

0981 – PS3 – 181

PRODUÇÃO DE CROMATO DE SÓDIO A PARTIR DAS CINZAS DA INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO

S. V. Pereira¹; J. Zilo¹; A. Azevedo¹; N. R. Marcílio¹; M. Godinho; L. Masotti¹; C. B. Martins; M. Gutterres²

1-Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Engenheiro Luiz Englert, s/nº – CEP: 9004040 – Porto Alegre – RS – Brasil
Telefone: (xx-51) 3316-3956 – Fax: (xx-51) 3316-3277 – Email: samanta_pereira@yahoo.com.br

2-Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO)
Rua Engenheiro Luiz Englert, s/nº – CEP: 9004040 – Porto Alegre – RS – Brasil
Telefone: (xx-51) 3316-3954 – Fax: (xx-51) 3316-3277 – Email: gutterres@enq.ufrgs.br

RESUMO – A rotina mais aceita industrialmente para converter cromo trivalente em cromo hexavalente para a produção de cromato de sódio é realizada através de fusão da mistura de Na_2CO_3 , CaO e cromita em presença de ar a temperaturas em torno de 1200°C . Foi comprovada a viabilidade técnica do aproveitamento do cromo contido nos resíduos de couro gerados pela indústria coureiro calçadista como substituto natural do minério de cromo (cromita) para produção de cromato de sódio (VI), que é utilizado na produção de sulfato básico de cromo. Este trabalho tem por objetivo a produção de cromato de sódio a partir das cinzas de resíduos de couro, para uso em curtimento. Será usado o modelo reacional a baixas temperaturas ($650\text{-}750^\circ\text{C}$), considerando-se como variáveis de estudo a temperatura de reação, o tempo de reação e a vazão de ar sobre a formação do cromato de sódio (VI) analisando-se a operacionalidade e o grau de oxidação como variáveis de resposta. O grau de oxidação foi determinado a partir da porcentagem de Cr III oxidada a Cr VI na reação. Os resultados obtidos estão na faixa de 85% de oxidação do cromo.

PALAVRAS-CHAVE: cromo, resíduos, couro, cromato.

ABSTRACT – The most accepted method used on industrial plants to convert Cr^{+3} to Cr^{+6} in order to obtain sodium chromate consists on the fusion of a mixture of Na_2CO_3 , CaO and chromite in the presence of air and high temperatures (around 1200°C). It has been proved that the chromium content on the leather waste from the shoes companies can be used as a substitute for the chromite to obtain sodium chromate (VI) which is used to the production of basic chromium sulfate. The aim of this paper is the production of sodium chromate from the ashes of the leather waste. The reaction model uses low temperatures (around $650\text{-}750^\circ\text{C}$) and the variables of interest are time, reaction temperature and the air flow on the sodium chromate (VI) formation. The results will be evaluated according to the operational conditions and chromium oxidation rate. The oxidation degree was determined using the amount of Cr (III) oxidated to Cr (VI) in the reation. The results obtained are in the 85%-band for the chrome oxidation.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de curtumes nas plantas de curtimento produzem quantidades consideráveis de resíduos contaminados com cromo. De acordo com Langerwerf et al. (1981), a indústria do couro consome mais de 65 mil toneladas anuais de cromo. Desta quantidade, cerca de 20 mil toneladas estarão presentes nos produtos elaborados em couro. Isto significa que cerca de 45 mil toneladas de cromo são desperdiçadas pela indústria do couro, originando problemas de contaminação, além da perda financeira de aproximadamente 135 milhões de dólares. Os resíduos provenientes do curtimento e beneficiamento do couro constituem um grave problema de gerenciamento na indústria.

No Brasil, cerca de 85% dos resíduos gerados pela indústria do setor do couro são enviados para centrais de resíduos e aterros sanitários, porém a quantidade de resíduos gerados é grande tornando o espaço físico disponível insuficiente ao decorrer do tempo. A possibilidade da oxidação do cromo, que no couro e nos resíduos encontra-se na forma trivalente, para a forma hexavalente, que é sua forma tóxica, tem causado uma grande preocupação às Agências de Proteção ao Meio Ambiente já que o resíduo é constituído de 3 a 7% de cromo (VIEIRA, 2004).

