

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

**Recuperação do cromo das cinzas do
tratamento térmico de resíduos da
indústria calçadista visando o curtimento
de peles**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aline Dettmer

Porto Alegre

2008

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

**Recuperação do cromo das cinzas do
tratamento térmico de resíduos da indústria
calçadista visando o curtimento de peles**

Aline Dettmer

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

Área de concentração: Cinética aplicada, catálise
e reatores químicos e biorreatores

Orientador:
Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Co-orientador (a):
Prof^a. Dr^a. Mariliz Gutterres

Porto Alegre

2008

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 das cinzas do tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista visando o curtimento de peles*, elaborada por Aline Dettmer, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Djalma Dias da Silveira

Prof. Dr. Marcelo Godinho

Prof. Dr. Nilo S. M. Cardozo

Agradecimentos

Aos meus pais, David e Rosa, pelas oportunidades, apoio e incentivo em todos os momentos, ao meu irmão, Marcos, ao meu noivo Abel, pelo incentivo, apoio e compreensão.

Aos meus orientadores, professor Nilson e professora Mariliz, obrigado pelo apoio, orientação e por acreditarem nesse trabalho.

As queridas amigas engenheiras químicas, Caroline B. Eickhoff, Joice V. Oliveira e Leciane C. Marcuzzo, pela sua amizade. Obrigada por estarem sempre presentes, apesar da distância.

Aos funcionários, Sirley e Fernando, pela dedicação e atenção.

Ao amigo do Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR), Bruno M. Wenzel pelo auxílio na parte inicial deste trabalho. As bolsistas de iniciação científica Keila G. P. Nunes e Roberta Salatino pelo auxílio na realização da parte experimental deste trabalho. Aos demais amigos do mestrado pela amizade e companheirismo.

Resumo

A indústria curtidora gera uma grande quantidade de resíduos. Estima-se que da matéria prima inicial (peles brutas), apenas 25% sejam transformados em couro, e resíduos são gerados em diversas formas. Os resíduos curtidos possuem a presença de cromo e são classificados como perigosos, sendo necessário tratamento ou destinação adequada. O restante dos resíduos gerados são sub-produtos (empregados na produção de oleína e gelatina, entre outros), resíduos não curtidos e materiais concentrados em lodos de tratamento de efluentes. Além disso, uma quantidade considerável de resíduos de couro também é gerada nas fábricas de calçados e artefatos. Nesta etapa, o resíduo é constituído principalmente, por retalhos e aparas curtidas que não puderam ser aproveitados. Várias alternativas para o tratamento destes resíduos estão sendo estudadas, entre elas, o tratamento térmico das aparas e retalhos gerados durante o processo produtivo. Neste tipo de tratamento, obtém-se uma cinza rica em óxido de cromo, entre 50 e 60% em massa. Este material pode ser utilizado como matéria prima na obtenção de cromato de sódio, o qual é o precursor do sulfato básico de cromo, sal largamente utilizado no curtimento de peles. Atualmente, o método de obtenção industrial do cromato de sódio utiliza como matéria prima o mineral cromita, que possui entre 40 e 50% de óxido de cromo. A oxidação do cromo (III) presente no mineral é realizada através do carbonato de sódio, a temperaturas em torno de 1200°C e atmosfera oxidante.

As cinzas utilizadas neste trabalho foram provenientes da planta piloto para tratamento térmico de resíduos de couro da indústria calçadista, instalada na cidade de Dois Irmãos/RS. A oxidação (recuperação) do cromo presente nas mesmas foi realizada na presença de nitrato de sódio. Os resultados obtidos indicaram uma conversão (cromo III a cromo VI) de 94%, para uma temperatura de reação de 750°C, sem adição de ar, razão mássica entre nitrato de sódio e cinzas de 2,2 e tempo de reação de 60 minutos.

A partir do cromato de sódio obtido, foi produzido sulfato básico de cromo. Uma propriedade determinante para que o sulfato básico de cromo tenha poder curtente é sua basicidade. A basicidade indica o número de hidroxilas ligadas ao átomo de cromo. Em geral, o aumento da basicidade do curtente diminui a difusão do sal, mas aumenta a fixação deste à pele. Os sais de cromo mais utilizados no curtimento de peles, tradicionalmente, têm basicidade de 33%. A redução do cromo hexavalente da solução de cromato de sódio, foi realizada através da adição de sulfito de sódio e ácido sulfúrico. Foram estudadas diferentes razões molares entre sulfito e

dicromato de sódio, tempos de reação, pH da solução de dicromato, além disso, foram testadas duas bases para o ajuste do pH da solução final. As soluções obtidas apresentaram basicidade em torno de 33%. Realizaram-se testes preliminares utilizando pó de pele, para tanto foram executados dois ensaios simultâneos, utilizando o produto obtido no laboratório e o produto comercial, a fim de comprovar a eficácia do sal obtido a partir das cinzas. Em outra etapa, empregou-se o sulfato obtido em laboratório no curtimento de amostras de peles. Novamente foram realizados dois ensaios simultaneamente. Os resultados obtidos foram satisfatórios, principalmente sob o ponto de conferir estabilidade hidrotérmica às amostras curtidas. Além disso, também foi possível observar a mudança da estrutura (afastamento das fibras) através da visualização em microscópio eletrônico de varredura, estas duas características são típicas de peles curtidas.

Abstract

The tannery industry creates a big quantity of wastes. Only about 25% of the initial raw material (raw hides) is transformed to leather, and wastes are created in different forms. The tanned wastes have chromium and are classified as dangerous, an adequate treatment or destination is necessary. The remaining wastes are sub-products (employed in olein and gelatin production, among others), wastes that are not tanned and materials concentrated in mud of effluent treatment. A considerable quantity of leather wastes is also created in shoes and artifact factories. At this point, the waste is constituted mostly, of shavings that cannot be utilized. Different alternatives to the treatment of this wastes are being studied, among them, the thermal treatment of shaving create during the productive process. The ashes generated during the process are rich in chromium oxide, containing between 50-60% in mass. This material can be utilized like raw material to obtain sodium chromate, which is the precursor of basic chromium sulfate, the salt widely used in tanning process. Actually, the industrial method to obtain sodium chromate utilizes raw material the mineral chromite, which have between 40-50% of chromium oxide. The oxidation of chromium (III) present in mineral is realized with the use of sodium carbonate, temperature about 1200°C in an oxidative atmosphere.

The ashes utilized in this work came from a pilot plant of thermal treatment of leather wastes, installed in Dois Irmãos/RS. The oxidation (recuperation) of chromium present in ash is realized using sodium nitrate. The results obtained indicated a conversion (chromium III to chromium VI) of 94%, with temperature of reaction 750°C, without air addition, mass reason between sodium nitrate and ashes of 2,2 and reaction time of 60 minutes.

From the sodium chromate obtained, obtain basic chromium sulfate. A determinant propriety for basic chromium sulfate tannery power is its basicity. The basicity indicates the number of hydroxyls attached with the chromium atom. The increase in basicity of the tanning agent decreases the diffusion of salt, but increases the fixation at hide. The chromium salts more utilized in hides tanning, traditionally, have basicity of 33%. The reduction of the hexavalent chromium present in the solution of sodium chromate was realized through addition of sodium sulfite and sulfuric acid. Different mass reason between sulfite and sodium dichromate, time of reaction and pH of dichromate solution were studied, two bases to adjust the final pH of solution were tested. The solutions obtained have basicity of about 33%. Preliminary tests were carried out utilizing hide powder, were realized two simultaneous analyses, utilizing the product obtained in laboratory and the

commercial product, to confirm the efficacy of the salt obtained from the ashes. In other step, the sulfate obtained in laboratory were utilized in tanning of hide samples, two simultaneous analyses were realized. The results obtained were satisfactory, mostly of the point to confer hidrotermic stability to the tanned samples. It was also possible to observe the modification of structure (distance of fibers) in electronic microscopy, these two characteristics are typical of tanned hides.

