

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

**RECUPERAÇÃO DO CROMO CONTIDO NAS CINZAS
PROVENIENTES DA INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS
SÓLIDOS DAS INDÚSTRIAS COUREIRA E CALÇADISTA
VISANDO A OBTENÇÃO DE CROMATO DE SÓDIO(VI)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Máique! Santos Vieira

Porto Alegre

2004

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

**RECUPERAÇÃO DO CROMO CONTIDO NAS CINZAS
PROVENIENTES DA INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS
SÓLIDOS DAS INDÚSTRIAS COUREIRA E CALÇADISTA
VISANDO A OBTENÇÃO DE CROMATO DE SÓDIO(VI)**

Máique! Santos Vieira

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

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientador:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Porto Alegre

2004

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 Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista visando a obtenção de cromato de sódio (VI)**, elaborada por Máiquel Santos Vieira, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dra. Eliena Jonko Birriel (DENQ/UCS)

Prof. Dr. André Jablonski (PPGEMM/UFRGS)

Prof. Dra. Mariliz Gutterres Soares (PPGEQ/UFRGS)

RESUMO

O processo de transformação da pele em couro envolve uma seqüência complexa de reações químicas e processos mecânicos, no qual o curtimento representa fundamental estágio, por propiciar à pele características como qualidade, estabilidade hidrotérmica e excelentes propriedades para uso. O sulfato básico de cromo trivalente é o agente curtente predominantemente empregado no curtimento de peles em todo o mundo. É produzido a partir do cromato de sódio, industrialmente obtido do minério de cromo. Consideráveis quantidades de resíduos sólidos contendo cromo são geradas pelas indústrias coureira e calçadista. Estes resíduos tem sido motivo de preocupação constante, uma vez que são considerados perigosos devido a presença do cromo. O processo de incineração destes resíduos é uma importante alternativa a ser considerada, em decorrência de suas características de redução de massa, volume e possibilidade de aproveitamento da energia térmica dos gases de combustão. O processo de incineração dos resíduos das indústrias coureira e calçadista dá origem a cinzas contendo cerca de 40% de cromo que pode ser submetida a um processo de recuperação. Este trabalho apresenta os resultados da pesquisa sobre a utilização das cinzas, provenientes da incineração dos resíduos sólidos da indústria coureira e da indústria calçadista, para a produção de cromato de sódio(VI). No processo de planejamento e de condução dos experimentos foram utilizadas as técnicas de Planejamento Fatorial 2^k , Metodologia de Superfície de Resposta e Análise de Variância na avaliação da produção de cromato de sódio(VI). Os fatores investigados foram: temperatura, taxa de aquecimento, tempo de reação, vazão de ar e quantidade de dolomita. A partir das variáveis selecionadas identificaram-se como parâmetros importantes a temperatura e a taxa de aquecimento. As superfícies de resposta tridimensionais obtidas a partir dos modelos de segunda ordem ajustados aos dados experimentais, apresentaram o comportamento do efeito conjugado dos fatores temperatura e taxa de aquecimento sobre a variável resposta grau de oxidação, desde a temperatura de início da reação química até a temperatura limite utilizada industrialmente. As condições de operação do processo de produção de cromato de sódio(VI) foram otimizadas. Os níveis ótimos dos fatores de controle aplicados as cinzas dos resíduos da indústria calçadista, geradas em uma planta piloto com incinerador de leito

fixo, com tecnologia de gaseificação e combustão combinadas, apresentaram um grau de oxidação superior a 96% para as cinzas coletadas no ciclone e de 99,5% para as cinzas coletas no reator de gaseificação. Os resíduos sólidos, as cinzas e o produto de reação foram caracterizados por análises químicas, fluorescência de raio-X, microscopia eletrônica de varredura e difração de raio-X.

Palavras-chave: cromo, recuperação, cinzas, incineração, resíduos sólidos, couro, cromato de sódio, sulfato básico de cromo

ABSTRACT

The transformation process of hides and skins in leather involves a sequence of complex chemical reactions and mechanical processes. Amongst these, tanning is the fundamental stage, which gives these leather characteristics: top handling quality, high hydrothermal stability and excellent properties of use. Trivalent chromium salts, typically hydrated basic chromium sulfate, are the most widely used tanning agent in the world. It is derived from Sodium Chromate that is industrially derived from ore chromate. Most quantity of solid wastes with chromium comes from leather and leather shoes industries. These leather wastes have been being the reason of constant worry because chromium makes it dangerous. The leather waste incineration process is an important alternative to be considered, because it results in reduction of mass, volume and allow make use of thermal energy. The incineration process waste residues, of leather and leather shoes industries, origins ashes with 40% of chromium that can pass through a process of recuperation. This paper presents the research results about ashes utilization, deriving from waste residues incineration of leather and shoes industry to produce Sodium Chromate (VI). The process of experimental and the process of planning were established according to statistical design of experiments. It was utilized techniques of 2^k factorial designs, Response Surface Methodology and Analysis of Variance in the production evaluation of sodium chromate (VI). The factors studied were: temperature, heating rate, time reaction, flow rate of air and quantity of dolomite. Based on selected variables were identified as important parameters: temperature and heating rate. A second order polynomial regression equation was derived to plot 3-D response surface that clearly illustrate the relationship between the temperature and the rate heating of oven on chromium oxidation degree, since the beginning temperature of the chemical reaction until the limit temperature used at industries. The operating condition of the production process of sodium chromate (VI) was optimized. Using the great levels of the controlling factors on waste ashes residues of shoes industries, created at a pilot plant with fixed bed reactor with integrated gasification combined cycle, presented an oxidation degree of over 96% of ashes collected from cyclone, and of 99,5%

of ashes collected from gasification chamber. The leather waste, ashes and reaction product were characterized by chemical analysis, fluorescence X-ray, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD).

Key words: chromium, recovery, ash, incineration, solid waste, leather, sodium chromate, basic chromium sulfate

SUMÁRIO

RESUMO.....	1
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xiii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1. Transformação da pele em couro	7
2.1.1. Obtenção e Conservação	8
2.1.2. Operações de Ribeira.....	8
2.1.3. Curtimento e Acabamento	10
2.2. Resíduos Gerados na Indústria Coureira.....	12
2.3. Resíduos Gerados na Indústria Calçadista	14
2.4. Periculosidade dos Resíduos	16
2.5. Alternativas de tratamento	17
2.5.1. Incineração	18
2.5.2. Estratégia no tratamento das cinzas.....	21
2.6. Produção de Compostos de Cromo	22
2.7. Cromita.....	22
2.7.1. Fabricação de Cromato de Sódio.....	25
2.7.2. Aplicações do Cromato de Sódio	29
2.8. Cromo.....	31
2.8.1. Cromo na Indústria Coureira	32
2.8.2. Cromo na Indústria Calçadista	33
2.8.3. Recuperação do Cromo de cinzas de resíduos de couro.....	33

2.9. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	39
2.9.1. Planejamento 2^k	40
2.9.2. Metodologia de Superfície de Resposta	41
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1. Materiais utilizados	44
3.1.1. Matérias-primas	44
3.1.2. Cinzas dos resíduos	46
3.1.3. Cromato de Sódio(VI)	48
3.2. Procedimento de Cálculo	50
3.3. Metodologia Estatística.....	52
3.3.1. Seleção das Condições Experimentais	52
3.3.2. Planejamento Experimental.....	55
3.4. Procedimento Experimental	61
3.5. Caracterização dos materiais utilizados	64
3.5.1. Análise Imediata.....	64
3.5.2. Análise Elementar.....	64
3.5.3. Fluorescência de Raio X.....	65
3.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
3.5.5. Difração de Raio X.....	66
3.6. Determinação analítica do cromo.....	66
3.6.1. Reagentes e Soluções	67
3.6.2. Digestão das Amostras	67
3.6.3. Determinação do Cromo Hexavalente.....	68
3.6.4. Determinação do Cromo total	68
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
4.1. Caracterização dos Materiais	69
4.1.1. Análise Imediata.....	69
4.1.2. Análise Elementar.....	70
4.1.3. Fluorescência de Raio-X	71

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	73
4.1.5. Difração de Raio X.....	76
4.1.6. Determinação analítica do cromo	77
4.2. Planejamento Experimental	78
4.2.1. Primeira Etapa Experimental.....	79
4.2.2. Segunda Etapa Experimental.....	92
4.2.3. Terceira Etapa Experimental	105
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO	108
SUGESTÕES	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema da Planta piloto de incineração em leito fixo com tecnologia de Gaseificação e Combustão Combinados (GCC).....	20
Figura 2.2: Modelo geral de um sistema de transformação	40
Figura 3.1: Amostra da Serragem da Operação de Rebaixamento (SR).....	45
Figura 3.2: Amostra de Aparas de couro da indústria calçadista(AC).....	45
Figura 3.3: Cinzas da Serragem da Operação de Rebaixamento geradas em escala de laboratório(CSR-lab)	47
Figura 3.4: Cinzas das Aparas de couro da indústria calçadista geradas em escala de laboratório (CAC-lab).....	47
Figura 3.5: Cinzas das Aparas de Couro provenientes do Reator de Gaseificação (CAC-RG).....	48
Figura 3.6: Cinzas das Aparas de couro provenientes do Ciclone (CAC-Ci).....	48
Figura 3.7: Esquema da unidade de ustulação utilizada.....	49
Figura 3.8: Cromato de sódio(VI) produzido a partir do óxido de cromo presente nas cinzas da serragem da operação de rebaixamento	50
Figura 3.9: Cromato de sódio(VI) produzido a partir do óxido de cromo presente das cinzas das aparas de couro da indústria calçadista	50
Figura 3.10: Roteiro utilizado na realização dos experimentos	56
Figura 4.1: Microscopia das cinzas geradas a partir dos resíduos da indústria coureira(CSR-lab).....	73
Figura 4.2: Espectro da composição química das cinzas geradas a partir dos resíduos da indústria coureira(CSR-lab).....	74
Figura 4.3: Micoscopia das cinzas geradas a partir dos resíduos da indústria calçadista(CAC-lab)	75
Figura 4.4: Espectro da composição química das cinzas geradas a partir dos resíduos da indústria calçadista (CAC-lab)	75
Figura 4.5: Difratoograma das cinzas geradas a partir do resíduo da indústria coureira(SR).....	76
Figura 4.6: Difratoograma das cinzas geradas a partir do resíduo da indústria calçadista(AC)	77
Figura 4.7: Probabilidade normal acumulada dos efeitos dos fatores investigados.....	81
Figura 4.8: Gráfico de Pareto para a visualização dos fatores significantes	83
Figura 4.9: Efeito principal da temperatura(Fator A) sobre a variável resposta grau de oxidação (u)	84

Figura 4.10: Efeito principal do tempo de reação (Fator B) sobre a variável resposta grau de oxidação (u)	84
Figura 4.11: Efeito de interação entre a temperatura (Fator A) e o tempo de reação (Fator B) sobre a variável resposta grau de oxidação (u)	85
Figura 4.12: Cubo de resposta para o grau de oxidação da reação de conversão do óxido de cromo presente nas cinzas dos resíduos da indústria coureira à cromato de sódio(VI)	86
Figura 4.13: Difratoograma do produto de reação das cinzas geradas a partir do resíduo da indústria coureira(SR)	87
Figura 4.14: Difratoograma do produto de reação das cinzas geradas a partir do resíduo da indústria calçadista(AC)	88
Figura 4.15: Espectro da composição química do produto de reação produzido a partir das cinzas dos resíduos da indústria coureira (SR)	89
Figura 4.16: Espectro da composição química do produto de reação produzido a partir das cinzas dos resíduos da indústria calçadista (AC)	89
Figura 4.17: Configuração espacial do cromato de sódio(VI) produzido a partir das cinzas dos resíduos da indústria coureira (SR)	90
Figura 4.18: Aproximação da superfície do cristal de cromato de sódio(VI) produzido a partir das cinzas dos resíduos da indústria coureira (SR)	90
Figura 4.19: Difratoograma do produto de reação das cinzas geradas a partir do resíduo da indústria coureira(SR) com o padrão do Na ₂ O	91
Figura 4.20: Difratoograma do produto de reação das cinzas geradas a partir do resíduo da indústria calçadista(AC) com o padrão do Na ₂ O	92
Figura 4.21: Gráfico de Pareto para visualização dos fatores significantes	96
Figura 4.22: Efeito principal da temperatura (X ₁) sobre a resposta grau de oxidação(u)	97
Figura 4.23: Efeito principal da taxa de aquecimento (X ₂) sobre a resposta grau de oxidação (u)	97
Figura 4.24: Superfície de resposta para o grau de oxidação (u) do cromo presente nas cinzas do resíduo da indústria coureira(SR)	98
Figura 4.25: Linhas de contorno para o grau de oxidação (u) do cromo presente na cinza do resíduo da indústria coureira(SR)	98
Figura 4.26: Gráfico de Pareto para visualização dos fatores significantes	102
Figura 4.27: Efeito principal da temperatura(X ₁) sobre a resposta grau de oxidação (u)	102
Figura 4.28: Efeito principal da taxa de aquecimento (X ₂) sobre a resposta grau de oxidação (u)	103
Figura 4.29: Superfície de resposta para o grau de oxidação (u) do cromo presente na cinza do resíduo da indústria calçadista(AC)	104
Figura 4.30: Linhas de contorno para o grau de oxidação (u) do cromo presente na cinza do resíduo da indústria calçadista(AC)	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição dos Resíduos Sólidos da Indústria Calçadista	15
Tabela 2.2: Composições típicas do minério de cromita.....	23
Tabela 2.3: Reserva e produção mundial de minério de cromo	24
Tabela 2.4: Dados da literatura relativos as proporções das matérias-primas segundo a reação de formação de cromato de sódio.....	28
Tabela 2.5: Quantidade de cromo desperdiçada na indústria coureira	33
Tabela 2.6: Análises de cinzas de aparas de couro e lama de cromo geradas no processo de gaseificação.....	36
Tabela 3.1: Parâmetros de controle avaliados e seus níveis	57
Tabela 3.2: Matriz de planejamento experimental fatorial 2^4 utilizada na organização dos experimentos na primeira etapa experimental.....	58
Tabela 3.3: Matriz para o Planejamento Composto Central utilizada nos experimentos realizados com os resíduos da indústria coureira (SR) e da indústria calçadista (AC)	60
Tabela 4.1: Resultados da análise imediata para o resíduo da indústria coureira (SR) e para o resíduo da indústria calçadista (AC).....	69
Tabela 4.2: Resultado da análise elementar para o resíduo da indústria coureira (SR) e para o resíduo da indústria calçadista (AC).....	70
Tabela 4.3: Resultados das análises químicas de cromo total, cromo hexavalente e cromo trivalente nas amostras CSR-lab e CAC-lab	78
Tabela 4.4: Matriz de planejamento experimental fatorial do tipo 2^4 para o grau de oxidação do cromo sobre a formação de cromato de sódio.....	80
Tabela 4.5: Análise de Variância referente a Primeira Etapa Experimental	82
Tabela 4.6: Variáveis e níveis utilizados no processo de produção de cromato de sódio na Segunda Etapa Experimental	93
Tabela 4.7: Matriz de Planejamento Composto Central (PCC) para o resíduo da indústria coureira(SR).....	94
Tabela 4.8: Análise de regressão e análise de variância para a produção de cromato de sódio(VI) sobre a resposta grau de oxidação para as cinzas da SR.....	95
Tabela 4.9: Matriz de Planejamento Composto Central (PCC) para o resíduo da indústria calçadista(AC)	100
Tabela 4.10: Análise de regressão e análise de variância para a produção de cromato de sódio(VI) sobre a resposta grau de oxidação para as cinzas das AC.....	101
Tabela 4.11: Análise de cromo total e cromo hexavalente da cinzas dos resíduos gerados na unidade piloto de incineração	105

Tabela 4.12: Resultados do grau de oxidação do óxido de cromo presentes nas cinzas coletadas no RG e no Ci, geradas no processo de incineração na unidade piloto em leito fixo.....	107
---	-----

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	-	<i>Fator de controle: Temperatura</i>
AAS	-	<i>Espectrometria de Absorção Atômica</i>
ABNT	-	<i>Associação Brasileira de Normas Técnicas</i>
ANOVA	-	<i>Analyses of variance</i>
AC	-	<i>Aparas de Couro da Indústria Calçadista</i>
ASTM	-	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B	-	<i>Fator de controle: Tempo de reação</i>
b.s.	-	<i>Base Seca</i>
b.u.	-	<i>Base Úmida</i>
C	-	<i>Fator de controle: Vazão de ar</i>
CAC	-	<i>Cinzas de Aparas de Couro da Indústria Calçadista</i>
CIENTEC	-	<i>Fundação de Ciência e Tecnologia</i>
Cg	-	<i>Carga de Dolomita</i>
Ci	-	<i>Ciclone</i>
CR	-	<i>Cinzas dos Resíduos</i>
CSR	-	<i>Cinzas da Serragem da Operação de Rebaixamento</i>

- $[Cr]$ - *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 $t=0$*
- $(Cr_2O_3)_{CR}^{VI}$ - *Teor de cromo hexavalente, expresso como óxido de cromo, presente nas cinzas dos resíduos*
- $(Cr_2O_3)_{Na_2CrO_4}^{VI}$ - *Teor cromo hexavalente, expresso como óxido de cromo, presente no cromato de sódio*
- D - *Fator de Controle: Carga de dolomita*
- EPA - *Environmental Protection Agency*
- F - *Estatística crítica Fisher*
- GDL - *Graus de liberdade*
- k - *Número de fatores*
- lab - *Ensaio realizados em laboratório*
- MEV - *Microscopia Eletrônica de Varredura*
- $m(Cr_2O_3)_{in}^{tot}$ - *Massa total de óxido de cromo que entra no processo*
- NBR - *Norma Brasileira*
- nc - *Número de pontos centrais*
- PCSO - *Projeto Composto de Segunda Ordem*
- R^2 - *Coefficiente de correlação*
- RG - *Reator de Gaseificação*

R_{partes}	-	<i>Partes de dolomita por 100 partes de cinza</i>
SR	-	<i>Serragem da Operação de Rebaixamento</i>
α	-	<i>Ponto axial do experimento</i>
β_i	-	<i>Coefficientes do polinômio algébrico</i>
ε	-	<i>Erro experimental</i>
ξ_V	-	<i>Valor da variável</i>
$\bar{\xi}_V$	-	<i>Valor médio da variável</i>
$\xi_{\text{máx}}$	-	<i>Valor máximo da variável</i>
$\xi_{\text{mín}}$	-	<i>Valor mínimo da variável</i>
μ	-	<i>Grau de oxidação do cromo</i>
X_i	-	<i>Variável codificada</i>
X_1	-	<i>Fator de Controle: Temperatura</i>
X_2	-	<i>Fator de controle: Taxa de aquecimento do forno</i>
x_i	-	<i>Fatores experimentais</i>

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As indústrias de couros e peles, um dos nove ramos produtivos com maior potencial poluidor no Estado, correspondem, juntamente com o setor calçadista, à atividade industrial predominante no Rio Grande do Sul. Durante muitos anos, consideráveis quantidades de resíduos sólidos perigosos, sem receber tratamento conveniente, vêm sendo depositados em locais inadequados, diretamente no solo, nos chamados lixões clandestinos, às margens de estradas, rios e lagoas, sem nenhum tipo de controle.

De acordo com a legislação brasileira os resíduos sólidos gerados pelo setor do couro são classificados, segundo a norma brasileira NBR10.004 da ABNT, de setembro de 1987, como perigosos (Classe I), devido a presença do cromo trivalente. Segundo a Legislação vigente (Lei Estadual, 1998) a própria fonte geradora do resíduo é responsável pelo tratamento, transporte e deposição final, devendo a indústria buscar soluções adequadas para a problemática dos seus resíduos.

No Estado do Rio Grande do Sul, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler (FEPAM), através do Sistema de Gerenciamento e Controle de Resíduos Sólidos Industriais (SIGECORS), vem coletando informações a respeito dos resíduos sólidos gerados no Estado.

O inventário, segundo o “Relatório sobre a Geração de Resíduos Sólidos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul” divulgado pela FEPAM em 2003, apontou a geração de 189.203 toneladas/ano de resíduos sólidos perigosos no Estado, distribuídos entre 16 setores industriais inventariados. Os dados indicaram que o setor do couro, mecânico e metalúrgico são os maiores geradores de resíduos sólidos industriais perigosos (Classe I).

Somente o setor do couro contribuiu com 118.254 toneladas, sendo considerado o maior gerador de resíduos sólidos perigosos, em massa, dentre os inventariados (FEPAM, 2003a).

Devido a elevada geração destes resíduos contendo cromo provenientes das indústrias coureira e calçadista e por razões econômicas, estes resíduos, apesar dos vários estudos que vem sendo desenvolvidos na área, ainda não encontraram uma forma de reaproveitamento que contemplasse ao mesmo tempo interesses ambientais e econômicos. De acordo com o mesmo relatório, apenas 3% dos resíduos sólidos industriais Classe 1 gerados por indústrias do setor do couro são reaproveitados e/ou reciclados no Estado.

Quanto a destinação final, as centrais de resíduos e os aterros industriais próprios ou de terceiros são os escolhidos pelas indústrias do setor do couro, sendo enviados 85% desses resíduos para estes locais. Através dos seus sindicatos, estas indústrias se organizam de modo a destinar conjuntamente seus resíduos sólidos, por intermédio de centrais de recebimento e destinação, geralmente instaladas em municípios com a economia baseada na atividade calçadista. Em 1993 o Rio Grande do Sul contava com 5 aterros industriais e três centrais de resíduos. Depois de 10 anos, há 65 aterros licenciados pela FEPAM e as centrais de resíduos passaram para 36.

Conforme pode ser verificado, a deposição em aterros é a opção mais utilizada no Brasil, sendo ainda aceitável do ponto de vista técnico e econômico. Esta alternativa em função das dificuldades de garantia de estanqueidade dos resíduos, encontra-se em processo de desativação total pela Comunidade Européia desde 2002, enquanto que a incineração tem sido considerada como uma alternativa para a destinação dos resíduos.

Na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) o estudo sobre incineração encontra-se em estágio de desenvolvimento desde 1997. O aprimoramento das pesquisas conduziu ao projeto de um incinerador em leito fixo, com tecnologia de gaseificação e combustão combinados (GCC), projetado especificamente para incinerar resíduos de couro, atualmente operando em escala piloto com capacidade de processar 100kg/h de resíduo.

Este processo dá origem a cinzas, contendo aproximadamente 45% de cromo, que já apresentam certo grau de oxidação a cromo(VI). Embora a oxidação a cromo VI seja da

ordem de 500 ppm, vale a pena ressaltar que o cromo neste estado de oxidação é altamente tóxico. Desta maneira, a deposição em aterros especiais não seria a melhor alternativa, mesmo porque o cromo é economicamente atrativo, podendo, se reaproveitado, compor um processo em circuito fechado com a incineração, tornando-se uma solução ecologicamente mais interessante.

Ainda a possibilidade da oxidação do cromo trivalente presente nos aterros para a forma hexavalente por lixiviação tem preocupado as Agências de Proteção ao Meio Ambiente quanto à disposição de resíduos de couro que contém de 3 a 7% de cromo. Mais problemático seria a disposição destas cinzas, que possuem alto teor de cromo, geradas como subproduto pelo processo de incineração.

O cromo em seu estado hexavalente é potencialmente tóxico, possuindo efeito acumulativo, especialmente nos tecidos moles do corpo, como seios, fígado, próstata, coração e útero. Ao atingir o homem, apresenta manifestações inicialmente discretas, porém facilmente confundidas com doenças comuns, como náuseas, dor de cabeça, enjôo e indisposições freqüentes. O acúmulo deste metal pesado, a médio e longo prazo, provoca doenças graves no organismo, como tumores e câncer, quase sempre irreversíveis.(SOUZA, 2003)

A reciclagem, através do reuso ou recuperação de resíduos ou de seus constituintes que apresentem algum valor econômico é uma das formas mais atraentes de solução dos problemas de gerenciamento de resíduos, tanto do ponto de vista empresarial como dos órgãos estaduais de proteção ao meio ambiente.

A fim de encontrar uma destinação adequada para as cinzas (Classe I) geradas pelo processo de incineração dos resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista, foi investigada a possibilidade do aproveitamento do cromo para a produção de cromato de sódio(VI).

Cromato de sódio(VI) representa, tecnicamente, o mais importante dos compostos químicos produzidos a partir do cromo. Na indústria química, é considerado o principal dos compostos de cromo, uma vez que pode ser utilizado diretamente em processos industriais

e como matéria prima na preparação de uma variedade de compostos de cromo, que constitui um dos três maiores grupos de produtos fabricados a partir do minério de cromo.

A única matéria prima utilizada para a fabricação de compostos de cromo destinados à aplicação industrial é a cromita, também conhecida como mineral de cromo. Segundo Antony *et al.*(2001) o mineral cromita é uma solução sólida com espinélio de $MgO.Al_2O_3$, $FeO.Cr_2O_3$, $MgO.Cr_2O_3$ e $MgO.Fe_2O_3$, o qual apresenta em torno de 45% em óxido de cromo(Cr_2O_3).

O processo de ustulação do mineral cromita via carbonato de sódio é tradicionalmente utilizado em todo o mundo para a produção de cromato de sódio(VI), sendo o Brasil completamente dependente das importações deste cromato e da maioria dos compostos de cromo produzidos a partir dele. A diminuição do pH da solução produzida a partir do cromato de sódio gera o dicromato de sódio.

As aplicações do cromato e dicromato de sódio(VI) se fazem em diversos setores industriais, como por exemplo na fabricação do ácido crômico, no curtimento de peles, no tratamento de metais, no controle da corrosão, na formulação de pigmentos, na preservação de madeira, no tingimento de tecidos e mordentes ao cromo, como catalisadores, em sistema de resfriamento e outros usos variados como na fabricação de filmes fotográficos, de perfumes, de flavorizantes, de óleos essenciais, de sacarina e de alguns produtos farmacêuticos. Ainda alguns tipos de produtos se beneficiam do dicromato como reagente ou agente oxidante.

Devido ao fato das cinzas, provenientes do processo de incineração dos resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista, possuírem teor de cromo equivalente ao da cromita e sendo esta a única fonte de cromo utilizada em escala industrial, verifica-se que há possibilidade do aproveitamento deste cromo na formação do composto cromato de sódio(VI).

Muitos estudos são propostos para recuperação dos resíduos destas indústrias, em sua grande maioria para o resíduo da indústria coureira, mas poucos são os estudos voltados às cinzas geradas a partir destes resíduos, embora processos de incineração estejam sendo estudados e utilizados em vários países. Pouca é a literatura dedicada a este material,

encontrando-se na maioria dos artigos que tentam abordar o assunto, apenas sugestões de aplicabilidade para cinzas, sem nenhum procedimento científico descrito que venha alcançar o que propõem.

Como pode ser verificado, muito deve ser realizado no estudo da recuperação das cinzas geradas a partir dos resíduos de couro para a produção de cromato de sódio(VI), visto a escassez de informações disponíveis na literatura, principalmente, quando se trata de resíduos da indústria calçadista, onde nenhuma informação foi encontrada.

Tendo em vista contribuir com as pesquisas neste sentido, o objetivo deste trabalho é o estudo da viabilidade técnica do aproveitamento das cinzas dos resíduos das indústrias coureira e calçadista, geradas como subproduto no processo de incineração, para a produção de cromato de sódio(VI). Para tanto, busca-se obter uma metodologia clara e consistente, utilizar uma abordagem objetiva de análise, através da utilização de técnicas estatísticas uma vez que os experimentos estão sujeitos a erros experimentais. Visa, ainda, verificar a influência da temperatura, do tempo e da taxa de aquecimento sobre o grau de oxidação do cromo. A fim de atingir os objetivos propostos neste trabalho foram cumpridas as seguintes etapas:

- Caracterização dos resíduos sólidos das indústrias coureiro e calçadista, das cinzas geradas nos processos de incineração, em laboratório e na planta piloto, bem como do produto de reação;
- Análise das variáveis de processo utilizadas industrialmente na produção de cromato de sódio quando se utilizam resíduos da indústria coureira contendo cromo, como substituto da matéria prima convencional, através de uma modelagem estatística utilizando-se a metodologia do planejamento experimental fatorial para a determinação da(s) variável(s) significativamente influentes no processo e encontrar uma região de trabalho;
- Ajuste de um modelo de segunda ordem, através de um planejamento composto central pelo método de superfície de resposta, a fim de conhecer a forma pela qual os fatores controláveis (taxa de aquecimento e temperatura) influenciam a variável resposta (grau de oxidação), quando o cromo contido nas cinzas resultantes do

processo de incineração dos resíduos das indústrias coureira e calçadista são convertidos a cromato de sódio (VI), bem como determinar o ponto ótimo do processo para cada resíduo.

- Comparação dos resultados obtidos na melhor condição do processo de produção de cromato de sódio(VI), quando foram utilizadas cinzas dos resíduos da indústria calçadista geradas em laboratório, com as cinzas produzidas na unidade piloto provenientes de dois pontos de coleta, ou seja, no Reator de Gaseificação e no Ciclone.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo inicialmente serão apresentados os principais aspectos do processamento de peles, no que diz respeito a fabricação de couros a partir de agentes curtentes à base de cromo até a formação do "wet-blue" e as operações de acabamento. A seguir serão abordados os tipos de resíduos sólidos gerados pelas indústrias coureira e calçadista, bem como considerações sobre a periculosidade desses resíduos, tendo o processo de incineração como a alternativa de tratamento para os mesmos.

Serão posteriormente apresentados alguns aspectos relevantes referentes a fabricação industrial de cromato de sódio(VI), suas principais aplicações e uma revisão da quantidade de cromo gerada na indústria do setor do couro que poderia ser utilizada como matéria prima para a fabricação deste cromato. Os trabalhos científicos que visam a recuperação do cromo contido nas cinzas de resíduos de couro serão apresentados e, concluindo a revisão, realizou-se uma introdução à metodologia estatística do Planejamento Experimental que amplamente foi utilizada na organização, condução e tratamentos dos resultados obtidos neste trabalho.

2.1. Transformação da pele em couro

A transformação de peles em couros implica na passagem da mesma por uma série de processos e operações que se pode agrupar em três grandes etapas: obtenção e conservação; operações de ribeira; curtimento e acabamento.

À medida que tais processos e operações são realizados, resíduos industriais são gerados, entre eles os resíduos sólidos perigosos contendo cromo.

A fim de situar os pontos de geração destes resíduos sólidos, será apresentada uma sucinta abordagem sobre as etapas de produção do couro, conforme descritas por IPPC (2001), Hoinacki *et al.* (1994), Orgilés *et al.* (1991), Bossche *et al.* (1997b) e Hoinacki (1989).

2.1.1. Obtenção e Conservação

Obtenção e conservação representam um conjunto de trabalhos que se realizam desde o abate do animal, passando pelo recorte, salga até o armazenamento da pele bruta.

A melhor utilização das peles seria em estado “verde”, entretanto, para evitar o apodrecimento, pelo espaço de tempo entre a esfola e o curtimento, utilizam-se os processos de conservação.

