagem da cinza demonstrou, com 95% de confiança, que para a variável resposta teor de sólidos solúveis, apenas o efeito principal do aquecimento foi considerado significativo, dentro das condições experimentais utilizadas. Porém, para a variável de resposta o teor de cromo ( $\%Cr_2O_3$ ), a análise demonstrou, com 95% de confiança, que todos os fatores (aquecimento, concentração do ácido e tempo de repouso), bem como os efeitos de interação entre os mesmos não apresentaram significância dentro das condições operacionais utilizadas nos experimentos.
- Através da análise das variáveis de resposta para o planejamento experimental da extração/solubilização de sólidos nas cinzas (lavagem) optou-se pelo teste onde as variáveis resposta, teor de sólidos solúveis (%SS) e teor de cromo, fossem maiores numericamente, já que a finalidade da lavagem era eliminar a maior quantidade de impurezas e, ainda, concentrar o teor de cromo na mesma.

Portanto, as melhores condições para operação da lavagem foram aquecimento da solução (75°C), concentração do HCl de 3,6% e tempo de repouso da solução de 6h. É importante ressaltar que foi levado em consideração para escolha destas condições o aquecimento da solução, já que o mesmo foi o único fator significativo, ao nível de 95%, para variável resposta %SS.

- A análise dos resultados da espectrofotometria de absorção atômica na cinza do ciclone confirmou a solubilização de parte de todos óxidos presentes na cinza, menos do óxido de titânio que não é solúvel nos meios utilizados. Para os testes preliminares utilizando a cinza do ciclone a lavagem pareceu ser uma boa alternativa para eliminação das impurezas presentes nas mesmas. Porém, quando utilizou a cinza do reator de gaseificação, verificou-se um menor teor de ferro solubilizado, sendo que o teor de cromo praticamente não se alterou.

A partir dos resultados experimentais obtidos para etapa de produção de cromato de sódio obtido a partir da fusão das cinzas com NaOH pode-se chegar as seguintes conclusões:

- Através de análise estatística utilizando-se a metodologia do planejamento experimental fatorial para produção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração da indústria calçadista, foi possível identificar que, com 95% de confiança, as interações entre temperatura e tempo de reação, temperatura e vazão de ar, e tempo de reação e vazão de ar influenciam significativamente o processo.
- A análise realizada a partir dos resultados do planejamento de experimentos Composto Central Rotacional verificou as mesmas interações do planejamento fatorial 2k como significativas. A análise também demonstrou que a variância nos tratamentos é da mesma ordem de grandeza que o desvio padrão dos experimentos, o que dificultou a análise e, também, a determinação do ponto ótimo (ponto de máximo da superfície de resposta). A análise das variáveis de processo e dos tratamentos conduziram as melhores condições operacionais dos parâmetros, a fim de maximizar a resposta grau de oxidação do cromo. Estas condições foram temperatura de 700°C, tempo de reação de 22,5 minutos

e uma vazão de ar de 75L/h, onde a reprodutibilidade dos resultados foi mais amplamente testada o que torna este ponto o mais confiável.

- Embora o grau de oxidação do cromo obtido através da rota proposta não seja tão alto quanto o da rota proposta por Vieira (2004) que utilizou temperatura de reação de 1200°C, uma taxa de aquecimento de 8°C/min e obteve um grau de oxidação de 99,5%, esta alternativa foi considerada mais atrativa. Pois utiliza temperatura de reação mais baixa e gera menor volume de resíduos do que a rota citada por não utilizar a dolomita como carga de forno.

A partir dos resultados experimentais obtidos para a etapa de extração do excesso de hidróxido de sódio do produto de reação da produção de cromato de sódio pode-se chegar as seguintes conclusões:

- O estudo realizado para o processo de extração de NaOH do produto de reação da produção de cromato de sódio obteve um resultado de 92,4% o que faz com que a mesma seja uma etapa importante para o processo, já que consegue recuperar grande parte do NaOH que estava em excesso no produto, podendo ser reciclado ao processo e utilizado novamente como matéria prima.