A incineração ou tratamento térmico, vêm sendo estudada como alternativa invés da deposição em aterros em outros países, principalmente da Comunidade Européia. A incineração utiliza a decomposição térmica via oxidação para destruir a fração orgânica do resíduo, reduzindo assim o seu volume ou tornando-o menos tóxico ou atóxico (ROCCA et al., 1993).

No Brasil, esta alternativa vem sendo estudada desde 1997, em função da preocupação das empresas do setor coureiro e da posição mais rigorosa dos órgãos oficiais de fiscalização ambiental (no caso do Rio Grande do Sul – FEPAM) em relação à destinação dos resíduos sólidos gerados por estas empresas. A pesquisa, em torno da incineração dos resíduos sólidos gerados pela indústria coureira-calçadista, conduziu ao projeto, desenvolvido pelo Laboratório de Processamento de Resíduos da UFRGS (LPR), de um incinerador em leito fixo, com tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC), projetado especificamente para incinerar estes resíduos. Atualmente o mesmo opera em uma unidade em escala piloto com capacidade nominal de processar 100kg/h de resíduo.

Segundo Godinho (2004), a unidade piloto de incineração possui um reator de gaseificação (RG), onde ocorre o processo de secagem do resíduo, a perda da matéria volátil e a produção de gases combustíveis como CO, H₂, CH₄ e outros hidrocarbonetos. O reator (RG) opera a 650°C. A seguir, estes gases passam por um reator de oxidação, que é responsável pela destruição térmica dos compostos orgânicos presentes no gás combustível e opera a 1000°C. Os gases provenientes deste reator passam por um ciclone dimensionado para abater partículas com diâmetro médio superior a 10µm e, em seguida, passam por um sistema de lavagem alcalina para eliminar o material particulado e neutralizar os gases ácidos formados no processo.

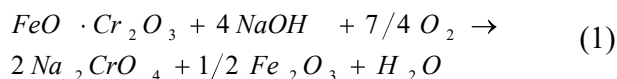
As cinzas geradas através do processo de incineração são ricas em cromo, com aproximadamente 45% de Cr₂O₃ na forma trivalente, porém com alguma presença de cromo hexavalente. O cromo VI é altamente tóxico, e apesar de sua presença nesta cinza ser da ordem de 1%, isto torna sua deposição no solo restritiva (VIEIRA, 2004). Os compostos de cromo com

finalidade comercial são produzidos através da única matéria prima que contém o metal, a cromita, que também é conhecida como mineral de cromo. Segundo Antony et al., (2004), a cromita é uma mistura sólida que possui na sua composição: $MgO.Al_2O_3$, $FeO.Cr_2O_3$, $MgO.Cr_2O_3$ e $MgO.Fe_2O_3$, o qual apresenta 45% em óxido de cromo.

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

O processo comercial, segundo Lauder et al. (1963) e Hultman et al. (1967), utilizado para produção do cromato de sódio VI é o de ustulação do mineral cromita via carbonato de sódio em condições oxidativas e a temperaturas de 1100-1150°C, sendo que o Brasil apenas importa o produto e também a maioria dos compostos obtidos a partir dele. Segundo Kashiwase et al. (1974), Aguayo e Ahumada (1991) *apud* Yildiz e Sengil (2004) e Arslan e Orhan (1997), uma forma alternativa de produção de cromato de sódio a partir da cromita e do hidróxido de sódio (agente fundente) reduz a temperatura de reação em até 500°C, fazendo assim com que sua produção tenha menor gasto energético e de equipamentos do que o processo comercial.

De acordo Yildiz e Sengil (2004), a fusão alcalina consiste na reação da cromita com um excesso de hidróxido de sódio a temperaturas de 550-650°C em condições oxidativas. A reação que ocorre entre a cromita e o NaOH está representada na equação (1).