As peles, uma vez removidas do animal, em operação denominada esfola, constituem a pele em estado verde. Em tal estado, a pele possui mais de 50% de água ficando sujeita a ação das bactérias que existem no meio, à ação dos seus produtos de reação e sob a ação de enzimas nela existente. Para protegê-la da decomposição e putrefação é submetida aos processos de conservação, que visam interromper todas as causas que favorecem a decomposição das peles, de modo a conservá-las nas melhores condições possíveis, até o início dos processos que irão transformá-las pelo curtimento, em material bastante estável e imputrescível.

Os sistemas de conservação normalmente utilizam cloreto de sódio para promover a desidratação das peles e impedir o ataque bacteriano.

2.1.2. Operações de Ribeira

A pele em estado de conservação é submetida aos trabalhos de ribeira que visam fornecer as condições adequadas para a pele reagir com os agentes curtentes. Estes trabalhos, em geral, compreendem as operações de remolho, pré-descarne, depilação, caleiro, descarne, divisão, desencalagem, purga e píquel.

O remolho ou reverdecimento é a etapa em que se realiza a hidratação da pele (recolocação de água), utilizando-se como veículo a água juntamente com conservantes e produtos tensoativos. Ao mesmo tempo em que hidrata, elimina os eventuais produtos utilizados para a conservação das peles e possíveis impurezas contraídas por ocasião do transporte e estocagem, bem como realiza a extração de eventuais restos de sangue coagulado dos vasos capilares e proteínas não fibrosas.

Após o remolho, submetem-se as peles a um pré-descarne, visando à eliminação da carnaça (restos de carne e gorduras aderidas à hipoderme).

Na operação seguinte, depilação e caleiro, ocorrem a degradação do sistema epidérmico com o tratamento das peles em um banho de cal e sulfetos ou outros produtos, como aminas e enzimas. Nesta operação ocorre um inchamento da pele com abertura das fibras que a compõe, o que permite a remoção do material interfibrilar e a saponificação parcial das gorduras. A abertura das fibras é necessária para que se tenha uma perfeita e uniforme ação dos produtos químicos em todos os processos subseqüentes.

Em prosseguimento, é realizada a operação de descarne que visa remover, através de ação mecânica, resíduos de carne que ainda estejam aderidos a estrutura da pele.

Após o descarne a pele é submetida a divisão, que tem por finalidade dividir as peles em duas ou mais camadas paralelas à flor, em toda a sua área, para possibilitar o seu aproveitamento racional. A camada externa ou superior, que continha ou ainda contém pêlos é denominada flor, enquanto que as camadas inferiores são conhecidas como raspas.

A descalcagem, que dá prosseguimento às operações, visa fundamentalmente à eliminação da cal que está quimicamente combinada com a pele e que não pode ser eliminada por simples lavagem. Na descalcagem são utilizados sais que contém alta reatividade frente ao cálcio e que, preferencialmente, dêem produtos altamente solúveis, de modo a possibilitar a eliminação por lavagem posterior.

O processo seguinte, a purga, é uma complementação mais fina da limpeza da pele, que visa eliminar materiais queratinosos degradados na depilação e submetê-los a uma certa digestão, com produtos enzimáticos, pancreáticos, fúngicos ou bacterianos.

O píquel constitui praticamente a última etapa da ribeira, tendo como função principal a preparação das fibras de colágeno para a penetração dos agentes curtentes. Após o píquel a pele apresenta-se limpa e isenta de tudo aquilo que não interessa no produto final. No entanto, não apresenta estabilidade e assim como a pele verde, também está sujeita às mesmas ações de agentes agressivos, à degradação e à putrefação.

Destaca-se que nas operações de ribeira são produzidos resíduos sólidos não curtidos, ricos em colágeno e gorduras, que podem ser transformados em colas, gelatinas, goma de mascar e ligantes para produtos de acabamento de couro.

2.1.3. Curtimento e Acabamento

Uma vez que a pele foi preparada mediante os trabalhos de ribeira procede-se o curtimento para conferir à pele resistência à putrefação, à ação de microorganismos e enzimas. Posteriormente, aplicam-se os diferentes tipos de acabamentos que fornecerão ao material as características físico-químicas de acordo com cada finalidade.

A operação de curtimento consiste em transformar a pele verde (altamente putrescível) em couro, um produto estável que pode ser conservado indefinidamente e possui importante valor comercial.

A transformação das peles em material estável e imputrescível ocorre através da reticulação das cadeias polipeptídicas do colágeno com o agente curtente. Esta reticulação faz com que a estrutura formada perca a capacidade de inchar em função da absorção ou liberação de água e se torne consideravelmente mais resistente à putrefação e às influências orgânicas.

Os vários agentes curtentes que se empregam podem ser fundamentalmente classificados em três grupos:

- Curtentes minerais (sais de cromo, ferro e zircônio).
- Curtentes vegetais (mimosa, castanheiro, quebracho).
- Outros agentes curtentes alternativos (aldeído, taninos sintéticos, óleo de peixe, etc).

Nos primórdios da utilização do cromo como agente curtente, o processo era realizado em dois banhos. O primeiro com uma solução ácida de dicromato de sódio e o segundo com uma solução de tiosulfato de sódio, para promover a redução do metal à forma trivalente. Nos dias de hoje, os dois banhos não são mais utilizados, empregando-se sais de cromo industrializados já na forma reduzida.

O agente curtente mais utilizado mundialmente para a transformação de peles em couro é o sulfato básico de cromo trivalente. As peles curtidas com sais de cromo trivalente passam a ser chamadas de *wet-blue*, nome conferido por que os sais de cromo tornam a pele de cor azulada. A pele levada até o estágio de *wet-blue* pode ser comercializada, sendo considerada como matéria-prima estabilizada ou pode ser levada até o estágio acabado.

A operação de acabamento visa conferir a apresentação e características específicas ao couro. O acabamento poderá melhorar o brilho, o toque e certas características físico-mecânicas, tais como impermeabilidade à água, resistência a fricção, solidez à luz, entre outras, além de poderem ser compensadas ou eliminadas certas deficiências naturais.

A operação de acabamento pode ser dividida em três etapas: acabamento molhado, 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 de rebaixamento é realizado o ajuste da espessura do couro, que deverá prevalecer até o final do processamento. Nesta operação ocorre a maior geração de resíduo sólido curtido, sendo denominado de serragem da operação de rebaixamento (SR). Estes resíduos contêm de 2,5 a 5,0% de óxido de cromo.

Na continuação, é realizada a neutralização que visa compatibilizar a carga do substrato (couro) com os agentes com carga aniônica, tais como recurtentes, corantes e agentes de engraxe.

O recurtente é executado em continuação à etapa de neutralização, deste modo consegue-se definir parte das características físico-mecânicas, tais como maciez,

elasticidade, enchimento e algumas características da flor como toque, tamanho do poro da flor, etc.

Na operação de tingimento são utilizadas substâncias corantes que se fixam ao substrato conferindo a sua própria cor ao couro.

O engraxe, segue a etapa de tingimento, influenciando acentuadamente em algumas características como a resistência à tração e a impermeabilidade, maciez, flexibilidade, toque e elasticidade do couro. É importante salientar que todas as etapas do acabamento molhado podem ser alteradas de acordo com as particularidades de cada indústria e do produto desejado.

O pré-acabamento envolve a eliminação de água por ação mecânica e por secagem, ainda sendo executadas operações mecânicas sobre o couro visando prepará-lo para a etapa final do processo. Algumas operações que o couro pode ser submetido nesta etapa são: estiramento e enxugamento, secagem, condicionamento, amaciamento, secagem final estirada, lixamento e desemboamento.

O acabamento propriamente dito constitui a última etapa do processamento do couro, tendo como principal finalidade melhorar o aspecto e servir, ao mesmo tempo, como proteção para o couro.

2.2. Resíduos Gerados na Indústria Coureira

De acordo com Orgilés *et al.* (1994) nos curtumes há uma grande diversidade de resíduos e justamente aqueles produzidos após o curtimento são os de eliminação mais problemática, ao ponto que presentemente em alguns países são acumulados a espera de alguma solução.

Os tipos de resíduos, segundo Springer (1982), produzidos durante a fabricação do couro, podem ser classificados em:

- resíduos contidos nos efluentes industriais (suspensos ou dissolvidos);
- lodos primários e secundários produzidos nos sistemas de depuradores;

- banhos residuais passíveis de reutilização (depilação-caleiro, curtimentos ao cromo ou vegetal, outros);
- resíduos gasosos que se desprendem ao longo do processo de fabricação;
- resíduos sólidos curtidos;
- resíduos sólidos não curtidos;

Segundo Comte (1982) os resíduos sólidos curtidos e não-curtidos constituem, incontestavelmente, a maior quantidade dentre os resíduos gerados e sua eliminação representa um problema cada vez mais preocupante, devido sua elevada geração.

Os resíduos sólidos não curtidos, ricos em colágeno e gorduras, produzidos em indústrias de peles e couros, compreendem a pele bruta e os restos de descarte e divisão, como aparas caleadas, aparas não caleadas, carnaça e demais resíduos de ribeira. Os resíduos sólidos curtidos gerados no processamento do couro compreendem as aparas de couro curtido, serragem e aparas da operação de rebaixamento, pó de lixadeira e demais resíduos dos processos de curtimento e acabamento (HOINACKI *et al.*, 1994; SPRINGER, 1982).

Segundo Aloy (1994) e Comte (1982), a matéria prima utilizada para a fabricação do couro apresenta baixa eficiência de aproveitamento sendo grande quantidade desperdiçada como resíduo. De acordo com estes autores, mais de 40% da matéria-prima processada na indústria de curtimento é descartada como resíduo durante o próprio processamento da pele, sendo mais de 30% gerada após o processo de curtimento ao cromo. Destes resíduos cromados, de acordo com Hamester (1986) 90% são constituídos de serragem da operação de rebaixamento.

A partir destes dados levantados por estes autores, é possível verificar a necessidade de serem desenvolvidas tecnologias de reaproveitamento que possibilitem dar um destino seguro a estes resíduos (principalmente a serragem da operação de rebaixamento), que constituem quase metade da matéria prima utilizada no processo produtivo do couro, bem como de possibilitar um aproveitamento econômico de tais rejeitos.

2.3. Resíduos Gerados na Indústria Calçadista

Segundo Sanz *et al.* (2002), os resíduos de couro gerados pelas indústrias calçadistas são considerados potencialmente perigosos como uma consequência do processo de curtimento das peles ao cromo.

Conforme Orgilés *et al.* (1994), na fabricação de calçados a operação de corte é a que dá lugar a maior quantidade de resíduos sólidos, ainda que não possam ser ignoradas outras operações, como a divisão para reduzir a espessura, rebaixamento de bordas para virado, entre outras.

A Preservar (2000), empresa responsável pela disposição dos resíduos gerados por 5 empresas calçadistas da região do Vale do Rio dos Sinos-RS, realizou um levantamento sobre a composição dos resíduos enviados para as suas instalações, objetivando encontrar alternativas à disposição final destes resíduos. A Tabela 2.1 apresenta a composição dos resíduos sólidos gerados por estas 5 empresas do setor calçadista.

Tabela 2.1: Composição dos Resíduos Sólidos da Indústria Calçadista

Tipo de resíduo gerado	(kg/kg de resíduo)
Aparas de Couro (AC)	50,54
Lixo Geral ⁽¹⁾	12,30
Pó Desaguado ⁽²⁾	8,80
Papel/Papelão	6,94
Sintético não tecido	6,33
Borrachas	4,34
Sintético tecido	3,62
Pó de varredura	2,17
Outros ⁽³⁾	1,51
Borracha Látex	1,21
Plásticos	0,60
EVA	0,60
Papel Dublado e Resinado	0,60
Sucata de Ferro	0,42
Total Geral	100,00

(1) Resíduo misturado composto de panos, espumas, fitas adesivas, garrafas plásticas, embalagens plásticas e de papel, lixas gastas, restos de palmilhas e solas.

(2) Pó de lixadeira refinado de ciclones de via úmida e desaguado nos leitos de secagem da ETE, com teor de umidade ao redor de 80%.

(3) Resíduos similares aos domésticos como cascas de frutas, restos de alimentos, pequenas embalagens vazias, bombonas vazias, parte de equipamentos danificados (não metálicos), etc

De acordo com o levantamento realizado pela Preservar (2000), em torno de 87% dos resíduos sólidos gerados na indústria calçadista não são adequados à reciclagem, pois estes materiais somente poderiam ser reutilizados na confecção de peças com baixo valor agregado (chaveiros, pulseiras de relógio, vestuário, etc) o que inviabilizaria a sua reciclagem, sendo portanto aterrados.

Em 1986, Hamester também realizou um levantamento dos resíduos sólidos gerados pelo setor calçadista. Em seu trabalho o autor apresenta as estimativas quanto ao volume gerado desses resíduos na região do Vale do Rio dos Sinos-RS, descreve os destinos dados a tais resíduos e aponta a necessidade de estudos para viabilizar seu aproveitamento.

Segundo os dados obtidos pelo autor, 30 a 50% dos resíduos da produção de calçados é constituída de resíduos sólidos de aparas de couro.

2.4. Periculosidade dos Resíduos

A norma brasileira NBR 10.004 da ABNT, de setembro de 1987, classifica os resíduos sólidos gerados pelas indústrias coureira e calçadista, como perigosos, Classe I, devido principalmente a presença de cromo, proveniente do processo de curtimento.

Segundo definido por esta norma, os resíduos classificam-se como perigosos, se em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, apresentarem:

- risco à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento de mortalidade ou incidência de doenças; e/ou
- riscos ao meio ambiente, quando o resíduo é manuseado ou destinado de forma inadequada.

Para os efeitos desta Norma, os resíduos são divididos em três classes:

- Resíduos Classe I – Perigosos: são definidos como aqueles que apresentam periculosidade, ou uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.
- Resíduos Classe II - Não Inertes: são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I – perigosos – ou de resíduos classe III – inertes.
- Resíduos Classe III –Inertes: são quaisquer resíduos que se preparados adequadamente segundo a Norma, não apresentarem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, conforme listagem nº8 da norma NBR 10004 em Anexo H na mesma.

O resíduo sólido da indústria coureira (serragem da operação de rebaixamento) e da indústria calçadista (aparas de couro) de acordo com os parâmetros de periculosidade

definidos pela Norma NBR 10004, devido à presença de cromo total acima do limite máximo, conforme listagem nº7/anexo G estabelecido pela Norma, é classificado como resíduo Classe I – perigoso. Os resíduos da indústria calçadista além da periculosidade devido ao cromo, agregam outros constituintes perigosos, devido ao beneficiamento, como no caso do couro tingido. Esses constituintes podem ser o níquel, o chumbo, entre outros.

2.5. Alternativas de tratamento

Existem alternativas tecnicamente viáveis para o tratamento de resíduos de couro, porém não existe um consenso mundial acerca do assunto. No Brasil estes resíduos, em sua totalidade, não são aproveitados, sendo armazenados em depósitos, colocados aleatoriamente no solo, descartados como lixo, queimados sem condições controladas ou destinados à aterros industriais.

Segundo Rocca *et al.* (1993), em escala mundial a orientação aceita para a manipulação de resíduos sólidos perigosos indicam, em ordem de preferência:

- a não geração ou a diminuição da quantidade gerada;
- a reciclagem ou o reaproveitamento em outros processos;
- o tratamento físico, químico ou biológico para sua inertização;
- e, por último, a deposição em aterros sanitários.

Esta última opção é a mais utilizada no Brasil. Na comunidade Européia, desde 2002, em função das dificuldades de garantia de estanqueidade dos aterros industriais, os mesmos encontram-se em processo de desativação total. No Brasil, a opção por aterros convenientemente licenciados pelos órgãos ambientais utilizada para evitar a deposição dos resíduos em áreas inadequadas, enquanto que na União Européia a alternativa tem sido a incineração (SOUZA, 2003; FARAG, 1993).

Dentre as várias alternativas propostas na literatura, a técnica de incineração visando a destruição térmica dos resíduos das indústrias coureira e calçadista vem apresentando-se como uma importante alternativa, principalmente devido:

- a enorme quantidade de resíduos sólidos gerados pelo setor do couro;

- o baixo índice de reaproveitamento dos resíduos sólidos gerados pelo setor, os quais são depositados em aterros sanitários criando um passivo ambiental ou ainda em lixões clandestinos, às margens de estradas, rios, lagoas, etc, sem nenhum tipo de controle;
- os resíduos apresentarem poder calorífico suficiente para que a reação de combustão seja auto-sustentável;
- ser possível a utilização da energia gerada pela reação de combustão;
- esta tecnologia possibilitar a redução do resíduo em mais de 90% em peso;
- ao fato das cinzas, geradas como subproduto da incineração, concentrarem o cromo, permitindo a possibilidade de aproveitamento deste metal.

2.5.1. Incineração

A incineração é um processo químico utilizado como um método de tratamento de resíduos que utiliza a decomposição térmica via oxidação para destruir a fração orgânica do resíduo, reduzir o seu volume ou ainda eliminá-lo em alguns casos. Pode ser definida ainda como a conversão de resíduos a produtos gasosos e resíduos sólidos de menor volume que o material original, tendo como principais produtos o dióxido de carbono, água, cinzas e calor. Do ponto de vista ambiental, outros produtos que podem ser gerados são os compostos nitrogenados, compostos de enxofre, halogênios, além de vários metais pesados (DEMPSEY, 1993).

O objetivo alvo de um processo de incineração é queimar o material eficientemente até gerar uma cinza inerte que possa ser disposta em aterros com segurança e garantir que os gases produzidos no processo possam ser enviados sem danos ao meio ambiente.

Segundo Rocca (1993) a incineração é provavelmente a melhor solução para os problemas ambientais ocasionados pela disposição inadequada no solo de materiais tóxicos não degradáveis, altamente persistentes e daqueles não passíveis de disposição no solo, como é o caso dos resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista.

2.5.1.1. Incineração de Resíduos de Couro

Conforme Sanz *et al.* (2002), os resíduos de couro da indústria calçadista possuem valor essencial como combustível, o que faz praticável o seu uso como uma interessante fonte potencial de energia, mesmo sendo classificados como potencialmente perigosos. Segundo o mesmo autor, durante a combustão, são geradas cinzas como resíduos que dispostas em aterros podem causar problemas através de lixiviação. Salienta ainda, que devido a possibilidade de ocorrer lixiviação dos resíduos, a determinação do cromo hexavalente é considerada como um parâmetro essencial para a disposição segura destes resíduos.

A incineração de resíduos de couro é uma prática adotada em alguns países como uma solução para a eliminação deste resíduo (EPA, 1993). Os primeiros estudos de incineração especificamente aplicados aos resíduos de couro tiveram início na década de 70. Desde então, a proposta de incinerar resíduos de couro está cada vez mais sendo aceita e investigada. Pode-se citar os estudos realizados em 1976 pela *Japanese Association of Leather Technology*, Jones e Amer (1979), Imai e Okamura.(1991), Veeger (1993), Orgilés *et al.* (1994, 1995), Bossche (1997a), Carré *et al.*(1986), Bowden (2003), Midilli *et al.* (2004), Dogru *et al.* (2004), bem como os trabalhos desenvolvidos no Brasil na Universidade Federal do Rio Grande do Sul por Francisco *et al.* (1999), Viero (2000), Godolphim (2000), Zen (2000), Godinho *et al.* (2004).

No Brasil o projeto de incineração de resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista, 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 a destinação dos resíduos cromados.

No Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR), do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) foi desenvolvido o projeto de duas unidades de incineração, em escala de bancada, para o tratamento dos resíduos das indústrias coureira e calçadista. As duas unidades, com capacidade de processar 1 kg/h de resíduo sólido, foram usadas para a investigação da incineração destes resíduos, utilizando a tecnologia de Gaseificação e Combustão

Combinadas (GCC). Uma unidade apresentava como gaseificador um reator em leito fixo e outra um reator em leito fluidizado. Nestas unidades foram obtidos dados por Viero (2000) e Godolphim (2000) que serviram como subsidio para o *scale-up* de uma unidade com maior capacidade. Assim a partir destes projetos em escala de bancada definiu-se a melhor condição técnica para a incineração deste tipo de resíduo em escala piloto.

Atualmente, a planta piloto do projeto de incineração em leito fixo com tecnologia de gaseificação e combustão combinados (GCC) encontra-se em operação nas instalações da Preservar, no município de Dois Irmãos-RS, possuindo capacidade de processar 100 kg/h de resíduo sólido. A Figura 2.1 apresenta o esquema da planta piloto projetada para a incineração de resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista.

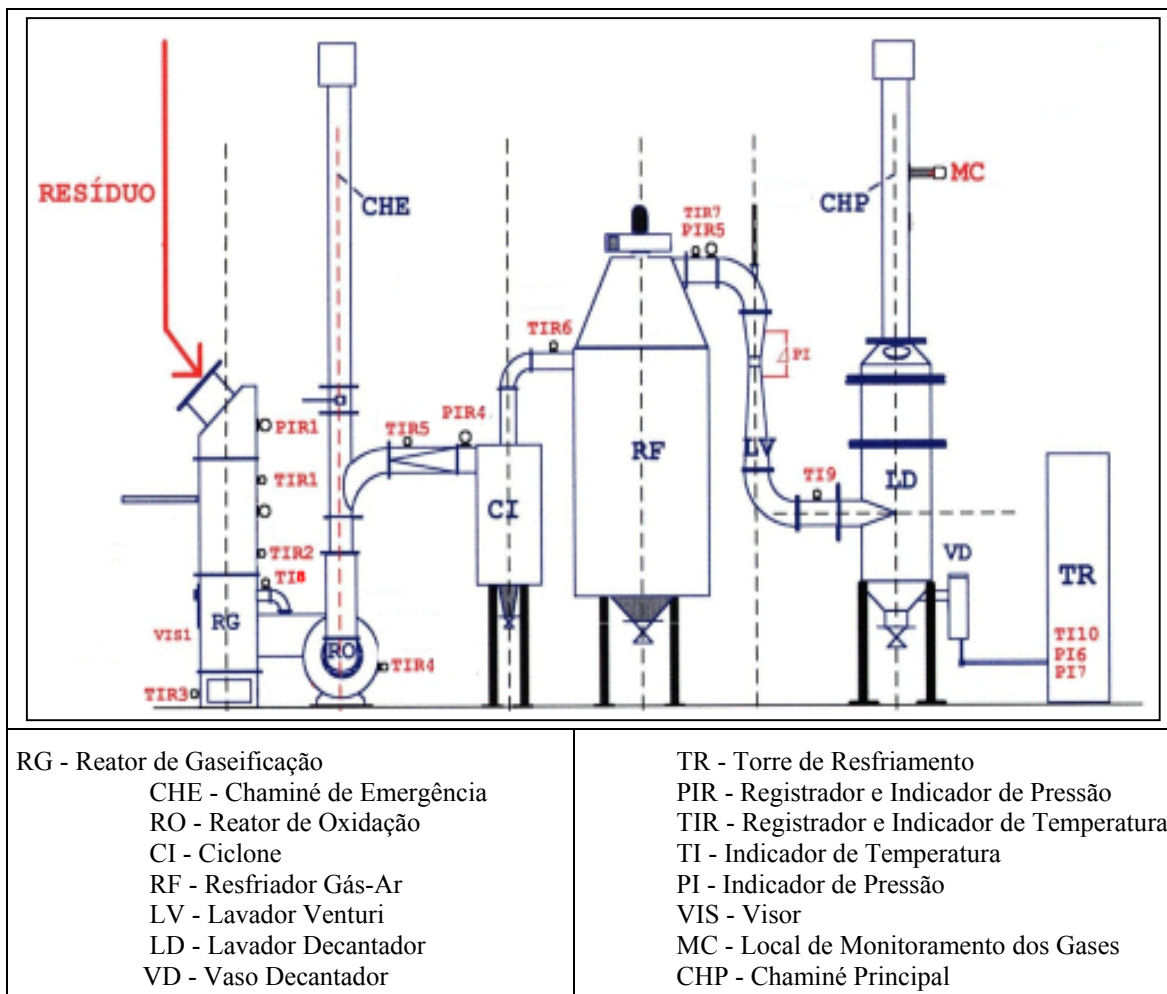


Figura 2.1: Esquema da Planta piloto de incineração em leito fixo com tecnologia de Gaseificação e Combustão Combinados (GCC)

A unidade piloto possui um reator de gaseificação que produz combustíveis (CO , H_2 , CH_4 e outros hidrocarbonetos) que entram em combustão no reator de oxidação. O reator de gaseificação opera a 650°C , enquanto o reator de oxidação opera a 1000°C para promover a destruição térmica dos compostos orgânicos presentes no gás combustível. Os gases gerados no reator de oxidação passam por um ciclone e por um sistema de lavagem alcalina para o abate de material particulado e também para a neutralização dos gases formados no processo. Esta planta ainda possui um sistema de controle operacional que monitora as temperaturas, pressões e vazões de ar envolvidas no processo. Após a incineração, as cinzas geradas como subproduto, são coletadas no cinzeiro, localizado no reator de gaseificação (RG) e no tambor de coleta na saída do ciclone (Ci).

De acordo com Godinho *et al.* (2003) as análises das emissões atmosféricas deste incinerador em leito fixo, de acordo com os parâmetros analisados no gás efluente, ou seja, concentrações de CO , SO_2 , NO_x , CO_2 e C_xH_y , apresentaram-se abaixo dos limites máximos estabelecidos pela legislação ambiental do CONAMA. Segundo o mesmo autor, a baixa concentração de monóxido de carbono (CO) e a ausência de hidrocarbonetos (C_xH_y) encontrados nos gases efluentes indicam a adequabilidade do incinerador de leito fixo para a combustão de aparas de couro.

2.5.2. Estratégia no tratamento das cinzas

Para que o processo de incineração atinja sua completa performance, alternativas devem ser criadas para que as cinzas geradas como subproduto sejam reaproveitadas.

Após o processo de incineração, o cromo presente nas cinzas, além de elevada concentração, apresenta um grau de oxidação à cromo(VI) em torno de 500 ppm. Assim, sua deposição em aterros especiais não seria a melhor alternativa, mesmo porque o cromo é economicamente atrativo, podendo, se reaproveitado, compor um processo em circuito fechado com a incineração, tornando-se uma solução ecologicamente mais interessante.

A estratégia no tratamento das cinzas proveniente da incineração dos resíduos cromados das indústrias coureira e calçadista utilizada neste trabalho, foi a produção de

compostos de cromo partindo-se de parâmetros, em nível industrial, para a produção de cromato de sódio(VI).

2.6. Produção de Compostos de Cromo

Compostos de cromo constituem um dos três maiores grupos de produtos fabricados a partir do minério de cromo. Os outros dois grupos são os produtos metalúrgicos e refratários. O primeiro destes compostos químicos produzidos industrialmente a partir do minério de cromo é o cromato de sódio ou de potássio e a partir deste, outros compostos são produzidos, como o ácido crômico, óxido de cromo, pigmentos de cromo, sais de potássio, sais de amônia, mordentes ao cromo e várias formulações do sulfato básico de cromo usado principalmente no curtimento de peles.

Os cromatos são compostos químicos produzidos industrialmente a partir do mineral de cromo através da calcinação alcalina em ambiente oxidativo. Segundo Bayer (1954), “...tais cromatos representam, tecnicamente, os mais importantes compostos de cromo, e deles derivam quase todos os demais”.

2.7. Cromita

A matéria base para a fabricação de compostos de cromo destinados à aplicação industrial é a cromita também chamada mineral de cromo. Este mineral na maioria dos casos apresenta-se em forma de segregações irregulares, às vezes lentiformes, nas rochas de olivina ou nas serpentinas provenientes destas (BAYER, 1954). Segundo Antony *et al.* (2001) o mineral cromita é uma solução sólida com espinélio de $MgO.Al_2O_3$, $FeO.Cr_2O_3$, $MgO.Cr_2O_3$ e $MgO.Fe_2O_3$. Algumas composições do minério cromita são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Composições típicas do minério de cromita

Composição	% em peso							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cr ₂ O ₃	47,72	48,77	50,19	53,57	44,51	46,55	40,99	44,3
Fe*	10,23	14,35	15,18	10,10	19,28	19,72	21,40	19,2
SiO ₂	7,81	4,95	2,33	6,41	3,24	1,20	0,99	3,5
Al ₂ O ₃	6,43	9,46	12,27	9,67	15,36	16,00	18,18	14,2
MgO	21,36	10,97	13,03	13,08	10,68	9,98	10,21	10,1
MnO	0,30				0,26		0,19	
CaO	0,46	1,90	0,36	0,15		0,06	0,02	0,4
TiO ₂					0,45	0,50	0,73	
NiO				0,25				
V					0,30**	0,34**		0,2***

*Total de Ferro como Fe; **Vanádio com V₂O₃; ***Vanádio como V

-> 1 a 7: ¹HARTFORD (1963) e ²MUTUAL CHEMICAL COMPANY OF AMÉRICA (1934-1957) apud KIRK-OTHMER (1978-1984b)

-> 8 : UDY (1954)

Este Minério pode também conter pequenas quantidades de manganês, níquel, fósforo e enxofre (UDY, 1956).

De acordo com Gonçalves (2000) e Papp (2002), as ofertas mundiais de cromo no ano de 2001 somaram 7,5 bilhões de toneladas de cromita, sendo 73,2% concentradas na África do Sul e 4,3% no Cazaquistão. Dentre os principais países produtores destacaram-se a África do Sul que contribuiu com 44% da oferta, sendo o maior fornecedor do minério cromita e de ferro-cromo para os países ocidentais industrializados, seguido do Cazaquistão com 18,9% e da Índia com 12,3%.

¹ HARTFORD, W.H., "Chromium, in I. M. Kolthoff and P.J. Elving eds., *Analytical Chemistry of the Elements*, v.8, parte II, Interscience, New York, 1963, p.278.

² Mutual Chemical Company of America, 1934-1957, unpublished analyses.

Segundo Papp (2002) no Hemisfério Sul o minério de cromo é produzido somente no Brasil e Cuba, sendo a maior parte da produção brasileira consumida no Brasil e parte exportada para Noruega.

Conforme pode ser verificado na Tabela 2.3, o Brasil possui uma participação modesta com menos de 0,1% das reservas e 1,4% da oferta mundial.

Tabela 2.3: Reserva e produção mundial de minério de cromo

Países	Reservas (%)	Produção (%)
Brasil	0,1	1,4
Cazaquistão	4,3	18,9
Estados Unidos	0,1	-
Índia	0,8	12,3
África do Sul	73,2	44,4
Turquia	0,3	4,1
Outros países	21,3	18,9

Fonte: Brasil – DNPM/DIRIN; Cia. Ferro Ligas da Bahia-FERBASA; Magnesita S/A; Mineração Vila Nova Ltda; Mineral Commodity Summaries, 2001

As reservas brasileiras de cromo estão distribuídas geograficamente nos Estados da Bahia (67,0%), Amapá (27,0%) e Minas Gerais (6,0%).