Através dos resultados obtidos na etapa experimental de produção de sulfato básico de cromo e curtimento do pó-de-pele pode-se chegar as seguintes conclusões:

- Os valores de basicidade obtidos na produção de sulfato básico de cromo a partir do cromato de sódio produzido com as cinzas encontram-se entre 42 e 56% e podem ser considerados altos se comparados à basicidade de 33% dos sais utilizados pela indústria coureira no curtimento. Este sulfato poderia ser utilizado apenas na etapa de recurtimento ou na etapa de curtimento associado a sais de basicidade mais baixa. Este fato pode ter levado aos baixos teores de cromo fixados aos tabletes de pó-de-pele onde os valores obtidos foram em torno de 1% e deveriam ser de aproximadamente 3,5%. Alguns dos elementos presentes nas cinzas e que, por ventura, permaneceram no sulfato básico de cromo também podem estar afetando os valores de basicidade fazendo com que os mesmos estejam mais altos do que de fato deveriam ser.



Através dos resultados experimentais obtidos na caracterização dos materiais e produtos obtidos pode-se chegar as seguintes conclusões:

- Através da microscopia eletrônica de varredura MEV pode-se observar as diferenças estruturais nas amostras de cromato de sódio P.A. e de cromato de sódio obtido a partir das cinzas e do sulfato básico de cromo comercial e do sulfato básico de cromo obtido a partir do cromato de sódio (obtido a partir das cinzas). Estas diferenças devem-se ao fato de que ambos foram obtidos de formas diferentes, tanto na utilização de matérias-primas quanto nas condições operacionais do processo. Também, através da MEV, pode-se observar a semelhança entre a estrutura das fibras nos tabletes de pó-de-pele tratadas com o sulfato básico de cromo comercial e o sulfato básico de cromo produzido a partir do cromato (cinza).
- Através da análise de difração de raio X foi comprovada no produto de reação a formação do composto de cromato de sódio.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Testar métodos densimétricos a fim de eliminar a sílica e outros elementos presentes nas cinzas e que possam interferir na qualidade do produto final;
- Diminuir a razão 1/7 de cinza/NaOH pesquisando materiais para o cadinho de reação resistentes ao ataque do hidróxido de sódio e que resista a temperaturas e tempos de reação maiores;
- Realizar análise de difração de raio (DRX) no produto da redução do cromato de sódio, obtido a partir da cinza, com ácido sulfúrico 98% e glicose a sulfato básico de cromo a fim de confirmar a presença do composto no produto;
- Testar a obtenção de sulfato básico de cromo a fim de obter sal para curtimento, de basicidade mais baixa, em torno de 33%;

- Testar o curtimento associando o sal sulfato básico de cromo produzido a partir deste trabalho, com basicidade em torno de 50%, em combinação com curtentes de basicidade inferior (em torno de 33%);
- Pesquisar um procedimento que determine e elimine as impurezas da cinza que por ventura estão consumindo um excesso de ácido sulfúrico 98% e glicose na etapa de redução do cromato de sódio a sulfato básico de cromo alterando assim a basicidade do sal;

## Referências Bibliográficas

- ABNT- NBR 13.241 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Banho residual de curtimento e recurtimento – Determinação do teor de óxido de cromo (III), 1995.
- ADZET, J. M. A. Quimica-tecnica de Teneria. Romanya/Valls. Barcelona, 1985.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ASTDR). Toxicological profile for chromium. Syracuse: U.S. Department of Health & Human Services, 2000.
- ALI, S.J.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. Novel approaches to the recovery of chromium from the chrome-containing wastewaters of the leather industry. *Green Chemistry*, v.2, p.298-302, 2000.
- AQUIM, P. M., “Balanço de Massa dos Processos de Ribeira e Curtimento”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- 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. *Environ. Sci. Technol.* v.38, p.300-306, 2004.
- ARSLAN, C., ORHAN, G. Investigation of chrome (VI) oxide production from chromite concentrate by alkali fusion. *International Journal of Mineral Processing*, v.50, p.87-96, 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO. Dados Estatísticos. Guia Brasileiro do Couro, p.87-89, Estância Velha, 1994.
- ASTM D2807-93 (Reapproved 1998)– Annual Book of American Society for Testing and Materials Standard, Test Method for Chromic oxide in leather (*Perchloric Acid Oxidation*), p.280-282, 1998.
- ASTM D3913-93 (Reapproved 1998)– Annual Book of American Society for Testing and Materials Standard, Test Method for Acidity in Basic Chromium Tanning Liquors, p.410 e 411, 1998.
- ASTM D3897-93 (Reapproved 1998)– Annual Book of American Society for Testing and Materials Standard, Practice for Calculation of Basicity of Chrome Tanning Liquors, p.406, 1998.