Sumário

Introdução	1
Revisão Bibliográfica	7
2.1 Couro e curtimento de peles.....	7
2.2 Couros curtidos ao cromo	10
2.2.1 Píquel	11
2.2.2 Reação dos sais de cromo com a proteína (colagênio)	12
2.2.3 Sistemas de curtimento com sais de cromo trivalente	14
2.2.4 Basicidade e hidrólise dos compostos de cromo.....	17
2.3 Cromo.....	19
2.3.1 Cromita.....	21
2.3.2 Reservas	22
2.3.3 Cromatos	23
2.4 Resíduos contendo cromo e formas de tratamento	27
2.5 Pesquisa para tratamento térmico dos resíduos e recuperação de cromo realizadas na UFRGS	34
Materiais e Métodos.....	37
3.1 Materiais.....	37
3.1.1 Matéria prima	37
3.1.2 Equipamentos	38
3.2 Métodos experimentais	38
3.2.1 Obtenção de cromato de sódio	38
3.2.2 Grau de oxidação do cromo (U%) presente nas cinzas.....	42
3.2.3 Obtenção do sulfato básico de cromo	43
3.2.4 Curtimento do pó de pele	47
3.2.5 Curtimento de amostras de pele	49
3.3 Métodos analíticos utilizados.....	53
3.3.1 Preparação das cinzas.....	53
3.3.2 Determinação do teor de cromo nas cinzas.....	53
3.3.3 Determinação do teor de cinzas do couro	53
3.3.4 Determinação de óxido de cromo em banhos residuais de curtimento.....	54
3.3.5 Determinação do teor de cromo solúvel.....	54
3.3.6 Determinação do teor de matéria volátil	54
3.3.7 Determinação da basicidade das soluções de curtimento	54
3.3.8 Espectrofotometria de absorção atômica (EAA).....	54
3.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
3.3.10 Difração de raios X (DRX)	55
3.3.11 Fluorescência de raios X (FRX).....	56
3.4 Destinação dos resíduos gerados neste trabalho	56
3.5 Equipamentos de proteção individual (EPI)	56
Resultados e discussões	57
4.1 Análise das cinzas do tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista	57
4.2 Obtenção de cromato de sódio	58

4.3 Obtenção de sulfato básico de cromo.....	62
4.3.1 Curtimento do pó de pele	66
4.3.2 Curtimento de amostras de pele	70
4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	76
4.5 Difração de raios X (DRX)	80
4.6 Fluorescência de raios X (FRX).....	83
Conclusões e sugestões	87
5.1 Conclusões	87
5.2 Sugestões.....	90
Referências bibliográficas	91

Lista de figuras

Figura 2.1: Análise de microscopia eletrônica de varredura para amostras curtidas e não curtidas, (a) pó de pele não curtido com aumento de 3500x, (b) pó de pele curtido com cromo com aumento de 3500x, (c) pele não curtida, com aumento de 2000x (d) pele curtida com cromo (<i>wet-blue</i>), com aumento de 2000x. Fonte: Gutterres (2003)	9
Figura 2.2: Complexo de cromo com a proteína. Fonte: Hoinacki <i>et al.</i> 1994.....	13
Figura 3.1: Forno utilizado na obtenção de cromato de sódio. Fonte: Vieira, 2004.....	38
Figura 3.2: Etapas necessárias para obtenção do cromato de sódio	40
Figura 3.3: Etapas necessárias para a obtenção do sulfato básico de cromo	45
Figura 3.4: Solução contendo sulfato básico de cromo e pó de pele, (a) suspensão de pó de pele e sulfato básico de cromo, após agitação; (b) aparto utilizado para filtração da suspensão	49
Figura 3.5: Fulão de bancada utilizado para o curtimento de amostras de peles.....	50
Figura 4.1: Resíduos resultantes da reação de oxidação do cromo presente nas cinzas, (a) oxidação incompleta, T = 600°C e (b) oxidação quase completa, T = 750°C	61
Figura 4.2: Tablete de pó de pele após curtimento e filtração.....	66
Figura 4.3: Comparação entre a ação curtente de SBC com diferentes basicidades	68
Figura 4.4: Fixação de cromo e quantidade de cinzas em função da basicidade da solução	69
Figura 4.5: Pele depois da etapa de purga	70
Figura 4.6: Peles curtidas.....	70
Figura 4.7: Percentual de óxido de cromo e cromo solúvel na amostras de <i>wet-blue</i>	74
Figura 4.8: Percentual de óxido de cromo e teor de cinzas nas amostras curtidas	76
Figura 4.9: MEV do cromato de sódio comercial, (a) com aumento de 300x e (b) 1.000x.....	77
Figura 4.10: MEV do cromato de sódio obtido a partir das cinzas do tratamento térmico de resíduos de couro, (a) aumento de 300x e (b) 1.000x	77
Figura 4.11: MEV sulfato básico de cromo comercial (Chromosal B), (a) com aumento de 300x e (b) 1.000x.....	78
Figura 4.12: MEV sulfato básico de cromo obtido em laboratório, (a) com aumento de 300x e (b) 1.000x	78
Figura 4.13: Pó de pele curtido com SBC comercial, (a) com aumento de 50x e (b) 200x.....	79
Figura 4.14: Pó de pele curtido com SBC obtido em laboratório, (a) com aumento de 50x e (b) 200x	79
Figura 4.15: Amostras de peles curtidas com SBC comercial, com aumento de (a) 50x e (b) 100x	80
Figura 4.16: Amostras de peles curtidas com SBC obtido no laboratório, (a) com aumento de 50x e (b) 100x.....	80
Figura 4.17: Difratoograma para o sulfato básico de cromo comercial (Chromosal B)....	81
Figura 4.18: Difratoograma para o sulfato básico de cromo obtido a partir das cinzas	81
Figura 4.19: Difratoograma para o cromato de sódio comercial	82
Figura 4.20: Difratoograma para o cromato de sódio obtido em laboratório	82