De acordo com Gonçalves (2000), dados preliminares indicam que a produção brasileira de cromita em 2001, foi de 409 mil t, contendo o equivalente a 174mil t em Cr_2O_3 . Neste mesmo ano o Brasil importou 10,1mil t de cromita, o equivalente a 4,6mil t em Cr_2O_3 , no valor total de US\$ 1.5 milhões, destacando-se como principais fornecedores, o Japão (61,0%), a África do Sul (19%) e as Filipinas (10%). O mesmo autor ainda comenta que houve uma evasão de US\$ 35.1 milhões nas importações de cromo sob a forma de minério, produtos semi-industrializados e industrializados (compostos de cromo). No mesmo ano, foram exportadas para a Noruega 78,5 mil t de cromita, com 38,4 mil t de Cr_2O_3 , no valor de US\$ 5,3 milhões. A demanda interna de cromita é destinada a produção de ligas de ferro-cromo (99,0%) e indústria refratária (1,0%).

2.7.1. Fabricação de Cromato de Sódio

As plantas de produção de compostos de cromo utilizam várias combinações práticas modificando as proporções das misturas e combinações para a produção de cromato de sódio. A composição e proporção das matérias-primas que vem sendo utilizada no processo de fabricação de cromato de sódio dependem de vários fatores como por exemplo o tipo de forno e o resultado desejado, tornando-se um pouco difícil a tarefa de estabelecer um perfil do que é efetivamente utilizado.

Baseado nesta abordagem foi realizada uma descrição generalizada do processo de fabricação industrial de cromato de sódio, indicando alguma das muitas possíveis variações do processo.

Segundo Ray (1988) a rotina mais intensamente aceita para converter o cromo trivalente em cromo hexavalente na produção de cromato de sódio é por fusão do minério a base de cromo com carbonato de sódio em presença de ar a altas temperaturas.

O minério de cromo contendo 42-50% de óxido de cromo (Cr_2O_3) é primeiro seco e moído em moinho de bolas para atingir uma granulometria de 90 a 98% do material que passa através da malha 200 mesh ($74\mu\text{m}$). Segundo Kirk-Othmer (1978-1984b) partículas de minério maiores que 100 mesh reagem mais devagar e causam perda de cromo. Na continuação o minério é misturado com certa proporção de carbonato de sódio. Um outro componente freqüentemente incluído na amostra preparada é um diluente inerte, adicionado de acordo com Ray (1988), para auxiliar no controle da taxa sólido-liquido durante a fusão, prevenindo desta maneira a sinterização da carga. Resíduo reciclado, cal, dolomita ou bauxita geralmente é utilizada para este propósito. (KIRK-OTHMER, 1978-1984a; TATHAVADKAR, 2001).

Conforme Udy (1956) as matérias primas são bem misturadas em misturadores potentes, e a mistura é então continuamente carregada para o forno de queima. Cada parte do equipamento contendo a matéria prima ou a mistura é conectada a sistemas de coleta de pó. De acordo com Ray (1988), convencionalmente, a queima da cromita com carbonato de sódio pode ser realizada nos seguintes tipos de fornos: forno de reverberação, forno *Step* e forno rotativo.

No forno de reverberação a entrada na zona de queima é dividida em vários compartimentos. A temperatura requerida é gerada por um queimador a carvão na caixa de fumaça. A carga misturada é transferida manualmente de um compartimento para outro movendo-se em contra corrente à direção da chama.

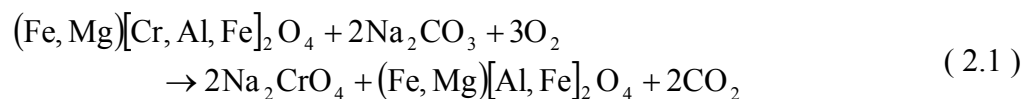
O forno *Step* consiste de 4 a 5 etapas. A carga misturada é alimentada na etapa situada na parte superior e é transferido manualmente para etapas de queima inferiores. O aquecimento é gerado por um queimador de carvão na caixa de fumaça.

No forno rotativo a operação de queima pode ser do tipo batelada ou continua. No processo em batelada, a carga misturada é alimentada na fornalha através da porta de carregamento e é aquecida por um período de 4 horas com rotação lenta do forno a uma velocidade de 0,5 a 1 rpm. Após a queima, a massa queimada é descarregada com a fornalha em rotação mantendo-se a porta aberta. Geralmente, modernos fornos rotativos contínuos são usados para a ustulação do minério. Estes fornos são revestidos com refratário e são aquecidos com óleo e carvão moído, utilizando excesso de ar secundário. A temperatura utilizada é da ordem de 1000-1200°C, e a temperatura de controle é geralmente realizada através de um pirômetro de radiação focado sobre a zona de queima. Os gases de combustão deixam o forno a temperatura de 800°C e passam pela câmara de coleta de pó, por um trocador de calor e finalmente através de um precipitador eletrostático ou qualquer outro equipamento de remoção de pó fino. O gás limpo é descarregado a uma temperatura de aproximadamente 150°C. O pó coletado pode juntar-se a corrente de alimentação sendo retornado ao forno.

Segundo Walawska e Kowalski (2000), os fatores como a temperatura, o tempo de calcinação e mudança de temperatura durante o processo, exercem uma significativa influência sobre o processo de produção de cromato de sódio(VI).

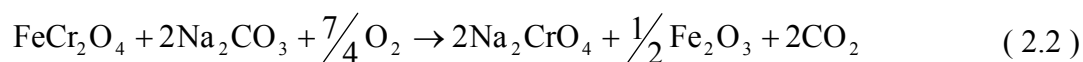
De acordo com Udy (1956) durante a reação de ustulação o carbonato de sódio (Na_2CO_3) misturado com o minério cromita é aquecido a temperatura próxima a 1150°C em presença de ar, produzindo óxido de sódio (Na_2O), como resultado da reação de decomposição do carbonato de sódio, que reage com o íon cromo (Cr^{+3}) do espinélio da cromita em atmosfera oxidante e forma cromato de sódio (Na_2CrO_4) solúvel em água. A

reação global do minério cromita com carbonato de sódio na presença de ar de acordo com Antony (2001) pode ser descrita pela Equação 2.1.

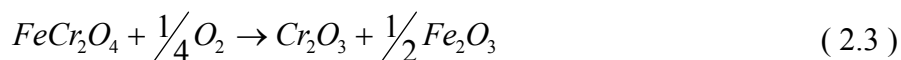


Na temperatura da reação, tanto o carbonato de sódio, quanto o cromato de sódio(VI) estão presentes em fase líquida. Cromato de sódio(VI) começa a aparecer na temperatura de 600°C como um produto da reação fluindo em uma fase sólida. Na temperatura de 655°C, a reação forma uma mistura eutética líquida contendo 62,5% de Na₂CrO₄. A presença desta fase líquida diminui a taxa de reação, a qual, por vez, depende da velocidade de difusão do oxigênio do ar, o qual ocorre através da camada líquida da liga próxima aos grãos de cromita (WALAWSKA; KOWALSKI, 2001).

TATHADAKAR (2001), KIRK-OTHMER (1978-1984b) e RAY (1988) representam a reação básica de produção de cromato de sódio para a cromita teórica, conforme a Equação 2.2.

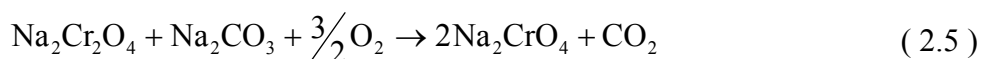


De acordo com Tathadakar (2001) esta reação ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, conforme mostrado na Equação 2.3 o íon Fe⁺² presente no retículo cristalino do espinélio da cromita oxida-se ao estado iônico Fe⁺³, enquanto os íons de Cr⁺³ formam cromita de sódio, segundo a Equação 2.4.





A cromita de sódio então formada oxida-se na presença de oxigênio em um passo sub-estequiométrico, segundo a reação química dada pela Equação 2.5.



Na prática industrial Americana e Européia uma variedade de misturas pode ser utilizada na ustulação da cromita, podendo também ser produzida em um, dois ou três estágios de queima, sendo estas adaptações uma resposta à variação da queima do forno e do tipo de forno utilizado. Na Tabela 2.4 é apresentada uma revisão das principais indicações das diferentes proporções das matérias-primas utilizadas na reação de formação do cromato de sódio:

Tabela 2.4: Dados da literatura relativos as proporções das matérias-primas segundo a reação de formação de cromato de sódio

	1	2	3	4	5	
Na ₂ CO ₃	90%*	62,5p	----	61,8p 90-120%*	40-122p 90-95%*	68,5p
CaO	>50%**	50p	>57	25-60p	4-33p 20-100%	100p
Resíduo	15-20%***	204	300p	220p	----	210,5
Dolomita	75 a 115p	----	----	----	16,5%***	----
Combustível	----	----	----	----	----	37p

p: unidade utilizada na indústria, significa partes do constituinte para cada 100 partes de minério cromita

* percentual em relação a quantidade estequiométrica

** percentual baseada no peso do minério

***adicionar quantidade suficiente para dar em Cr₂O₃

1:KIRK-OTHMER (1978-1984a); 2:KIRK-OTHMER (1978-1984b); 3:UDY (1956); 4:WALAWSKA (2001); 5:RAY(1988)

Segundo Udy (1956) do ponto de vista do processo, impurezas contidas no minério utilizado como matéria-prima podem afetar, por diversos caminhos, a operação de ustulação e lixiviação. As impurezas atuam como diluentes e afetam o consumo de reagentes, a fusibilidade do calcinado, a taxa de oxidação e a extração do cromato.

2.7.2. Aplicações do Cromato de Sódio

Cromato de sódio é utilizado em certos tipos de aplicações de controle de corrosão, bem como na formulação de pigmentos, onde alcalinidade é requerida, sendo uma alternativa ao dicromato de sódio nestes casos. É suficientemente solúvel para inibir a corrosão quando usado em sistemas refrigerantes contendo metil, etil ou álcool isopropil. Encontra aplicação com inibidor de corrosão, promovendo o desenvolvimento de um filme protetor sobre a superfície do metal. É também utilizado extensivamente em sistemas de resfriamento de águas em estações de diesel, de bombeamento e compressores, em torres de resfriamento industrial, oleodutos, sistemas de refinarias, dentre outros usos.

Na indústria química, o cromato de sódio(VI) serve como produto de partida para a maior parte dos produtos de cromo de relevante importância industrial. Conforme Bayer (1954) e Udy (1956) algumas das principais aplicações utilizadas a partir do cromato de sódio foram compiladas conforme é apresentado a seguir.

A partir do cromato de sódio pode-se obter o dicromato de sódio por simples mudança de pH, através da adição de ácido sulfúrico ou ácido carbônico. Pode-se empregar, tais compostos, na indústria do couro, na indústria têxtil, indústria de pigmentos de cor, na fabricação de tintas de cromo destinadas às indústrias de materiais de construção, tintas, esmaltes e vernizes, tintas de imprensa, tintas para papéis e cores para pintura artística, borracha e materiais plásticos, assim como para a indústria vidreira e cerâmica, na indústria de óleos, gorduras e sabões, indústria de colas, adesivos e gelatinas, na indústria metalúrgica, na indústria de madeira, na indústria vidreira e em proteções anti-corrosivas.

Na forma de bicromato de potássio, tem emprego, em aplicações análogas ao bicromato de sódio, sendo empregado quando a não higroscopicidade é exigida, como é o caso da indústria de fósforos, na indústria de películas e de artigos fotográficos, na indústria

de tintas e tintas para carimbos, além de ser empregado em indústrias onde é necessário a incorporação do bicromato de potássio no produto final como acontece, por exemplo, na indústria de pigmentos de cor e na indústria de madeira.

Na forma de bicromato de amônio, tem emprego, na indústria química, na indústria de películas, na indústria têxtil e na indústria fotográfica.

Na forma de ácido crômico, é empregado principalmente para a galvano-cromagem de metais, na indústria de automóveis, aviões, relógios, torneiras e outros acessórios como talheres e ferramentas, assim como para a fabricação de cromo metálico por meio de eletrólise. Emprega-se, além disso, na indústria química como oxidante, como mordente, como produto de branqueamento, como cáustico, para síntese orgânica e na indústria farmacêutica.

Também são os cromatos reduzidos em meio sulfúrico a compostos de cromo trivalente, obtendo-se o sulfatos básico de cromo para a utilização no curtimento de peles.

O poder oxidante dos compostos de cromo hexavalente é também aproveitado em grande escala na indústria química para a obtenção de compostos inorgânicos e principalmente orgânicos. É o caso da transformação do antraceno em antraquinona, da anilina em benzoquinona, do toluol em ácido benzóico e do nitrotoluol em ácido nitrobenzóico, obtidos por oxidação em solução sulfúrica, bem como da preparação, pelo mesmo processo, de grande número de produtos intermediários, destinados à indústria farmacêutica.

No campo inorgânico o cromo hexavalente é utilizado devido ao fácil desdobramento do oxigênio dos cromatos aproveitado na indústria de fósforos, na pirotecnia, bem como na preparação da massa para purificar acetileno.

Conforme mencionado anteriormente, a única fonte de cromo utilizada na produção do cromato de sódio(VI), em nível industrial, é o minério de cromo (cromita). Entretanto, as cinzas dos resíduos das indústrias coureira e calçadista são também ricas em cromo, podendo ser utilizadas como matéria prima para a produção deste cromato, bem como de toda a diversificada aplicabilidade que esse composto de cromo possui.

A seguir será apresentada uma sucinta abordagem enfocando os principais estados de oxidação do cromo, bem como serão apresentados dados da literatura sobre a quantidade de cromo que pode ser reaproveitado e é perdida como resíduo no processamento da pele, pelas indústrias coureira e calçadista. Por fim, serão apresentados os trabalhos encontrados na literatura que visam recuperar o cromo contido em cinzas dos resíduos das indústrias coureira e calçadista.

2.8. Cromo

Em 1797 Louis Nicolaus Vauquelin, descobriu no mineral de chumbo vermelho siberiano um novo elemento que deu o nome de <<cromo>>, derivado da palavra grega *χρωμα* =cor, devido seus compostos de distinguirem pelo esplendor das suas cores; conseguiu obter uma grande série de compostos de vistosas tonalidades e já naquele tempo provou a existência do cromo como elemento corante (BAYER,1954). Poucos anos após a descoberta do cromo, foi desenvolvido o processo comercial de manufatura dos cromatos através de Andreas Kurtz, aluno de Vauquelin, que iniciou a fabricação de compostos de cromo na Inglaterra em 1816. Os curtentes a base de cromo foram inventados por Friedrich Knopp em 1858 e comercializados em 1884, após o patenteamento do processo de curtimento criado por Schultz.

O elemento cromo forma diversos compostos, em diferentes estados de oxidação que variam de -2 a +6, mas apenas o Cr^{+3} e o Cr^{+6} são significativos do ponto de vista ambiental, apresentando características extremamente contrastantes.

O cromo trivalente é o estado de oxidação mais estável que o cromo apresenta. Neste estado de valência, forma complexos de baixa solubilidade com reduzida mobilidade no meio ambiente. O cromo(III) é considerado relativamente menos tóxico que o cromo hexavalente num fator de 600 vezes.

O cromo hexavalente apresenta importância do ponto de vista econômico, biológico e ambiental, principalmente devido a sua ampla aplicação industrial e alta toxicidade. Neste

estado de valência apresenta alta solubilidade acentuando a sua capacidade de migração no meio ambiente.

A referência de cromo em processos de curtimento, está relacionada com o sal curtente sulfato básico de cromo trivalente ($\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4$). Este sal é um dos muitos produtos produzidos a partir da fabricação do cromato de sódio(VI), o qual é mundialmente produzido através da cromita.

2.8.1. Cromo na Indústria Coureira

A indústria coureira gera quantidades substanciais de resíduos, tipicamente 40-50% das peles são perdidas na forma de serragem e aparas (BERRY, 2002), gerando aproximadamente 600.000t de resíduos sólidos por ano em todo o mundo (TAYLOR, 1997).

O cromo é o agente curtente mais predominantemente empregado em curtumes. De acordo com Shreve (1977) e Rutland (1991) mais de 90% das indústrias de curtimento utilizam como curtente o sulfato básico de cromo trivalente $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$.

Estes resíduos gerados pelas indústrias de processamento de couro e posteriormente pela indústrias que o beneficiam, possuem a presença de cromo trivalente (resíduo perigoso), oriundo do sal de cromo utilizado no curtimento das peles.

De acordo com Souza (2003) para cada 1000 kg de cromo processado na indústria coureira são perdidos em torno de 300 kg a 400 kg de cromo como resíduo contido na lama da estação de tratamento de efluente, 99 kg de cromo como resíduo contido no farelo, raspas e na serragem da operação de rebaixamento, 115 kg de cromo como resíduo contido nas aparas ou retalhos de couro, 2 kg de cromo como resíduo contido no pó de lixadeira e 32 kg de cromo como resíduo contido nas aparas de couro semi-acabado.

Estas quantidades indicam que cerca de 60% do cromo utilizado no processo de curtimento é perdido junto com o resíduo sólido gerado. A Tabela 2.5 mostra a quantidade de cromo que pode ser reaproveitado na indústria coureira.

Tabela 2.5: Quantidade de cromo desperdiçada na indústria coureira

Resíduo	kg cromo/ton de cromo processado	Umidade (%)
Lodo de cromo	300-400	60-70
Farelo, raspas e serragem curtidos ao cromo	99	40
Aparas ou retalhos curtidos ao cromo	115	40
Pó de lixadeira	2	2
Aparas ou retalhos de couro semi-acabado e acabado	32	14

Fonte: Souza (2003)

2.8.2. Cromo na Indústria Calçadista

Os resíduos de couro gerados pela indústria calçadista, principalmente as aparas ou retalhos de couro acabados e semi-acabados, possuem a presença de cromo trivalente, oriundo do sal de cromo utilizado no curtimento das peles.

Cada tonelada de cromo processada na indústria coureira gera na indústria calçadista em torno de 32 kg de cromo como resíduo contido nas aparas ou retalhos de couro acabados e semi-acabados. De acordo com Souza (2003), “...o descarte de recortes e artigos contendo cromo (calçados e outros) requer atenção, já que possíveis aplicações comerciais desses resíduos ainda são desconhecidas e são objeto de pesquisa. Sabe-se, contudo, que um pólo industrial contendo de 350 a 450 fábricas de calçados gera de 70 a 100 toneladas/dia de retalhos de couro...”

2.8.3. Recuperação do Cromo de cinzas de resíduos de couro

Alguns autores citam a possibilidade de recuperar o cromo contido nas cinzas dos resíduos de couro, principalmente quando as cinzas são geradas pelo processo de incineração. Entretanto poucos dados disponíveis na literatura científica foram encontrados

acerca do assunto. Uma boa parte dos trabalhos que tentam abordar o assunto não trazem praticamente nenhuma informação.

Tem-se conhecimento conforme Imai e Okamura (1991) que em 1976 a *Japanese Association of Leather Technology* realizou testes propondo a recuperação do cromo de resíduos incinerados de aparas de couro. O estudo foi conduzido através de um processo de incineração por destilação seca, o qual consistia de duas câmaras de incineração, uma primária e outra secundária. Como conclusão foi observado que as aparas de couro incineradas geravam pouco odor e o cromo contido nas aparas de couro era completamente recuperado das cinzas geradas no processo.

Baseado neste trabalho, Imai e Okamura (1991) realizaram um estudo sobre a incineração por destilação seca de resíduos de couro curtidos ao cromo, bem como da possibilidade das cinzas geradas serem aproveitadas como matéria-prima para a preparação de bicromatos. De acordo com os autores, o resíduo incinerado foi amostrado e misturado com carbonato de sódio em quantidade estequiométrica de óxido de cromo, sendo encaminhado à ustulação. Foi verificado apenas o efeito da temperatura no processo de recuperação. Foram estudadas as condições de ustulação de 1000°C e 1100°C mantendo-se o tempo fixo em 30min. O produto obtido foi diluído e neste, analisado o teor de cromo(VI), calculando-se desta maneira a taxa de recuperação do cromo. Segundo os autores, os resultados obtidos, comparados com minério de cromo, demonstraram uma boa reatividade do óxido de cromo presente nas cinzas dos resíduos incinerados. Foi encontrado para o resíduo incinerado de couro de porco uma recuperação do cromo de 86,9% quando foi utilizada uma temperatura de 1000°C e de 73,2% quando a temperatura era 1100°C. Em contrapartida, o minério de cromo, exposto às mesmas condições, apresentou os seguintes resultados: 70,3% de recuperação à 1000°C e 85,8% à 1100°C. Os autores concluíram que as cinzas poderiam ser utilizadas como matéria-prima no processo de produção de bicromato. É importante salientar que os autores não citam o tipo de forno que foi utilizado nos experimentos, se alguma carga de forno foi utilizada ou mesmo se a mistura foi ustulada isotermicamente. Apenas relatam as condições (tempo/temperatura) a qual foi exposta a mistura.

VEEGER (1993) comenta que a companhia Brunati tem experiência de mais de 4 anos no tratamento térmico de resíduos sólidos oriundos do processo de curtimento na Rússia, possuindo 3 plantas operando com capacidade de processar 1500 kg/h de resíduo. Conforme o autor, a empresa Brunati vê a possibilidade de recuperar as cinzas geradas pelo processo de tratamento térmico na indústria de ferro-cromo, mas comenta que será mais simples o reuso no curtimento como cromo recuperado. Segundo o mesmo autor, a empresa esta agora colocando uma planta em operação, onde poderá tratar as cinzas e produzir, pelo caminho do bicromato, cromo para o curtimento. Ainda comenta que como vantagem para o processo de curtimento não será mais necessário o tradicional processo de recuperação do cromo, devido ao fato de neste processo todo o cromo estar concentrado nas cinzas. Este autor além destes comentários, não traz nenhuma informação técnica acerca da recuperação do cromo.

ORGILÉS *et al.* (1994) e ORGILÉS *et al.* (1995), através de um projeto desenvolvido desde 1993 em colaboração com a Espanha, pelo Instituto Tecnológico Del Calzado (Inescop) e pelo centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Iemat), propõem a “recuperação de cromo e energia a partir de resíduos de couro” incinerados em leito fluidizado. Segundo os autores as cinzas, praticamente constituídas de óxido de cromo, foram convenientemente tratadas mediante processos físico-químicos a fim de adequá-las à sua reutilização posterior nas indústrias de cromo, de pintura, pigmentos e cerâmica. Ainda comenta que a comercialização das cinzas é um processo plenamente rentável e que os resultados obtidos neste trabalho motivou a construção de uma Planta de Demonstração, na Espanha, com capacidade nominal de 665 kg/h. Também adverte que as cinzas resultantes do processo de incineração são formadas principalmente por óxido de cromo que pode ser arrastado pela chuva para águas subterrâneas e chegar ao consumo público sob diversas formas. Estes autores não apresentaram nenhum resultado ou mesmo procedimentos adotados acerca de suas pesquisas que propunham a recuperação do cromo dos resíduos de couro.

BASEGIO (1997) realizou um estudo não visando a recuperação do cromo, mas sobre o aproveitamento das cinzas geradas através do processo de incineração em leito fluidizado na produção de materiais refratários em formulações com dióxido de magnésio,

alumina e argila. O material refratário obtido apresentou características semelhantes aos produtos comerciais, o que indicou a aplicabilidade das cinzas na confecção desse material.

BOWDEN (2003) realizou um estudo propondo um processo que consiste em uma operação de secagem e de gaseificação combinados para a eliminação dos resíduos sólidos de curtimento, tanto das aparas de couro como da lama da estação de tratamento. As cinzas resultantes do processo, devido seu potencial de recuperação, podem ser reconstituídas e comercializadas devido ao alto conteúdo de Cr^{+3} . O autor ainda comenta que a cinza possuindo 63% de Cr(III) resultante do processamento de gaseificação de aparas curtidas, teriam valor econômico ou constituiriam uma opção de baixo custo de disposição como é eminentemente reciclável para a produção de novos compostos de cromo. O autor não apresentou a forma de recuperar o cromo. As análises das cinzas geradas no processo de gaseificação, segundo o mesmo autor, podem ser verificadas na Tabela 2.6:

Tabela 2.6: Análises de cinzas de aparas de couro e lama de cromo geradas no processo de gaseificação

Composição	Lama (% p/p)	Aparas (% p/p)
Cr_2O_3 (total)	<2	65,4
Cr(VI)*	<0,001	1,2
Fe_2O_3	40	9,2
Na_2O	3	6,9
CaO	50	2,0
Al_2O_3	Traço	1,4
SiO_2	Traço	2,5
S	Traço	2,5
C	Traço	0,3
Zn	2	Traço
outros	Traços	Traços

*solúvel; técnica:s-difenilcarbazida
outros: Ni, Mg, Ba, Ti, Mn, V

Trabalhos mais recentes desenvolvidos, em sua maioria na Polônia, demonstram a forte tendência da utilização dos resíduos contendo cromo para produção de cromato de sódio(VI) (KOWALSKI; MAZANEK, 1998; WALAWSKA; KOWALSKI, 2000;

KOWALSKI; WALAWSKA, 2001; WALAWSKA; KOWALSKI, 2001; KOWALSKI; WZOREK, 2002; KOWALSKI; GOLLINGER, 2002).

É importante salientar que os resíduos utilizados por esses pesquisadores não foram provenientes de processos de incineração, mas sim preparados via calcinação antes de serem alimentados ao forno. Utilizaram nos experimentos resíduos oriundos da estação de tratamento dos curtumes, sendo a utilização das aparas de couro ainda proposta nesses estudos como uma meta “avançada” a ser atingida.

Segundo Kowalski e Gollinger (2002), a solução final para o problema dos resíduos contendo cromo, não é a construção de depósitos temporários para os resíduos perigosos, mas a criação de um sistema para a utilização destes.

Na Polônia foi desenvolvido um programa que visa a diminuição da quantidade de resíduos gerados nos curtumes e sua utilização no processo de produção de compostos de cromo (WALAWSKA; KOWASLKI, 2000; KOWASLKI; MAZANEK, 1998) baseado na substituição da matéria-prima natural (cromita). A nova tecnologia proposta para a produção de cromato de sódio envolve a substituição da matéria prima natural por resíduos de cromo, como a lama de cromo produzida no próprio processamento, resíduos de cromo contendo óxido de cromo hidratado e uso de vários tipos de reciclo do resíduo com cromo.

Resíduos que contém cromo são produzidos na Polônia em diversas indústrias. De acordo com Kowalski e Mazanek (1998), Walawska e Kowalski (2000), Kowalski e Walawska (2001), Walawska e Kowalski (2001), Kowalski e Wzorek (2002), Kowalski e Gollinger (2002) o sistema de modelo de produção de compostos de cromo pode utilizar todos resíduos sólidos contendo cromo existente naquele País. Com isto, seria dada uma chance de utilização dos resíduos de cromo, atualmente destinados a depósitos para a produção de cromato de sódio. Segundo os mesmos autores, os resíduos sólidos que poderão ser utilizados no processo de produção de cromato de sódio podem ser divididos em três grupos:

- resíduos obtidos da produção de compostos de cromo;
- resíduos sólidos provenientes da estação de tratamento de resíduos de couro;

- resíduos de cromo obtidos do processo de curtimento ao cromo,

KOWALSKI e WALAWSKA (2001) pesquisaram a utilização de resíduos sólidos com cromo, tanto como lama de cromo da corrente de produção, como resíduo proveniente da estação de tratamento do processo de curtimento, para a produção de cromato de sódio como um substituto para a matéria-prima natural. A pesquisa foi conduzida em escala de laboratório e segundo os autores “...utilizando equipamentos típicos, em condições que possibilitassem a simulação do processo industrial de produção de cromato de sódio(VI)...”. A mistura utilizada constituída de resíduo de curtimento da estação de tratamento, cromato de sódio, óxido de cálcio e lama de cromo foi calcinada e lixiviada, tendo como parâmetros a temperatura, período de aquecimento e extração baseadas em condições de trabalho de fornos industriais. O resíduo de curtimento ao cromo usado no processo de produção de cromato de sódio sofreu uma preparação inicial através de tratamento térmico, consistindo da calcinação por 6 h à temperatura de 250°C ou 3 h por 600°C. Ainda conforme os mesmos autores, os resultados permitiram a análise do balanço de material global e a estimação do consumo de matérias-primas, juntamente com os parâmetros do processo selecionados, para diferentes composições testadas. O resultados demonstraram a possibilidade de substituição do minério de cromo para a produção de cromato de sódio com a recirculação da lama de cromo, obtendo-se alta eficiência do processo. Ainda, a quantidade de lama produzida e a utilizada no processo de produção apresentou um valor negativo quando alternativa do processo de produção.

Segundo Kowalski e Gollinger (2002) a transformação da produção de cromato de sódio em um processo livre de resíduos pela introdução da tecnologia com reciclo de resíduos de cromo fez possível atingir a meta de um modelo de produção de compostos de cromo livres de resíduos.

De acordo com os mesmos autores, o modelo tido como meta para a produção de compostos de cromo, possui como elemento principal à introdução de reciclos de resíduos de curtimento , resíduos galvânicos e a utilização de estoques de resíduos de cromo como fonte de matéria prima.

Alguns autores poloneses como Cholewa e Mazenek, 2000; Walawska (1998) *apud* Kowalski e Gollinger, 2002, comentam que “...a pesquisa sobre este modelo apresentado é avançada. Foi planejado um método de utilização de resíduos de aparas de couro contendo de 3-7% de cromo(III) obtidos no curtimento ao cromo e na produção de sapatos e artefatos de couro, cuja produção é estimada em uma quantidade de 25.000 t/ano, na produção de compostos de cromo...” que possui uma chance real de ser implementado durante os próximos 5 anos.

2.9. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia conhecida por planejamento de experimentos foi introduzida por Ronald A. Fisher em 1935, que durante alguns anos foi o responsável pela estatística e análise de dados na Estação Agrícola Experimental em Londres. Fisher foi quem desenvolveu e usou pela primeira vez a técnica de *Analysis of Variance* (ANOVA) como ferramenta na análise estatística de projetos experimentais. Outros autores que contribuíram de maneira significativa para a evolução das técnicas sobre o projeto de experimentos foram: Yates, Box, Kempthorne e Cochran (MONTGOMERY, 1991). Posteriormente, essa metodologia difundiu-se rapidamente em áreas como a Agricultura, Biologia, Engenharia Química, Engenharia Industrial e Engenharia da Qualidade, sendo atualmente, aplicado virtualmente em todas as áreas de conhecimento (RIBEIRO; CATEN, 2001).

De acordo com Ribeiro e Caten (2001), trata-se de uma metodologia fortemente apoiada em conceitos estatísticos, destinada a otimizar o planejamento, execução e análise de um experimento. O uso de Projeto de Experimentos permite que se estruture a seqüência de ensaios de forma a traduzir os objetivos preestabelecidos pelo pesquisador. A eficiência de experimentos projetados é superior em termos de informação a qualquer outra seqüência não estruturada de ensaios.