- ASTM D3898-93 (Reapproved 1998)– Annual Book of American Society for Testing and Materials Standard, Chromic oxide in Basic Chromium Tanning Liquors, p.408 e 409, 1998.
- BARROS, M.A.S.D.; ARROYO, P.A.; SOUSA-AGUIAR, E.F.; SEGARRA,V. O processamento das peles. Disponível na internet. URL: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capituloiv.pdf> acesso em 11 de março de 2006.
- BASEGIO, T. M. Estudo da Utilização da Cinza da Serragem de Couro Curtido ao Cromo para a Obtenção de Materiais Refratário. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM)- Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.
- BERRY, F.J.; CONSTANTINI, N.; SMART, L.E. Synthesis of chromium-containing pigments from chromium recovered from leather waste. *Waste Management*, v.22, p.761-772, 2002.
- BOX, G.E.P., HUNTER, W.G., HUNTER, J.S. *Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*, John Wiley & Sons, New York, N.Y., 1978.
- BUGIN, A. Aterro de Resíduos Sólidos Industriais. *Setor Couro*, São Leopoldo, v.9, n.55, p.33-37, 1994.
- CARNEIRO,S., ALMEIDA, M.F., FERREIRA, M. J., Factors Influencing Chromium Recovery From Chromium Sulphate Tanned Leather Scrap Ashes, *JALCA*, vol. 87, pg. 1-10, 2002.
- CHWASTOWSKA, J.; SKWARA, W.; STERLINSKA, E.; PSZONICKI, L. Speciation of chromium in mineral waters and salinas by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. v.66, p.1345–1349, 2005.
- CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. *Manual básico de Resíduos Industriais de Curtume*. p. 57, 1994.
- COLEMAN, E.D.; MONTGOMERY, D.C. A systematic Approach to planning for a design industrial experiment. *Technometrics*, v.35, n.1, p1-12, 1993.
- COMTE, P. Valorização de subprodutos de curtumes. *Tecnicouro*, v.4, n.6, p. 36-43, 1982.
- ERDEM, M. Chromium recovery from chrome shaving generated in tanning process. *Journal of Hazardous Materials*, Article in press, 2005.

- FEPAM, Relatório Sobre a Geração de Resíduos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul, p. 26, 2003.
- GODINHO, M. Gaseificação e combustão combinadas de resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista. Exame de qualificação para tese de doutorado. PPGEMM, Porto Alegre 2004
- GODINHO, M. Parâmetros operacionais no gaseificador para resíduos de couro. Anais XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2006.
- GRATACOS, E., BOLEDA, J., POTAVELLA, M., ADZET, J.M., ILUCH, G., Tecnología Química Del Cuero, Barcelona, 1962.
- GUTTERRES, M. Considerações sobre o Curtimento ao Cromo e Meio Ambiente. Revista do Couro, Novo Hamburgo, p.28 e 29, 1997.
- GUTTERRES, M. S, “Aproveitamento de Serragem de Couro Curtido ao Cromo para Obtenção de Compósitos Utilizados em Chapas”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.
- GUTTERRES, M. S., Tecnologia do Couro. Apostila da Disciplina de Tecnologia do Couro 1, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- HANSNEN, M.B.; RYDIN, S.; MENNÉ, T.; JOHANSEN, J.D. Quantitative aspects of contact allergy to chromium and exposure to chrome-tanned leather. Contact Dermatitis, v.47, p.127-134, 2002.
- HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK (HSDB). Copper. In: TOMES CPS TM SYSTEM. Toxicology, occupational medicine and environmental series. Englewood: Micromedex, CD-ROM, 2000.
- HELPER, P. J. Rebaixamento do couro seus problemas e soluções. Revista do Couro, p.36, 1991.
- HERFELD, H. V. H., Bibliothek des Leders. Kurt Faber: Gerbmittel, gerbung und Nachgerbung. Frankfurt, p.83, 1990.
- HOINACKI, E.; MOREIRA, M.V.; KIEFER, C.G. Manual Básico de Processamento do Couro. Porto Alegre: SENAI/RS, 402p, 1994.
- HULTMAN, S.J.; RICH, G.L.; DAILEY, D.B.; TUNISON, D.E. US Patent N°3,336,102,1967.