Figura 4.21: Difratoograma para os resíduos retidos no filtro..... 83

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Temperatura de retração para couros curtidos com diferentes agentes curtentes	13
Tabela 2.2: Requisitos para couros <i>wet-blue</i>	16
Tabela 2.3: Relação entre a basicidade e o poder curterente	17
Tabela 2.4: Composição química da cromita.....	21
Tabela 2.5: Quantidade de resíduos sólidos gerados pelas diversas atividades industriais	28
Tabela 2.6: Resultados obtidos através de fluorescência de raios X nas cinzas	32
Tabela 2.7: Alternativas de tratamento para os resíduos contendo cromo.....	33
Tabela 3.1: Variação da razão mássica e molar entre os reagentes	42
Tabela 3.2: Variação molar entre os reagentes sulfito de sódio e dicromato de sódio	46
Tabela 3.3: Experimentos realizados para encontrar o pH ideal da solução de dicromato de sódio e melhor tempo de reação entre sulfito de sódio e dicromato de sódio	47
Tabela 3.4: Caracterização do pó de pele de Freiberg	47
Tabela 3.5: Fórmula utilizada para as etapas de desencalagem, purga, píquel e curtimento da pele	50
Tabela 3.6: Ensaios realizados para o curtimento de amostras de pele	52
Tabela 4.1: Teor de cromo total nas cinzas utilizadas para obtenção de cromato de sódio	57
Tabela 4.2: Oxidação do cromo contido nas cinzas em função da temperatura. Variáveis constantes: V (L/h) = 0, R (g/g) = 3,3, t(min) = 90	58
Tabela 4.3: Oxidação do cromo presente nas cinzas em função da vazão de ar. Variáveis constantes: T (°C) = 750, R (g/g) = 3,3, t(min) = 90	59
Tabela 4.4: Oxidação do cromo trivalente em função da razão mássica NaNO ₃ /cinzas. Variáveis constantes: T (°C) = 750, V (L/h) = 0, t(min) = 90	59
Tabela 4.5: Oxidação do cromo trivalente em função do tempo de reação. Variáveis constantes: T (°C) = 750, V (L/h) = 0, R (g/g) = 2,2	60
Tabela 4.6: Intervalo de confiança para o experimento 3 (T = 750°C, R = 2,2 g/g, t = 60 minutos, V = 0 L/h).....	60
Tabela 4.7: Resultados para a basicidade do composto de cromo obtido em função da razão molar entre sulfito de sódio e dicromato de sódio. Variáveis constantes: t(min) = 5, pH = 2, agente basificante (B) = NaOH.....	63
Tabela 4.8: Resultados encontrados para a basicidade e concentração do SBC para diferentes valores de pH da solução de dicromato de sódio e diferentes tempos de reação entre sulfito de sódio e dicromato de sódio. Variáveis constantes: RM (mol/mol) = 6, agente basificante (B) = NaOH	63
Tabela 4.9: Resultados obtidos para a basicidade com diferentes bases. Variáveis constantes: RM (mol/mol) = 6, t(min) = 5, pH = 2,.....	64
Tabela 4.10: Média para a concentração das soluções de SBC obtidas em laboratório ..	65
Tabela 4.11: Média para a basicidade das soluções de SBC obtidas em laboratório	65
Tabela 4.12: Intervalo de confiança para o experimento 1 (RM = 6 mol/mol, t = 5 minutos, pH = 2, B = NaOH)	66
Tabela 4.13: Resultados obtidos para o curtimento de pó de pele.....	67

Tabela 4.14: Concentração de óxido de cromo nas soluções de curtimento e no banho residual	69
Tabela 4.15: Resultados obtidos para a retração dos couros.....	71
Tabela 4.16: Resultados obtidos para a matéria volátil das amostras de pele curtidas....	72
Tabela 4.17: Resultados para o teor de Cr ₂ O ₃ nas amostras de <i>wet-blue</i> analisadas e no banho residual de curtimento	72
Tabela 4.18: Resultados para o cromo solúvel nas amostras de peles curtidas	73
Tabela 4.19: Resultados obtidos para a fração de cinzas nos couros curtidos.....	75
Tabela 4.20: Resultados para o pH e a cifra diferencial	76
Tabela 4.21: Composição do sulfato básico de cromo obtido através de FRX	84
Tabela 4.22: Composição do resíduo retido no filtro, obtidos através da FRX.....	85

Notação

<i>V</i>	Vazão de ar (l/h)
<i>t</i>	Tempo em minutos
<i>R</i>	Razão mássica (g/g)
<i>T</i>	Temperatura (°C)
<i>U</i>	Oxidação do cromo trivalente em cromo hexavalente (%)
<i>Cr_i</i>	Fração de cromo presente nas cinzas antes da reação de oxidação
<i>Cr_f</i>	Fração de cromo presente no resíduo (filtro) após da reação de oxidação
<i>RM</i>	Razão molar (mol/mol)
<i>B</i>	Agente basificante empregado para o ajuste do pH
SBC	Sulfato básico de cromo
<i>MV</i>	Matéria volátil
<i>BC</i>	Basicidade
<i>ARIP</i>	Aterro de Resíduos Industriais Perigosos

Capítulo 1

Introdução

A preocupação com a preservação ambiental tem aumentado significativamente, principalmente, nas últimas décadas. Órgãos ambientais, especialmente as organizações não governamentais, têm pressionado os governos para a aprovação de leis ambientais cada vez mais rígidas. Assim, a busca por alternativas para o reuso, a reciclagem, o tratamento e a correta destinação de resíduos têm sido alvo de inúmeros estudos.

As atividades relacionadas ao setor coureiro-calçadista são de alto impacto ambiental, principalmente porque geram resíduos contendo cromo. Ao longo das várias etapas que constituem o processo são gerados efluentes e resíduos das mais diversas origens e composições (gases, líquidos e sólidos).

No Rio Grande do Sul essa atividade foi introduzida pelos imigrantes alemães, que se instalaram principalmente na região do Vale do Rio dos Sinos, porém ela existe em todo o continente latino-americano, onde inúmeras empresas se dedicam a transformar a pele em couro.

O couro é um material de alto valor agregado e foi durante muito tempo a matéria-prima preferida, principalmente, da indústria calçadista. Atualmente, conforme Bittencourt (2008) outros setores têm consumido uma fração considerável da produção brasileira de couros. Segundo o autor, em torno de 60% da produção nacional é absorvida pelo setor automotivo e moveleiro. A produção mundial de peles bovinas aumentou entre 1970 e 2000, de 4,4 para 5,8 milhões de toneladas.

O crescimento da criação dos rebanhos de animais tem acompanhado o crescimento populacional no mundo. Segundo Guedes (2008), o rebanho bovino mundial é de aproximadamente 1.584,8 milhões de cabeças. Ainda conforme o autor, os maiores rebanhos bovinos estão localizados na Índia, com 282,50 milhões de cabeças e no Brasil, com 207,20 milhões de cabeças. Em terceiro lugar está a China com 145,50 milhões de cabeças. De

acordo com Guedes (2008), a previsão para a produção mundial de couros para o ano de 2007 foi de 330,2 milhões.

Segundo Bittencourt (2008), as exportações brasileiras de couro estão crescendo. Em 2003, somaram US\$ 1,03 bilhão, em 2005, US\$ 1,40 bilhão, em 2007 foram de US\$ 2,19 bilhões. Também tem crescido a proporção da produção de couro de maior valor agregado. Em 2007, os embarques de peças de maior valor agregado (semi-acabado e acabado) representaram 67% do total da receita das exportações brasileiras. O saldo da balança comercial do setor curtidor alcançou US\$ 2 bilhões em 2007.

De acordo com Bittencourt (2008), o Brasil é o segundo maior produtor e o quarto maior exportador mundial de couro. No ano passado, os principais destinos do couro brasileiro foram China, incluindo Hong Kong com 33%, Itália com 28% e Estados Unidos com 11%. Conforme Santos *et al.* (2002), as regiões Sul e Sudeste são responsáveis por cerca de 72% da produção nacional de couro e registram o maior número de curtumes.

Além disso, o setor brasileiro é reconhecido como um dos mais avançados do planeta em termos tecnológicos, resultado de maciços investimentos na modernização de processos, que absorveram mais de US\$ 300 milhões desde 2000. Este segmento é operado por mão-de-obra de reconhecida competência, cujo nível de excelência é atestado pelo número de técnicos brasileiros que exercem suas atividades em outros países. Só na China, há mais de 2 mil profissionais brasileiros trabalhando na indústria de processamento de couro.

Para que seja possível utilizar o couro como matéria prima para fabricação de inúmeros bens de consumo (calçados, bolsas, estofados, estofamento de bancos de carros, etc.) o mesmo passa por diversos processos e transformações.