¹ WALAWSKA, B. Research on utilization of the chromic waste into sodium chromate(VI) production process. PhD thesis, Wroclaw University of Technology, Wroclaw, 1998 (not published)

² CHOLEWA, J., MAZENEK, C., 2000. Project No. C-1/137/98, Report from realization of the stages 3-7, Cracow University of Technology (unpublished materials)

O experimento projetado ou planejado é um teste ou uma série de testes nos quais se introduzem mudanças deliberadas ou estímulos nas variáveis de entrada (*inputs*) do processo ou sistema, de tal forma que seja possível observar e identificar os efeitos nas respostas ou nas variáveis de saída (*outputs*). Em um sistema, existem parâmetros que podem ser alterados durante a sua execução, afetando as características de qualidade resultantes, e ainda os fatores de ruído, que podem influenciar seu desempenho, conforme pode ser verificado no modelo apresentado na Figura 2.2.

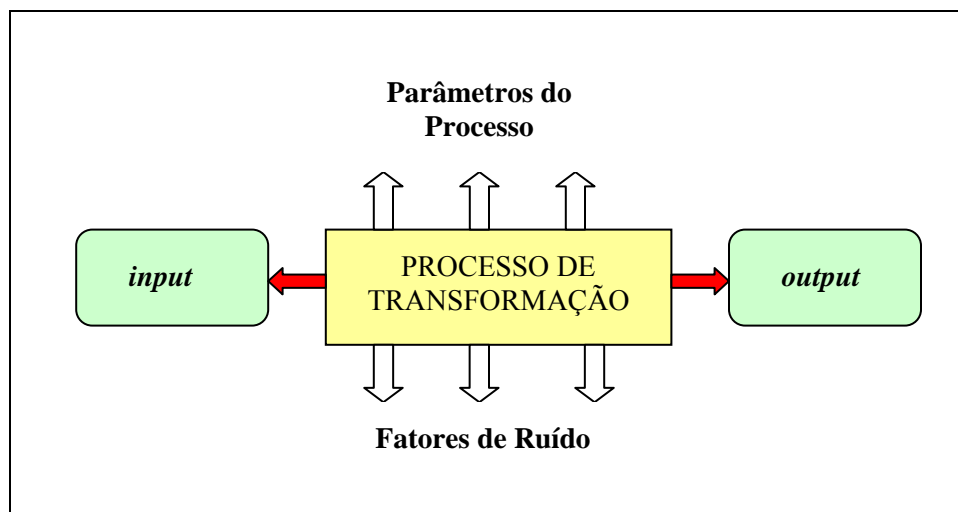


Figura 2.2: Modelo geral de um sistema de transformação
Fonte: Adaptado de MONTGOMERY (1991)

Ao planejar experimentos com a técnica fatorial, 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)

2.9.1. Planejamento 2^k

De acordo com Box e Hunter (1978), Montgomery (1991), Werkema e Aguiar (1996a) e Ribeiro e Caten (2001), neste tipo de planejamento estão envolvidos k fatores, cada um deles em dois diferentes níveis. Em uma réplica completa do experimento com k fatores em dois níveis, são realizadas $2 \times 2 \dots \times 2$ (k vezes) = 2^k observações da variável

resposta, e por este motivo este planejamento é denominado experimento fatorial 2^k . O processo experimental desta técnica consiste em realizar testes com cada uma das diferentes combinações da matriz experimental, para em seguida, determinar e interpretar os efeitos principais e de interação investigados e assim, poder identificar as melhores condições experimentais do produto ou processo de fabricação. Os mesmos autores ainda comentam que para se concluir sobre os efeitos principais e de interação dos fatores é necessário aplicar as técnicas de análise de variância, também conhecida por ANOVA (*Analysis of Variance*). A análise de variância é utilizada para aceitar ou rejeitar, estatisticamente, as hipóteses investigadas, por meio da análise da variação média dos resultados dos ensaios experimentais, demonstrando quais os fatores que realmente produzem efeitos significativos nas respostas de um sistema.

É importante ressaltar que o quadro de ANOVA é facilmente construído com softwares estatísticos, tais como STATISTICA, MATLAB, EXCEL, SAS, MINITAB, STATGRAPHICS, entre outros.

As principais vantagens da técnica experimental fatorial 2^k é que através da análise dos resultados pode-se identificar as principais tendências e determinar uma direção promissora para as experimentações subseqüentes, além de ser possível a estimação do erro experimental (MONTGOMERY, 1991).

2.9.2. Metodologia de Superfície de Resposta

De acordo com Montgomery (1991) e Ribeiro e Caten (2001), a Metodologia de Superfície de Resposta envolve uma série de técnicas orientadas à análise de experimentos planejados de modo a gerar informações suficientes para a modelagem das respostas de interesse através de superfícies n-dimensionais.

Após a construção de modelos para a resposta, o interesse recai na busca do ajuste ótimo, ou seja, na busca de regiões que conduzam a um valor máximo, mínimo ou nominal, conforme característica da resposta em questão.

No procedimento de otimização, um primeiro passo é identificar uma função matemática que modele a variação das respostas em função da variação dos fatores investigados. A estratégia de análise é supor que a resposta y possa ser representada por uma função polinomial dos fatores controláveis x_1, x_2, \dots, x_k . Geralmente, a primeira função que é utilizada para se aproximar ao conjunto de resultados é o polinômio de primeira ordem, representado pela Equação 2.6, onde é verificado se a variação da resposta é bem modelada por uma superfície plana.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.6)$$

Sendo que $\beta_0, \beta_1, \beta_2 \dots \beta_k$, representam os coeficientes do polinômio e $x_1, x_2 \dots x_k$ são os fatores experimentais e ε é o erro experimental.

Entretanto, 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, então a função a ser aproximada ao conjunto de resultados será melhor representada por um polinômio de ordem mais alta, como um modelo de segunda ordem, conforme Equação 2.7 .

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.7)$$

Sendo que $\beta_0, \beta_1, \beta_2 \dots \beta_k$, representam os coeficientes do polinômio e $x_i, x_j \dots x_k$ são os fatores experimentais e ε é o erro experimental.

Os coeficientes dos modelos podem ser estimados mais eficientemente se for utilizado um projeto experimental chamado de Projeto de Superfície de Resposta. Assim para o ajuste de modelos lineares, toda a classe de experimentos 2^k é particularmente eficiente, pois permite fracionamento, blocagem e a suposição de linearidade que pode ser facilmente testada. Para o ajuste de modelos quadráticos, Ribeiro e Caten (2001) recomendam o Projeto Composto de Segunda Ordem (PCSO), devido ter como base um projeto 2^k , exigir um número pequeno de ensaios 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. Este planejamento consiste de um 2^k fatorial ou fatorial fracionado 2^{k-1} mais $2K$ pontos axiais e n_c pontos centrais. Os $2k$ pontos axiais, são localizados em $(\pm\alpha_1, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm\alpha_1, 0, \dots, 0)$, $(0, 0, \pm\alpha_1, \dots, 0)$, ..., $(0, 0, 0, \dots, \pm\alpha_1)$, sendo que α_1 é dado pela Equação 2.8.

$$\alpha = \sqrt[k]{2^k} \quad (2.8)$$

A rotatibilidade é uma propriedade desejável para os experimentos utilizados para o ajuste de modelos de superfície de resposta, uma vez o que 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.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados na realização deste estudo. A forma de apresentação foi baseada nas etapas do processo de condução do trabalho, ou seja, começa-se apresentando os resíduos sólidos utilizados como matérias-primas, o processo de geração das cinzas e como foi produzido o cromato de sódio a partir das cinzas desses resíduos. Em seguida, é apresentada a metodologia estatística utilizada para a organização dos experimentos e tratamento dos dados, bem como a seleção dos fatores de controle, dos níveis e da variável resposta. As metodologias analíticas usadas nas análises, para a caracterização dos materiais utilizados e interpretação dos resultados experimentais, também são apresentadas neste capítulo.

3.1. Materiais utilizados

3.1.1. Matérias-primas

Foram utilizados como matérias-primas, na realização dos experimentos, o resíduo sólido da indústria coureira e o resíduo sólido da indústria calçadista, ambos provenientes do curtimento de peles bovinas com sal de cromo.

O resíduo sólido da indústria coureira foi obtido diretamente da linha de produção de três grandes curtumes da região do Vale do Rio dos Sinos-RS, na operação de

rebaixamento de peles curtidas ao cromo, denominadas de serragem da operação de rebaixamento (SR), nas seguintes empresas:

- Curtume Bender S/A (Estância Velha);
- Curtume Irmãos Marchini e Cia. Ltda (Novo Hamburgo);
- Curtume Bracol Ind. e Com. Ltda (Novo Hamburgo).

As amostras foram coletadas na operação de rebaixamento dos três curtumes, acondicionadas em sacos plásticos que continham aproximadamente 8 kg, totalizando uma amostra inicial de cerca de 500 kg. O material foi quarteado sucessivamente até a obtenção de uma amostra representativa que foi utilizada neste estudo.

O resíduo sólido da indústria calçadista foi obtido junto à cooperativa Preservar-Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda, localizada no município de Dois Irmãos-RS, sendo denominado de Aparas de Couro geradas pela indústria Calçadista (AC).

Nas Figuras 3.1 e 3.2, podem ser visualizados os resíduos sólidos curtidos ao cromo, gerados pelas indústrias do setor coureiro e calçadista, utilizados nos experimentos:



Figura 3.1: Amostra da Serragem da Operação de Rebaixamento (SR)



Figura 3.2: Amostra de Aparas de couro da indústria calçadista(AC)

3.1.2. Cinzas dos resíduos

Os resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista foram incinerados em escala de laboratório e escala piloto, produzindo cinzas que foram destinadas à produção do cromato de sódio. O procedimento que foi utilizado no processo de geração das cinzas é descrito como segue:

Em escala de laboratório, os resíduos foram queimados em um recipiente constituído de aço inoxidável até completa formação de cinzas. A combustão foi realizada com uso de bico de Bunsen numa capela convencional. Na seqüência, as cinzas formadas foram transferidas para uma cápsula de porcelana e calcinadas em forno tipo mufla por 2 horas à 1000°C a fim de obterem-se amostras padronizadas. Após resfriamento, as cinzas foram homogeneizadas e armazenadas em recipiente adequado.

Dois tipos de cinzas foram geradas em escala de laboratório:

- as provenientes do resíduo da indústria coureira - Cinzas de Serragem da Operação de Rebaixamento (CSR-lab);
- as provenientes da indústria calçadista – Cinzas de Aparas de Couro (CAC-lab).

Em escala piloto, os resíduos foram processados em um reator de leito fixo com tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC). O processo de alimentação dos resíduos iniciou quando o sistema entrara em regime permanente, ou seja, quando eram atingidas as temperaturas de 600°C no reator de gaseificação e 1000°C no reator de oxidação. As cinzas eram geradas no cinzeiro, localizado na base do reator de gaseificação e no ciclone. Após o resfriamento da unidade as cinzas foram coletadas, armazenadas e transportadas para o Laboratório de Processamento de Resíduos(LPR/UFRGS) onde foram realizados os ensaios experimentais. A unidade piloto, por enquanto, não está operando com incineração de resíduos da indústria coureira (SR), se limitando apenas, nesta primeira fase do projeto, na incineração de resíduos da indústria calçadista (AC).

Na unidade piloto as cinzas geradas a partir dos resíduos da indústria calçadista foram classificadas como:

- provenientes do Reator de Gaseificação (CAC-RG);
- provenientes do Ciclone (CAC-Ci).

Dessa maneira foram obtidas as amostras de cinzas geradas em laboratório (CSR-lab e CAC-lab) e na planta piloto (CAC-RG e CAC-Ci), que foram utilizadas nos experimentos de produção de cromato de sódio. Nas Figuras 3.3 à 3.6 podem ser visualizadas as cinzas dos resíduos da indústria coureira e calçadista geradas em laboratório e na unidade piloto de incineração.



Figura 3.3: Cinzas da Serragem da Operação de Rebaixamento geradas em escala de laboratório(CSR-lab)



Figura 3.4: Cinzas das Aparas de couro da indústria calçadista geradas em escala de laboratório (CAC-lab).



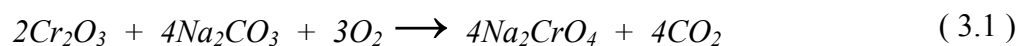
Figura 3.5: Cinzas das Aparas de Couro provenientes do Reator de Gaseificação (CAC-RG)



Figura 3.6: Cinzas das Aparas de couro provenientes do Ciclone (CAC-Ci)

3.1.3. Cromato de Sódio(VI)

As cinzas obtidas, a partir dos resíduos das indústrias coureira e calçadista, em escala de laboratório e na planta piloto, possuem uma elevado teor de cromo trivalente (Cr^{+3}) em decorrência da utilização do processo de curtimento com sulfato básico de cromo. Estas cinzas, produzidas, foram submetidas ao processo de ustulação, via carbonato de sódio, visando à oxidação do cromo para o estado hexavalente (Cr^{+6}), produzindo desta maneira o cromato de sódio(VI) (Na_2CrO_4). O cromato de sódio(VI) foi produzido em alta temperatura, no equipamento mostrado na Figura 3.7, a partir da reação química mostrada na Equação 3.1.



Esta reação industrialmente ocorre em presença de um diluente inerte, como é o caso da dolomita, cujo objetivo é controlar a taxa sólido-liquido formada durante a fusão, evitando a sinterização do material.

O equipamento utilizado na ustulação das cinzas dos resíduos cromados era constituído dos seguintes componentes, abaixo relacionados:

- ①-sistema de fornecimento de ar;
- ②-sistema de aquecimento;
- ③-sistema de medida da velocidade do ar;
- ④-sistema de controle de temperatura;
- ⑤-cadinho de reação

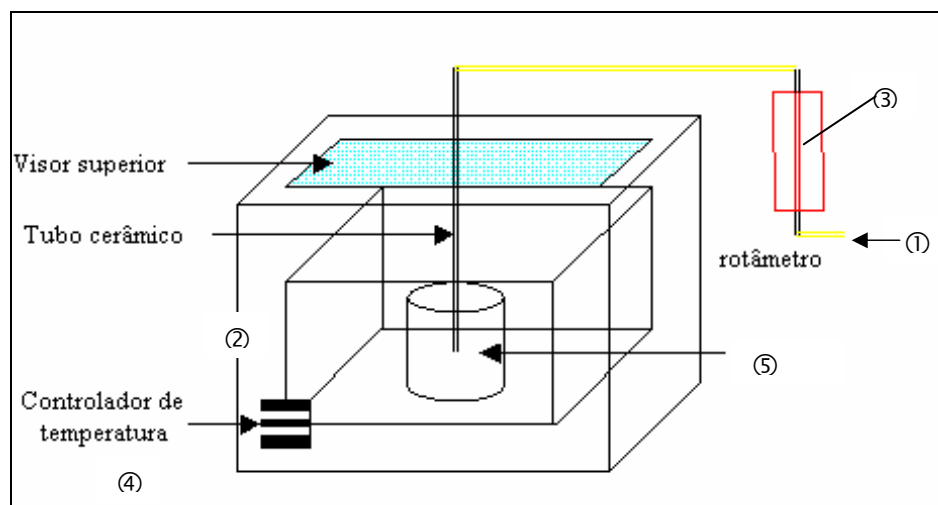


Figura 3.7: Esquema da unidade de ustulação utilizada

A unidade de ustulação era formada basicamente por um sistema de aquecimento (2) constituído por resistências elétricas localizadas nas paredes laterais do forno junto ao refratário, um controlador de temperatura (4) da NOVUS modelo N1100, um sistema de fornecimento de ar (1) 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 (3) e cadinho com alto teor de alumina (5) para proceder-se os experimentos. As informações relativas ao perfil da temperatura dentro do forno foram coletadas através de um sistema de aquisição de dados da marca NOVUS, sendo armazenados e/ou registrados em um *notebook* acoplado ao forno.

Nas Figuras 3.8 e 3.9 pode ser visualizado o cromato de sódio(VI), gerado como produto de reação das cinzas dos resíduos da indústria coureira (CSR) e das cinzas dos resíduos da indústria calçadista (CAC).



Figura 3.8: Cromato de sódio(VI) produzido a partir do óxido de cromo presente nas cinzas da serragem da operação de rebaixamento

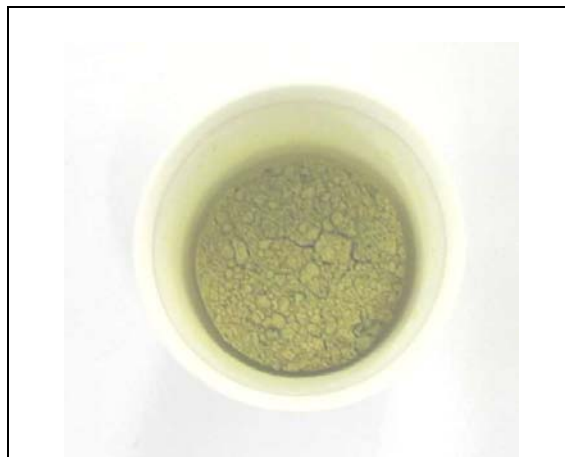


Figura 3.9: Cromato de sódio(VI) produzido a partir do óxido de cromo presente das cinzas das aparas de couro da indústria calçadista

3.2. Procedimento de Cálculo

Os cálculos desenvolvidos da parte experimental, começaram com a prévia análise química do teor de cromo total $(Cr_2O_3)_{CR}^{tot}$ e de cromo VI $(Cr_2O_3)_{CR}^{VI}$ nas cinzas dos resíduos.

O estudo da produção de cromato de sódio(VI) a partir do óxido de cromo presente nas cinzas oriundas dos resíduos das indústrias coureira e calçadista conduziram a formulação de equações para a definição das proporções dos reagentes submetidos à ustulação. As Equações 3.2 a 3.4 apresentam as definições utilizadas.

$$Cg = \left(\frac{CR * R_{partes}}{100} \right) \quad (3.2)$$

$$m(Cr_2O_3)_{in}^{tot} = 0,01 * CR * (\%Cr_2O_3)_{CR}^{tot} \quad (3.3)$$

$$S_{(esteq)} = 1,3944665 * m(Cr_2O_3)_{in}^{tot} \quad (3.4)$$

onde, Cg é a carga de dolomita, CR são as cinzas do resíduo da indústria coureira ou calçadista, R_{partes} são partes de dolomita para cada 100 partes de cinzas adicionada, $m(Cr_2O_3)_{in}^{tot}$ é massa total de óxido de cromo que entra no processo e $S_{(esteq)}$ é a quantidade de carbonato de sódio estequiométrico.

O cálculo da fração de cromo trivalente convertido à cromo hexavalente foi baseado no grau de oxidação do cromo (u). A Equação 3.5 apresenta o cálculo da fração de cromo convertido a cromato de sódio.

$$u(\%) = \frac{[Cr]_t}{[Cr]_0} \times 100 \quad (3.5)$$

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 de cromo convertido e introduzido no processo podem ser calculadas, respectivamente, a partir das Equações 3.6 e 3.7.

$$[Cr]_0 = \left\{ 0,6842 * \left[\frac{m(Cr_2O_3)_{in}^{VI} * mp}{0,01 * (CR + S + Cg)} \right] - (Cr_2O_3)_{CR}^{VI} \right\} \quad (3.6)$$

$$[Cr]_t = (Cr_2O_3)_{(Na_2CrO_4)}^{VI} - (Cr_2O_3)_{CR}^{VI} \quad (3.7)$$

Sendo, mp a massa total da mistura adicionada ao cadinho de reação, $(Cr_2O_3)_{CR}^{VI}$ a quantidade de cromo VI, expresso como óxido de cromo, presente nas cinzas e $(Cr_2O_3)_{Na_2CrO_4}^{VI}$ o teor cromo VI, expresso como óxido de cromo, presente no cromato(VI) de sódio produzido.

3.3. Metodologia Estatística

Será inicialmente apresentada a seleção das variáveis experimentais consideradas constantes e as que foram investigadas no processo de produção de cromato de sódio a partir das cinzas dos resíduos das indústrias coureira e calçadista, evidenciando sobretudo a definição das faixas de variação dos fatores de controle nas diferentes etapas experimentais. A variável considerada como resposta na avaliação da conversão da reação, também é definida.

Os ensaios experimentais foram divididos em três etapas. A escolha do tipo de planejamento, dos parâmetros de controle avaliados e seus níveis, da matriz experimental, bem como do procedimento adotado para cada uma das etapas experimentais também são apresentados.

3.3.1. Seleção das Condições Experimentais

Na seleção das condições experimentais algumas variáveis de processo foram mantidas constantes por julgar-se que não devem influenciar significativamente na

oxidação do cromo. A seleção dos níveis das variáveis investigadas, em sua maioria, foi realizada com base em dados de plantas industriais de fabricação de cromato de sódio.

- **Variáveis Constantes**

1. Granulometria da cinza: O valor adotado de acordo com práticas industriais foram cinzas com granulometria inferior a $75\mu\text{m}$;
2. Geometria do cadinho suporte: As dimensões dos cadinhos com alto teor de alumina utilizados nos experimentos foram de $43\times 43\text{mm}$;
3. Carbonato de sódio: O valor aceito para esta variável foi a quantidade estequiométrica de reação. Quando dolomita era utilizada como carga a condição próxima a estequiométrica era utilizada na prática industrial.
4. Taxa de aquecimento e resfriamento:

Na primeira etapa experimental foi utilizada, em função das propriedades do cadinho de reação indicadas pelo fabricante, uma taxa de aquecimento constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. No resfriamento do forno foi utilizada uma taxa constante de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de $600\text{-}650^{\circ}\text{C}$, sendo após desligado. A amostra foi retirada do forno quando este atingiu a temperatura ambiente.

É importante salientar que na segunda etapa experimental a taxa de aquecimento não foi considerada como variável constante, sendo estudado o efeito deste fator sobre a variável resposta.

5. Tempo e temperatura de lixiviação: O tempo utilizado foi de 1h à temperatura de 70°C .
6. Temperatura da água de lavagem da torta:

Na primeira etapa experimental a temperatura da água utilizada na lavagem da torta foi a temperatura ambiente (aprox. 22°C).

Na segunda etapa experimental a temperatura da água utilizada na lavagem da torta foi de $70\text{-}75^{\circ}\text{C}$.

7. Carga de forno: Na segunda etapa experimental a carga de forno foi mantida constante em 600 partes/100 partes de cinza adicionada à mistura a ustular. Esta unidade de medida (p=partes), utilizada nos experimentos, foi baseada na unidade de medida industrial no processo de produção de cromato de sódio.

- **Variáveis investigadas**

1. Temperatura:

O efeito da temperatura na reação foi investigado na primeira etapa experimental nas temperaturas de 1000 e 1200°C. Esta faixa de temperatura é mundialmente utilizada na prática industrial de produção de cromato de sódio.

Na segunda etapa experimental foram investigados o efeito das temperaturas de 650°C, 730°C, 925°C, 1120°C e 1200°C sobre a variável resposta.

2. Taxa de aquecimento

O efeito da taxa de aquecimento foi investigado na segunda etapa experimental, sendo realizado o estudo do efeito das taxas de aquecimento de 8 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, 20 °C/min e 22 °C/min sobre a variável resposta.

3. Tempo de reação:

O efeito do tempo de reação foi investigado somente na primeira etapa experimental. A literatura cita que industrialmente o valor aceito para esta variável situa-se na faixa de 3 a 6 h. Ensaios experimentais preliminares demonstraram ser uma boa faixa de estudo os tempos de reação de 30 e 60 min para as cinzas dos resíduos estudados.

4. Vazão de ar:

Foram utilizadas na primeira etapa experimental as vazões de 0 e 150 mL/h. A finalidade foi investigar se a admissão de ar sobre o material reagente influenciava significativamente na variável resposta.

8. Quantidade de dolomita: Na primeira etapa experimental foi investigada a utilização de uma quantidade de dolomita suficiente para evitar a sinterização da carga.

- **Variável resposta**

A fim de acompanhar o andamento da reação, no processo de produção de cromato de sódio, foi escolhida como variável resposta o grau de oxidação do cromo (u). Este indicador representa quanto se conseguiu, através das variáveis de controle selecionadas, converter o cromo trivalente presente nas cinzas dos resíduos a cromo hexavalente. Quanto maior este indicador, maior a conversão do Cr^{+3} à Cr^{+6} , aumentando-se a produção de cromato de sódio. Da mesma forma, indicador baixo representa baixa conversão do Cr^{+3} à Cr^{+6} , produzindo-se menor quantidade de cromato de sódio.

3.3.2. Planejamento Experimental

Para a avaliação das variáveis selecionadas sobre o processo de produção de cromato de sódio, a partir das cinzas formadas dos resíduos das indústrias coureira e calçadista, foi utilizada, para o tratamento dos dados, a metodologia estatística do planejamento experimental fatorial.

Os ensaios experimentais foram divididos em três etapas, conforme pode ser visualizado na Figura 3.10:

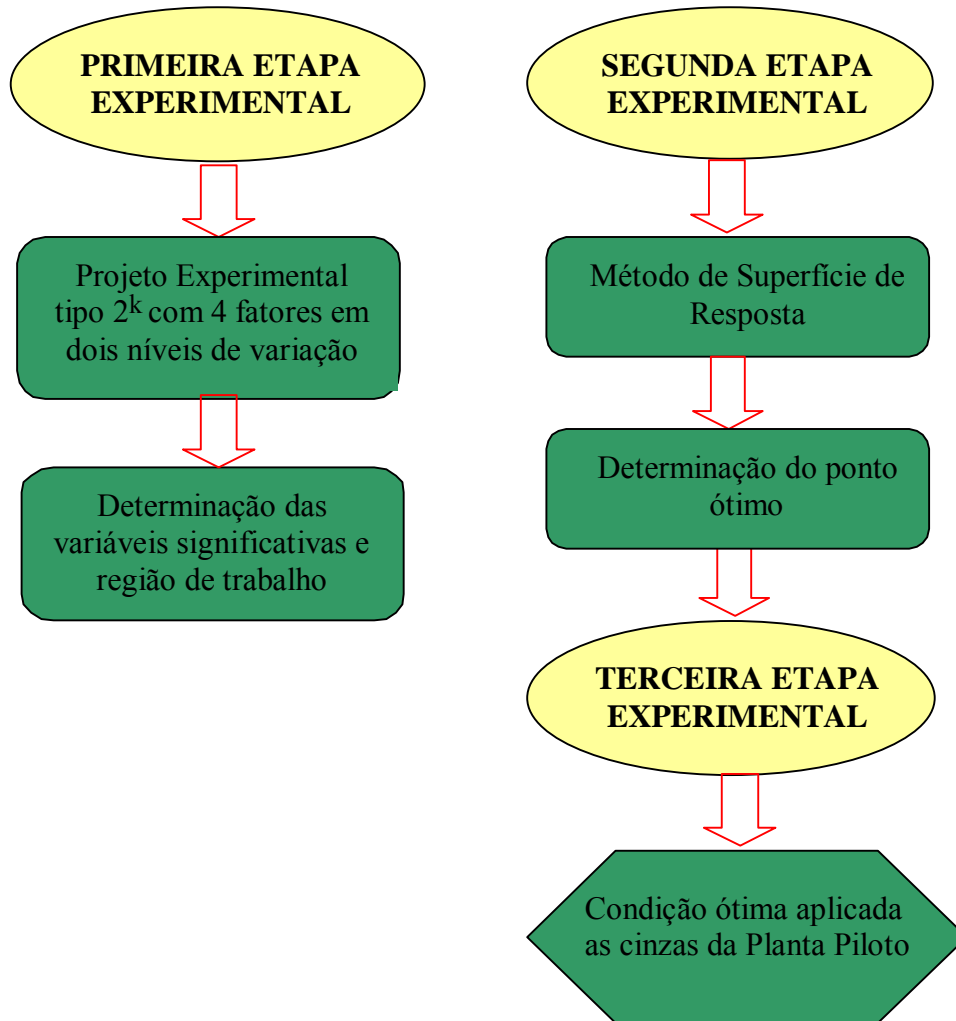


Figura 3.10: Roteiro utilizado na realização dos experimentos

- A Primeira Etapa Experimental possuiu a finalidade de identificar a(s) variável(s) que influem significativamente no sistema e encontrar uma região de trabalho, partindo-se de valores aceitos em nível industrial;
- A Segunda Etapa Experimental consistiu em elaborar gráficos empíricos, de forma que permitissem indicar a forma com que os fatores significativos controlados influenciam a variável resposta, desde a temperatura de início da reação até a condição de temperatura limite utilizada na indústria. Também consistiu em achar o ponto ótimo do processo de produção de

cromato de sódio quando foram utilizados resíduos das indústrias coureira (SR) e calçadista (AC).

- A Terceira Etapa Experimental consistiu na comparação dos resultados obtidos na melhor condição (ponto ótimo) do processo de produção de cromato de sódio(VI), quando foram utilizadas cinzas dos resíduos da indústria calçadista (AC) gerados em escala de laboratório e cinzas dos resíduos produzidos na planta piloto provenientes do reator de gaseificação e do ciclone.

Cada uma destas etapas experimentais mencionadas, serão apresentadas conforme segue:

• Primeira Etapa Experimental

Para analisar os efeitos da temperatura (A), do tempo de reação (B), da vazão de ar (C) e da carga de dolomita (D) sobre a formação de cromato de sódio, utilizou-se um planejamento experimental fatorial do tipo fatorial 2^K com quatro variáveis e dois níveis.

As faixas de variação dos fatores de controle foram definidas com base na seleção das informações técnicas do processo industrial de produção de cromato de sódio(VI) e de restrições experimentais. As variáveis de processo temperatura, tempo de reação, vazão de ar e carga de dolomita, bem como a faixa de valores que foram utilizados estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros de controle avaliados e seus níveis

Variáveis de Processo	Níveis	
	-1	+1
A: Temperatura (°C)	1000	1200
B: Tempo de reação (min)	30	60
C: Vazão de ar (L/h)	0	150
D: Dolomita (p)	400	600

Foram considerados como fatores fixos a granulometria da cinza, geometria do cadinho de reação, quantidade de carbonato de sódio, taxa de aquecimento e resfriamento, tempo, temperatura de lixiviação e temperatura da água de lavagem da torta.

As variáveis de processo foram identificadas por meio do emprego de uma codificação para serem utilizadas na matriz experimental. Foi utilizado o símbolo de -1,0 para identificar o nível baixo de cada fator, enquanto para identificar o nível alto foi adotado o símbolo 1,0.

A matriz de planejamento experimental fatorial 2^4 com as combinações dos níveis dos fatores que foram testados na primeira etapa experimental do processo de produção de cromato de sódio(VI) é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Matriz de planejamento experimental fatorial 2^4 utilizada na organização dos experimentos na primeira etapa experimental

Ordem	FATORES DE CONTROLE			
	A	B	C	D
1	1,0	1,0	1,0	-1,0
2	-1,0	1,0	1,0	1,0
3	1,0	1,0	1,0	-1,0
4	-1,0	1,0	1,0	1,0
5	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0
6	1,0	-1,0	-1,0	1,0
7	1,0	1,0	1,0	-1,0
8	1,0	-1,0	-1,0	-1,0
9	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0
10	-1,0	-1,0	-1,0	1,0
11	1,0	1,0	1,0	1,0
12	-1,0	-1,0	-1,0	1,0
13	1,0	-1,0	-1,0	-1,0
14	-1,0	1,0	1,0	-1,0
15	1,0	-1,0	-1,0	1,0
16	1,0	1,0	1,0	1,0

O planejamento experimental definido foi analisado através do software STATGRAPHICS Plus 2.1 for Windows, estabelecendo-se assim as influências dos fatores de estudo sobre a variável resposta (grau de oxidação).