Os resultados das análises das cinzas provenientes da planta piloto instalada na empresa Preservar em Dois Irmãos-RS podem ser verificadas na tabela 1.1:

Tabela 1.1: Análise por fluorescência de raio x das cinzas de incineração do couro

	Cinza couro-Rg*	Cinza couro-Ci**
Cr ₂ O ₃	55,13	29,32
SiO ₂	23,25	18,07
Al ₂ O ₃	7,25	6,46
TiO ₂	1,51	2,05
Fe ₂ O ₃	2,55	14,08
FeO	0	0
MnO	0	0,05
MgO	0	1,09
CaO	1,18	2,28
Na ₂ O	1,06	2,64
K ₂ O	0,78	0,77
P ₂ O ₅	1,57	3,72
SO ₄	2,77	8,68
Cl	0,71	1,02
H ₂ O	1,4	9,05
Total	99,1600	99,27

*RG: reator de gaseificação da unidade piloto de incineração

**Ci: ciclone da unidade piloto de incineração

Fonte: GODINHO (2004)

A cinza obtida através da incineração dos resíduos do couro possui um teor de óxido de cromo (Cr₂O₃) maior do que o próprio minério cromita, porém possui alguns óxidos e elementos que não estão presentes no minério. Estes têm sua origem na própria seqüência de tratamento das peles em curtumes.

Este trabalho tem como objetivo o estudo da produção do cromato de sódio a partir das cinzas de resíduos de couro. Será usado o modelo reacional a temperaturas na faixa de 600-700°C utilizando a fusão alcalina com hidróxido de sódio em condições oxidativas, escolhendo-se como variáveis de estudo, a temperatura de reação, o tempo de reação e a vazão de ar sobre a formação do cromato de sódio, analisando-se a

operacionalidade, o grau de oxidação como variável resposta.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Matéria Prima

O resíduo sólido da indústria calçadista foi obtido junto à Empresa Preservar- Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda, localizada no município de Dois Irmãos. Estes resíduos foram incinerados na planta piloto de incineração igualmente localizada em Dois Irmãos. As amostras de cinza utilizadas nos experimentos foram obtidas no ciclone e no reator de gaseificação da planta piloto. A mesma foi coletada após resfriamento da unidade, amostrada e armazenada hermeticamente em frasco plástico até a sua utilização.

A cinza tem uma composição heterogênea por ser gerada a partir de uma mistura dos resíduos das indústrias, o que gera uma fonte de erro para o estudo. Com o intuito de diminuir este erro, preparam-se amostras representativas e para todos experimentos utilizou-se o mesmo lote.

O teor de cromo total foi determinado segundo método do tiosulfato, no qual o cromo é determinado na forma de cromo VI, seguindo a norma ASTM D-2807-93 (1998). Estas cinzas também foram caracterizadas através de uma difração de raio X.

2.2 Metodologia

O ferro presente nas cinzas forma um óxido com o cromo e, portanto, ao final da reação estará presente no produto. Além do ferro, outros elementos foram encontrados na cinza, estes com grande possibilidade de serem solúveis em água ou sob ataque ácido. São eles cloretos, sulfatos e sulfetos. Na tentativa de

reduzir a presença de alguns desses elementos (expressos na forma de óxidos) e também de eliminar a presença do ferro no produto de reação, fazendo assim com que o teor de óxido de cromo (Cr_2O_3) na cinza seja concentrado e a quantidade (massa) a submeter à fusão alcalina no forno seja reduzida, foram realizados vários testes de extração/solubilização na cinza.

Na primeira etapa, foram realizados os ensaios para solubilizações na cinza proveniente do ciclone da unidade piloto. Na segunda etapa, utilizou-se a cinza do reator de gaseificação, já que a mesma é produzida em maior quantidade e, portanto, será usada na reação de produção de cromato de sódio e posterior produção de sulfato básico de cromo.

Extração de sólidos solúveis na cinza proveniente da incineração dos resíduos de couro

Determinação da Viabilidade da solubilização da cinza: Nesta etapa foram realizados testes a fim de analisar se o percentual de óxidos de ferro e outros óxidos, solúveis na cinza é realmente considerável e a forma de solubilização destes. Foi testada a solubilização da cinza em água e ácido clorídrico à temperatura ambiente e ácido clorídrico sob aquecimento. Em um primeiro momento, foram tratadas apenas as cinzas provenientes do ciclone da unidade piloto de incineração.