O processo que visa transformar a pele, material putrescível, em couro, material imputrescível, chama-se curtimento. Há diversos produtos que podem ser usados como curtentes, desde óleos, fumaça, taninos vegetais e diversos metais. Conforme Sreeram e Ramasami (2003), os agentes curtentes costumam ser classificados em minerais, vegetais e aldeídos. Quando a estabilização da pele ocorre através do uso de um sal inorgânico adequado, o processo é conhecido como curtimento mineral. O sal curtente mineral mais comum é o sulfato básico de cromo. Entre as principais características conferidas ao couro pelo curtimento ao cromo estão: estabilização da matriz de colagênio contra o calor úmido, o calor seco e ao ataque enzimático, além da resistência termo-mecânica. Esta estabilização é atribuída à formação de um *crosslinking* na matriz da proteína. De acordo com Swarnalatha e Ramasami (2007), couros curtidos ao cromo têm boa resistência mecânica, boa solidez à luz e melhor resistência hidrotérmica que couros curtidos com curtentes vegetais. Devido a características únicas conferidas ao couro pelo curtimento ao cromo, este processo continua sendo o preferido pela indústria curtidora.

O cromo é um metal de transição, duro, frágil, de coloração cinza e muito resistente a corrosão. O cromo é um elemento essencial à nutrição humana. A deficiência de ingestão deste elemento provoca distúrbios relacionados ao metabolismo da glicose. Sendo que para o

metabolismo humano, somente a forma trivalente deste metal é importante, pois a forma hexavalente é extremamente tóxica, cancerígena e letal, se ingerida em pequenas quantidades.

No Brasil, o curtimento é realizado principalmente com sais de cromo. Este tipo de curtimento gera resíduos sólidos contendo cromo trivalente, que são classificados pela ABNT NBR 10.004 como perigosos, classe I.

Segundo a norma NBR 10.004, 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.

A divisão dos resíduos para os efeitos desta Norma se dá 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, ou constem nos anexos A e B desta norma.
- Resíduos Classe II – não perigosos, nestes resíduos incluem-se resíduos de restaurantes (resíduos de alimentos), sucata de metais ferrosos e não ferrosos, resíduos de papel e papelão, plástico polimerizado, borracha, madeira, materiais têxteis, minerais não-metálicos, areia de fundição, bagaço de cana.
- Resíduos Classe II A – não Inertes: são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I – perigosos – ou de resíduos classe II B – inertes. Os resíduos classe II A – não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.
- Resíduos Classe II B – Inertes: são quaisquer resíduos que se preparados adequadamente segundo a Norma, não apresentem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme anexo G desta norma.

Conforme relatório da FEPAM, o estado do Rio Grande do Sul dispõe em aterros industriais, por ano, cerca de 200.000 toneladas de resíduos industriais, sendo que cerca de 120.000 são oriundas da cadeia produtiva do setor coureiro-calçadista. Conforme Vieira (2008), no Brasil, são geradas por dia, aproximadamente, 300 toneladas de resíduos contendo aparas ou retalhos de couro.

O Vale do Rio dos Sinos, região distante 50 km de Porto Alegre, concentra um grande número de curtumes e fábricas de calçados. Segundo dados de 2006, o estado do Rio Grande

do Sul tem cerca de 3 mil empresas de calçados, representado 37,85% das empresas do setor no país (ABICALÇADOS, 2008).

Há diversas alternativas de tratamento para os resíduos contendo cromo sendo estudadas em todo o mundo. Alguns pesquisadores têm se dedicado a encontrar uma rota alternativa para a produção de cromato de sódio, sal que é o precursor do sulfato básico de cromo. Almeja-se obter uma rota de obtenção de cromato de sódio menos poluente, pois o processo industrial atual gera grandes volumes de resíduos, estima-se que para cada tonelada de cromato de sódio produzido sejam geradas quatro toneladas de lodos contendo cromo.

A disposição no solo de resíduos sólidos contendo cromo, continua sendo a maneira mais utilizada para disposição final. Porém esta é uma alternativa que possui uma série de fatores negativos, pois além da área necessária para este tipo de destinação, há ainda a necessidade de impermeabilização das valas, tratamento do chorume oriundo da decomposição dos resíduos, além do perigo de ocorrerem vazamentos. As empresas que optam pela disposição em aterros são responsáveis eternamente pelos resíduos ali depositados, gerando assim, custos contínuos para a empresa, o chamado passivo ambiental.

Além da disposição em aterros para resíduos industriais perigosos, estão entre as alternativas para o tratamento dos resíduos de couro contendo cromo: o tratamento térmico (gaseificação, combustão e a pirólise), a hidrólise enzimática, hidrólise ácida ou básica, a incorporação em tijolos e/ou blocos de concreto.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) através do Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) vem realizando pesquisas para o tratamento térmico (incineração) dos resíduos de couro contendo cromo. Há uma planta piloto instalada na empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda. na cidade de Dois Irmãos/RS, constituída basicamente de um reator com uma câmara de gaseificação e outra de combustão. A planta possui um sistema de tratamento dos gases, constituído basicamente de um ciclone e dois lavadores Venturi em série.

Conforme Godinho (2006), todas as emissões atmosféricas da planta piloto citada estão abaixo dos limites máximos previstos pela resolução do CONAMA 316/02, que regulamenta o tratamento térmico de resíduos perigosos. Além disso, Godinho (2006) também sugere a utilização do resíduo da indústria calçadista (biomassa) para a geração de energia, podendo ser utilizada na produção de energia elétrica ou ainda, na geração de vapor saturado, o qual poderá ser utilizado no processo produtivo das indústrias do setor coureiro-calçadista.

O tratamento térmico dos resíduos de couro contendo cromo gera cinzas ricas em óxido de cromo (Cr_2O_3), com teores variando de 50 a 60%.

Entre as linhas de pesquisa do LPR está a recuperação do cromo contido nas cinzas e a sua transformação em sulfato básico de cromo, sal amplamente utilizado no curtimento de couros.

Atualmente, a fonte mais comum para obtenção de sulfato básico de cromo é o mineral cromita. A cromita é uma mistura de espinélios de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO} \cdot \text{CrO}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{CrO}_3$ e $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, possuindo aproximadamente 50% de óxido de cromo.

O processo tradicionalmente utilizado para a obtenção do sulfato básico de cromo é a oxidação do cromo trivalente a cromo hexavalente, obtendo-se cromato de sódio (VI). A rota comumente utilizada para a reação de oxidação do cromo é a fusão alcalina, usando o hidróxido de sódio e o carbonato de sódio como fundentes, sendo que na literatura também são encontradas referências ao uso de nitrato de sódio. A reação ocorre em altas temperaturas, em torno de 1200°C . A redução do cromo (VI) obtido ocorre pelo emprego de um agente redutor, em presença de ácido, normalmente sulfúrico. Os agentes redutores mais comuns são: sacarose, glicose, glicerina, serragem, melão e ainda, dióxido de enxofre, bissulfito, tiosulfato e sulfito de sódio.

O objetivo das pesquisas desenvolvidas atualmente no LPR é obter uma rota em que a reação de oxidação do cromo III ocorra em temperaturas menores do que as empregadas atualmente na indústria, através de um agente fundente com baixo custo e que apresente elevados níveis de oxidação, do elemento cromo. Rotas estudadas anteriormente pelo mesmo grupo têm obtido bons resultados para a conversão de cromo trivalente em cromo hexavalente, porém há inúmeros inconvenientes.

Na rota estudada por Vieira (2004) foi utilizado um modelo reacional com temperatura de 1200°C e fusão alcalina das cinzas através da presença de carbonato de sódio (Na_2CO_3). Embora o autor tenha obtido conversões de cromo trivalente em cromo hexavalente de 99,5%, a utilização desta rota, provavelmente, acarretaria um grande gasto energético, devido à alta temperatura empregada.