- HUNDLEY, G L; OLSEN, R.S. A Chemical Method for Recovering Chromium From Domestic Chromites. Chromium-Chromite: Bureau of Mines Assessment and Research, p. 63-70. 1986.
- IARC (1997) Chromium, Nickel and Welding, Lyons, International Agency for Research on Cancer, (IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, p. 49-256, Vol. 49). Disponível na internet. URL: [http://ecb.jrc.it/classlab/3202a14\\_N\\_lead\\_chromates.pdf](http://ecb.jrc.it/classlab/3202a14_N_lead_chromates.pdf) e <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol49/volume49.pdf> acesso em 23 fev. 06.
- INTERNACIONAL UNION ENVIROMENT COMISSION – IUE. Recommendations for tannery solid by-product management. South Africa : IUE Commission. 6p, 2001.
- LANGERWERF, I. S. A.; PELCKMANS, H.H. A. Chromium containing wastes of the leather industry. Congresso IULTCS 1981, Buenos aires, V.8, p. 1-7, 1981.
- LAUDER, W.B.; HARTFORD, W.H. US Patent N° 3,095,266, 1963.
- LOLLAR, R.M. Chromium: A continuing concern. The Leather Manufacturer, Boston, p.19-20, 104/12, 1986.
- MARTINS, C., Determinação das espécies de cromo nas cinzas da incineração de couro Wet-blue em reatores de leito fixo e leito fluidizado. 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – PPGEQ) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
- MINATO, H.; YOSHIDA, M. Site Remediation Technique for Hexavalent chromium contamination soils. Proceedings of the International Symposium "High Altitude & Sensitive Ecological Environmental Geotechnology", Nanjing, p.24-27, 1999.
- MOREIRA, M.V; TEIXEIRA, R.C. Estado da Arte Tecnológico em Processamento do Couro: Revisão bibliográfica no âmbito internacional, Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 242p, 2003.
- ORGILÉS, A. C. Recuperação de cromo e energia a partir de resíduos de couro. Tecnicouro, Novo Hamburgo, v.16, n.3, 6p, 1994.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. "Chemical Engineer's Handbook", 6<sup>th</sup> Ed. McGraw-Hill, New York, p. 7-27, 1984.
- PRADO, L.N.; LUCCA, R.M.D.; RESENDE, S.E. Eficiência na produção com tecnologias limpas. Revista do Couro, n°155, Novo Hamburgo, Brasil, 2002.
- REICH, G. Betrachtungen zur Zukunft der Chromgerbung. Leder & Häute 14, p. 13-20, 1993.

- RIBEIRO, J.L.D.; CATEN, C.S.T. Série monográfica Qualidade – Projeto de Experimentos. Porto Alegre: FEENG/UFRGS, 128p, 2001.
- RIBEIRO, K. Hidrólise de Resíduos de Couro Curtido ao Cromo. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM)- Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- ROCCA, A. C. C. *et. al.* Resíduos Sólidos Industriais. (Trabalho elaborado pelo corpo técnico da CETESB), ed. 2, 234p, São Paulo, 1993.
- RUTLAND, F.H. Environmental Compatibility of Chromium-Containing Tannery and other leather product wast at Land Disposal Sites. The Journal of the American Leather Chemists Association, v. 86, n.10, p. 364-375, 1991.
- SELBACH, P.A. Descarte e biodegradação de lodos de curtume no solo. Revista do Couro, p.51-62, Estância Velha, 1991.
- SHEIBE, E.; POHREN, E. O couro no século XXI: Aspectos econômicos e ambientais do curtimento ao cromo no século XXI. Revista do Couro, ed 181, 2006.
- SILVA, C.S.; PEDROZO, M.F. Série Cadernos de Referência Ambiental, v. 5 Ecotoxicologia do cromo e seus compostos Salvador, CD-ROM, 2001.
- SIMONCINI, A. Rebaixamento contínuo: uma possibilidade concreta. Revista do couro, p. 36, 1991.
- SPRINGER, H.; LUCCHESI, F. Estágio atual do tratamento de efluentes industriais de líquidos e do aproveitamento de resíduos de curtumes. Tecnicouro, v.4, p. 28-32, 1982.
- TADESSE, I., ISOAHO, S.A.; GREEN, F.B.; PUHAKKA, J.A. Lime enhanced chromium removal in advanced integrated wastewater pond system. Bioresource Technology 2005.
- TAYLOR, M.M; DEFENDORF, E.J; THOMPSON, C.J; BROWN, E.M; WARMER, W.N; CABEZA,L.F. Extraction of value added byproducts from the treatment of chromium containing collagenous leather industry waste. Journal of the Society of Leather Technologies & Chemists, v.81,n.1, p.5-13,1997.
- VIEIRA, M. S., Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos de couro da indústria coureira e calçadista visando a obtenção de cromato de sódio (VI). 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – PPGEQ) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

