

0978 – PT3 – 173

## PRODUÇÃO DE SULFATO BÁSICO DE CROMO A PARTIR DAS CINZAS DA INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO

A. H. Rozek<sup>1</sup>; S. V. Pereira<sup>1</sup>; N. R. Marcílio<sup>1</sup>; M. Godinho<sup>1</sup>; L. Masotti<sup>1</sup>; C. B. Martins<sup>1</sup> ;  
M. Gutterres<sup>2</sup>

- 1- Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR)–Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Campus Universitário, central –CEP: 90040-040 – Porto Alegre – RS – Brasil  
Telefone: (xx-51) 3316-3444 – Fax: (xx-51)3316-3277 – Email: angelo@enq.ufrgs.br
- 2- Laboratório de Estudo em Couro e Meio Ambiente (LACOURO)  
Campus Universitário, central –CEP: 90040-040 – Porto Alegre – RS – Brasil  
Telefone: (xx-51) 3316-3954 – Fax: (xx-51)3316-3277 – Email: mariliz@enq.ufrgs.br

**RESUMO** – O setor coureiro-calçadista do RS destina 84% do seu resíduo perigoso para centrais de resíduos ou aterros industriais próprios ou de terceiros, sendo que somente 3% dos resíduos são reaproveitados ou reciclados. Uma alternativa para a destinação destes resíduos é o tratamento térmico (incineração). As cinzas geradas através do processo de incineração possuem aproximadamente 60% (p/p) de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). O processo industrial para produção do sulfato básico de cromo ( $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ ), principal sal usado para o curtimento de peles, utiliza como matéria prima o cromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ). A principal matéria-prima usada no processo industrial para a produção de cromato de sódio é a cromita. A cromita é um minério que possui de 40 a 50% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . O processo constitui-se basicamente da fusão da cromita, em ambiente oxidante, na presença de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e dolomita, a temperaturas em torno de  $1200^\circ\text{C}$ . Este trabalho tem por objetivo a produção de sulfato básico de cromo a partir do cromato de sódio gerado pela fusão alcalina das cinzas de resíduos de couro e do hidróxido de sódio. Os ensaios iniciais foram feitos a partir do cromato de sódio comercial a fim de operacionalizar o processo. O cromato de sódio em presença de ácido sulfúrico é convertido a dicromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), e o mesmo é reduzido a sulfato básico de cromo por intermédio de um agente redutor (glicose). Os ensaios realizados a partir do cromato de sódio comercial indicaram basicidade de 30 a 40% e teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  entre 22 e 29%. Estas são as faixas utilizadas industrialmente para o curtimento de peles.

**PALAVRAS-CHAVE:** cromo, resíduos, couro, sulfato

**ABSTRACT** – The leather sector of the RS sends 84% of its dangerous residues to residues centers or industrial embankments, and only 3% of the residues are reused or recycled. An alternative destination to these residues is the thermal treatment (incineration). This process reduces over 90% of the volume of residues, creating ashes rich in chrome oxide, besides energy, which can be used in other production processes. The ashes created in the incineration process have 60% approx. (p/p) of chrome oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). The industrial process to produce basic chrome sulphate ( $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ ), the main salt used to the skin's tanning, uses as raw material the sodium chromate ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ). The main raw material used in the industrial process to produce the sodium chromate is the chromite. The chromite is a mineral which has from 40% to 50% of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . The process consists basically in the fusion of the chromite, in an oxidating environment, with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and dolomite, in a temperature around  $1200^\circ\text{C}$ . This



research intends to produce basic chrome sulphate from the sodium chromate created in the alkaline fusion of the ashes of leather residues and sodium hydroxyd. The initial researches were made with commercial sodium chromate, to optimize the process. The sodium chromate in presence of sulphuric acid is converted into sodium dichromate ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), which is reduced to basic chrome sulphate using a reducing agent (glucose). The researches made with the commercial sodium chromate show basicity from 30% to 40% and concentration of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  between 22% and 29%. These are the rates used in the industry to the tanning of skins.

## 1. INTRODUÇÃO

Curtimento é o processo que visa a transformação da pele em couro, um material altamente estável. O curtimento visa conservar algumas características naturais e essenciais da matéria prima, como por exemplo a elasticidade, maciez e toque. Por um bom tempo as peles cruas, na sua maior parte, eram transformadas em couro mediante taninos vegetais. Atualmente curte-se a maioria das peles com produtos ao cromo.