O estudo realizado por Pereira (2006) também utilizou um modelo reacional com fusão alcalina, porém com hidróxido de sódio, em excesso, e temperaturas variando entre 600 e 700°C . A rota foi considerada inadequada devido ao alto custo do hidróxido de sódio e à necessidade de recuperação do mesmo, utilizando metanol, que é um composto tóxico.

A utilização das cinzas para a obtenção de sulfato básico de cromo possibilita tratar um resíduo e reincorporar o material remanescente ao processo produtivo. A maior parte do sal curtente utilizado atualmente no Brasil é importado.

Neste trabalho foi utilizado nitrato de sódio como agente fundente do cromo presente nas cinzas do tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista. Trata-se de um composto de baixo custo e com baixa toxidez.

Após a obtenção de cromato de sódio, foi obtido dicromato de sódio através da adição de ácido sulfúrico à solução. Em seguida, foi utilizado um agente redutor, neste caso sulfito de sódio, em presença de ácido sulfúrico, para obtenção de sulfato básico de cromo.

O sulfato básico de cromo obtido foi utilizado para o curtimento de amostras de peles. Testes preliminares utilizando pó de pele foram realizados. O pó de pele tem uma distribuição fina e uniforme, possui uma grande superfície de contato. É considerado um produto padrão. Além disso, foram realizados estudos comparativos entre o sulfato básico de cromo comercial (Chromosal B) e o sulfato básico de cromo obtido em laboratório. A etapa final deste estudo foi a utilização de amostras de peles caleiradas para obtenção de couros curtidos ao cromo. Os aspectos avaliados foram a fixação do sal no couro (reação com a fibra de colagênio) através de ensaios de retração e determinação do teor de cromo no couro, cromo solúvel, percentual de cinzas, matéria volátil e visualização em microscópio eletrônico de varredura.

O presente trabalho está estruturado em 5 capítulos, conforme segue:

No capítulo 1 é feita uma introdução sobre a pesquisa realizada. Também são apresentadas as alternativas para tratamento dos resíduos contendo cromo, além da justificativa do trabalho realizado e os objetivos do mesmo.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica. Serão abordadas as propriedades distintas do couro curtido ao cromo, bem como as etapas que envolvem a etapa de curtimento. Além disso, serão descritos os resíduos gerados ao longo do processo produtivo e as maneiras encontradas na literatura para o tratamento destes resíduos. A obtenção de cromato de sódio, apresentando a rota industrial normalmente utilizada para a produção deste sal, além das rotas alternativas pesquisadas atualmente, muitas, utilizando resíduos contendo cromo também serão apresentadas. A obtenção de sulfato básico de cromo também será discutida, inclusive a sua obtenção a partir do cromato de sódio, proveniente da recuperação de cromo das cinzas resultantes do tratamento térmico de resíduos de couro da indústria calçadista.

No capítulo 3 é apresentada a parte experimental do trabalho, onde são descritos os procedimentos utilizados nas etapas de produção do cromato de sódio, produção de sulfato básico de cromo, procedimento para curtimento do pó de pele e curtimento das amostras de peles.

No capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais obtidos e a discussão dos mesmos.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é feita a revisão bibliográfica sobre as propriedades distintas do couro curtido ao cromo, bem como as etapas que envolvem o curtimento. Serão descritos os resíduos gerados ao longo do processo produtivo e as maneiras encontradas na literatura para o tratamento destes resíduos.

Será abordada a obtenção de cromato de sódio, apresentando a rota industrial normalmente utilizada para a produção deste sal, além das rotas alternativas pesquisadas atualmente, muitas, utilizando resíduos contendo cromo.

A obtenção de sulfato básico de cromo a partir do cromato de sódio, proveniente da recuperação de cromo das cinzas do tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista, também será discutida.

2.1 Couro e curtimento de peles

As propriedades visco-elásticas e a distribuição de poros são características que têm feito do couro um material único (SREERAM e RAMASAMI, 2003).

O processo que visa transformar a pele verde ou salgada em couro é composto por diversas etapas. São elas:

Ribeira – consiste em operações em meio aquoso e operações mecânicas que visam limpar e preparar a pele para o curtimento.

Curtimento – nesta etapa o agente curtente reage com a proteína da pele, proporcionando a estabilização da estrutura.

Acabamento – consiste em operações de recurtimento, pré-acabamento e acabamento que conferem ao couro as suas características finais, tais como cor e maciez.

O curtimento consiste na estabilização da estrutura da pele, mais especificamente do colagênio, mediante modificações químicas e estruturais, que garantem à pele resistência a putrefação.

Segundo Gutterres (2003), a derme constitui a camada intermediária, mais espessa da pele, a qual é mantida nos processos de fabricação para ser transformada em couro. O couro é formado pela proteína de colagênio modificada quimicamente. Além disso, o curtimento tem como objetivos: estabilizar o couro contra a degradação enzimática e aumentar a resistência química, aumentar a temperatura de retração e a resistência à água quente, reduzir ou eliminar a habilidade ao inchamento, promover as propriedades de resistência, baixar sua densidade pelo isolamento das fibras, reduzir sua deformação e sua retração em volume, área e espessura, promover a porosidade da sua textura fibrosa e tem efeitos de mudança da estrutura, visível em microscópio eletrônico.

A fim de verificar a modificação na estrutura do couro, causada pelo curtimento, Gutterres (2003) realizou análise de microscopia eletrônica de varredura, em amostras de pó de pele curtidas e não curtidas, além de peles curtidas (*wet-blue*) e não curtidas, em ambos os casos o curtimento foi realizado com cromo. As imagens obtidas estão apresentadas na figura 2.1.

A autora verificou que no pó de pele não curtido (figura 2.1a), as fibras não estão individualizadas, se confundem, há colagem das mesmas, devido à união entre grupos polares da estrutura durante a secagem. As fibras curtidas com cromo (figura 2.1b) estão nitidamente separadas e individualizadas em consequência da ação do agente curtente fixado na estrutura, o que impede a adesão entre elas. A amostra de pele caleirada (figura 2.1c), ou seja, ainda não curtida, também revela uma estrutura coesa, com poucos espaços vazios, devido, inclusive, ao próprio inchamento das fibras (grossas) verificadas. No couro *wet-blue* (figura 2.1d), as fibras estão bem definidas, há espaços entre elas. Resulta uma estrutura porosa e estável.