A cinza, tanto a proveniente do ciclone quanto a do RG (utilizada posteriormente), foi coletada após resfriamento da unidade, amostrada e armazenada hermeticamente em frasco plástico até a sua utilização. As mesmas foram cominuídas até a granulometria adequada utilizando-se, para isso, um moinho de bolas. O valor adotado de acordo com práticas industriais foi o de cinzas com granulometria inferior a $75\mu\text{m}$. A cinza obtida no moinho foi colocada em estufa, a fim de retirar toda umidade nela contida. Em seguida, foi armazenada hermeticamente em

frascos e os mesmos foram mantidos em um dessecador. Para todas solubilizações foram usadas cinzas deste mesmo lote. O procedimento utilizado nesta etapa é descrito, a seguir, para cada meio solubilizante.

Solubilização da cinza em água: Uma quantidade de cinza colocada em meio aquoso foi transferida para o funil de Büchner e lavada com água para sua solubilização. Determinou-se o teor de sólidos solúveis que passou para o filtrado por diferença de peso do papel filtro seco antes e após a filtração. Verificou-se haver a viabilidade da lavagem, já que foi obtido um teor considerável de sólidos solúveis.

Solubilização da cinza frente a ataque com ácido Clorídrico 18% sem aquecimento: Para esta solubilização foi utilizado ácido com concentração 18%. A uma quantidade de cinza foi misturado ácido clorídrico 18% e mantido por um período de tempo de 48h em repouso. Após foi realizada a filtração, vertendo a mistura cinza/ácido clorídrico no funil de Buchner, empregando-se vácuo para filtração, já que esta é bastante demorada. Após ter passado todo volume de ácido, a cinza foi lavada com água destilada à temperatura ambiente até completar um volume de solução de 500ml, avolumado em balão volumétrico. Determinou-se o teor de sólidos solúveis que passou para o filtrado por diferença de peso.

Solubilização da cinza frente a ataque com ácido clorídrico 18% com aquecimento: Para testar a solubilidade da cinza frente a um ácido com aquecimento foi realizado um novo experimento. A uma quantidade de cinza foi misturado ácido clorídrico 18%, essa mistura foi levada a aquecimento por um período de tempo de uma hora. Após o término deste período a mistura foi deixada em repouso por 48h. A lavagem foi realizada vertendo a mistura em um funil de Buchner. Tendo passado todo volume de ácido, a cinza foi

lavada com água a temperatura ambiente, até volume de 500mL de solução avolumado em balão volumétrico. Determinou-se o teor de sólidos solúveis que passou para o filtrado por diferença de peso.

Variação dos parâmetros de solubilização/extração com ácido clorídrico na cinza do Reator de Gaseificação: Para definir os efeitos das variáveis, na solubilização da cinza, foram realizados vários testes. Essa série de experimentos foi útil para determinar se a extração escolhida é a mais adequada para eliminação do ferro e dos óxidos solúveis. As faixas de variação dos parâmetros foram definidas com base nos testes realizados com a cinza proveniente do ciclone. A cinza utilizada nestes testes foi proveniente do reator de gaseificação da unidade piloto. A amostra foi preparada da mesma forma que a amostra de cinza proveniente do ciclone citada anteriormente.

Os níveis em que as variáveis foram testadas são apresentados na tabela 2.1 a seguir:

Tabela 2.1: Níveis testados para as variáveis na lavagem da cinza

Testes	Variáveis		
	Aquec.	Concent.de HCl (%)	Tempo repouso (h)
1	Com	3,6	4
2	Com	3,6	6
3	Com	3,6	17
4	Sem	3,6	6
5	Sem	3,6	8
6	Sem	3,6	17
7	Com	18	4
8	Com	18	6
9	Sem	18	8
10	Sem	18	21
11	Com	18	20

O procedimento utilizado foi o mesmo dos itens anteriores, para a seleção dos parâmetros utilizaram-se os dados da tabela 2.1. A fim de se determinar a quantidade dos elementos presentes nas cinzas e identificar a eliminação de alguns desses elementos através da solubilização realizadas nas mesmas, algumas amostras foram submetidas a uma espectrofotometria de absorção atômica. Para tal foram selecionadas as seguintes amostras: das cinzas brutas provenientes do ciclone e do reator de gaseificação, a fim de se comparar a composição das cinzas antes e depois das lavagens; e das cinzas do ciclone e do reator de gaseificação após solubilizadas e tratadas segundo as melhores condições testadas conforme a tabela 2.1.