O Rio Grande do Sul gera aproximadamente 200 mil toneladas por ano de resíduos industriais sólidos Classe I, distribuídos em 16 setores industriais. Desses, 120 mil se originam da indústria de calçados, que recicla ou reaproveita no máximo 3% dos rejeitos, destinando o restante em aterros. No Estado, do total gerado, o equivalente a 100 mil toneladas segue o mesmo destino, existindo ainda os resíduos não convenientemente tratados, abandonados em corpos de água, aterros sanitários ou em lixeiras clandestinas, com alto poder de contaminação devido à presença do cromo.

A equipe técnica Laboratório de Processamento de Resíduos da UFRGS (LPR), desenvolve há vários anos um estudo sobre a incineração dos resíduos sólidos gerados pela indústria coureiro-calçadista. O mesmo levou ao desenvolvimento do projeto de um incinerador em leito fixo, com tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC), projetado especificamente para incinerar estes resíduos. Atualmente o mesmo opera em uma unidade em escala piloto, localizada na empresa Preservar no município de Dois Irmãos - RS com capacidade nominal de processar 100kg/h de resíduo (Revista Química e Derivados, 2005).

O processo de incineração gera cinzas ricas em cromo, com aproximadamente 45% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na forma trivalente, porém com alguma presença de cromo hexavalente. O cromo VI é altamente tóxico, e apesar de sua presença nesta cinza ser de aproximadamente 1%, isto torna sua deposição no solo pouco aconselhável (VIEIRA, 2004). A distinção da valência do cromo é de suma importância em vista da diferença entre os resíduos de cromo VI e do cromo III em termos de mobilidade e toxicidade (PEREIRA, 2005).

O LPR vem estudando uma rota alternativa para a produção de cromato de sódio a partir das cinzas geradas no processo de incineração de resíduos de couro. A idéia principal da tecnologia proposta é substituir a matéria-prima usada na fabricação de cromato de sódio, ou seja, utilizar as cinzas geradas na incineração de resíduos de couro, que possuem teor de óxido de cromo mais elevado que o próprio minério. A reação é feita somente com hidróxido de sódio (NaOH), que é totalmente recuperado, de forma que ocorre uma significativa redução nos subprodutos gerados no processo. A temperatura de reação ( $700^\circ\text{C}$ ) utilizada neste processo é inferior àquela usada no processo clássico, fato que contribui para a economia de energia.

As cinzas provenientes do processo de incineração foram submetidas a uma fusão alcalina com NaOH na faixa de temperatura de  $600 - 700^\circ\text{C}$ . O cromato produzido a partir desta fusão contém um excesso de hidróxido de sódio. Para realizar a remoção do mesmo foi realizada uma extração com metanol, sendo que a mesma somente foi possível devido a diferença de solubilidade dos compostos no metanol.

A extração do excesso de NaOH, do produto da fusão, foi realizada em um extrator soxhlet. Nesta etapa foram testados o número de ciclos e a razão sólido-líquido utilizada, ou seja,

massa de cromato (gramas) por volume de metanol (mL).

Alguns testes de extração foram realizados conforme as condições experimentais mostra a tabela 1. Os experimentos da extração ainda seguem em estudo procurando-se obter um resultado com melhores condições de operação e maior eficiência da extração.

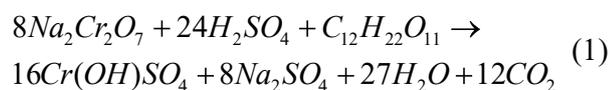
Tabela 1 – Condições experimentais para a extração do NaOH pelo metanol

Teste	nº ciclos	Razão*	Tempo (horas)
1	26	1/40	5:30
2	26	1/20	5:30
3	6	1/40	3:30

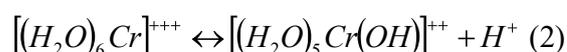
\* Razão sólido/líquido

## 1.1 Sulfato Básico de Cromo

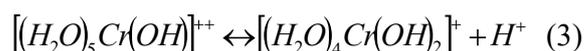
O sulfato de cromo,  $Cr_2(SO_4)_3$ , não possui importância comercial, mas o sulfato básico de cromo é produzido em larga escala como agente de curtimento sendo que o mesmo é produzido comercialmente pela redução de uma solução de dicromato de sódio, utilizando como agente redutor um produto orgânico ou dióxido de enxofre. Açúcares também têm função redutora, assim como melaço em estado natural. A equação 1 ilustra a reação de redução do cromato de sódio pela glicose (UDY,1956).