- WERKEMA, M.C.C; AGUIAR, S. Planejamento e Análise de Experimentos: como identificar e avaliar as principais variáveis influentes em um processo. Belo Horizonte, MG: Fundação Christiano Ottoni, Escola de Engenharia de UFGM, V.8, 294p, 1996.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. Chromium. Geneva. 1988 Environmental Health Criteria, (nº 61) disponível na internet. URL: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm> acesso em 23 fev. 2006.
- XU, H.-B; ZHANG, Y.; Li, Z.-H.; ZHENG, S.-L.; WANG, Z.-K.; QI, T.; LI, H.-Q. Development of a new cleaner production process for producing chromic oxide from chromite ore. Journal of Cleaner Production, Article in press, 2004.
- YILDIZ, K.; SENGIL, A., Investigation of efficient conditions for chromate production from chromite concentrate by alkali fusion. Scandinavian Journal of Metallurgy. V.33, p.251-256, 2004.



# Anexo A

## Processamento da pele

A pele passa por diversos processos que intercalam operações unitárias, químicas e mecânicas até ser transformada em couro e receber o acabamento final. As operações químicas em batelada são realizadas em fulões (tambores cilíndricos de movimento rotacional) e as operações mecânicas são feitas em máquinas onde as peles são inseridas uma a uma entre cilindros de transporte e outros de corte ou de pressão. Ao longo do processo são gerados resíduos e entre eles estão os resíduos contendo o metal cromo.

A seguir será apresentada uma revisão sucinta sobre as etapas pelas quais passa a pele até a obtenção do couro, segundo os seguintes autores: Barros et al. (2006), Gutterres (2005), Vieira (2004), Aravindhana et al. (2004), Ali et al. (2000), Moreira et al. (2003) e Hoinacki (1994).

### 1. Conservação da pele

A conservação tem por finalidade interromper a decomposição da matéria-prima, conservando-a até o início do processamento. Este processo baseia-se na desidratação da pele impedindo o desenvolvimento bacteriano e a ação enzimática. Geralmente é utilizado cloreto de sódio para conservação. A desvantagem de sua utilização é devido à enorme quantidade de sal empregada ocasionando problemas de poluição. Também são utilizados outros conservantes como agentes antissépticos.

## 2. Remolho

O remolho ou reverdecimento é o primeiro tratamento ao qual as peles são submetidas ao iniciar o processo de fabricação do couro sendo o mesmo é realizado em fulões com emprego de água. É uma das chamadas operações de ribeira, que vão desde o remolho até o píquel. No remolho é feita a reposição da água à pele e são igualadas as diferenças de umidade ocasionadas pela conservação. Para peles frescas, o principal objetivo do remolho é a eliminação de sujidades e sangue, para peles secas é a reposição de água. Para peles conservadas com sal devem ocorrer os dois e, além disso, o sal usado para conservação deve ser eliminado.

## 3. Depilação e Caleiro

A depilação influi de forma determinante na qualidade do couro. Nesta etapa removem-se os pelos e o sistema dérmico. Na depilação os íons hidroxila além de sulfetos e aminas são responsáveis pela ação química sobre os pelos.