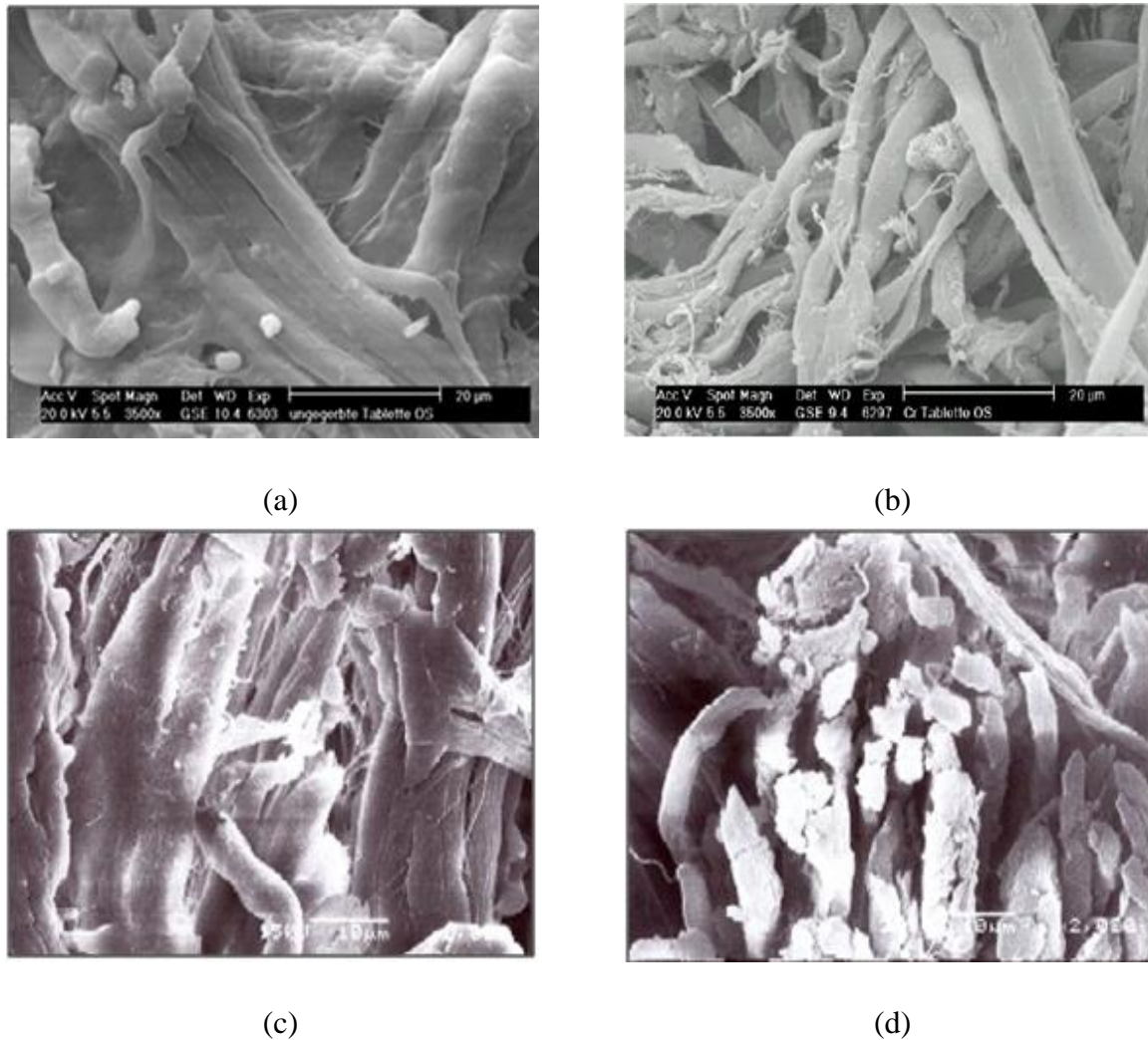


Figura 2.1: Análise de microscopia eletrônica de varredura para amostras curtidas e não curtidas, (a) pó de pele não curtido com aumento de 3500x, (b) pó de pele curtido com cromo com aumento de 3500x, (c) pele não curtida, com aumento de 2000x (d) pele curtida com cromo (*wet-blue*), com aumento de 2000x. Fonte: Gutierrez (2003)

As substâncias capazes de agir como curtentes podem ser divididas em orgânicas e inorgânicas.

Inorgânicas – sais de cromo, alumínio, ferro, zircônio.

Orgânicas – curtentes vegetais: taninos hidrolisáveis e taninos condensados; Curtentes sintéticos: taninos alifáticos e taninos aromáticos; aldeídos e parafinas sulfocloradas.

Até o final do século XIX, predominavam os curtimentos das peles com taninos vegetais. Atualmente predominam os curtimentos à base de cromo.

A indústria de couro existe há mais de 4000 anos. Antes de se usar o cromo como curtente, até o final do século XIX, as opções de curtentes eram limitadas ao curtimento vegetal, com alumínio, óleo e fumaça.

Durante o século XX, a ciência foi aplicada à indústria do couro e muitos curtentes novos foram desenvolvidos, e ao mesmo tempo a estabilidade hidrotérmica foi utilizada como parâmetro para avaliar o grau de curtimento.

2.2 Couros curtidos ao cromo

A descoberta do cromo como curtente é atribuída ao alemão Knapp (BAYER, 1954), que divulgou, em 1858, a ação curtente do cromo trivalente. Porém, somente em 1884, o cromo foi introduzido como curtente em escala industrial, através de Schultz. Este introduziu o curtimento em dois banhos: o primeiro continha uma solução ácida de dicromato de potássio e o segundo continha uma solução de tiosulfato de sódio para fazer a redução do cromo. Este tipo de curtimento exige a redução do cromo hexavalente (dicromatos) a sais de cromo trivalentes (cloretos ou sulfatos), porque só os sais de cromo trivalente apresentam poder curtente.

Atualmente, emprega-se sulfato básico de cromo como curtente. Os couros curtidos com cromo recebem o nome de *wet-blue*.

O curtimento ao cromo é um dos principais processos de curtimento aplicados, e é baseado na formação de um complexo binuclear de cromo ligado aos grupos carboxílicos dos ácidos aspártico e glutâmico da estrutura de colagênio (REICH, 1999).

Couros curtidos ao cromo têm boa resistência mecânica, boa solidez à luz e melhor resistência hidrotérmica que couros curtidos com curtentes vegetais (SWARNALATHA *et al.* 2007).

Segundo DasGupta (2006) e Scheibe e Phoren (2005), aproximadamente 90% do couro produzido no mundo é curtido com agentes que contêm cromo.

Somente a forma trivalente do cromo é usada nos processos de curtimento. Salvo em condições muito especiais, não tem sido possível substituí-lo por outro elemento sem afetar as características que ele confere ao couro. Na maioria dos casos, o curtimento ao cromo poderia ser considerado como a “melhor tecnologia disponível”. Muitas formulações alternativas têm sido propostas, mas até o momento os resultados correspondentes não têm sido completamente satisfatórios para vários tipos de couro a serem obtidos (CÚRIA *et al.* 2003).

Conforme Germann (1994), o curtimento proporciona estabilização ao calor e a microorganismos e a produção de um material que permanece flexível após a secagem, retendo a flexibilidade da estrutura fibrosa. O cromo é o curtente indicado para a obtenção destas qualidades.

Ainda de acordo com Germann (1994), embora outros curtentes minerais possam ser usados, o cromo ainda é o que apresenta o melhor desempenho.

Para que uma substância tenha boa ação curtente é necessário que a mesma penetre até o interior das fibrilas para que ocorra o *crosslinking* (enlaces transversais) das cadeias polipeptídicas. Os interstícios entre as moléculas de colagênio são de aproximadamente 10 \AA ($\sim 1 \text{ nm}$), enquanto que a hélice tríplice da molécula de colagênio tem um diâmetro de aproximadamente 15 \AA . Estas distâncias são apropriadas para a difusão dos complexos binucleares de cromo, enquanto que agentes curtentes com tamanho de molécula maior terão dificuldade em se difundir nessas áreas (GERMANN, 1994).

As etapas principais do curtimento ao cromo são: a acidificação da pele (píquel), a difusão e fixação do curtente. A difusão e a fixação do curtente estão diretamente ligadas à basicidade do composto.

2.2.1 Píquel

O píquel visa, basicamente, preparar as fibras colagênicas para uma fácil penetração dos agentes curtentes.

A finalidade do píquel é acidificar a pele evitando, assim, que a proteína retire da própria solução de cromo os ácidos necessários para realizar o curtimento. Quando os sais de cromo têm uma basicidade muito elevada, sua adstringência é alta, o que conduz a um curtimento superficial com prejuízos a sua penetração.