Os sais de cromo em solução ionizam-se para produzir íons complexos em que o núcleo do cromo apresenta grau de coordenação seis. O mais simples complexo é aquele em que o cromo é cercado por seis moléculas de água  $[(H_2O)_6Cr]^{+++}$ . Esse processo acontece como mostrado na Equação 2.



Com a continuidade da hidrólise obtém-se o composto expresso na equação 3



Assim o sulfato básico de cromo pode ser considerado como derivado do sulfato de cromo por uma hidrólise parcial do mesmo. Apesar de o sulfato chamar-se sulfato básico de cromo, devido a presença do grupo OH a solução é ácida devido a hidrólise. Se a hidrólise tivesse continuidade o produto final seria um composto de basicidade, 100%, ou óxido crômio hidratado. Na prática, a precipitação começa quando a basicidade da solução de sulfato de cromo excede aproximadamente 60 %.

O sulfato básico de cromo é o sal mais utilizado no mundo para curtimento de peles, e isto representa uma das mais importantes aplicações dos sais de cromo. Quando os resíduos de curtimento do couro com sulfato de cromo são incinerados, as cinzas provenientes contêm significativas quantidades de cromo, com uma reduzida parcela de Cr (VI) (Carneiro,2002).

Na redução orgânica, são produzidos ácidos orgânicos. A presença de tais compostos explica a viscosidade elevada destas soluções, e também o fato dos sólidos obtidos na secagem

serem amorfos. A formação lenta dos compostos do complexo e os ajustes entre vários equilíbrios explicam os efeitos do envelhecimento que são observados às vezes nestas soluções (UDY,1956).

Enquanto o dicromato se transforma em um sulfato básico de cromo trivalente, as substâncias sacarosas são decompostas mais ou menos fortemente, segundo o andamento da reação. Com isso produzem-se, entre outros compostos, ácidos orgânicos que exercem certa ação bloqueante sobre o cromo, reduzindo assim a basicidade dos banhos. A determinação da basicidade de tais banhos é dificultada pela presença de ácidos orgânicos fracos, cuja quantidade oscila de acordo com o prosseguimento da reação. A formação de produtos que derivam da decomposição das substâncias sacarosas é influenciada pela concentração, temperatura e ordem pela qual se efetua a adição dos reagentes, ordem que pode também ser diferente da acima mencionada, tanto pela espécie como pela quantidade do agente redutor. Para evitar surpresas desagradáveis é indispensável, em todos os casos, um controle analítico dos banhos reduzidos antes de empregá-los para o curtimento (BAYER,1954).