Reação de produção de cromato de sódio

Para execução dos experimentos de reação de produção do cromato de sódio, a partir das cinzas do RG, foi utilizado o planejamento experimental denominado Composto Central, onde se procura obter a superfície de resposta a fim de se determinar o ponto ótimo da reação, o planejamento visa detectar as melhores condições operacionais para se obter a melhor resposta (grau de oxidação do cromo).

A mistura cinza e NaOH foi ustulada em cadinho de alumina (10cm de altura e 7 cm de diâmetro interno) tendo como fatores de controle a temperatura, tempo de reação e vazão de ar segundo a tabela 2.2. O tempo de reação foi medido após a completa fusão da mistura. Os experimentos seguiram o seguinte procedimento: As massas de cinza e de NaOH foram pesadas e transferidas ao cadinho de reação. A mistura a ser ustulada foi levada ao forno, previamente aquecido, e foi mantida pelo tempo necessário para que ficasse líquida (tempo este estipulado em testes preliminares). Quando este tempo foi atingido, o ar foi introduzido. Ao final da reação, o

cadinho foi retirado imediatamente do forno e o produto foi solubilizado em água e avolumado em balão volumétrico de 1L. Determinou-se o teor de cromo. Após, calculou-se a resposta grau de oxidação, sendo este dado pela porcentagem de Cr III oxidada a Cr VI na reação.

Tabela 2.2: Parâmetros de controle avaliados na produção de cromato de sódio e níveis em que foram testados

Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1,0	0	1,0	1,68
Temperatura (x ₁)	616	650	700	750	784
Tempo (x ₂)	10,5	15	22,5	30	35,1
Vazão de ar (x ₃)	33	50	75	100	117

Tabela 2.3: Fatores de controle da reação

Tratamento	Fatores de controle		
	T(°C)	T (min)	vazão ar (L/h)
	x1	x2	x3
1	1,0	1,0	-1,0
2	-1,0	-1,0	-1,0
3	1,0	-1,0	-1,0
4	1,0	-1,0	1,0
5	-1,0	-1,0	1,0
6	-1,0	1,0	1,0
7	-1,0	1,0	-1,0
8	1,0	1,0	1,0
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0

*Os experimentos foram realizados de forma aleatória

2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos da solubilização com água, ácido clorídrico 18% com e sem

aquecimento são apresentados na tabela 3.1 seguir:

Tabela 3.1 Teor de sólidos solúveis

Teste	Aquec.	Solubiliz.	Tempo (h)	%SS *
1	Sem	Água	-	9,17
2	Sem	HCl 18%	48	23,31
3	Com	HCl 18%	48	26,92

*SS: teor de sólidos solúveis na cinza

Os resultados mostram que a quantidade de sólidos solúveis é grande, o que justifica a lavagem da cinza antes de utilizá-la como matéria prima na produção de cromato de sódio. Os resultados dos testes realizados para definir os efeitos, na solubilização da cinza do reator de gaseificação e das variáveis testadas são apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Parâmetros testados e teor de sólidos solúveis obtidos.

Teste	Aquec.	Conc. HCl (%)	tempo (h)	SS*
1	Com	3,6	4	12,16
2	Com	3,6	6	12,53
3	Com	3,6	17	17,18
4	Sem	3,6	6	9,91
5	Sem	3,6	8	9,85
6	Sem	3,6	17	10,28
7	Com	18	4	12,64
8	Com	18	6	13,94
9	Sem	18	8	9,60
10	Sem	18	21	10,93
11	Com	18	20	12,32

*SS: Teor de sólidos solúveis (%)

Os resultados da tabela 3.2 mostram que o teor de sólidos solúveis utilizando como agente solubilizante o HCl 3,6% é muito próximo dos valores encontrados para a solubilização com HCl 18%, o que não justifica usar o último sob o ponto de vista econômico, pois exigirá um tratamento maior do filtrado que contém uma grande quantidade de ácido. Estes resultados foram avaliados tendo em vista a implementação do procedimento aqui

apresentado em uma unidade de bancada do projeto de produção de sulfato básico de cromo que está sendo realizado no LPR (UFRGS). Devido ao que foi exposto, o teste escolhido como sendo viável foi o nº2. A tabela 3.3 mostra os resultados obtidos nas reações realizadas para produção de cromato de sódio.