• Segunda Etapa Experimental

Na Segunda Etapa Experimental foram determinadas as condições de operação que conduziram à obtenção de um valor ótimo para a resposta grau de oxidação sobre o processo de produção de cromato de sódio a partir dos resíduos da indústria coureira (SR) e dos resíduos da indústria calçadista (AC). Os experimentos foram conduzidos através da classe de Planejamento Composto Central (PCC) na realização do ajuste da superfície de resposta. Os fatores investigados nesta Segunda Etapa Experimental, foram a temperatura (X_1) e a taxa de aquecimento do forno (X_2).

As variáveis do processo foram codificadas para que pudessem ser utilizadas em uma matriz de planejamento experimental. A expressão de codificação é apresentada na Equação 3.8:

$$X_i = 2 \cdot \left(\frac{\xi_V - \bar{\xi}_V}{\xi_{\max} - \xi_{\min}} \right) \quad (3.8)$$

onde: X_i = variável codificada

ξ_V = valor da variável

$\bar{\xi}_V$ = valor médio da variável

ξ_{\max} = valor máximo da variável

ξ_{\min} = valor mínimo da variável

A matriz de planejamento experimental para o PCC utilizada na realização dos experimentos de produção de cromato de sódio(VI) é apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Matriz para o Planejamento Composto Central utilizada nos experimentos realizados com os resíduos da indústria coureira (SR) e da indústria calçadista (AC)

Ordem	FATORES DE CONTROLE	
	x_1	x_2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,414	0
6	1,414	0
7	0	-1,414
8	0	1,414
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0

Os valores de $-1,414$ e $1,414$ foram utilizados de modo a garantir a rotacionalidade do planejamento.

O planejamento experimental definido foi analisado através dos softwares STATGRAPHICS Plus 2.1 for Windows e STATISTICA for Windows 4.3 B, estabelecendo-se desta forma as condições dos fatores envolvidos, a fim de maximizar o processo de produção de cromato de sódio, conforme a resposta considerada (grau de oxidação).

3.4. Procedimento Experimental

Os resíduos de serragem da operação de rebaixamento gerados pela indústria coureira e as aparas de couro geradas pela indústria calçadista, foram submetidos, após passarem pelo processo de incineração em laboratório e planta piloto, ao processo de recuperação do cromo presente nas cinzas.

Estes resíduos, gerados nestas indústrias, por tratarem-se de uma mistura bastante heterogênea podem ser fonte de erro introduzida no estudo. Com a finalidade de compreender melhor o processo de recuperação do cromo fez-se necessário reduzir ao máximo a variabilidade destes fatores na resposta. Para isto preparou-se uma amostra representativa dos resíduos homogeneizados e em todos os experimentos trabalhou-se com o mesmo lote.

- **Procedimento: Primeira Etapa Experimental**

As cinzas de serragem da operação de rebaixamento geradas em laboratório foram cominuídas, utilizando-se gral e pistilo, até uma granulometria inferior a $75\mu\text{m}$ e armazenadas hermeticamente em frasco plástico até sua utilização. A fim de avaliar o grau de higroscopicidade das cinzas, periodicamente eram determinados os teores de cromo total e cromo VI.

Uma vez determinado o teor de cromo (Equação 3.3), as cinzas foram misturadas homogeneamente com quantidade estequiométrica de carbonato de sódio, de acordo com a Equação 3.4, e com dolomita, de acordo com a Equação 3.2, tendo sua composição determinada de acordo com o plano de pesquisa.

A mistura obtida foi ustulada em cadinho de alumina tendo como variáveis a temperatura, o tempo, a vazão de ar e a carga de dolomita que foram controladas conforme a matriz de planejamento experimental (Tabela 3.2). Uma série de experimentos foi conduzida para examinar a influência do efeito destas variáveis sobre a formação do cromato de sódio produzido de acordo com o seguinte procedimento: o cadinho com a

mistura a ser ustulada foi colocado no forno a temperatura ambiente. Procedeu-se o ajuste do controlador NOVUS N1100 para aquecer o forno a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura desejada, mantendo-se na seqüência um patamar com tempo pré-estabelecido. Quando este tempo foi atingido, manteve-se uma taxa de resfriamento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até temperatura próxima a 600°C , sendo após desligado completamente. O cadinho foi retirado do forno quando se atingiu a temperatura ambiente.

O cromato de sódio formado foi lixiviado a quente com 150 mL de água destilada a 70°C , sob contínua agitação. A suspensão obtida foi separada através de um sistema de filtração lenta. Para a transferência do material até o filtro e lavagem da torta formada foi utilizada água destilada à temperatura ambiente. A torta de filtração foi lavada até completar-se um volume total de 250mL de solução de cromato de sódio solúvel em água (avolumado em balão volumétrico), na qual foi determinada a concentração de cromo VI pelo método do tiosulfato de sódio. Após foi calculado a resposta grau de oxidação, de acordo com a Equação 07.

- **Procedimento: Segunda Etapa Experimental**

As cinzas de serragem da operação rebaixamento e das aparas de couro geradas em laboratório foram preparadas e misturadas com carbonato de sódio e dolomita pelo mesmo procedimento descrito no item anterior.

A mistura obtida foi ustulada em cadinho de alumina tendo como variáveis a temperatura e a taxa de aquecimento que foram controladas conforme a matriz de planejamento experimental (Tabela 3.3) de acordo com o seguinte procedimento: o cadinho com a mistura a ser ustulada foi colocado no forno a temperatura ambiente. Procedeu-se o ajuste do controlador NOVUS N1100 a fim de estabelecer-se a taxa de aquecimento requerida. Quando a temperatura desejada foi atingida o cadinho foi retirado do forno e colocado em cima de uma chapa refratária dentro de uma estufa a 250°C . Após cerca de 10 min a estufa foi desligada e a porta mantida semi-aberta a fim de estabelecer-se um resfriamento lento do cadinho de reação para evitar fissuras da alumina.

O cromato de sódio formado foi lixiviado a quente com água destilada a 70°C, sob contínua agitação. A suspensão obtida foi separada através de um sistema de filtração lenta. Nesta segunda etapa, tanto na transferência do produto de reação, quanto na lavagem da torta de filtração, foi utilizada água destilada à temperatura de 70-75°C. Uma bomba peristáltica foi ajustada para manter constante a vazão de água sobre o filtro. A fim de evitar o gotejamento em pontos específicos do produto da reação manteve-se constante o nível de água de lavagem no funil. O término da filtração deu-se somente após exaustão total da torta de filtração, ou seja, até completa extração do cromato de sódio produzido. A completa extração foi verificada através da visualização da cor do filtrado, o qual vai esmaecendo a cor amarelada, característica do cromato, até à transparência da água destilada. O filtrado obtido era avolumado em balão volumétrico, onde foi determinada a concentração de cromo VI pelo método do tiosulfato de sódio.

- **Procedimento: Terceira Etapa Experimental**

As cinzas geradas da planta piloto de incineração, provenientes do Reator de Gaseificação e do Ciclone, coletadas após o resfriamento da unidade, foram amostradas e armazenadas hermeticamente em frasco plástico até sua utilização. Estas cinzas foram cominuídas até uma granulometria inferior a 75µm, sendo após realizadas as análises de cromo total e cromo VI.

Determinado o teor de cromo (Equação 3.3), as cinzas foram misturadas homogeneamente com quantidade estequiométrica de carbonato de sódio, de acordo com a Equação 3.4, e com dolomita, de acordo com a Equação 3.2, sendo encaminhadas ao forno.

A mistura obtida foi ustulada em cadinho de alumina tendo como variáveis a temperatura, a taxa de aquecimento, a vazão de ar e a carga de dolomita que foram definidas de acordo com o plano de pesquisa assumido, que visa utilizar a melhor condição (ponto ótimo) encontrada para os fatores de controle investigados na segunda etapa experimental, quando utilizou-se cinzas dos resíduos da indústria calçadista geradas em laboratório.

3.5. Caracterização dos materiais utilizados

As matérias-primas utilizadas nos ensaios experimentais e o produto da reação de formação de cromato de sódio foram caracterizados através de técnicas instrumentais e analíticas conforme descrito à seguir.

3.5.1. Análise Imediata

Na análise imediata os principais componentes dos resíduos da indústria coureira (SR) e dos resíduos da indústria calçadista (AC) e as suas proporções em peso foram determinados. Nesta análise foram avaliados o teor de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo.

As amostras foram preparadas segundo ABNT NBR 11034, sendo determinado o teor de umidade segundo a norma ABNT NBR 8293, o teor de cinzas segundo a norma ABNT NBR 11031, o teor de matéria volátil segundo a norma ABNT NBR 8290 e o teor de carbono fixo segundo a norma ABNT NBR 8299.

3.5.2. Análise Elementar

Na análise elementar foram realizadas as determinações dos elementos individuais da SR e da AC. Esta análise envolveu a determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, cloro, sendo o oxigênio calculado por diferença.

As análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizados por análise instrumental em equipamento LECO CHN 600, onde a determinação foi feita via combustão das amostras com detecção dos elementos por infravermelho e condutividade térmica. No caso da determinação do enxofre total por via instrumental foi empregado o equipamento LECO SC 132, onde se realizou a combustão da amostra com detecção dos gases produzidos por infravermelho.

A análise elementar foi realizada segundo as seguintes normas e métodos:

- Carbono e Hidrogênio, segundo a norma ASTM D 5373/97, por absorção de infravermelho;
- Nitrogênio, segundo a norma ASTM D 5373/97, por condutividade térmica;
- Enxofre, segundo a norma ASTM D 1552, por absorção de infravermelho.
- Cloro, segundo a norma ASTM D 4208/88, por detecção com íon seletivo.

3.5.3. Fluorescência de Raio X

Foi utilizada a técnica analítica de fluorescência de raio-X a fim de determinar os possíveis elementos presentes nos resíduos das indústrias coureira e calçadista (SR e AC) e nas respectivas cinzas geradas em laboratório (CSR-lab e CAC-lab).

As análises foram realizadas em espectrômetro de fluorescência de raios X – RIX 3100, marca Rigaku. Os elementos com número atômico inferior a onze ($Z < 11$) não foram determinados por esta técnica.

3.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas análises em microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de obter informações sobre a formação dos cristais de cromato de sódio obtido como produto da reação, bem como de determinar a composição química semi-quantitativa das cinzas geradas em laboratório (CSR-lab e CAC-lab) e do produto da reação.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado para realizar as análises foi um equipamento Modelo JSM 5800 com faixa de magnificação de 18 a 300.000 vezes e uma voltagem de aceleração de 0,3 a 30 kV. O microscópio era equipado com detector Si/Li o qual permitiu a análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes na amostra.

As amostras foram colocadas no suporte de análise com esmalte, sendo estas posteriormente metalizadas com ouro antes de proceder-se as análises.

3.5.5. Difração de Raio X

As análises de difração de raio-X foram realizadas a fim de determinar a forma cristalina com que o cromo está disponível nas cinzas dos resíduos (CSR-lab e CAC-lab) para a reação de formação de cromato de sódio(VI). No produto da reação o objetivo da análise foi confirmar a formação do cromato de sódio, bem como obter informações relativas a reação.

O equipamento utilizado foi um difratômetro SIEMENS – D5000 com goniômetro θ - θ . A radiação utilizada foi $K\alpha$ em tubo de cobre nas condições de 40kV e 17,5 mA. A velocidade de análise foi de 1s para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $72^\circ 2\theta$.

Para a realização da análise, a amostra em pó, cerca de 1 g do material pulverizado ou desagregado, foi depositada em um sulco na lâmina de vidro procurando-se preservar a desorientação das partículas. Este procedimento é chamado análise total ou do pó, onde todos os minerais ou estruturas cristalinas são analisados.

3.6. Determinação analítica do cromo

A determinação analítica do elemento cromo, nos seus diversos estados de oxidação, foi utilizada como o principal indicador da transformação do óxido de cromo(III) em cromato de sódio(VI), obtendo-se a partir destes resultados a resposta (grau de oxidação), utilizada nos procedimentos das análises estatísticas.

As amostras sólidas, dos resíduos das indústrias coureira (SR) e calçadista (AC), bem como as cinzas destes resíduos provenientes do processo de incineração em laboratório e na planta piloto, foram previamente submetidos à solubilização, através de digestão ácida ou básica, para posterior análise de cromo.

A determinação de cromo das amostras líquidas de cromato de sódio, provenientes dos ensaios de lixiviação, foram determinadas diretamente após proceder-se a diluição adequada.

3.6.1. Reagentes e Soluções

Foram utilizados nas análises químicas quantitativas, 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.

3.6.2. Digestão das Amostras

Amostras dos resíduos, antes do processo de incineração (SR e AC), e após o processo (CSR e CAC), foram submetidas à solubilização através de digestão ácida ou alcalina, antes de serem encaminhados as análises de cromo total e cromo VI.

▪ Digestão ácida

O processo de digestão ácida foi realizado conforme a norma ASTM D-2807-93 (1998). Foi utilizada, segundo a norma, uma mistura de ácido nítrico (HNO_3), ácido perclórico (HClO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrados para a solubilização das amostras.

▪ Digestão alcalina

O processo de digestão alcalina foi realizado conforme a norma 3060 da EPA (1996). Foi utilizada como solução de digestão uma mistura de carbonato de sódio e hidróxido de sódio (0,28M Na_2CO_3 /0,5M NaOH), cloreto de magnésio (MgCl_2) e solução tampão de hidrogenofosfato de potássio e dihidrogenofosfato de potássio (0,5M K_2HPO_4 /0,5M KH_2PO_4).

3.6.3. Determinação do Cromo Hexavalente

Os métodos e os reagentes utilizados na determinação do cromo hexavalente, após as amostras sofrerem digestão alcalina, conforme mencionado anteriormente, foram:

- **Método da Difenilcarbazida**

O método espectrofotométrico, utilizado na determinação do cromo hexavalente, foi realizado de acordo com a *Standard Methods* (1985). Foram utilizados dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) na preparação da curva de calibração e como indicador a difenilcarbazida em meio ácido.

- **Método do Tiosulfato de Sódio**

O método titulométrico, utilizado na determinação do cromo hexavalente, foi realizado de acordo com a norma ASTM D-2807-93 (1998). Conforme a norma, foi utilizado como solução padrão o reagente tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) 0,1N e como indicador a solução de amido 1% p/v. Outros reagentes utilizados foram: o Iodeto de potássio (KI) e o ácido fosfórico (H_3PO_4).

3.6.4. Determinação do Cromo total

Os métodos e os reagentes utilizados na determinação do cromo total na forma de cromo hexavalente, após as amostras sofrerem digestão ácida, foram os mesmos métodos (titulométrico e espectrofotométricos), utilizados na determinação do cromo hexavalente.

CAPITULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos Materiais

Os resíduos das indústrias coureira(SR) e calçadista(AC), bem como as cinzas geradas em laboratório a partir destes resíduos (CSR-lab e CAC-lab), foram caracterizadas por diferentes técnicas antes de proceder-se os experimentos para a obtenção do cromato de sódio(VI). Os resultados obtidos são apresentados conforme segue.

4.1.1. Análise Imediata

Foi realizada a quantificação dos principais componentes presentes nos resíduos das indústrias coureira(SR) e calçadista(AC) através da determinação do teor de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo. A Tabela 4.1 apresenta os resultados da análise imediata desses resíduos, expressos em %p/p.

Tabela 4.1: Resultados da análise imediata para o resíduo da indústria coureira (SR) e para o resíduo da indústria calçadista (AC)

Determinação	SR	AC
Umidade ^(*)	17,30	14,13
Cinzas (b.s.)	6,24	6,16
Matéria Volátil (b.s.)	76,84	76,28
Carbono Fixo (b.s.)	16,92	17,56

(*) O ensaio para a determinação da umidade contida no resíduo foi realizada após ter sido estabelecido o equilíbrio com a umidade ambiente

Pode ser observado na Tabela 4.1, através dos resultados obtidos dos teores de cinzas, que tanto os resíduos da indústria coureira, quanto os resíduos da indústria calçadista apresentaram uma redução em massa de cerca de 95%. Nestas cinzas é que está concentrado o cromo que será aproveitado para a produção de cromato de sódio(VI). Também, pode ser constatado, a partir dos resultados obtidos, que em torno de 75% do resíduo de couro queimam acima do leito ou fora da partícula e cerca de 16% queimam no interior do leito ou da partícula.

4.1.2. Análise Elementar

Foram realizadas na análise elementar as determinações dos elementos individuais do resíduo da indústria coureira(SR) e do resíduo da indústria calçadista(AC). Esta análise envolveu a determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, cloro, bem como a determinação do teor de oxigênio realizada por diferença.

Na Tabela 4.2 estão apresentados os resultados da análise elementar, expressos em (% p/p), para os resíduos das indústrias coureira(SR) e calçadista(AC):

Tabela 4.2: Resultado da análise elementar para o resíduo da indústria coureira (SR) e para o resíduo da indústria calçadista (AC)

Determinação	SR (b.s.)	AC (b.s.)
Carbono total	45,39	48,00
Hidrogênio total	5,93	8,41
Nitrogênio total	16,50	12,29
Oxigênio	29,83	29,02
Enxofre total	1,89	1,93
Cloro total	0,56	0,35

Através dos dados obtidos, verifica-se que a presença de 12 a 16% de nitrogênio nos resíduos de couro acarretará a formação de compostos nitrogenados no processo de incineração, devendo o processo estar adequado suficientemente para alcançar os limites estabelecidos pela legislação. Da mesma forma, a presença de cerca de 1,9% de enxofre nos

resíduos promoverá a geração de gases ácidos sulfurosos no processo de incineração, os quais deverão passar necessariamente por um sistema de neutralização antes de serem enviados a atmosfera. Ainda, a presença de cloro no resíduo sugere a possibilidade de formação de dioxinas e furanos, a qual deve ser evitada. Por outro lado, o teor de carbono, principal responsável pelo processo de combustão, está presente em cerca de 50% nos resíduos das indústrias coureira e calçadista, tanto na matéria carbonosa, quanto nos minerais carbonatados das cinzas, o que permite constatar o potencial de utilização desses resíduos para a produção de energia calorífica através do processo de incineração.

4.1.3. Fluorescência de Raio-X

Foram determinados os elementos presentes nos resíduos das indústrias coureira(SR) e calçadista(AC) e nas cinzas geradas a partir destes resíduos (CSR-lab e CAC-lab), através da técnica analítica de fluorescência de raio-X. Através da análise química qualitativa detectou-se a presença dos seguintes elementos nas respectivas amostras:

- Resíduo da Indústria Coureira (SR)
 - Elemento em maior quantidade: cromo(Cr);
 - Elementos em menor quantidade: enxofre(S), cloro(Cl), cálcio(Ca), ferro(Fe), sódio(Na) e fósforo(P);
 - Elementos em quantidade traço: magnésio(Mg), silício(Si), potássio(K), vanádio(V) e bromo(Br).

- Resíduo da Indústria Calçadista (AC)
 - Elementos em maior quantidade: cromo(Cr) e enxofre(S);
 - Elementos em menor quantidade: cálcio(Ca), ferro(Fe), alumínio(Al), silício(Si), fósforo(P), cloro(Cl), potássio(K), titânio(Ti), níquel(Ni) e zinco(Zn);
 - Elementos em quantidade traço: sódio(Na), magnésio(Mg), cobre(Cu) e bromo(Br);

- Cinzas do Resíduo da Indústria Coureira (CSR-lab)
 - Elementos em maior quantidade: cromo(Cr) e enxofre(S);
 - Elementos em menor quantidade: ferro(Fe), cloro(Cl), cálcio(Ca), sódio(Na), magnésio(Mg), silício(Si), fósforo(P), potássio(K) e vanádio(V);
 - Elementos em quantidade traço: alumínio(Al), níquel(Ni), cobre(Cu), zinco(Zn), bromo(Br) e estrôncio(Sr).

- Cinza do Resíduo da Indústria Calçadista (CAC-lab)
 - Elementos em maior quantidade: cálcio(Ca), cromo(Cr) e enxofre(S);
 - Elementos em menor quantidade: zinco(Zn), silício(Si), fósforo(P), titânio(Ti), ferro(Fe), sódio(Na), magnésio(Mg), alumínio(Al), cloro(Cl) , potássio(K), níquel(Ni) e estrôncio(Sr)
 - Elementos em quantidade traço: zircônio(Zr), chumbo(Pb) e cobre(Cu);

A partir dos resultados obtidos pode-se determinar qualitativamente todos elementos presentes nas amostras dos resíduos das indústrias coureira e calçadista, bem como das cinzas geradas a partir destes resíduos, em escala de laboratório. Esta determinação foi realizada por Oliveira(1997) na serragem da operação de rebaixamento e nas cinzas queimadas em forno mufla na temperatura de 900°C. Através da observação dos resultados verifica-se que os elementos encontrados estão de acordo com a análise realizada por este autor.

A presença de cálcio e sódio nas cinzas dos resíduos das indústrias coureira e calçadista representa uma vantagem ao processo de produção de cromato de sódio(VI), pois óxido de cálcio e carbonato de sódio são adicionados a mistura a ustular.

É importante ressaltar que a análise é meramente qualitativa, sendo a classificação dos elementos em maior quantidade, menor quantidade e em quantidade traços, realizada a partir da observação visual da altura das linhas espectrais obtidas.

Cabe salientar que a presença de diversos metais observados no resíduo da indústria calçadista e nas respectivas cinzas, deve-se a presença de pigmentos adicionados na etapa de acabamento do couro, como é o caso do titânio.

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi determinada a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) a composição semi-quantitativa das cinzas geradas em laboratório (CSR-lab e CAC-lab), bem como informações a respeito da superfície desses resíduos.

Na Figura 4.1 é apresentada, com um aumento de 85 vezes, a micrografia das cinzas geradas em laboratório a partir do resíduo da indústria coureira (CSR-lab). Esta figura apresenta uma conformação de superfície que evidencia sobretudo o composto óxido de cromo (Cr_2O_3), através da presença das formas irregulares arredondadas.

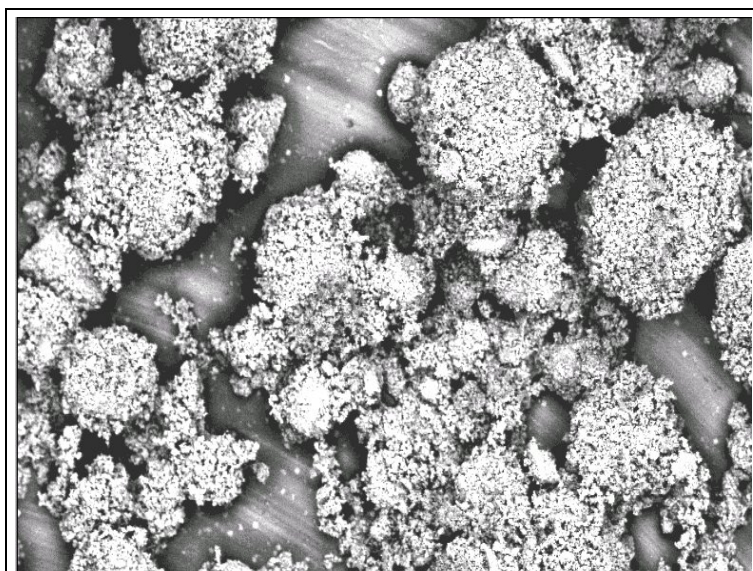


Figura 4.1: Microscopia das cinzas geradas a partir dos resíduos da indústria coureira(CSR-lab)

A Figura 4.2 apresenta o espectro da composição química das cinzas geradas a partir dos resíduos da indústria coureira(SR) realizada pelo sistema de microsonda de energia dispersada (EDS). Observa-se através da análise deste espectro o alto teor de cromo

presente nas cinzas. Também pode-se verificar a presença de sódio(Na) e cálcio (Ca), que conforme já comentado, é vantajosa no processo de produção de cromato de sódio(VI).

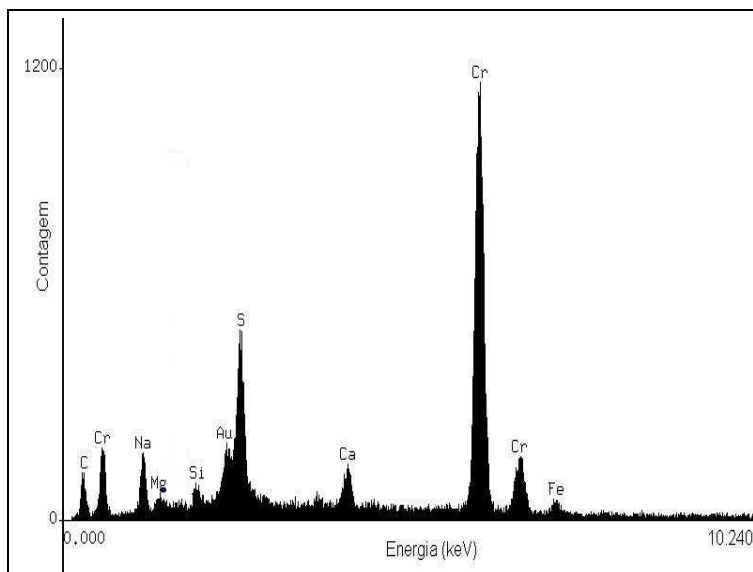


Figura 4.2: Espectro da composição química das cinzas geradas a partir dos resíduos da indústria coureira(CSR-lab)

Os dados obtidos através da microscopia eletrônica de varredura, mostraram-se de acordo, com os resultados da análise de fluorescência de raio X. Os elementos detectados em maior quantidade foram o cromo(Cr) e o enxofre(S) e os elemento em menor quantidade foram o ferro(Fe), cálcio(Ca), sódio(Na), magnésio(Mg), silício(Si), estando os outros componentes abaixo do limite de detecção desta técnica.

Na Figura 4.3 é apresentada, com um aumento de 75 vezes, a micrografia das cinzas geradas em laboratório a partir do resíduo da indústria calçadista(CAC-lab). Esta figura apresenta uma conformação de superfície bastante heterogênea, podendo-se observar as configurações cristalinas do óxido de cromo(Cr_2O_3) que preenche a maioria da amostra.

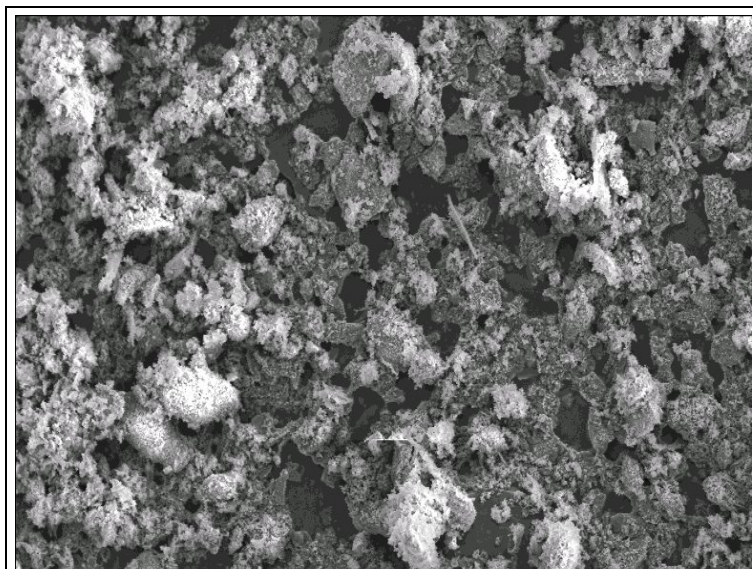


Figura 4.3: Microscopia das cinzas geradas a partir dos resíduos da indústria calçadista(CAC-lab)

O espectro obtido por EDS da composição química das cinzas geradas a partir dos resíduos da indústria calçadista, esta apresentado na Figura 4.4.

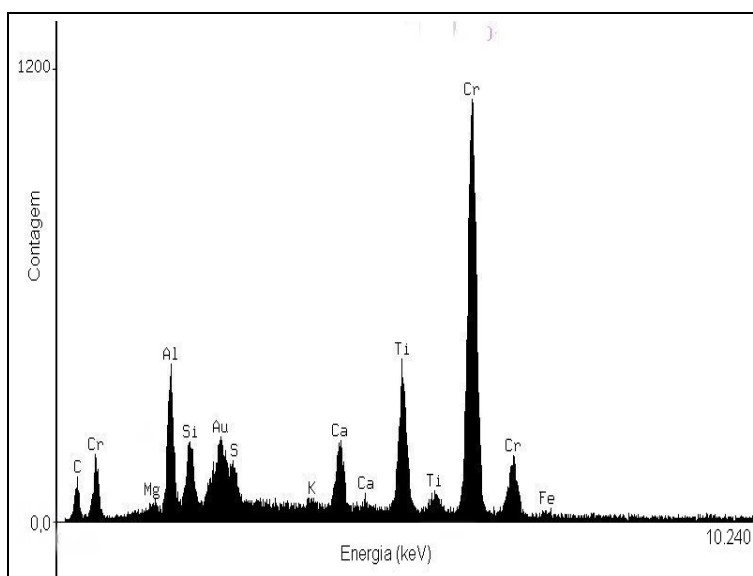


Figura 4.4: Espectro da composição química das cinzas geradas a partir dos resíduos da indústria calçadista (CAC-lab)

Os dados obtidos através da microscopia eletrônica de varredura, mostraram-se também de acordo com os resultados da análise de fluorescência de raio X, detectando cálcio(Ca), cromo(Cr), enxofre(S), silício(Si), titânio(Ti), ferro(Fe), magnésio(Mg),

alumínio(Al) e potássio(K). Pode-se verificar a partir desta figura que esta técnica mostrou-se equivalente a fluorescência de raio X apenas na detecção dos elementos, diferindo neste caso, com a classificação dos elementos em maior quantidade, menor quantidade e quantidade traços, conforme apresentado anteriormente.

4.1.5. Difração de Raio X

Através da análise de difração de raio-X foi determinada a forma do arranjo molecular que o cromo possui nas cinzas dos resíduos da indústria coureira(SR) e da indústria calçadista(AC). As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam os difratogramas destes resíduos.