O caleiro, feito com emprego de água e cal, é responsável pelo preparo da pele com forte ação sobre o colagênio e outras proteínas, abertura e inchamento da estrutura fibrosa e ação sobre as gorduras. A abertura das fibras é necessária para que se tenha uma perfeita e uniforme ação dos produtos químicos em todos os processos subseqüentes.

## 4. Descarne e Divisão

O descarne tem por objetivo eliminar, através de ação de retirada, por meio de lâminas, os resíduos de carne e tecido adiposo que estejam aderidos à pele. Sua finalidade é facilitar a penetração dos produtos químicos aplicados em etapas posteriores. A pele assim obtida sofre recortes visando aparar e remover apêndices. Em seguida, a pele é submetida à divisão, em toda sua extensão, em duas ou mais camadas, para possibilitar o seu aproveitamento. A camada superior, que ficava externa no animal, é denominada flor, enquanto que as camadas inferiores são conhecidas como raspas.

## 5. Desencalagem

Este processo remove as substâncias alcalinas depositadas ou quimicamente combinadas à pele. Na desencalagem, em meio aquoso, são utilizados produtos que reagem com a cal dando origem a produtos de grande solubilidade facilmente removíveis por lavagem. Consegue-se assim reverter o inchamento da pele desprovida de pelo. São usados sais amoniacais tais como cloreto de amônio e sulfato de amônio e sais ácidos como bissulfito de sódio.

## 6. Purga

A purga é uma complementação mais fina da limpeza da pele. O processo de purga objetiva completar o afrouxamento e promover a peptização da textura fibrosa da pele por meio do emprego de enzimas específicas, no banho de desencalagem ou em novo banho. A pele purgada é mais permeável ao ar e à água.

## 7. Píquel

A piquelagem tem por objetivo acidificar a pele e com isto prevenir que compostos de cromo adstringentes de alta basicidade estabeleçam ligações já na superfície da pele, e preparar as fibras colágenas para uma fácil penetração dos agentes curtentes. Nesta etapa ocorre a complementação da desencalagem, a desidratação das peles e a interrupção da atividade enzimática. Através do tratamento ácido das peles no píquel, os grupos amino da pele são transformados nos sais amônio do ácido de piquelagem.

Após o píquel a pele apresenta-se limpa e isenta de substâncias e materiais que não interessam no produto couro. No entanto, não apresenta estabilidade e assim como a pele verde, também está sujeita às mesmas ações de agentes agressivos, à degradação e a putrefação.

## 8. Acabamento

O acabamento tem por objetivo enobrecer o couro. Deve, portanto, conferir à sua superfície as propriedades desejadas, conservando não somente seu aspecto natural, mas também conferindo-lhe outras vantagens.

Com o acabamento, busca-se melhorar a classificação dos couros sem dar quebra da flor ou flor solta, diminuir defeitos superficiais e riscos, proporcionar brilho adequado e uniforme, igualização de cor, efeito de sombra ou contraste, e ainda, conservando ou devolvendo o aspecto natural.

A operação de acabamento pode ser dividida em quatro etapas: acabamento molhado, secagem, pré-acabamento e o acabamento propriamente dito. O acabamento molhado inicia com o enxugamento, que consiste em eliminar o excesso de água para facilitar o rebaixamento.

Na operação do rebaixamento ocorre o ajuste da espessura do couro, considerando a espessura que deverá prevalecer no final do processamento do couro acabado. Nesta operação ocorre a maior geração de resíduo sólido curtido, sendo denominado de serragem da rebaixadeira (SR). Estes resíduos contêm de 2,5 a 5,0% de óxido de cromo.

A operação de rebaixamento não só produz um couro na espessura desejada e parelha como, também, faz com que se abram as fibras, facilitando a introdução de produtos químicos no couro nas operações seguintes (HELFER, 1991). De acordo com Simoncini (1991) as fases sucessivas de tingimento e de engraxe dependem do sucesso da operação de rebaixamento.

## **Anexo B**

### **Planejamento de Experimentos**

A metodologia conhecida como planejamento de experimentos foi introduzida por Fischer em 1935 e inicialmente aplicada a experimentos de agricultura. Posteriormente essa metodologia difundiu-se rapidamente em campos como agronomia, Biologia, Engenharia Química, Engenharia Industrial e Engenharia de Qualidade. Atualmente, projeto de experimentos tem sido aplicado em todas as áreas de conhecimentos.