A acidificação de uma pele origina um inchamento do colagênio através da assimilação de água e, ao mesmo tempo, o intumescimento dessa pele.

O inchamento é detectado através do aumento de espessura da pele quando as moléculas de água permanecem depositadas entre as fibras do colagênio. O intumescimento se revela pela diminuição da compressibilidade de uma pele e neste fenômeno a água intra-fibrilar concorre para isso.

Os ácidos podem intumescer uma pele a ponto de comprometer seriamente suas propriedades mecânicas. Para prevenir danos causados pelos ácidos, costuma-se usar sais na etapa do píquel, com os quais se pode controlar o inchamento inconveniente. O sal comumente utilizado para evitar o inchamento do colagênio é o cloreto de sódio.

Entre os principais ácidos utilizáveis no píquel estão os ácidos inorgânicos fortes, como o clorídrico e o sulfúrico, os ácidos orgânicos, como o fórmico, o acético, o láctico e o glicólico.

O ácido mais utilizado é o sulfúrico. Devido a sua moderada velocidade de penetração, é costume, no caso de peles não divididas, usá-lo em combinação com ácido fórmico e/ou formiatos. Essa combinação acelera a penetração dos ácidos e resulta em um pH mais uniforme em todo o corte transversal da pele.

O ácido clorídrico pode ser usado no piquele quando se quer obter couros de pouca espessura, macios e elásticos, e cuja flor deve ser muito fina e fechada. Porém, este ácido pode causar o efeito hidrotópico (tendência a dissolver a substância dérmica ou o colagênio).

As variáveis que influem no piquele são: temperatura, volume do banho e duração do piquele.

A temperatura de retração das peles de mamíferos não curtidas situa-se entre 62° e 64°C. Peles cruas submetidas a temperaturas superiores a essa sofrem danos irreparáveis. No banho do piquele, em presença de ácidos e sais, a temperatura suportável é ainda mais baixa, não convém ultrapassar os 30°C no piquele, a fim de evitar danos à pele.

O volume do banho tem pouca influência sobre a absorção de ácidos. Banhos curtos promovem rápida assimilação dos ácidos e distribuição uniforme no corte.

O tempo habitual para a realização do piquele é em torno de 1 à 2h e 30min, após o qual costuma se adicionar o sal de cromo, iniciando assim o curtimento propriamente dito.

2.2.2 Reação dos sais de cromo com a proteína (colagênio)

Segundo Germann (1994), o colagênio representa mais de 90% da pele, é formado por cadeias de polipeptídios, onde a associação de três cadeias (tríplice hélice) forma uma molécula de colagênio. As moléculas de colagênio formam as fibrilas, que possuem espessura entre 20-100nm. As fibrilas formam as fibras elementares e estas as fibras. Nesta rede de fibras da pele crua não há sítios ativos para que ocorra a reação com os agentes curtentes. As condições necessárias para facilitar a penetração e absorção dos curtentes serão criadas durante o tratamento que a pele receberá na indústria (curtume).

Conforme Heidemann (1993), o curtimento ocorre nas fibrilas, através do *crosslinking* entre duas moléculas de colagênio.

De acordo com Covington (1998) muitos compostos têm influência sobre as propriedades do colagênio, mas poucos têm efeitos proveitosos. Diversos elementos têm sido testados, mas nenhum possui grau de complexação com o colagênio semelhante ao do cromo (III) e conseqüentemente, produzem couros com temperatura de retração menor.

A tabela 2.1 apresenta as temperaturas de retração para couros curtidos com diferentes elementos ou compostos.

Tabela 2.1: Temperatura de retração para couros curtidos com diferentes agentes curtentes

Curtente	T_{retração} (°C)
Cromo (III)	100 – 120
Semi-metal ^a	100 – 120
Zircônio (IV)	80 – 85
Aldeído	75 – 85
Sintanos fenólicos	70 – 85
Alumínio (III)	65 – 75
Resinas, polímeros	65 – 75
Tanino Vegetal	70 - 85

^a Refere-se ao curtimento com tanino vegetal e alumínio (III)

Adaptado de Covington e Lampard (2000)

O complexo de cromo sofre modificações em sua estrutura com o decorrer do processo. Essas são determinantes na reatividade do complexo com a pele, isto é, influem na difusão e na fixação do curtente.

Segundo Heidemann (1993), os complexos de cromo aumentam de tamanho devido à basificação e hidrólise, pois ocorre a formação de pontes OH altamente estáveis. A maioria dos compostos formados é binuclear, embora os complexos solúveis em água possam conter até quatro núcleos. A reação entre o cromo e os grupos carboxílicos do ácido glutâmico e aspártico é conhecida como a base do curtimento ao cromo. Os grupos carboxílicos são complexos ativos, pois eles podem deslocar grupos hidroxí, prevenindo assim o aumento do complexo quando ocorre a basificação.

Pode-se afirmar que o sal de cromo empregado no curtimento é aniônico, passando a catiônico com o tempo.

Como o composto é aniônico, não tem ação curtente, possuindo maior velocidade de difusão. A mudança de carga do complexo de aniônico para catiônico aumenta sua fixação. Essa mudança é função do tempo, da alcalinidade (pH) e da temperatura. A cationização ocorre com a basificação. Assim o composto formado pela reação do cromo com a proteína pode ser representado pela figura 2.2:

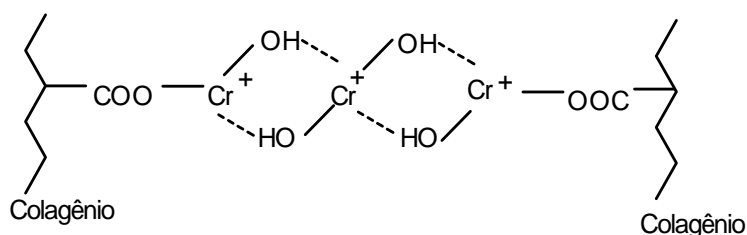


Figura 2.2: Complexo de cromo com a proteína. Fonte: Hoinacki *et al.* 1994

2.2.3 Sistemas de curtimento com sais de cromo trivalente

Nos sistemas de curtimento convencionais, emprega-se de 2 a 2,6 % de Cr_2O_3 sobre a massa da pele. De acordo com Heidemann (1993), se todos os grupos carboxílicos reagissem com uma molécula de cromo a quantidade de óxido de cromo em 100 gramas de colagênio seria de 5,5 gramas.

O curtimento é efetuado no banho de píquél, com pH da pele e do banho variando entre 2,8 a 3,0. Nesta faixa de pH, a afinidade dos sais de cromo com a proteína é mínima, o que facilita a difusão do curtente para o centro da pele, pois conforme Adzet (1985), em soluções muito ácidas os grupos carboxílicos se encontram em sua forma não dissociada ($\text{NH}_3^+ - \text{COOH}$), e a carga total é fortemente positiva.

Posteriormente, eleva-se gradualmente o pH até cerca de 3,8-4,0, para a fixação do curtente. De acordo com Adzet (1985), em banhos com pH básicos os grupos carboxílicos estão dissociados ($\text{NH}_2 - \text{COO}^-$), e a carga total é negativa. Para um pH final do banho na faixa citada, a quantidade de basificante a ser adicionada é de 0,74% de carbonato de sódio puro, ou de 1,2% de bicarbonato de sódio puro.