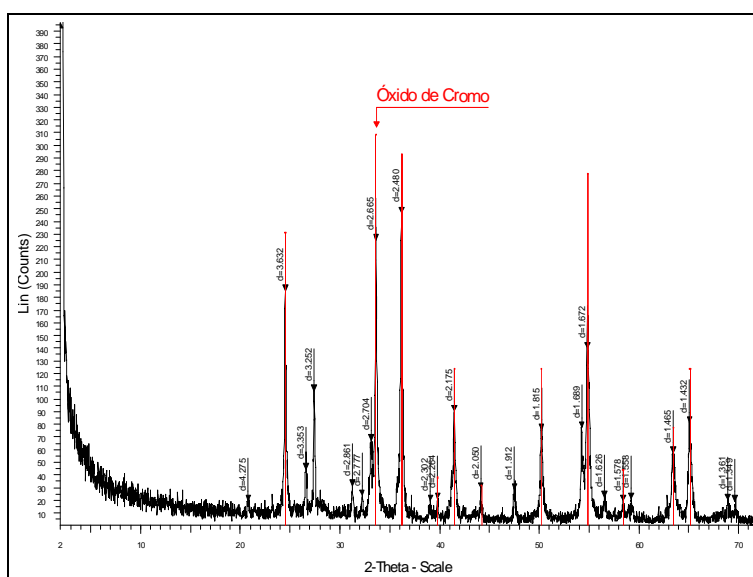


Figura 4.5: Difratograma das cinzas geradas a partir do resíduo da indústria coureira(SR)

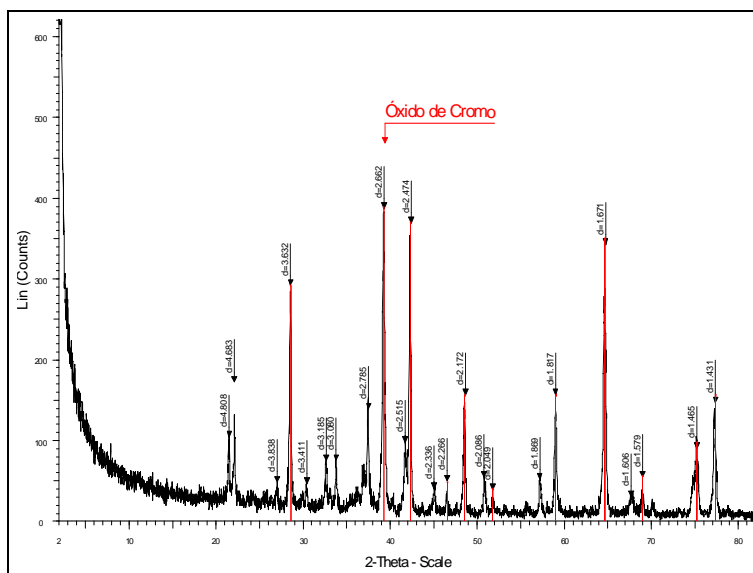


Figura 4.6: Difratograma das cinzas geradas a partir do resíduo da indústria calçadista(AC)

A partir dos difratogramas dos resíduos das indústrias coureira e calçadista foi possível verificar a existência do cromo somente na forma de óxido de cromo (Cr_2O_3). As distâncias interplanares que caracterizaram a formação deste óxido foram $d=2,665$, $d=2,479$ e $d=1,671$, com intensidades de $I=100$, $I=95$ e $I=90$, respectivamente.

A constatação da presença do cromo na forma de Cr_2O_3 forneceu sustentação as etapas mencionadas no procedimento experimental, as quais basearam-se na reação partindo do cromo na forma de óxido.

4.1.6. Determinação analítica do cromo

A determinação analítica do cromo foi utilizada como o principal indicador do grau de oxidação do óxido de cromo presente nas cinzas dos resíduos das indústrias coureira e calçadista à cromato de sódio. Utilizaram-se diferentes métodos nas análises do teor de cromo, os quais a escolha dependeu do estado de oxidação a qual se desejava determinar.

Desta maneira, na determinação do cromo total as amostras dos resíduos sofreram prévia digestão ácida, sendo utilizado o Método do Tiosulfato de Sódio para a determinação do cromo total, em função da elevada concentração deste elemento nas

amostras. A determinação do cromo hexavalente iniciou com pré-digestão alcalina, sendo utilizado o Método da Difenilcarbazida, em função da baixa concentração do cromo nas amostras. O cromo trivalente foi obtido pela diferença entre os resultados obtidos na determinação do cromo total e do cromo hexavalente.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados das análises químicas de cromo total, cromo VI e cromo III realizadas nas cinzas geradas em laboratório a partir dos resíduos das indústrias coureira(CSR-lab) e calçadista(CAC-lab).

Tabela 4.3: Resultados das análises químicas de cromo total, cromo hexavalente e cromo trivalente nas amostras CSR-lab e CAC-lab

Determinação	CSR (%)	CAC (%)
Cromo total	61,82	50,12
Cromo Hexavalente	2,93	1,61
Cromo Trivalente	35,25	48,27

Pode-se verificar, através dos resultados obtidos, a alta disponibilidade do cromo presente nas cinzas dos resíduos da indústria coureira (SR) e da indústria calçadista (AC) para o processo de produção de cromato de sódio(VI).

O percentual em termos de óxido de cromo (Cr_2O_3) para as cinzas da indústria coureira é de 61,82% e para as cinzas da indústria calçadista é de 50,12%. Estes resultados se comparados com a análise do minério de cromo, conforme apresentado na Tabela 2.2, mostram que este subproduto da incineração, em termos de cromo, é comparável quimicamente a cromita podendo ser utilizado na produção de cromato de sódio. Ainda nota-se que o cromo sofreu alguma oxidação a cromo VI, o que é vantajoso para o processo adotado.

4.2. Planejamento Experimental

Para a análise da produção de cromato de sódio(VI) a partir das cinzas dos resíduos das indústrias coureira e calçadista, foi utilizada a metodologia analítica do planejamento

experimental fatorial em duas etapas experimentais distintas; Primeira Etapa experimental e Segunda Etapa Experimental, assim divididas, de acordo com o desenvolvimento dos resultados obtidos.

A terceira etapa experimental foi realizada utilizando as condições ótimas obtidas para as cinzas geradas em laboratório. Nesta etapa a conversão do óxido de cromo em cromato de sódio(VI) foi estudada utilizando as cinzas dos resíduos da indústria calçadista geradas na planta piloto, provenientes do reator de gaseificação e do ciclone. A comparação destes resultados serão comprobatórios quanto ao estudo do grau de oxidação do cromo a partir de cinzas geradas em laboratório e forneceram um indicativo técnico do aproveitamento do principal subproduto gerado no processo de incineração de resíduos que possuem cromo.

4.2.1. Primeira Etapa Experimental

Selecionada as informações técnicas do processo de produção de cromato de sódio(VI), e definidos os fatores de controle estudados, bem como a faixa de variação assumida por estas variáveis (Tabela 3.1), realizou-se a Primeira Etapa Experimental.

Na Primeira Etapa Experimental foi realizado um projeto experimental fatorial 2^k , para estudar a influência dos fatores de controle sobre a variável resposta e determinar a região de trabalho, partindo-se de valores aceitos em escala industrial. É importante ressaltar, que nesta primeira etapa, o indicador grau de oxidação, considerado como variável resposta nos experimentos, se refere à quantidade de cromo extraído parcialmente do cromato de sódio(VI) produzido, não representando a conversão total da reação. Este procedimento foi adotado, pois observou-se que 250mL de água foi suficiente para extrair uma quantidade significativa do cromo presente nas amostras, otimizando-se desta forma o tempo disponível para a investigação.

Os quatro fatores investigados, cada um deles em dois níveis, foram: temperatura (A), tempo de reação (B), vazão de ar (C) e carga de dolomita (D). Na realização dos experimentos, tanto a alocação do material experimental às diversas condições de experimentação, quanto à ordem segundo a qual os ensaios individuais do experimento

foram executados, foram determinadas ao acaso. As amostras eram analisadas com periodicidade para verificar a possível variação de umidade que pudesse comprometer os resultados, nos quais a precisão baseia-se, em grande parte, nas etapas de pesagem e análise.

Na Tabela 4.4 é apresentada a matriz experimental, na forma codificada, com as combinações dos níveis dos fatores que foram testados na primeira etapa experimental do processo de produção de cromato de sódio(VI) a partir da cinzas dos resíduos da indústria coureira(CSR) , bem como as respostas obtidas.

Tabela 4.4: Matriz de planejamento experimental fatorial do tipo 2^4 para o grau de oxidação do cromo sobre a formação de cromato de sódio

Ordem	FATORES DE CONTROLE				Grau de oxidação* (%)
	A	B	C	D	
1	-1,0	1,0	-1,0	-1,0	89,98
2	1,0	1,0	-1,0	-1,0	90,85
3	1,0	-1,0	-1,0	1,0	90,02
4	1,0	1,0	-1,0	1,0	90,93
5	-1,0	-1,0	1,0	-1,0	88,09
6	-1,0	-1,0	1,0	1,0	87,48
7	-1,0	1,0	-1,0	1,0	89,63
8	1,0	-1,0	1,0	1,0	90,85
9	1,0	-1,0	-1,0	-1,0	90,74
10	-1,0	1,0	1,0	-1,0	90,11
11	-1,0	1,0	1,0	1,0	90,13
12	1,0	1,0	1,0	1,0	91,77
13	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	87,76
14	-1,0	-1,0	-1,0	1,0	88,30
15	1,0	1,0	1,0	-1,0	91,92
16	1,0	-1,0	1,0	-1,0	90,95

*A resposta grau de oxidação para este experimento é relativa a quantidade de cromo extraída parcialmente do cromato de sódio produzido com 250mL de água destilada.

Podem ser observados a partir dos resultados obtidos, que o grau de oxidação do óxido de cromo presente nas cinzas de serragem da operação de rebaixamento após a reação via carbonato de sódio, apresentou resultados acima de 87%, demonstrando boa reatividade deste resíduo, nas condições selecionadas, para a produção de cromato de sódio(VI). Estes resultados estão de acordo com Imai e Okamura (1991), que encontraram para o resíduo incinerado de couro de porco, em condições de temperatura de 1000°C e tempo de 30 min, valor de 86,9%. Se comparados os resultados experimentais com o processo em escala industrial de produção de cromato de sódio, utilizando a matéria prima natural (cromita) e como carga dolomita, verifica-se que os resultados encontrados mostraram-se superiores, pois atinge-se em escala industrial uma conversão em torno de 70,8% (KOWALSKI, WALAWSKA, 2001) em um tempo de cerca de 4 horas de reação (KIRK, OTHMER, 1978-1984a).

Para a realização da análise estatística dos resultados obtidos como resposta, foi utilizado o gráfico de probabilidade normal para separar os efeitos reais daqueles que são ruídos, quando nenhum grau de liberdade foi utilizado para a estimativa do erro experimental. A Figura 4.7 apresenta o gráfico de probabilidade normal acumulada para as estimativas dos efeitos.

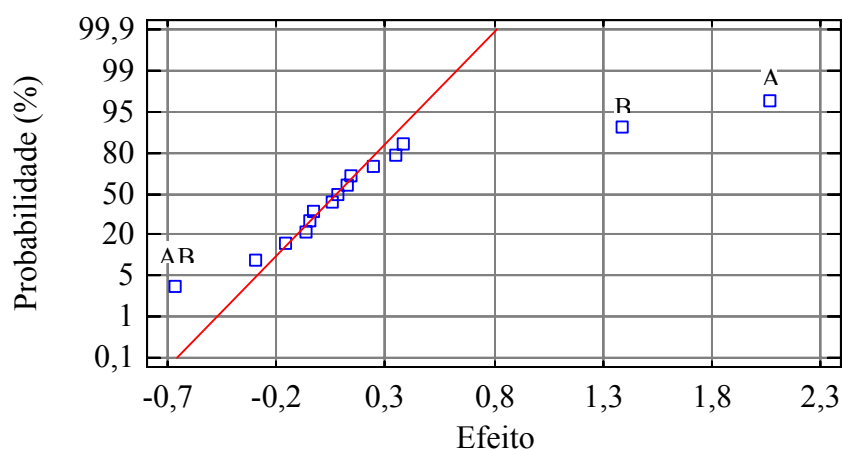


Figura 4.7: Probabilidade normal acumulada dos efeitos dos fatores investigados

Neste gráfico observa-se que o efeito principal D e os efeitos de interação AC, AD, BC, BD, CD, ABC, ABD, ACD, BCD e ABCD constituem efeitos de pequena magnitude, estando distribuídos ao longo da reta. Portanto, não existe indicativo que esses fatores sejam significativos no processo de produção de cromato de sódio. Por outro lado, os efeitos principais e de interação que mostraram influenciar a variável resposta foram a temperatura (A), tempo de reação(B) e o efeito de interação entre estes(AB).

O procedimento utilizado para analisar este projeto foi assumir que algumas interações de ordem mais elevada são não significativas, aglutinando-se as somas dos quadrados associadas a essas interações para a estimativa da variabilidade devida ao erro experimental. A análise de variância para a primeira etapa experimental está apresentada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Análise de Variância referente a Primeira Etapa Experimental

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	GDL	Médias Quadradas	Teste F	Valor p
A: temperatura	17,11	1	17,11	160,79	<0,01
B: tempo de reação	7,74	1	7,74	72,72	<0,01
C: vazão de ar	0,59	1	0,59	5,61	0,06
D: carga de dolomita	0,10	1	0,10	0,98	0,36
AB	1,76	1	1,76	16,55	<0,01
AC	0,49	1	0,49	4,64	0,08
AD	0,01	1	0,01	0,14	0,72
BC	0,24	1	0,24	2,32	0,18
BD	0,01	1	0,01	0,14	0,72
CD	<0,01	1	<0,01	0,09	0,77
Erro	0,53	5	0,12		
Total	28,63	15			

Os dados obtidos, demonstram com 99% de confiança (valor p menores que 0,01) que os fatores que influenciam o desempenho do processo de produção de cromato de sódio(VI) são a temperatura, o tempo de reação, bem como o efeito de interação entre estes.

Para as condições de ustulação utilizadas, o ar apresenta-se disponível em quantidade suficiente. Desta forma a vazão de ar não apresentou influência significativa sobre o grau de oxidação ao nível de 99% de confiança.

O modelo estatístico completo para a resposta grau de oxidação sobre a reação de formação de cromato de sódio(VI), apresentou um coeficiente de correlação de 98,14%, demonstrando um bom ajuste do modelo de primeira ordem aos dados obtidos.

A Figura 4.8, que apresenta o gráfico de Pareto, mostra em ordem decrescente de magnitude, os efeitos que foram significativos no processo de produção de cromato de sódio(VI). A linha vertical indica o limite do nível de significância de 99% considerado.

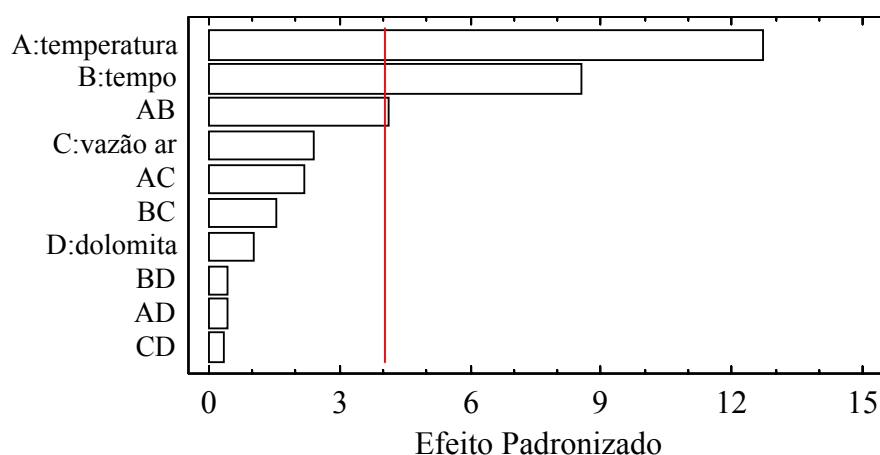


Figura 4.8: Gráfico de Pareto para a visualização dos fatores significantes

A partir desta figura é possível perceber, que o efeito da temperatura sobre reação, do tempo de reação e da interação entres estes, mostraram-se significativos.

A fim de facilitar a interpretação dos efeitos detectados como significativos, foram construídos os gráficos para os efeitos principais da temperatura(A) e do tempo de reação(B) (Figuras 4.9 e 4.10) e para o efeito da interação AB (Figura 4.11).

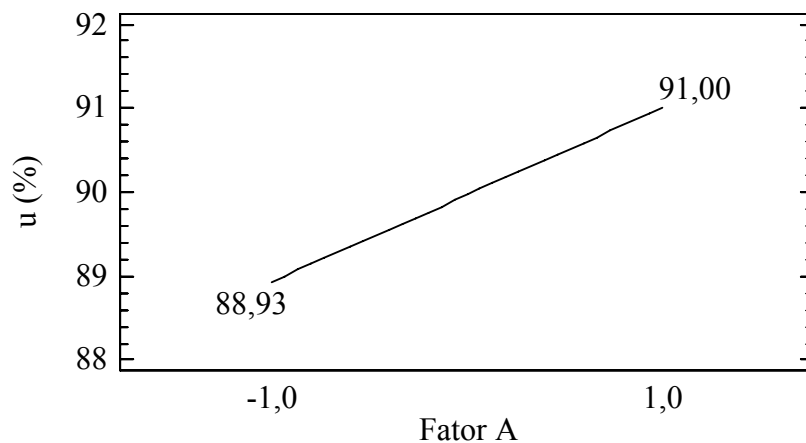


Figura 4.9: Efeito principal da temperatura(Fator A) sobre a variável resposta grau de oxidação (u)

Pode-se observar a partir da Figura 4.9 que o grau de oxidação, aumenta com o aumento da temperatura, verificando-se o mesmo comportamento para o minério de cromo, tanto em escala industrial como em escala de laboratório, de acordo com os resultados encontrados por Kirk-Othmer (1978-1984a), Kirk-Othmer (1978-1984b), Arslan (1997), Tathavadkar *et al.*(2001) e Antony *et al.*(2001).

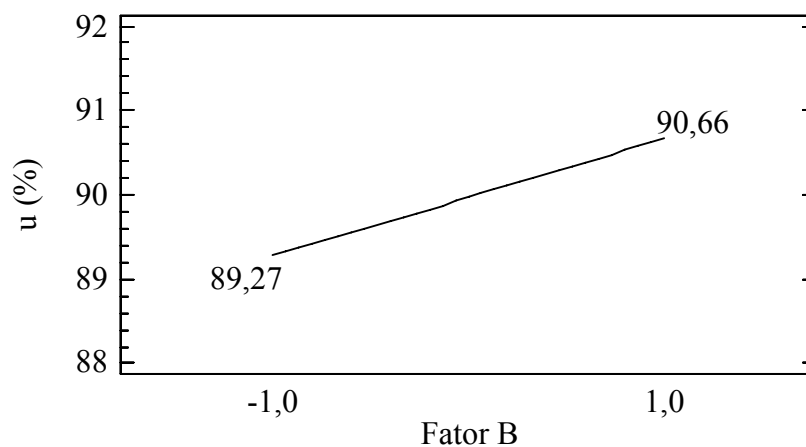


Figura 4.10: Efeito principal do tempo de reação (Fator B) sobre a variável resposta grau de oxidação (u)

Analisando a Figura 4.10 pode-se verificar que o tempo de reação apresenta um efeito positivo sobre a resposta. Os autores Arslan (1997), Tathavadkar *et al.*(2001) e Antony *et al.*(2001) encontraram o mesmo comportamento ascendente de conversão para a reação do minério de cromo com carbonato de sódio em função do tempo de reação.

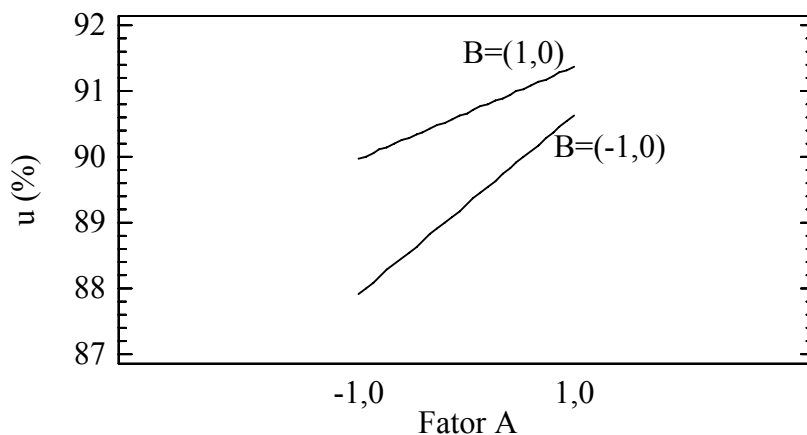


Figura 4.11: Efeito de interação entre a temperatura (Fator A) e o tempo de reação (Fator B) sobre a variável resposta grau de oxidação (u)

Na Figura 4.11 pode ser observado que o efeito do tempo de reação(B) sobre a variável resposta grau de oxidação(u), é dependente do nível da temperatura(A), e vice-versa. O efeito de interação obtido a partir dos dados experimentais sugerem a formação de um líquido binário eutético de carbonato de sódio-cromato de sódio($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CrO}_4$), comumente encontrado na reação do minério de cromo com carbonato de sódio, conforme mencionado por Kowalski e Wzorek, 2002, Kowalski e Gollinger, 2002, Tathavadkar *et al.*(2001), Antony *et al.*(2001) e Kowalski e Walawska,2001. A explicação é que durante a reação de ustulação, a oxidação do óxido de cromo e a decomposição do carbonato de sódio iniciam com a formação de uma fase líquida na interface carbonato de sódio/cinzas. O volume de líquido aumenta progressivamente e o binário líquido $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ preenche os poros do material. O líquido, como resultado da reação de oxidação, enriquece-se com Na_2CrO_4 . Como o volume de líquido continua a aumentar seguido do aumento da concentração de Na_2CrO_4 , o transporte de oxigênio através dos poros do material encontra uma barreira de difusão e conseqüentemente a taxa de reação diminui rapidamente.

A Figura 4.12 apresenta as faixas de operação para o processo de produção de cromato de sódio(VI).

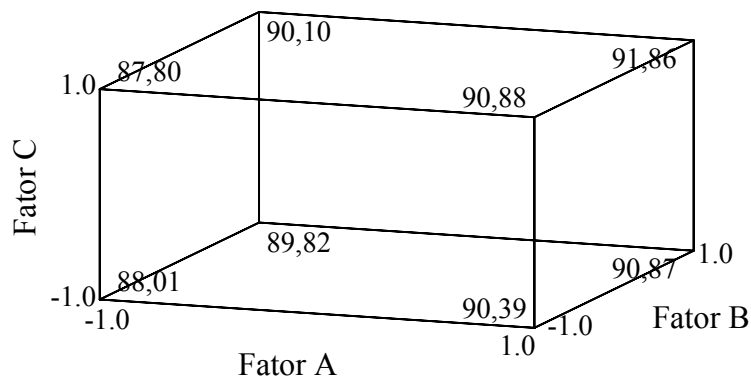


Figura 4.12: Cubo de resposta para o grau de oxidação da reação de conversão do óxido de cromo presente nas cinzas dos resíduos da indústria coureira à cromato de sódio(VI)

Observando-se a Figura 4.12 pode ser verificado que para ser atingido o maior valor possível de produção de cromato de sódio(VI), através da análise da resposta grau de oxidação, localizada nos vértices do cubo de resposta, as condições de trabalho utilizadas foram: temperatura de 1200°C e tempo de reação de 60 min.

Como as variáveis vazão de ar (Fator C) e carga de dolomita (Fator D), não mostraram-se significativas ao nível de 99% de confiança dentro das condições experimentais utilizadas, a reação pode ser conduzida sem admissão de ar, e para melhor estudar o efeito dos fatores de controle sobre a variável resposta considerada, com 600 partes de dolomita, pois nesta condição notou-se que algumas propriedades operacionalizavam melhor o processo, ou seja, observou-se que a estrutura do material ficou mais porosa, houve melhora na solubilização em água, o material cominuiu com maior facilidade e soltava completamente do cadinho de reação.

4.2.1.1. Análise do Produto de Reação

Determinada a região de trabalho na qual obteve-se o maior grau de oxidação do cromo, foram realizadas as análises de difração de raio X (DRX) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no produto de reação das cinzas dos resíduos da indústria coureira (SR) e do resíduo da indústria calçadista (AC), na condição de temperatura de 1200°C e tempo de reação de 60 min. Os resultados encontrados são apresentados conforme segue.

Através da análise de difração de raio-X foi determinada a forma do arranjo molecular que o cromo possui no produto de reação do óxido de cromo, presente nas cinzas dos resíduos da indústria coureira(SR) e da indústria calçadista(AC), com carbonato de sódio. A Figuras 4.13 e 4.14 apresentam os difratogramas destes resíduos.

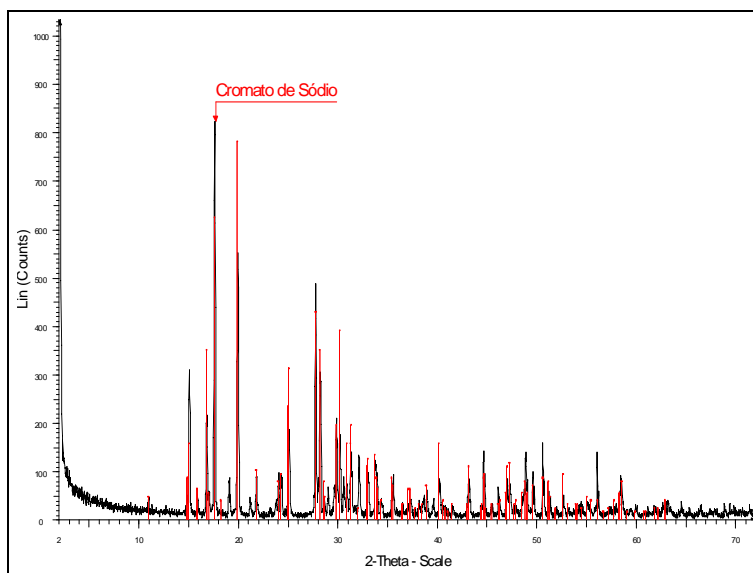


Figura 4.13: Difratograma do produto de reação das cinzas geradas a partir do resíduo da indústria coureira(SR)

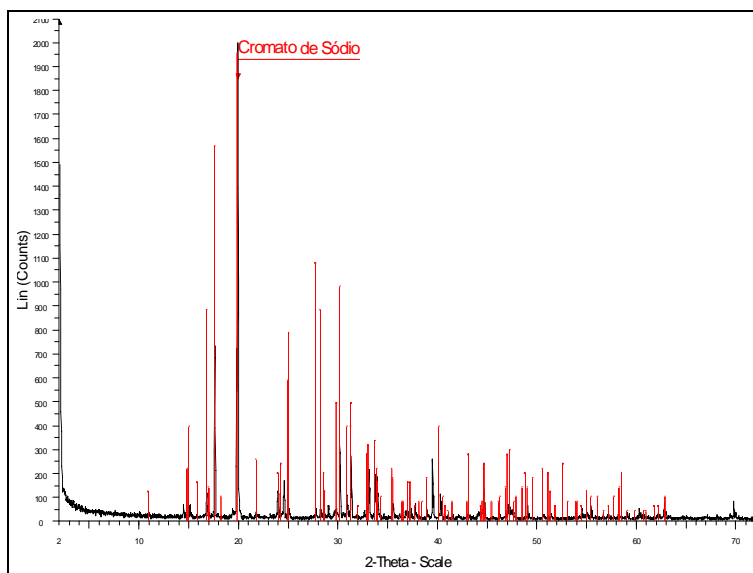


Figura 4.14: Difratoograma do produto de reação das cinzas geradas a partir do resíduo da indústria calçadista(AC)

Através dos difratogramas apresentados nas Figuras 4.13 e 4.14 foi possível realizar uma análise comprobatória da efetiva formação do composto de cromo hexavalente na forma de cromato de sódio(VI). Esta constatação fornece sustentação ao objetivo deste trabalho, que é a formação de cromato de sódio(VI) a partir das cinzas dos resíduos.

O produto de reação também foi analisado por microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de obter informações sobre a composição química semi-quantitativa do produto formado, bem como de identificar a forma cristalina do cromato de sódio(VI) obtido, sem utilizar carga de forno para melhor visualizar os cristais formados. A análise semi quantitativa do produto de reação é apresentada nas Figuras 4.15 e 4.16.

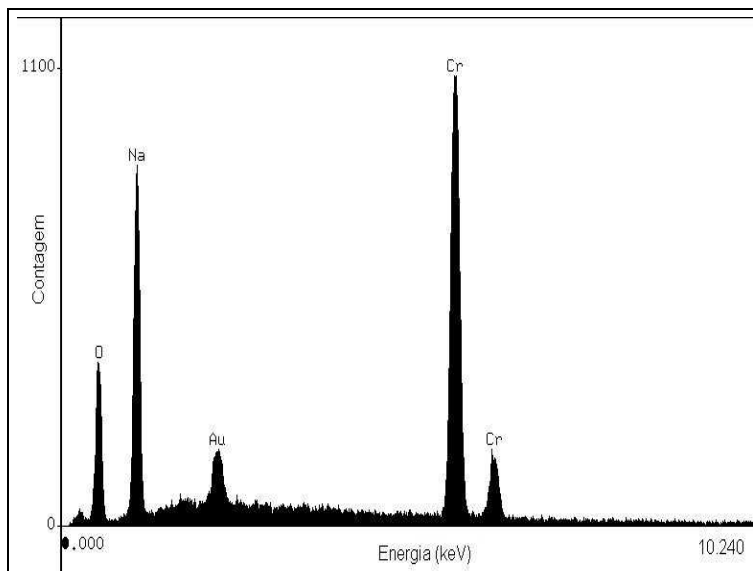


Figura 4.15: Espectro da composição química do produto de reação produzido a partir das cinzas dos resíduos da indústria coureira (SR)

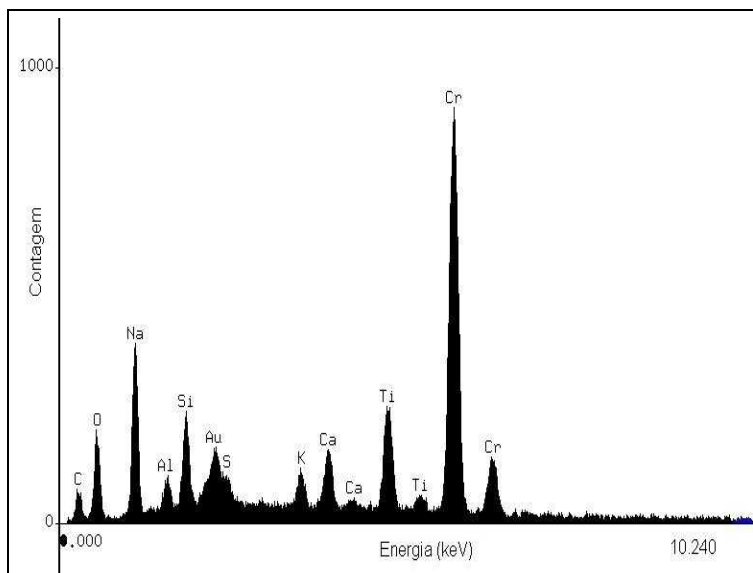


Figura 4.16: Espectro da composição química do produto de reação produzido a partir das cinzas dos resíduos da indústria calçadista (AC)

A partir dos espectros apresentados nestas figuras, verifica-se que os elementos em maior quantidade são o cromo (Cr) e o sódio (Na), que correspondem a formação do produto cromato de sódio(VI). Também pode ser verificado uma grande quantidade de elementos que permanecem no produto após a reação das cinzas da indústria calçadista (AC). O aparecimento de tais elementos já era esperado, uma vez que o cromato de sódio ainda não passou pelo processo de separação por lixiviação.