O planejamento de experimentos trata-se de uma metodologia apoiada em conceitos estatísticos, destinada a otimizar o planejamento, execução e análise de um experimento permitindo, assim, que se estruture a seqüência de ensaios de forma a traduzir os objetivos pré estabelecidos pelo pesquisador (RIBEIRO e CATEN, 2001).

Através de métodos estatísticos, pode-se determinar se uma dada variação na variável de resposta está associada a variações nos parâmetros de processo ou se está vinculada exclusivamente ao erro experimental.

O experimento planejado consiste em um teste ou uma série de testes nos quais se introduzem mudanças ou estímulos deliberados nas variáveis de entrada do processo, de forma que seja possível observar e identificar os efeitos nas variáveis resposta ou de saída.

O primeiro passo de um planejamento de experimentos é a determinação das variáveis importantes, essa informação pode ser obtida através da experiência ou a partir de planejamentos fracionários que permite estudar uma dezena de fatores de uma só vez.

Para se definir a influência dos parâmetros de estudo sobre a variável resposta pode-se utilizar a técnica fatorial, ou seja, o planejamento fatorial completo, que permite alcançar este objetivo com a realização do menor número de experimentos possível. Os mesmos devem ser organizados em uma matriz experimental a fim de garantir que as informações obtidas sejam confiáveis e que os recursos disponíveis para a experimentação sejam bem utilizados (MONTGOMERY, 1991).

No caso de uma descrição mais detalhada, pode-se empregar a modelagem por mínimos quadrados, obtendo-se um modelo empírico do sistema. Para otimização do sistema, ou seja, para maximização ou minimização de algum tipo de resposta, a metodologia a ser utilizada denomina-se Projeto de Superfície de Resposta, também baseada na modelagem por mínimos quadrados onde os coeficientes dos modelos podem ser estimados mais eficientemente.

Os termos mais frequentemente utilizados em projetos de experimentos, conforme Montgomery (1984), Coleman e Montgomery (1993) e Werkema e Aguiar (1996), que serão citados neste trabalho são descritos a seguir:

- Variáveis de resposta: são as variáveis escolhidas para quantificar as características de qualidade de interesse, são os resultados de um sistema de medição, registradas após a realização do ensaio;
- Parâmetros de processo: são as variáveis do processo de produção ou da composição de um produto que podem ser controladas e que tenham efeito sobre as variáveis de resposta. Estes se dividem em fatores controláveis e fatores constantes;
- Fatores controláveis: são o subconjunto dos parâmetros de processo que são eleitos para serem ensaiados a vários níveis no experimento. São as variáveis mensuráveis, controláveis e, se espera que tenham influência sobre as variáveis de resposta;

- Fatores constantes: são o subconjunto dos parâmetros de processo que não serão estudados no experimento, sendo mantidos constantes com o objetivo de reduzir o tamanho do experimento ou do erro experimental;
- Tratamento ou ensaio: é a combinação dos fatores controláveis realizada no decorrer do experimento;
- Repetição: consiste na realização do ensaio sob as mesmas condições experimentais repetidamente. A repetição permite obter uma estimativa da variabilidade na variável de resposta devida ao erro experimental;
- Aleatorizar: consiste em realizar os ensaios por acaso quanto à ordem de realização dos tratamentos. Isto permite que os efeitos dos fatores de ruído presentes no experimento, que afetam as variáveis de resposta, sejam distribuídos evitando-se os possíveis confundimentos na avaliação dos efeitos dos fatores controláveis com os fatores de ruído.

Segundo Montgomery (1984) e Werkema e Aguiar (1996) o planejamento de experimentos com enfoque estatístico é realizado pelas etapas de: (a) identificação dos objetivos do experimento; (b) seleção das variáveis de resposta; (c) escolha dos fatores controláveis e seus níveis; (d) planejamento do procedimento experimental; (e) realização do experimento; (f) análise de dados e interpretação dos resultados.