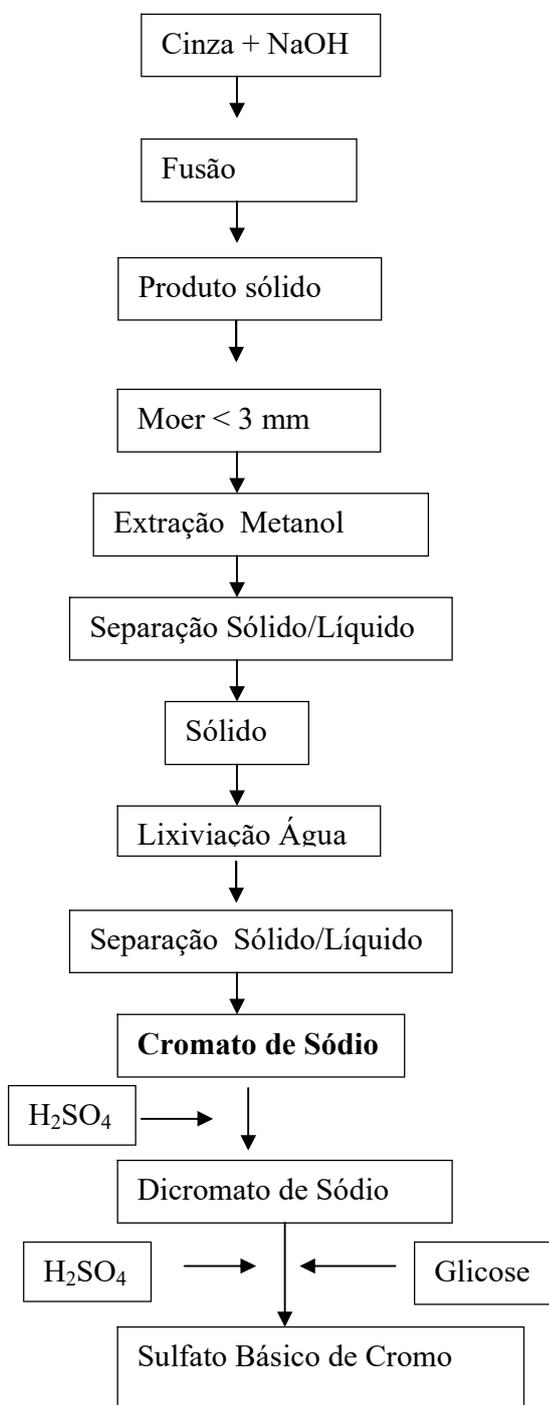
O índice de basicidade indica o número de valências do cromo, coordenadas com o grupo hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ). Caso não ocorresse combinação de valências com o grupo hidroxila, resultaria um composto com basicidade zero. Quando uma das valências et ligada ao grupo hidroxila, resulta um sal de cromo com 33% de basicidade. No caso de duas valências serem ligadas a hidroxilas, tem-se em um sal de cromo com 66% de basicidade. Finalmente se todas as valências de cromo se ligarem com grupos hidroxila, resultaria sal de cromo 100% básico (PRADO et al, 2002).

Segundo Carneiro (2002), as cinzas provenientes do incinerador são uma fonte de cromo que pode substituir o minério de cromo cromita na reação de produção de cromato de sódio para posterior produção de sulfato básico de cromo.

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

De acordo com Erdem (2005) os produtos comerciais para curtimento ao cromo apresentam-se na forma de pó mas também são utilizados liquores. Eles contêm aproximadamente 25% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e 33% de basicidade. Estes liquores são produzidos a partir da redução dos cromatos de Na ou K na presença de ácido sulfúrico.

O fluxograma simplificado do processo de produção do sulfato básico de cromo a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro é apresentado conforme mostra a figura 1.



**Figura 1** - Fluxograma simplificado de obtenção de sulfato básico de cromo.

## 2. MATERIAIS E METODOS

### 2.1 Materiais

Inicialmente foram realizados alguns testes produzindo-se  $\text{Cr}(\text{OH})(\text{SO}_4)$ , a partir do cromato de sódio P.A. ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) da VETEC QUÍMICA FINA LTDA. Em uma etapa posterior, utilizou-se o cromato de sódio produzido através da fusão alcalina da cinza de incineração de resíduos de couro com NaOH.

As cinzas na granulometria inferior a  $75\mu\text{m}$  foram obtidas na planta piloto da Preservar – Tratamento e Reciclagem de Resíduos, situada no município de Dois Irmãos – RS.

Em ambos os casos o meio foi acidificado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  P.A. da marca Quimex e o agente redutor utilizado foi a glicose P.A. da marca Nuclear.

### 2.2 Métodos

Para ser possível a produção do sulfato básico de cromo a partir das cinzas da incineração do resíduo de couro, primeiramente é necessário retirar o excesso de soda que o cromato apresenta. Para realizar a extração utilizou-se um extrator soxhlet. Como solvente utilizou-se o metanol, já que a soda é solúvel no mesmo e o cromato é pouco solúvel. O cromato de sódio obtido em laboratório foi cominuído a uma granulometria menor que 3 mm, a fim de ser melhor solubilizado. O excesso de NaOH presente no produto de reação foi extraído com metanol em um extrator soxhlet. O metanol foi aquecido e foi realizado uma seqüência de ciclos pré estabelecidos. Quando este tempo foi atingido, a solução contendo NaOH e metanol foi resfriada e avolumada para posterior análise do grau de extração. Após a separação, a torta contendo cromato de sódio foi lixiviada com água destilada e a suspensão foi separada através de uma filtração.