Um aumento de 230 e de 1000 vezes mostra, respectivamente, os cristais de cromato de sódio(VI) formados como produto da reação, como pode ser observado nas Figuras 4.17 e 4.18.

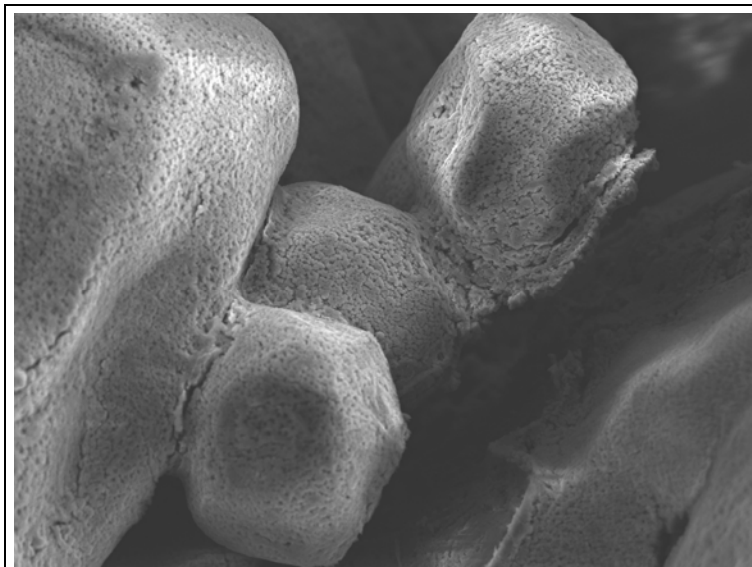


Figura 4.17: Configuração espacial do cromato de sódio(VI) produzido a partir das cinzas dos resíduos da indústria coureira (SR)

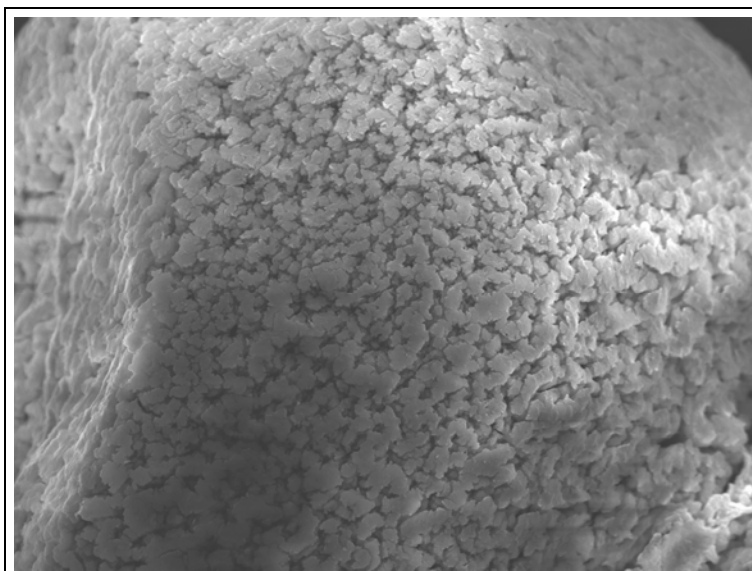


Figura 4.18: Aproximação da superfície do cristal de cromato de sódio(VI) produzido a partir das cinzas dos resíduos da indústria coureira (SR)

Conforme pode ser verificado através das Figuras 4.17 e 4.18, os cristais de cromato de sódio(VI) formados apresentaram um sistema cristalino bipirâmidal ortorrômbico com superfície porosa.

Durante a reação de ustulação ocorre a reação do óxido de sódio(Na_2O), gerado pela decomposição do carbonato de sódio(Na_2CO_3), com íon Cr^{+3} presente no óxido de cromo(Cr_2O_3) contido nas cinzas dos resíduos. Nos experimentos realizados utilizou-se o reagente Na_2CO_3 em quantidade estequiométrica. A fim de avaliar o consumo do carbonato de sódio na reação, investigou-se se havia a presença de Na_2O após a reação ter ocorrido à temperatura de 1200°C e tempo de 60 min, utilizando-se as cinzas dos resíduos das indústrias coureira(SR) e calçadista(AC). A Figura 4.19 e 4.20 apresentam os difratogramas de raio X obtidos para os resíduos das indústrias coureira(SR) e calçadista(AC).

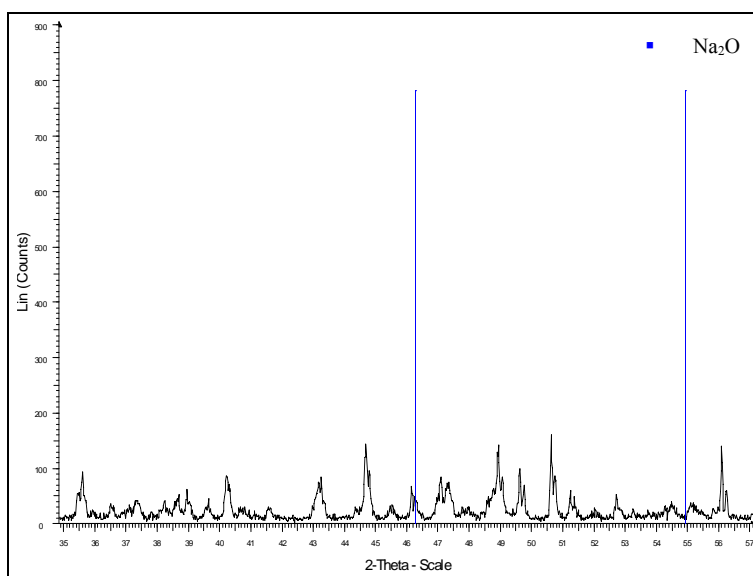


Figura 4.19: Difratograma do produto de reação das cinzas geradas a partir do resíduo da indústria coureira(SR) com o padrão do Na_2O

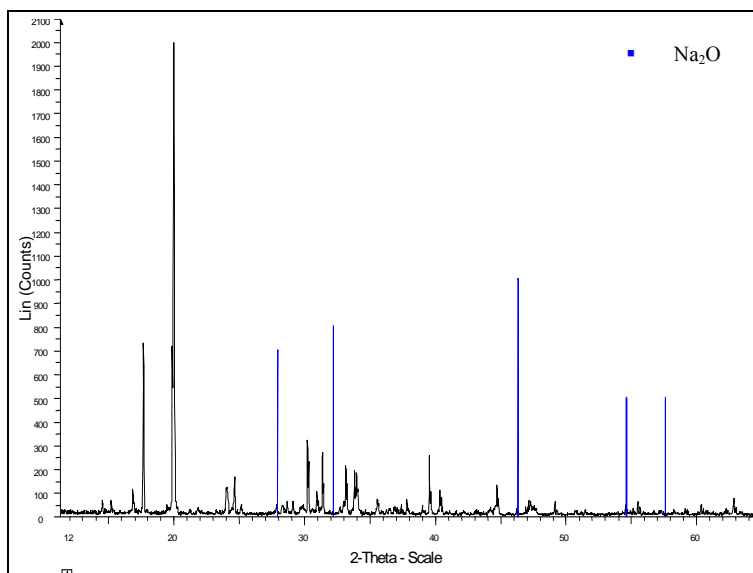


Figura 4.20: Difratoograma do produto de reação das cinzas geradas a partir do resíduo da indústria calçadista(AC) com o padrão do Na₂O

Observado as Figuras 4.19 e 4.20, nota-se que todo carbonato de sódio adicionado a mistura à reagir foi consumido, pois não foram observados espectros nas posições que caracterizam a presença de Na₂O ($d=1,959$; $d=1,669$).

4.2.2. Segunda Etapa Experimental

Identificados os efeitos da temperatura sobre a reação e do tempo de reação como fatores importantes que afetam significativamente, ao nível de 99% de confiança, a resposta grau de oxidação, foi determinado nesta segunda etapa experimental, o ponto ótimo das condições de operação sobre o processo de produção de cromato de sódio a partir das cinzas dos resíduos da indústria coureira (SR) e dos resíduos da indústria calçadista (AC).

Foi observado que o tempo de reação seria melhor representado pela taxa de aquecimento e que os resultados atingidos na primeira etapa experimental já representavam os valores obtidos em nível industrial, sendo investigados neste momento novos níveis para os fatores de controle estudados, conforme a seguinte estratégia:

Realizou-se o estudo do comportamento da reação, desde a temperatura próxima ao início da reação (650°C) até o limite superior de temperatura utilizada em escala industrial

(1200 °C). Considerou-se estes valores como os dois pontos axiais ao longo do eixo do fator temperatura (X_1) a uma distancia $\alpha=\pm 1,414$ do centro da região experimental de modo a garantir a rotacionalidade do planejamento. A partir da definição destes pontos calculou-se os níveis intermediários para compor o planejamento experimental proposto.

Os experimentos foram conduzidos ao ajuste de um modelo de segunda ordem, através de um Planejamento Composto Central (PCC) pelo método de superfície de resposta, a fim de se conhecer a forma pela qual os fatores controláveis (taxa de aquecimento e temperatura) influenciam a variável resposta (grau de oxidação) quando o cromo contido nas cinzas resultantes do processo de incineração é convertido em cromato de sódio(VI). A Tabela 4.6 apresenta os níveis dos fatores de controle utilizados nesta segunda etapa experimental.

Tabela 4.6: Variáveis e níveis utilizados no processo de produção de cromato de sódio na Segunda Etapa Experimental

Variáveis	Níveis				
	-1.414	-1	0	1	+1,414
Temperatura (X_1)	650	730	925	1120	1200
Taxa de aquecimento (X_2)	8	10	15	20	22

Destaca-se, conforme mencionado, que foram utilizados dois tipos de resíduos no estudo da produção de cromato de sódio(VI), o resíduo da indústria coureira(SR) e o resíduo da indústria calçadista(AC), nesta ordem indicados na condução dos experimentos, como segue:

4.2.2.1. Resíduo da Indústria Coureira

Na Tabela 4.7 é apresentada matriz experimental, na forma codificada e em termos de variáveis naturais, com as combinações dos níveis dos fatores que foram testados nesta

segunda etapa experimental do processo de produção de cromato de sódio(VI) a partir das cinzas do resíduos da indústria coureira(CSR), bem como as respostas obtidas.

Tabela 4.7: Matriz de Planejamento Composto Central (PCC) para o resíduo da indústria coureira(SR)

Ordem	FATORES DE CONTROLE				
	Variáveis Codificadas		Variáveis naturais		
	X ₁	X ₂	Temperatura	Taxa	u (%)
1	-1	-1	730	10	19,65
2	1	-1	1120	10	93,01
3	-1	1	730	20	14,24
4	1	1	1120	20	88,43
5	-1,414	0	650	15	7,57
6	1,414	0	1200	15	88,55
7	0	-1,414	925	8	89,46
8	0	1,414	925	22	56,79
9	0	0	925	15	86,57
10	0	0	925	15	87,01
11	0	0	925	15	87,53
12	0	0	925	15	84,67

Pode ser verificado a partir dos dados obtidos que a reação de formação de cromato de sódio começa à temperatura próxima de 650°C, onde atingiu-se o menor grau de oxidação. Esta constatação está de acordo com o trabalho de Kowalski *et al.* (2001).

Os valores de $-1,414$ e $1,414$ foram utilizados de modo a garantir a rotacionalidade do planejamento.

Realizou-se um estudo estatístico através da análise de variância a partir dos resultados obtidos na Tabela 4.8, a fim de verificar-se a significância dos fatores temperatura (X_1) e taxa de aquecimento do forno (X_2) sobre a resposta, grau de oxidação (u), na formação do cromato de sódio. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.8 acompanhados da estimativa dos parâmetros do modelo.

Tabela 4.8: Análise de regressão e análise de variância para a produção de cromato de sódio(VI) sobre a resposta grau de oxidação para as cinzas da SR

Parâmetros	Valor	Desvio padrão	Teste F	valor p
Constante	86,445	2,032	-----	-----
X1: temperatura	32,759	2,873	129,98	< 0,01
X2: taxa de aquec.	-7,024	2,873	5,98	0,04
X1*X1	-20,883	3,213	42,25	<0,01
X1*X2	0,207	4,064	<0,01	0,96
X2*X2	-8,350	3,213	6,76	0,04

A partir dos resultados obtidos pela Tabela 4.8 verifica-se com 95% de confiança (valor p menores que 0,05) que os fatores temperatura, taxa de aquecimento, bem como seus efeitos quadráticos, influenciam o desempenho do processo de produção de cromato de sódio(VI) produzido a partir da cinzas dos resíduos da indústria coureira (SR). A curvatura esta claramente presente devido a existência da significância dos efeitos quadráticos.

O modelo estatístico para a resposta grau de oxidação sobre a reação de formação de cromato de sódio(VI) a partir das cinzas dos resíduos da indústria coureira (SR), apresentou um coeficiente de correlação de 96,77%, indicando que os efeitos das variáveis de controle selecionadas explicam bem a variabilidade da resposta grau de oxidação(u). O modelo estatístico ajustado aos dados experimentais para o resíduo da indústria coureira (SR) está apresentada na Equação 4.1.

$$u (\%) = 86,45 + 32,76 * X_1 - 7,02 * X_2 - 20,88 * X_1^2 - 8,35 * X_2^2 \quad (4.1)$$

A Figura 4.21, que apresenta o gráfico de Pareto, mostra os efeitos significativos, ao nível de 95% de confiança, na formação do cromato de sódio(VI) a partir do óxido de cromo presente nas cinzas da indústria coureira(SR).

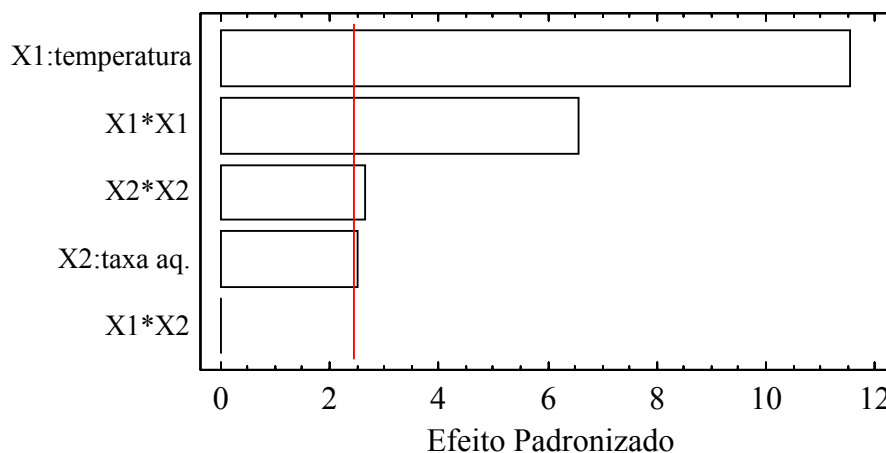


Figura 4.21: Gráfico de Pareto para visualização dos fatores significantes

A observação da Figura 4.21 demonstra que os efeitos da temperatura, da taxa de aquecimento, bem como os efeitos quadráticos deste fatores foram significativos no processo de produção de cromato de sódio. A ordem de magnitude desses efeitos sobre o grau de oxidação do cromo também pode ser verificada.

A fim de facilitar a interpretação dos efeitos detectados como significativos, foram construídos os gráficos para os efeitos principais da temperatura (X_1) e da taxa de aquecimento (X_2).

Através da Figura 4.22 pode-se observar o efeito positivo da temperatura (X_1) sobre a variável resposta grau de oxidação (u). O efeito quadrático da temperatura sobre a reação também pode ser verificado através da curvatura obtida. Resultados semelhantes foram verificados por Arslan (1997), Tathavadkar *et al.*(2001) e Antony *et al.*(2001) para o minério de cromo.

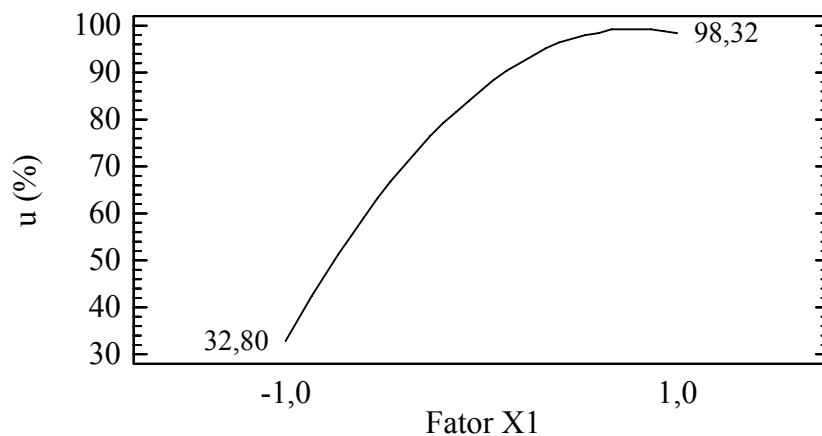


Figura 4.22: Efeito principal da temperatura (X_1) sobre a resposta grau de oxidação(u)

Analisando a Figura 4.23 pode-se observar que a taxa de aquecimento tem um efeito negativo sobre a variável resposta grau de oxidação (u), pois alcançam-se maiores valores para a variável resposta na menor taxa de aquecimento. O efeito quadrático do tempo de reação também pode ser verificado através da curvatura obtida.

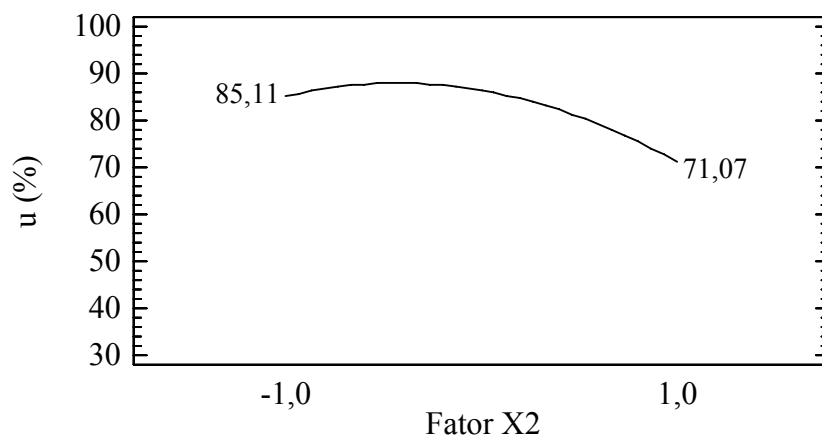


Figura 4.23: Efeito principal da taxa de aquecimento (X_2) sobre a resposta grau de oxidação (u)

As Figuras 4.24 e 4.25, representam, respectivamente, a superfície de resposta tridimensional e os contornos bidimensionais gerados a partir do modelo de segunda ordem ajustado aos dados.

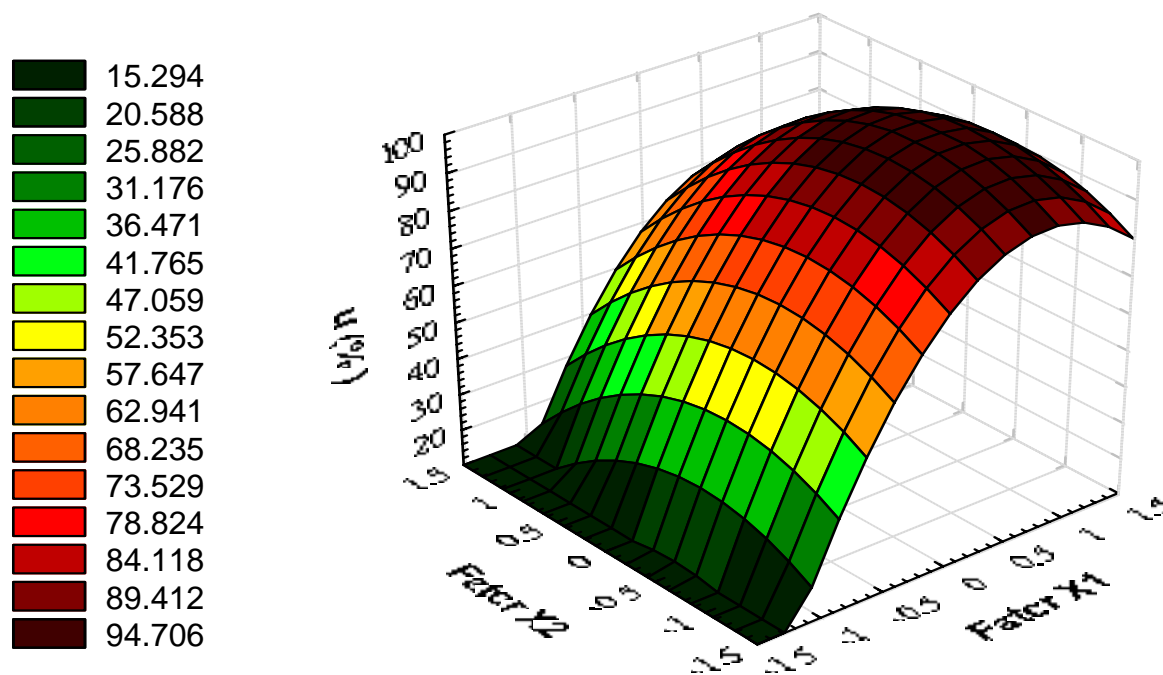


Figura 4.24: Superfície de resposta para o grau de oxidação (u) do cromo presente nas cinzas do resíduo da indústria coureira(SR)

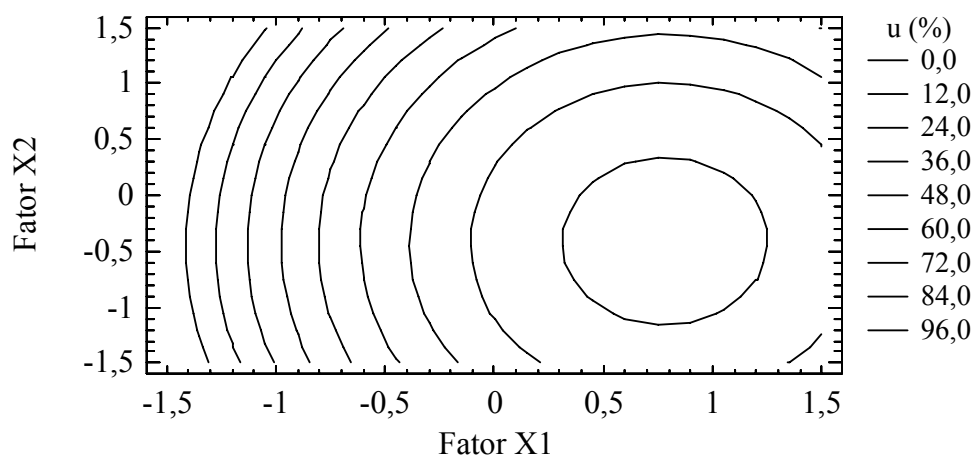


Figura 4.25: Linhas de contorno para o grau de oxidação (u) do cromo presente na cinza do resíduo da indústria coureira(SR)

A observação destas figuras revela, através do efeito conjugado dos fatores temperatura (X_1) e taxa de aquecimento (X_2), o comportamento do grau de oxidação(u) do cromo presente nas cinzas dos resíduos da indústria coureira (SR), desde o início da reação até a temperatura utilizada em nível industrial, onde minério de cromo é utilizado como matéria prima natural.

A análise destas figuras indicou, para o grau de oxidação(u) do cromo presente nas cinzas dos resíduos da indústria coureira(SR), a existência de uma região de máximo, onde a máxima oxidação foi alcançada na condição de operação correspondente a temperatura de 1077°C a uma taxa de aquecimento de $13^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.2.2.2. Resíduo da Indústria Calçadista

Na Tabela 4.9 é apresentada a matriz experimental, na forma codificada e em termos de variáveis naturais, com as combinações dos níveis dos fatores que foram testados nesta segunda etapa experimental do processo de produção de cromato de sódio(VI) para as cinzas do resíduo da indústria calçadista (CAC), bem como as respostas obtidas.

Tabela 4.9: Matriz de Planejamento Composto Central (PCC) para o resíduo da indústria calçadista(AC)

Ordem	FATORES DE CONTROLE				
	Variáveis codificadas		Variáveis naturais		
	X ₁	X ₂	Temperatura	Taxa	u (%)
1	-1	-1	730	10	13,47
2	1	-1	1120	10	92,65
3	-1	1	730	20	4,92
4	1	1	1120	20	82,3
5	-1,414	0	650	15	2,53
6	1,414	0	1200	15	96,66
7	0	-1,414	925	8	90,97
8	0	1,414	925	22	49,57
9	0	0	925	15	71,75
10	0	0	925	15	71,2
11	0	0	925	15	72,24
12	0	0	925	15	70,06

Os valores de $-1,414$ e $1,414$ foram utilizados de modo a garantir a rotacionalidade do planejamento.

A Tabela 4.10 apresenta a análise de variância a partir dos resultados obtidos na Tabela 4.9, a fim de verificar-se a significância dos fatores temperatura (X₁) e taxa de aquecimento do forno (X₂) sobre o grau de oxidação (u) na formação do cromato de sódio(VI) a partir de cinzas geradas a partir dos resíduos da indústria calçadista(AC). Estes

resultados estão apresentados na Tabela 4.10 acompanhados da estimativa dos parâmetros do modelo.

Tabela 4.10: Análise de regressão e análise de variância para a produção de cromato de sódio(VI) sobre a resposta grau de oxidação para as cinzas das AC

Parâmetros	Valor	Desvio padrão	Teste F	p-value
Constante	71,31	2,364	-----	-----
X1: temperatura	36,21	3,344	117,24	<0,01
X2: taxa de aquec.	-9,68	3,344	8,38	0,02
X1*X1	-13,76	3,738	13,54	0,01
X1*X2	-0,45	4,729	0,01	0,92
X2*X2	-3,42	3,738	0,84	0,39

A partir dos resultados obtidos pela Tabela 4.10 verifica-se com 95% de confiança (valor p menores que 0,05) que os fatores temperatura e taxa de aquecimento, bem como o efeito quadrático da temperatura na reação, influenciam o desempenho do processo de produção de cromato de sódio(VI) produzido a partir da cinzas dos resíduos da indústria coureira (SR). A curvatura está presente devido a existência da significância do efeito quadrático da temperatura.

O modelo estatístico para a resposta grau de oxidação sobre a reação de formação de cromato de sódio(VI) a partir das cinzas dos resíduos da indústria calçadista (AC), apresentou um coeficiente de correlação de 95,28%, indicando que os efeitos das variáveis de controle selecionadas explicam bem a variabilidade da resposta grau de oxidação(u) considerada. O modelo estatístico de segunda ordem ajustado aos dados experimentais para o resíduo da indústria calçadista(AC) esta apresentado na Equação 4.2.

$$u (\%) = 71,31 + 36,21 * X_1 - 9,68 * X_2 - 13,75 * X_1^2 \quad (4.2)$$

A Figura 4.26 mostra graficamente os efeitos significativos, ao nível de 95% de confiança, na formação do cromato de sódio(VI) a partir do óxido de cromo presente nas cinzas da indústria calçadista (AC).

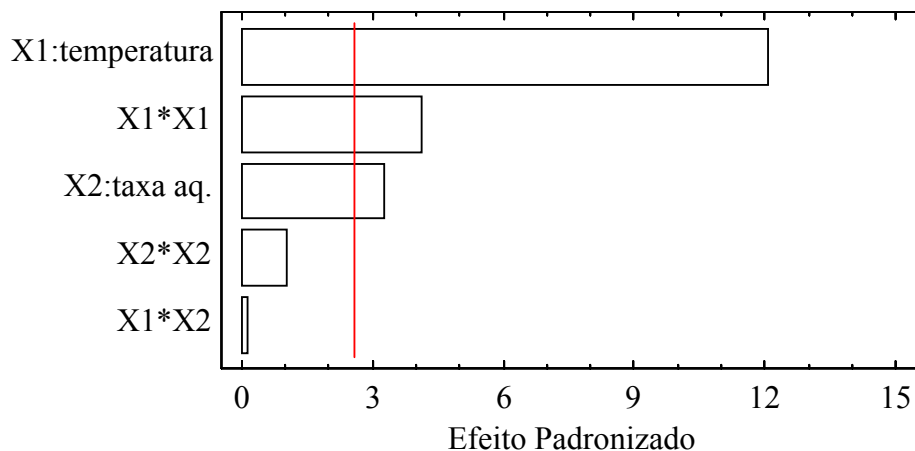


Figura 4.26: Gráfico de Pareto para visualização dos fatores significantes

Foram construídos os gráficos para os efeitos principais da temperatura (X_1) e da taxa de aquecimento (X_2), a fim de facilitar a interpretação dos efeitos detectados como significativos.

Através da Figura 4.27 pode-se observar o efeito positivo da temperatura (X_1) sobre a variável resposta grau de oxidação (u). O efeito quadrático da temperatura sobre a reação também pode ser verificado através da curvatura. Resultados semelhantes foram verificados por Arslan (1997), Tathavadkar *et al.*(2001) e Antony *et al.*(2001) para o minério de cromo.

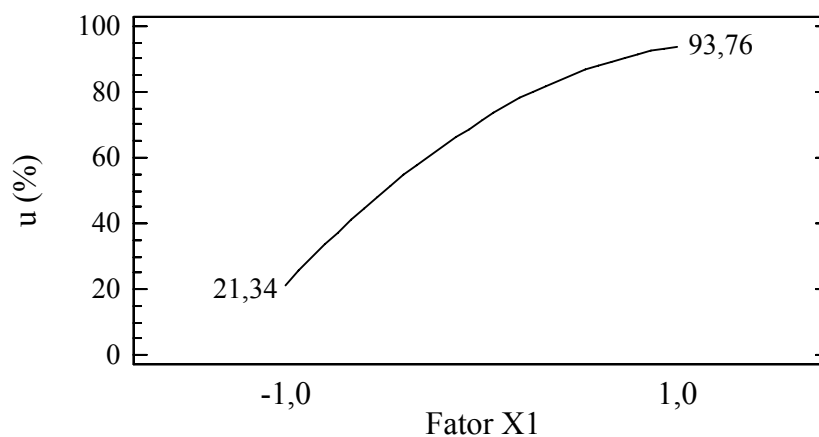


Figura 4.27: Efeito principal da temperatura(X_1) sobre a resposta grau de oxidação (u)

Através da Figura 4.28 pode-se observar que a taxa de aquecimento tem um efeito negativo sobre a variável resposta grau de oxidação (u), pois atingiu-se um maior grau de oxidação em taxas de aquecimento menores.