Tabela 3.3: Resultados obtidos para o grau de oxidação (u)

Teste	T(°C)	t(min)	Vazão de ar (L/h)	u (%)
1	1,0	1,0	-1,0	82,10
2	-1,0	-1,0	-1,0	79,32
3	1,0	-1,0	-1,0	81,96
4	1,0	-1,0	1,0	81,43
5	-1,0	-1,0	1,0	82,20
6	-1,0	1,0	1,0	81,82
7	-1,0	1,0	-1,0	82,41
8	1,0	1,0	1,0	79,74
9	-1,68	0	0	80,21
10	1,68	0	0	82,75
11	0	-1,68	0	81,14
12	0	1,68	0	82,67
13	0	0	-1,68	81,13
14	0	0	1,68	81,98
15	0	0	0	82,46
16	0	0	0	82,42
17	0	0	0	82,02
18	0	0	0	83,08

A análise estatística dos resultados foi realizada no MATLAB 5.3. Concluiu-se que, com 95% de confiança, para faixa de operação das variáveis, as interações x1x2, x1x3 e x2x3 afetam significativamente a resposta grau de oxidação do cromo no processo de produção de cromato de sódio. A análise também demonstrou que a variância nos tratamentos é da mesma ordem de grandeza do que o desvio padrão dos experimentos o que dificultou a análise e, também, a determinação do ponto ótimo (ponto de máximo da superfície de resposta) que não foi possível devido a este fato.

Devido ao que foi exposto, analisando-se os resultados dos experimentos de produção do cromato de sódio (VI) optou-se pelo ponto ótimo

de reação à temperatura de 700°C, tempo de reação de 22,5 minutos e uma vazão de ar de 75L/h, já que neste ponto foram realizadas várias medidas, ou seja, onde a reprodutibilidade dos resultados foi mais amplamente testada o que torna o mesmo mais confiável.

3 CONCLUSÕES

Embora ainda não sejam conhecidos os resultados da espectrofotometria de absorção atômica realizadas nas cinzas a fim de se determinar o que realmente foi solubilizado, os testes mostraram um teor de sólidos solúveis significativo. Portanto a solubilização utilizando HCl 3,6% com aquecimento e repouso de 6 horas possivelmente será implementada para reação de obtenção de cromato de sódio.

Os experimentos realizados na reação de produção do cromato de sódio definiram o ponto ótimo para reação, ou seja, o maior grau de oxidação do cromo é obtida na temperatura de 700°C, tempo de reação de 22,5 minutos e uma vazão de ar de 75L/h.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro obtido junto à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul – FAPERGS, Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq para a realização deste trabalho de pesquisa.

REFERÊNCIAS

ARSLAN, C.; ORHAN, G. Investigation of chrome (VI) oxide production from chromite concentrate by alkali fusion. International

Journal Mineral Processing V.50, p. 87-96, 1997

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, V.32B, p. 987-985,2001

GODINHO, M. Gaseificação e combustão combinadas de resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista. Exame de qualificação para tese de doutorado. PPGEMM, Porto Alegre 2004

HULTMAN, S.J.; RICH, G.L.; DAILEY, D.B.; TUNISON D.E. US Patent Nº3,336,102,1967;

YILDIZ, K; SENGIL, A. Investigation of efficient conditions for chromate production from chromite concentrate by alkali fusion. Scandinavian Journal of Metallurgy, V.33, p. 251-256, 2004

LANGERWERF, I. S. A. ; PELCKMANS, H.H. A. Chromium containing wastes of the leather industry. Congresso IULTCS 1981, Buenos aires, V.8, p. 1-7, nov 1981.

LAUDER, W.B.; HARTFORD, W.H. US Patent Nº 3,095,266,1963;

ROCCA, A. C. C. Resíduos Sólidos Industriais. Trabalho elaborado pelo corpo técnico da CETESB, ed. 2, São Paulo, 1993, 234p.

VIEIRA, M. S. Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos de couro da indústria calçadista visando obtenção de cromato de sódio VI. Dissertação de Mestrado. PPGEQ, Porto Alegre 2004.