Com este equipamento, foram testados os seguintes parâmetros: número de ciclos e a razão de cromato para metanol.

Em um primeiro momento a produção de sulfato básico de cromo se deu através da acidificação e redução do cromato de sódio comercial, a fim de se operacionalizar o processo e obter resultados para uma posterior comparação dos dados.

O procedimento utilizado foi o seguinte: uma quantidade de cromato de sódio foi dissolvida em água destilada, a solução foi aquecida até 70°C para que ocorresse dissolução total do cromato. Com a solução a temperatura ambiente, acrescentou-se algumas gotas de verde de bromocresol e titulou-se com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> até coloração avermelhada, o que indica a mudança para dicromato de sódio. A próxima etapa foi a redução do dicromato de sódio à sulfato básico de cromo. Para tanto, uma massa de glicose foi adicionada à solução e foi montado um banho para o resfriamento, já que a reação é exotérmica. O aparato incluiu ainda um termômetro e um condensador. Sob agitação contínua, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi adicionado aos poucos até que não houvesse a presença de cromo VI na solução, sendo que isto foi determinado através de um teste com éter etílico e peróxido de hidrogênio. Após foi verificada a densidade da solução assim como o volume final. Por fim, determinou-se a basicidade e a porcentagem de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no sulfato básico de cromo.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos para os testes de extração do NaOH não reagido estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Testes para extração de NaOH

Teste	nº ciclos	Razão*	% extração
1	26	1/40	92,38
2	26	1/40	92,59
3	26	1/20	84,67
4	26	1/20	84,41
5	6	1/40	32,71
6	6	1/40	38,06

\* razão sólido líquido

A partir dos valores obtidos, até o presente momento, pode-se verificar que a maior porcentagem de extração ocorre nos experimentos realizados a uma razão sólido/líquido de 1/40 e um número de ciclos de 26. Para estas condições, o valor médio de extração foi de 92,48%, ou seja, 8% a mais do que os testes realizados a 26 ciclos e razão sólido - líquido 1/20. Portanto, provavelmente, essas condições serão utilizadas numa planta de bancada para obtenção do cromato de sódio (com a menor quantidade de hidróxido de sódio possível) com a finalidade de produzir, posteriormente, o sulfato básico de cromo.

### 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para primeira fase do estudo, ou seja, a operacionalização do processo de produção de sulfato básico de cromo a partir da redução do cromato de sódio comercial foram de uma basicidade em torno de 35%. Esses valores, se comparados com os obtidos comercialmente para curtimento (33%), podem ser considerados satisfatórios, portanto essa etapa foi concluída e o processo foi operacionalizado.

Os experimentos realizados com o cromato de sódio comercial e o cromato de sódio obtido a partir das cinzas do processo de incineração de resíduos da indústria calçadista mostram que é possível a produção do sulfato básico de cromo a partir do procedimento descrito.

Utilizando uma razão sólido – líquido de 1/40 e 26 ciclos de extração foi possível recuperar cerca de 92% do excesso de NaOH usado na etapa de fusão alcalina das cinzas.

#### 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.

#### 5. REFERÊNCIA

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

CARNEIRO, S., Almeida, M.F., Ferreira, M. J., Factors Influencing Chromium Recovery From Chromium Sulphate Tanned Leather Scrap Ashes, JALCA, vol. 87, pg. 1-10, 2002.

ERDEM, M. Chromium recovery from chrome shaving generated in tanning process. Journal of Hazardous Materials, Article in press, 2005

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

PRADO, L.N.; LUCCA, R.M.D.; RESENDE, S.E. Eficiência na produção com tecnologias limpas. Revista do Couro, n°155, maio/2002, Novo Hamburgo, Brasil.

REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS. Disponível no site [www.quimicaederivados.com.br/revista/qd434/atuaidades1.htm](http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd434/atuaidades1.htm) consultada em novembro de 2005.

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

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.

PEREIRA, S. V. Produção de sulfato básico de cromo a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro. Oktober Fórum. PPGEQ, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2005.