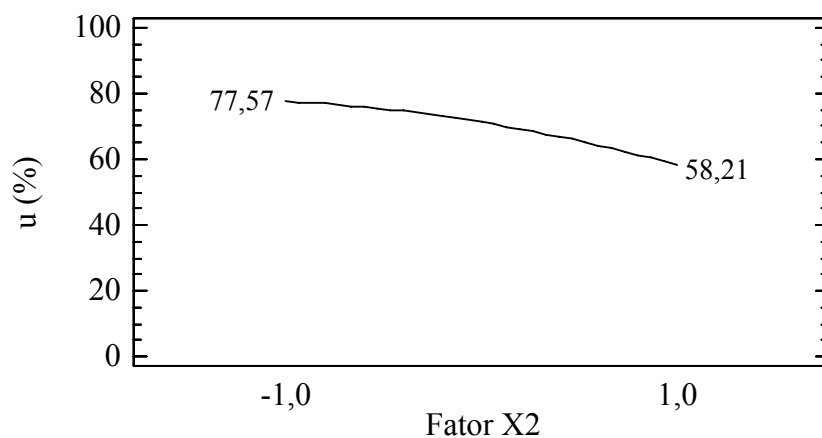


Figura 4.28: Efeito principal da taxa de aquecimento (X_2) sobre a resposta grau de oxidação (u)

Nas Figuras 4.29 e 4.30, pode ser observada a estimativa da variável resposta, grau de oxidação(u), gerada a partir do modelo ajustado para o grau de oxidação (u) do óxido de cromo presente nas cinzas do resíduo da indústria calçadista(AC), como uma função da temperatura (X_1) e da taxa de aquecimento (X_2).

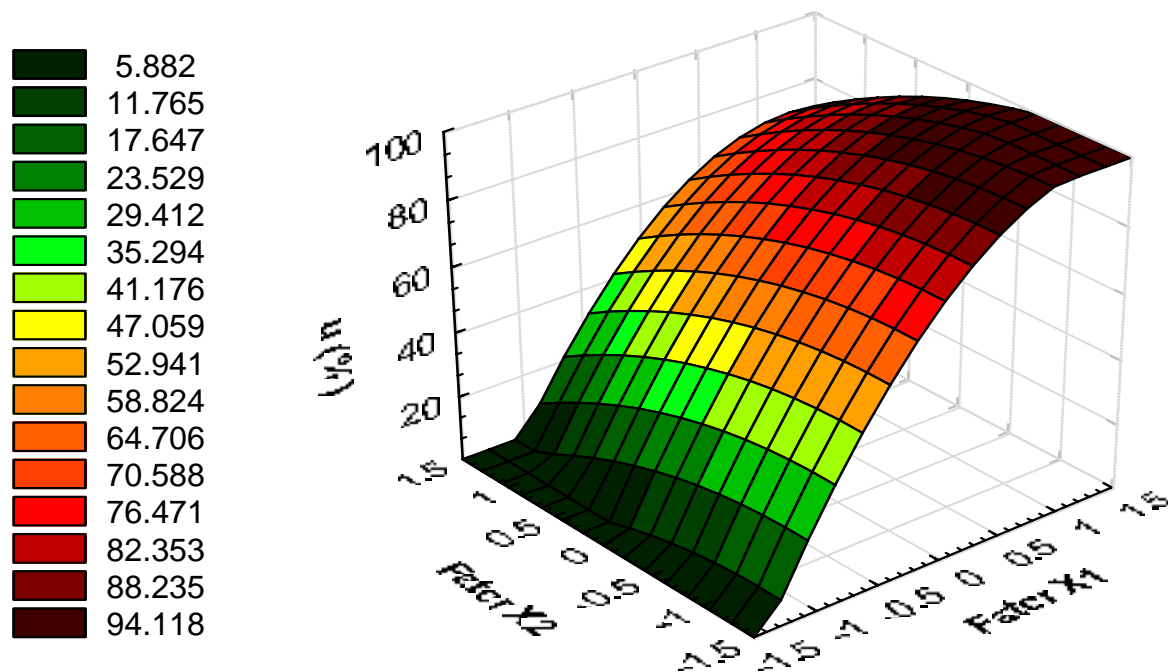


Figura 4.29: Superfície de resposta para o grau de oxidação (u) do cromo presente na cinza do resíduo da indústria calçadista(AC)

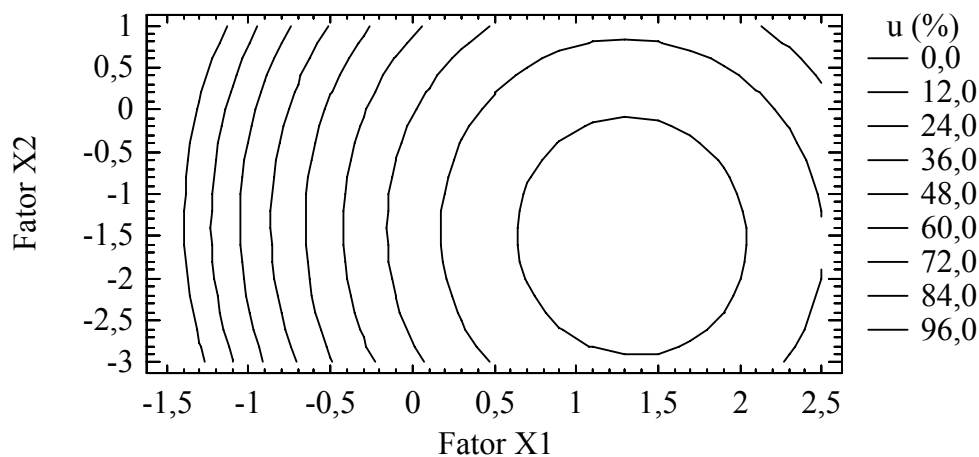


Figura 4.30: Linhas de contorno para o grau de oxidação (u) do cromo presente na cinza do resíduo da indústria calçadista(AC)

A observação destas figuras revela, através do efeito conjugado dos fatores temperatura (X_1) e taxa de aquecimento(X_2), o comportamento da reação de produção de cromato de sódio, através do grau de oxidação (u) do cromo presente nas cinzas dos

resíduos da indústria calçadista (AC), desde o início da reação até a temperatura utilizada em nível industrial, onde minério de cromo é utilizado como matéria prima natural.

A partir da análise das Figuras 4.29 e 4.30 foi verificado a existência de uma região de máximo, onde a máxima oxidação foi alcançada na condição de operação correspondente a temperatura de 1180°C a uma taxa de aquecimento de 8°C/min

Nas etapas experimentais foi constatado que o óxido de cromo(Cr_2O_3) presente nas cinzas do resíduo da indústria coureira (SR) e calçadista (AC) quando em reação com carbonato de sódio apresenta comportamento semelhante à reação com a cromita, diferenciando-se pela maior reatividade em função do tempo de reação. Esta maior reatividade provavelmente deve-se a composição química e estrutura cristalina do óxido de cromo. Conforme constatado através da difração de raio X o cromo contido nas cinzas dos resíduos não apresenta-se combinado com outros metais, como ocorre com o cromo no minério, facilitando desta forma o processo de reação.

4.2.3. Terceira Etapa Experimental

Encontradas as condições ótimas para a conversão do óxido de cromo presente nas cinzas dos resíduos da indústria calçadista (CAC), geradas em laboratório, submeteu-se as cinzas obtidas na unidade piloto de incineração a ustulação nas mesmas condições.

As cinzas obtidas no processo de incineração dos resíduos da indústria calçadista, são provenientes do reator de gaseificação (CAC-RG) e do ciclone (CAC-Ci). Os resultados encontrados nas análises químicas de cromo total e cromo hexavalente dessas cinzas, expressos como Cr_2O_3 , estão apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Análise de cromo total e cromo hexavalente da cinzas dos resíduos gerados na unidade piloto de incineração

Determinação	CAC-Ci	CAC - RG	Média
Cromo total (titulometria)	35,05 ± 0,1%	64,44 ± 0,5%	49,74%
Cromo total (AAS)	35,37 ± 0,2%	61,68 ± 0,7%	48,52%
Cromo Hexavalente	< 22 ppm	< 730 ppm	---

Analisando os resultados desta tabela, verificou-se uma grande diferença entre os teores de cromo das amostras coletadas no reator de gaseificação e no ciclone, indicando que um processo físico de separação através do ar de arraste das partículas provavelmente ocorreu, deixando a fração mais rica em cromo no reator de gaseificação.

A comparação dos resultados de cromo total, apresentados na Tabela 4.11, com a Tabela 4.3, que apresenta o resultado para o teor de cromo total contido nas cinzas geradas em laboratório em processo de queima ideal, demonstra que a média dos valores encontrados para o teor de cromo total nas cinzas geradas na planta piloto, concordam com o resultado obtido em laboratório (50,12%), indicando desta maneira que deve ter ocorrido uma separação granulométrica das cinzas no processo de incineração da planta piloto em leito fixo.

A fim de fornecer maior consistência aos métodos analíticos desenvolvidos neste trabalho foram realizadas análises de cromo total por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) no Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Os resíduos analisados, conforme Tabela 4.11, foram as cinzas resultantes do processo de incineração dos resíduos da indústria calçadista provenientes do reator de gaseificação (CAC-RG) e do ciclone (CAC-Ci). Através dos dados obtidos, pode-se verificar que os resultados encontrados nas análises titulométricas pelo método do tiosulfato de sódio estão de acordo como os resultados encontrados nas análises realizadas por AAS, diferindo um pouco nas cinzas do reator de gaseificação devido a não homogeneidade da amostra que apresenta agregados que podem conter maior ou menor teor de cromo.

Caracterizadas quanto ao teor de cromo, as cinzas obtidas na unidade piloto de incineração foram submetidas às condições ótimas encontradas no processo de otimização da variável resposta na segunda etapa experimental para a conversão do óxido de cromo presente nas cinzas geradas em laboratório a partir dos resíduos da indústria calçadista (AC) à cromato de sódio(VI).

Os resultados encontrados para o grau de oxidação das cinzas, coletadas no reator de gaseificação e no ciclone, estão apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Resultados do grau de oxidação do óxido de cromo presentes nas cinzas coletadas no RG e no Ci, geradas no processo de incineração na unidade piloto em leito fixo

Grau de oxidação (u%)	
CAC-RG	99,5±0,5
CAC-Ci	96,8±0,3

A partir desta tabela pode-se observar o máximo grau de oxidação alcançado a partir da reação das cinzas provenientes do processo de incineração, coletadas no reator de gaseificação e no ciclone, quando submetidas as condições ótimas obtidas para as cinzas geradas em laboratório.

Estes resultados, obtidos a partir das condições ótimas encontradas no processo de otimização dos parâmetros selecionados na segunda etapa experimental, mostraram-se comprobatórios quanto ao estudo do grau de oxidação do cromo a partir de cinzas geradas em laboratório. Quanto a rotina experimental e quanto a análise estatística dos dados, também houve comprovação das condições utilizadas, demonstrando de forma confiável, o indicativo técnico do aproveitamento do subproduto do processo de incineração de resíduos da indústria do couro.

Pode-se observar ao longo das etapas experimentais um deslocamento dos resultados no sentido da maior conversão de cromato de sódio(VI) conforme foi se aprimorando a técnica experimental. Isto foi possível, devido principalmente a modificação dos procedimentos, avaliados de forma eficiente, através das técnicas de análises estatísticas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento da primeira etapa experimental (determinação das variáveis significativas e da região de trabalho) pode-se chegar as seguintes conclusões :

- Através de uma modelagem estatística utilizando-se a metodologia do planejamento experimental fatorial foi possível identificar a temperatura, o tempo de reação, bem como o efeito de interação entre estas como as variáveis que influem significativamente ao nível de 99% de confiança no processo de produção de cromato de sódio(VI) a partir de cinzas dos resíduos da indústria coureira.
- O efeito da vazão de ar e da quantidade de dolomita não mostraram-se significantes, ao nível de 99% de confiança, dentro das condições experimentais utilizadas para a resposta considerada.
- A análise das variáveis de processo conduziram à determinação da melhor região de trabalho para as cinzas do resíduo da indústria coureira, considerando a resposta grau de oxidação do cromo, ou seja, na temperatura de 1200°C e tempo de reação de 60 min.
- A análise de difração de raio X revelou a existência do cromo nas cinzas dos resíduos das indústrias coureira e calçadista somente na forma de óxido de cromo trivalente (Cr_2O_3).

- Através da análise de difração de raio X e microscopia eletrônica de varredura foi comprovada no produto de reação a formação do composto hexavalente somente na forma de cromato de sódio(VI).
- A partir das análises de fluorescência de raio X e de microscopia eletrônica de varredura pode-se detectar a presença de cálcio e sódio nas cinzas dos resíduos que representa uma vantagem ao processo de produção de cromato de sódio(VI), pois estes elementos são adicionados à mistura a ustular
- A partir da análise de difração de raio X verificou-se que todo o carbonato de sódio adicionado na quantidade estequiométrica à mistura destinada a produção de cromato de sódio foi consumido durante a reação.

Através dos resultados obtidos na segunda etapa experimental (otimização das variáveis) pode-se chegar as seguintes conclusões:

- Através do Método de Superfície de Resposta (RSM) foi possível identificar com 95% de confiança que os fatores temperatura, taxa de aquecimento, bem como seus efeitos quadráticos influenciam significativamente o desempenho do processo de produção de cromato de sódio(VI) produzido a partir das cinzas dos resíduos da indústria coureira, enquanto que para os resíduos da indústria calçadista os fatores significantes foram a temperatura, a taxa de aquecimento e o efeito quadrático da temperatura na reação
- O modelo estatístico da reação de formação de cromato de sódio(VI) formado a partir das cinzas dos resíduos da indústria coureira apresentou um coeficiente de correlação de 96,77%, indicando que os efeitos das variáveis de controle selecionadas explicam bem a variabilidade da resposta grau de oxidação. Para as cinzas dos resíduos da indústria calçadista este coeficiente foi de 95,28%.
- A partir do ajuste do modelo de segunda ordem foi possível elaborar gráficos empíricos que permitiram conhecer a forma pela qual os fatores controláveis (temperatura e taxa de aquecimento) influenciam a variável resposta, desde o

início da reação (650°C) até a condição de temperatura limite utilizada na indústria (1200°C), quando ocorre a reação do óxido de cromo presente nas cinzas dos resíduos das indústrias coureira e calçadista com carbonato de sódio para a produção de cromato de sódio(VI).

- Através da otimização das variáveis do processo de produção de cromato de sódio(VI) verifica-se que a máxima oxidação do óxido de cromo presente nas cinzas do resíduos da indústria coureira foi alcançada na temperatura de 1077°C a uma taxa de aquecimento de 13°C/min, enquanto que para as cinzas dos resíduos da indústria calçadista a temperatura foi de 1180°C a uma taxa de aquecimento de 8°C/min.

Através dos resultados obtidos na terceira etapa experimental (verificação das condições ótimas usando cinzas produzidas em escala piloto) pode-se chegar as seguintes conclusões:

- As cinzas do resíduo da indústria calçadista geradas pelo processo de incineração em planta piloto coletas no ciclone apresentaram cerca de 35 % de cromo total e uma concentração inferior a 22 ppm de cromo hexavalente. Para as cinzas coletadas no reator de gaseificação o teor de cromo total encontrado foi cerca de 63 %, sendo a concentração de cromo hexavalente inferior à 730ppm.
- Para as cinzas geradas no reator de gaseificação da planta piloto obteve-se um grau de oxidação de 99,5% e para as cinzas provenientes do ciclone 96,8%. Estes resultados foram obtidos nas condições otimizadas quando utilizou-se cinzas do resíduo da indústria calçadista geradas em laboratório.

Por fim, a partir dos resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho pode-se obter as seguintes conclusões gerais :

- A partir das variáveis selecionadas verificou-se ser viável tecnicamente a recuperação do cromo contido nas cinzas resultantes do processo de incineração dos resíduos das indústrias coureira e calçadista, tanto em escala de laboratório, como em escala piloto, para a produção de cromato de sódio(VI).
- As análises das cinzas dos resíduos das indústrias coureira e calçadista através das técnicas de fluorescência de raio X, microscopia eletrônica de varredura e das análises químicas demonstraram que estas cinzas apresentaram em sua constituição alto teor de cromo disponível para o aproveitamento. As cinzas geradas a partir dos resíduos da indústria coureira e calçadista apresentaram, respectivamente, 50,12% e 61,82% de cromo total expressos como óxido de cromo.
- O óxido de cromo (Cr_2O_3) presente nas cinzas dos resíduos das indústrias coureira e calçadista teve o mesmo comportamento que a reação que envolve o minério de cromo (cromita) com carbonato de sódio, diferenciando-se pela maior reatividade que este óxido apresenta. A recuperação do cromo, isto é, a transformação de óxido de cromo III em cromato de sódio(VI) é superior a 96%.

SUGESTÕES

A partir dos resultados e conclusões obtidos neste trabalho, algumas sugestões que podem complementar o estudo da recuperação do cromo dos resíduos das indústrias coureira e calçadista visando a produção de cromato de sódio são apresentadas à seguir:

- Realizar estudos a fim de encontrar o tipo de forno mais adequado às condições da reação, considerando principalmente uma estimativa da quantidade de resíduos que poderiam participar de um sistema de centralização, caso o processo de incineração venha a ser regularizado pela FEPAM no Estado, bem como considerando aspectos econômicos envolvidos na produção do cromato de sódio(VI) e no processo de incineração.
- Escolhido o tipo de forno, sugere-se projetar e implantar em escala de bancada um sistema para a produção de cromato de sódio(VI) a fim de fazer-se uma avaliação dos parâmetros de processo de produção visando um *scale-up* futuro da unidade.
- Ainda dentro deste contexto pode-se realizar o estudo de vários tipos de carga de forno adicionada à massa reacional visando-se obter uma maior flexibilidade e economia do processo de produção de cromato de sódio. Esta carga de forno deve adequar-se as condições do tipo de forno escolhido, bem como tornar insolúvel no processo de lixiviação os óxidos contaminantes (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , etc). Destaca-se que o reciclo do subproduto, gerado no próprio processo, ao forno de reação, é uma opção que deve ser investigada. Também o resíduo gerado na estação de tratamento de efluentes (lodo ETE) na indústria coureira poderá ser uma opção de carga de forno a ser verificada.

- Estudar a cinética da reação de formação de cromato de sódio(VI) em termobalança. Sugere-se a utilização de gases inertes, ou misturas de gases a fim de investigar de maneira controlada e monitorada o efeito da difusão do oxigênio, bem como da temperatura e do tempo de reação. Ainda os gases resultantes da reação podem ser analisados em cromatógrafo conectado a saída dos gases da termobalança.
- A relação massa racional/massa de água utilizada no processo de lixiviação deve ser estudada levando-se em conta aspectos econômicos de processo.
- Estabelecer novas condições para os parâmetros de controle e projetar um experimento a fim de modelar através do Método de Superfície de Resposta (RSM) as variáveis investigadas observando-se várias características de qualidade, através do método também conhecido como otimização de multi-respostas (*multiple-response experimental design*). Desta maneira pode-se avaliar simultaneamente, por exemplo o grau de oxidação do cromo por uma técnica ou por diferentes técnicas de análise, o teor de cromo que permanece no resíduo produzido após a lixiviação como cromo VI, cromo total ou mesmo cromo III, a produtividade do processo, bem como avaliar a quantidade de resíduo gerado e reciclado simultaneamente, entre muitas outras possibilidades.
- Por fim, a partir do estudo que levará a escolha do forno e dos resultados obtidos neste trabalho, que deverá ser utilizado como uma estimativa do grau de oxidação que se poderá atingir, sugere-se um esboço de um estudo econômico do processo a fim de reconhecer a viabilidade do prosseguimento dos estudos nesta rota de recuperação do cromo, que visa, primeiramente, a produção de cromato de sódio(VI). Será importante, desde o início, verificar os tipos de produtos que possuiriam potencial de fabricação a partir do cromato de sódio, pois estas possibilidades aumentarão as chances do processo ser viável

economicamente. Ainda a obtenção do cromato de sódio(VI) a baixa temperatura, utilizando como agente reativo o hidróxido de potássio (KOH) ou o hidróxido de sódio (NaOH), deve ser parâmetro importante a ser investigado ao encontro de uma rota tecnológica que justifique a viabilidade técnica, econômica e comercial do processo e, ao mesmo tempo, aspectos ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALOY, M. Recomendações de IUE para Produção do Couro. Revista do Couro, v.20, n.97, p.67-69, 1994.

ABNT 10.004 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Resíduos Sólidos - Classificação, 1987

ABNT 10.004 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Couro - Preparação de amostras de couro para análise química, 2001

ABNT 10.004 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Carvão Mineral - Determinação de Umidade, 1983

ANTONY, M.P.; TATHAVADKAR, V.D.; CARVERT, C. C.; JHA, A. The soda-ash roasting of chromite ore processing residue for the reclamation of chromium. Metallurgical and materials transactions B, v.32B,p.987-995,2001

ASTM D 1552-95 – Annual Book of American Society for Testing and Materials Standard, Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High - Temperature Method), v.05.01, p.551-555, 1998

ASTM D 2807-93 (Reapproved 1998) – Annual Book of American Society for Testing and Materials Standard, Test Method for Chromic Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation), v.15.04, p.280-282, 1998

ASTM , D 4208-88 (Reapproved 1997) – Annual Book of American Society for Testing and Materials Standard, Test Method for Total Chlorine in Coal by the Oxygen Bomb Combustion / Ion Selective Electrode Method, v.05.05, p.381-383, 1998

ASTM D 5373-97 (Reapproved 1997) – Annual Book of American Society for Testing and Materials Standard, Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal And Cake, v.05.05, p.477-480, 1998

BAYER, F. Compostos de Cromo. Leverkusen: BAYER, 1954, 114p

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.

BOSSCHE, V.D., Fluidized bed incineration of tannery solid waste. World Leather, p.62-63, 1997a

BOSSCHE, V.D., GAVEND, G., BRUN, M.J. Chromium tanned leather and its environmental impact. International Chromium Development Association, 1997b.

BOWDEN, W. Gasification - Achieving zero waste. The Journal of the American Leather Chemists Association. v.98, p.19-26, Jun/2003

CARRÉ, M.C.; VULLIERMET, A.; VULLIERMET, B. Tannerie et Environnement, Lyon: CTC, 1986

COMTE, P. Valorização de Subprodutos de curtumes. Tecnicouro, v.4, n.6, p.36-43, 1982.

DEMPSEY, C.R.; OPPELT, E.T. Incineration of hazardous waste: a critical review update. Journal of the Air & Waste Management Association, v.43, n.1, p.25-73, 1993.

DROGU, M.; MIDILLI, A.; AKAY, G.; HOWARTH, C.R. Gasification of Leather Residues – Part I. Experimental Study via a Pilot Scale Air Blown Downdraft Gasifier. Energy Sources, v.26, n1, p.35-44, 2004

EPA, U.S. Environmental Protection Agency. Clean Air Act. Seção 129, 1993.

EPA - Environmental Protection Agency, Method 3060^A; Alkaline Digestion for Hexavalente Chromium, 1996.

FARAG, I.H. Simulation hazardous wastes incineration. The Chemical Engineer. 1993, p.11-16

FEPAM, Relatório Sobre a Geração de resíduos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul, p.26, 2003a.

FRANCISCO, E.M.; THOBER, C.W.A; MARTINS, C.B.; JABLONSKI, A. Incineration of solid residues from the tannery industry. In: II CONGRESSO DE ENGENHARIA DE PROCESSOS DO MERCOSUL, 1999, Santa Catarina. Anais eletrônicos...Florianópolis: UFSC,1999. Disponível em: <<http://enq.ufsc.br/eventos/enpromer99/PDF/T140.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2004

GODINHO, M.; MASOTTI, L.; MARTINS, C.B.; VIEIRA, M.S.; MARCILIO, N.R.; Mecanismos de formação de compostos nitrogenados (NO_x) a partir da gaseificação de

resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista. In: Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2004, Porto Alegre. Anais...Rio Grande do Sul: PUC, 2004

GODINHO, M.; MARCILIO, N.R.; MASOTTI, L.; MARTINS, C.B. Avaliação das emissões atmosféricas de um incinerador de leito fixo para resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista. In: XVI Encontro Nacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, Foz do Iguaçu, 2003. 1 CD

GODOLPHIM, R.R. Incineração em leito fixo de resíduos de couro “wet-blue” (Projeto do incinerador, emissões de NO e cromo VI). 2000. 112f. Dissertação (Mestrado em Química-PPGEQ) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

GONÇALVES, M.M. Cromo. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2000, Disponível em:< http://www.dnpm.gov.br/dnpm_legis/suma2001/CROMO_Revisado.doc> Acesso em: 10 abr. 2004.

HAMESTER, P.R. Resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista. Tecnicouro, v.8, p.34-44, 1986

HOINACKI, E.; MOREIRA, M.V.; KIEFER, C.G. Manual Básico de Processamento do Couro. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994, 402p.

HOINACKI, E. Peles e Couros: origens, defeitos e industrialização. 2.ed. Porto Alegre: (CFP de artes gráficas “Henrique d’Ávila Bertaso”), 1989, 319p.

IMAI, T.; OKAMURA, H. Studies on incineration of chrome leather waste. The Journal of the American Leather Chemists Association. v.86, p.281-294,1991

IPPC. Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques for tanning of Hides and Skins, Espanha, 2001, 166p.

JONES, B.H.; AMER, J. Chromium recovery through incineration of liquid and solid tannery wastes – “The ultimate solution”. The Journal of the American Leather Chemists Association. v.74, p.395-403, 1979.

KIRK-OTHMER. Encyclopedia of Chemical Technology, Willey-Interscience, v.3, ed.3, 1978-1984a

KIRK-OTHMER. Encyclopedia of Chemical Technology, Willey-Interscience, v.6, ed.3, 1978-1984b

KOWASLKI, Z.; GOLLINGER, M. Environmental evaluation of different variants of the chromium compound production model using chromic waste. In 14th International Congress CHISA, Prague, Czech Republic, 2002

KOWASLKI, Z.; MAZANEK, C. Sodium chromate-material flow analysis and technology assessment. Journal of Cleaner Production. v.6, p.135-142, 1998

KOWASLKI, Z.; WALAWSKA, B. Utilization of tannery wastes for the production of sodium chromate. Ind. Eng. Chem. Res. v.40, p.826-832, 2001

KOWASLKI, Z.; WZOREC, Z. Utilization of chromic waste in the sodium chromate (VI) production process. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. v.15, p.169-178, 2002

MIDILLI, A.; DROGU, M.; AKAY, G.; HOWARTH, C.R. . Gasification of Leather Residues – Part II. Conversion into Combustible Gases and the Effects of Some Operational Parameters. Energy Sources, v.26, n.1, p.45-53, 2004

MONTGOMERY, D.C. Design and Analysis of experiments, 5.ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 2001, 684p.

OLIVEIRA, N.M. Caracterização da Serragem de Couro ao Cromo Antes e Após a Queima com Ênfase nas Concentrações de Cromo (III, IV e Total). 188f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais- PPGEMM) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

ORGILÉS, A.C.; MARTÍNEZ, M.A.; FERRER, J. Procedimiento industrial para el tratamiento de residuos de piel curtida para la obtención de energía, compuestos de cromo y otros productos químicos. Registro de la Propiedad Industrial-España, n. ES 2 018 379, 1991

ORGILÉS, A.C.; MARTÍNEZ, M.A.; FERRER, J. Recuperação de cromo e energia a partir de resíduos de couro. I Congresso Latino-Americano de Tecnologia do Calçado, Novo Hamburgo, 1994

ORGILÉS, A.C.; MARTÍNEZ, M.A.; FERRER, J. Recuperación de cromo y energía a partir de residuos de piel curtida. Curtido y Calzado, Tombridge, p.7-12, 1995

PAPP, J.F. Mineral Commodity Summaries U.S. Geological Survey. 2002.

PRESERVAR. Levantamento de Resíduos Industriais, 2000 (não publicado)

RAY, S.C.; BANERJEE, G.N.; JENA, P.K.; DEY, D.N. An economic Process for Production of Sodium Dichromate Using a Non-Convencional System. Chemical Engineering World. Índia, v.XXIII, n.3, p.49-52, 1988

RIBEIRO, J.L.D.; CATEN, C.S.T. Série monográfica Qualidade – Projeto de Experimentos. Porto Alegre: FEENG/UFRGS, 2001. 128p.

ROCCA, A.C.C.; *et al.* Resíduos Sólidos Industriais. (Trabalho elaborado pelo corpo técnico da CETESB). ed.2, São Paulo: CETESB, 1993. 234p.

RUTLAND, F.H. Environmental Compatibility of Chromium – Containing Tannery and other Leather Product Waste at Land Disposal Sites. The Journal of the American Leather Chemists Association. v.86, n.10, p.364-375, 1991.

SANZ, P.; RUCANDIO, M. I.; CABANILLAS, A. Study of Cr(VI) in Ashes Fluidised Bed Combustion of Leather Waste: Applicability of different Speciation Methods. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. Madrid, v.83, n.2, p.143-156, 2002.

SHREVE, R.N.; BRINK Jr., J. A. Indústrias de Processos Químicos. 4.ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1977, p.717

SOUZA, J.D.F. Reaproveitamento de resíduos sólidos de curtumes e indústrias de calçados. VII Jornada de Estudos Ambientais. Tecnicouro, v.24, p.64-67, 2003

SPRINGER, H.; LUCCHESI, F. Estágio atual do tratamento de efluentes industriais líquidos e do aproveitamento de resíduos de curtumes. Tecnicouro, v.4, p.28-34, 1982

STANDARD METHODS, E.W.W. 16. ed. Washington: American Public, 1985.

TAYLOR, M.M.; DIEFENDORF, 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.

TATHAVADKAR, V.D.; ANTONY, M.P.; JHA, A. The soda-ash roasting of chromite minerals: Kinetics considerations. Metallurgical and materials transactions B, v.32B, p.593-602, 2001

UDY, M.J. Chemistry of Chromium and Its Compounds. New York: Reinhold, ed. Chromium, v.1, 1956.

VEEGER, L.; Ecological procedure to solve the tannery waste problems. The Journal of the American Leather Chemists Association. v.88, p.326-329, 1993.

VIERO, A.F. Pré-testes de uma unidade de incineração de farelo de couro em escala de bancada e estudos teóricos da operação do reator de leito fluidizado a 600°C. 2000. 108f. Dissertação (Mestrado em Química- PPGEQ) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

WALAWSKA, B.; KOWASLKI, Z. Model of technological alternatives of production of sodium chromate(VI) with the use of chromic wastes. Waste Management. v.20, p.711-723, 2000

WALAWSKA, B.; KOWASLKI, Z. Environmental evaluation of the effects of using chromic waste in the production of chromium compounds. Journal of Cleaner Production. v.9, p.219-226, 2001a

WERKEMA, M.C.C.; AGUIAR, S. Otimização estatística de processos: como determinar a condição de operação de um processo que leva ao alcance de uma meta de melhoria. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, v.8, 1996a. p.331

WERKEMA, M.C.C.; AGUIAR, S. Planejamento e análise de experimentos: como identificar as principais variáveis influentes em um processo. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, v.8, 1996b. 284p.

ZEN, L.D. Aproveitamento energético de resíduos de couro curtidos ao cromo através do processo de combustão em leito fluidizado. 2000. 126f. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais- PPGEMM) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.