## 1. Planejamento Fatorial $2^k$

O planejamento de experimento  $2^k$  envolve  $k$  fatores e cada um deles possui dois níveis diferentes.

No procedimento de otimização, a primeira etapa consiste em identificar uma função matemática que modele a variação das respostas em função da variação dos fatores investigados. Nesta análise supõe-se que a resposta  $y$  possa ser representada por uma função polinomial dos fatores controláveis  $x_1, x_2, \dots, x_k$ . A primeira função utilizada para se aproximar ao conjunto de resultados é o polinômio de primeira ordem, onde se verifica se a variação da resposta é bem modelada por uma superfície plana.

Porém, se o teste estatístico demonstrar que o modelo linear não satisfaz as condições de operação do sistema devido a existência de uma curvatura na superfície de resposta, pode-se aproximar o conjunto de resultados a uma função representada por um polinômio de ordem mais alta como um modelo de segunda ordem.

## 2. Planejamento Composto Central

Para se obter uma eficiência maior na determinação dos coeficientes dos modelos utiliza-se um projeto experimental denominado de Projeto de Superfície de Resposta. Portanto, para o ajuste de modelos lineares, utiliza-se a classe de experimentos  $2^k$  com bastante eficiência e para o ajuste de modelos quadráticos a técnica mais recomendada é a do Projeto Composto de Segunda Ordem, devido ter como base um projeto  $2^k$ , exigir um número pequeno de experimentos e poder contemplar blocagem, rotacionalidade e ortogonalidade. A classe de planejamento rotável mais usada para ajustar o modelo de segunda ordem é o Planejamento Composto Central.

Em geral, um planejamento composto central para  $k$  fatores, devidamente codificados como  $(x_1, \dots, x_k)$ , é formado de três partes:

1. Uma parte chamada de fatorial (ou cúbica), contendo um total de  $n_{fat}$  pontos de coordenadas  $x_i = -1$  ou  $x_i = +1$ , para todos os  $i = 1, \dots, k$ ;
2. Uma parte axial (ou em estrela), formada por  $n_{ax} = 2k$  pontos com todas as coordenadas nulas exceto uma, que é igual a um certo valor  $\alpha$  (ou  $-\alpha$ );
3. Um total de  $n_{centr}$  ensaios realizados no ponto central, onde, é claro,  $x_1 = \dots = x_k = 0$ .

Para realizar um planejamento composto central é necessário definir como será cada uma dessas três partes. É preciso decidir quantos e quais serão os pontos cúbicos, qual o valor de  $\alpha$ , e quantas repetições faremos no ponto central.

Os  $2k$  pontos axiais, são localizados em  $(\pm a_1, 0, 0, \dots, 0)$ ,  $(0, \pm a_1, 0, \dots, 0)$ ,  $(0, 0, \pm a_1, \dots, 0)$ , ...,  $(0, 0, 0, \dots, \pm a_1)$ , sendo que  $a_1$  é dado pela equação (1.1).



$$\mathbf{a} = \sqrt[k]{2^k} \quad (1.1)$$

Uma propriedade importante para os experimentos utilizados para o ajuste de modelos de superfície de resposta é a rotabilidade, pois o modelo ajustado estima a variável resposta com igual precisão em todos os pontos da região experimental que estejam a mesma distância do centro do planejamento. O planejamento de segunda ordem, segundo Box, Hunter e Hunter (1978), deve exigir rotabilidade, ou seja, a variância deve ser a mesma para todos pontos equidistantes do centro do planejamento, portanto a variância da resposta predita é constante na esfera. Um planejamento composto central é rodável dependendo da escolha do  $\alpha$ , o valor do mesmo depende do número de pontos da porção fatorial do planejamento (equação 1.1).

Para um planejamento composto central para 3 fatores os pontos cúbicos são idênticos aos de um planejamento fatorial de dois níveis. As repetições no ponto central têm duas finalidades: fornecer uma medida do erro puro e estabilizar a variância da resposta prevista. Para estabilizar a variância, uma regra prática é fazer de 3 a 5 ensaios repetidos se  $\alpha$  estiver próximo de  $\sqrt{k}$ , e somente um ou dois a mais se estiver perto de 1. Para obter uma estimativa do erro, sabe-se que quanto mais repetições melhor.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)