Uma variação importante desse sistema é o curtimento com sais de cromo auto-basificantes que atingem uma basicidade aproximada de 67%. Apesar da elevada basicidade, eles apresentam uma baixa adstringência, uma vez que a basificação não ocorre imediatamente, mas sim com o aumento de temperatura e com o tempo. Esse sistema de trabalho exige o aquecimento lento e gradual do banho. A temperatura final do processo deve situar-se entre 45° e 50°C. Usualmente o basificante desse sal de cromo é a dolomita.

Segundo Bertran *et al.* (2003), com o aumento da temperatura, a fixação do cromo na pele aumenta de forma exponencial. À medida que aumenta a temperatura, o colagênio da pele vai se desnaturalizando. Esse efeito, conforme o autor é percebido especialmente entre 55 e 60°C.

Para a escolha do sistema de curtimento mais adequado, sugere-se que sejam observados os seguintes fatores: relação entre o teor de Cr_2O_3 no banho residual e o teor de Cr_2O_3 ofertado à pele; o percentual de cromo fixado no couro; a uniformidade da coloração; a lisura da flor; a qualidade do tingimento dos couros quando submetidos a esse processo; os resultados dos testes de tração e rasgamento, bem como o teste de ruptura da flor, o enchimento e a firmeza da flor.

Conforme Covington (1995), alguns parâmetros importantes devem ser considerados ao se curtir uma pele, principalmente, quando se deseja um curtimento com alto esgotamento. Entre os quais estão:

- Ação mecânica: a reação química entre o substrato e o curtente depende da ação mecânica. A taxa com que isto acontece depende da taxa de agitação, ou seja, da

velocidade de rotação do fulão, carga e volume do banho. Através da ação mecânica é possível maximizar a taxa de difusão/penetração do cromo.

- Concentração: além da ação mecânica, a concentração também influencia diretamente a difusão do curtente através do substrato. Quanto maior a concentração mais rápida será a difusão do cromo através da estrutura fibrosa.
- Temperatura de operação: a reação entre cromo e colagênio é um processo controlado cineticamente. Estima-se que entre 25° e 35°C a taxa da reação aumente aproximadamente duas vezes em relação à taxa inicial. Quanto mais alta a temperatura mais rápido o cromo reage com o colagênio. A temperatura altera a taxa com que o cromo é fixado ao colagênio.
- Oferta de cromo: o percentual de cromo absorvido pela pele está relacionado com o número de íons carboxila disponível e a concentração de cromo. Porém, nem sempre um aumento na oferta de cromo proporcionará um aumento na quantidade de cromo fixado à pele, pois se a oferta aumenta, a proporção de cromo fixado ao colagênio diminui, justamente devido aos íons carboxila, que não tiveram sua quantidade afetada.
- pH: banhos com pH mais alto resultam em maior quantidade de cromo fixado e conseqüentemente em uma temperatura de retração maior. A temperatura de retração e a quantidade de cromo fixado à pele aumentam com o tempo de curtimento.

Maiores fixações de cromo são obtidas com o maior pH e temperatura possíveis. Benefícios são obtidos com o uso da maior quantidade possível de cromo, com tempo de processo, tão longo quanto possível, e agitação.

Conforme Covington (1998), a fixação do cromo sofre maior influência da temperatura que do pH, enquanto que a temperatura de retração é controlada principalmente por um pH adequado.

Segundo Sreeram *et al.* (2003), quanto maior a concentração de cromo (III), mais rápida é a penetração do cromo através da estrutura fibrosa.

O couro curtido ao cromo deve atender a certos requisitos a fim de que sua qualidade esteja assegurada. A tabela 2.2 apresenta os padrões de qualidade de couros *wet-blue*.

Tabela 2.2: Requisitos para couros *wet-blue*

<i>Análise</i>	<i>Especificação</i>
pH do extrato aquoso	Mínimo 3,5
Cifra diferencial	Máximo 0,7
Teor de óxido de cromo (%)	Mínimo 3,5
Teor de cálcio (%)	0,2 *
Substâncias extraíveis em Diclorometano (%)	Máximo 0,5
Matéria volátil (%)	50 a 60
Cinza total sulfatada (%)	Máximo 12

* Ainda não há uma especificação definida para este parâmetro, porém certas instituições indicam como valor orientativo 0,2%.

Fonte: MK News, 2003

O pH é a medida da quantidade de ácidos presentes no interior do couro, sendo que uma quantidade excessiva de ácido indica que o couro não recebeu hidroxilas suficientes para um processo de basificação adequado. Como consequência, a fixação do cromo na estrutura protéica não se completou, resultando em cromo não fixado. Além disso, a presença de ácido em excesso pode causar problemas de resistência físico-mecânica nos couros, pois os ácidos podem ter efeito hidrolítico sobre as fibras de colagênio.

A cifra diferencial está relacionada com o tipo de ácido utilizado na etapa de píquel, além do tipo de sal de cromo utilizado no curtimento. Cifra diferencial acima de 0,7 indica a presença de ácidos fortes.

O teor de óxido de cromo é um dos parâmetros mais importantes a serem avaliados, pois dele dependem várias características do couro curtido ao cromo. Couros com baixo teor de cromo não possuem resistência a água quente (os mesmos devem resistir a um tempo de fervura em água de 2 minutos), além disso, podem apresentar menor resistência físico-mecânica.

A análise do teor de cálcio visa detectar a presença de cálcio remanescente da etapa de caleiro. O cálcio dificulta a ação dos curtentes, podendo ocorrer também a formação de sulfato de cálcio, tornando os couros duros.

As substâncias extraíveis em diclorometano são um indicativo do conteúdo de óleos e graxas. A gordura natural da pele é constituída principalmente por ácidos graxos saturados, estes compostos podem migrar para a superfície e cristalizar, causando manchas e um aspecto indesejado no couro.

A matéria volátil é composta basicamente por água. É importante que o couro tenha uma umidade alta, pois a evaporação da água pode causar a cristalização de sais na superfície (eflorescência salina) ou no interior da estrutura, fazendo com que as fibras se rompam, causando danos irreversíveis à qualidade do mesmo.

O teor de cinzas identifica o teor de substâncias minerais presentes no couro, entre elas sais e óxidos minerais curtentes. Um excesso de sais causa o fenômeno da eflorescência salina, já citado acima.

2.2.4 Basicidade e hidrólise dos compostos de cromo

A basicidade significa o número de hidroxilas ligadas ao átomo de cromo e pode ser expressa de dois modos: em graus Schorlemmer ou Freiberg. A basicidade Schorlemmer é expressa em percentual e a Freiberg, pouco utilizada, é indicada em dozeavos.

Em geral, o aumento da basicidade do curtente diminui a difusão do sal, mas aumenta a fixação deste à pele. A tabela 2.3 apresenta a relação entre a basicidade e o poder curtente.

Tabela 2.3: Relação entre a basicidade e o poder curtente

Nome	Fórmula	Basicidade Schorlemmer	Basicidade Freiberg	Ação Curtente
Sulfato de Cromo	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0 %	0/12	Muito Reduzida
Sulfato Básico de Cromo III	$\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$	33,3 %	4/12	Boa
Sulfato Tetrabásico de Cromo III	$\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$	66,6 %	8/12	Muito elevada
Hidróxido de Cromo III	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	100 %	12/12	Precipita (não possui ação curtente)

Fonte: Hoinacki *et al.* 1994

De acordo com a tabela 2.3, se verifica que com o aumento da basicidade do composto ocorre também um aumento do seu poder curtente. Porém, acima de 66%, os compostos têm a sua solubilidade diminuída, assim, sua penetração na pele e o seu emprego como curtente tornam-se mais difíceis.

Existem no mercado, sais de cromo de diversas basicidades, sendo que os mais comuns possuem basicidade 33%, 40%, 48% e 50%.

O sal de cromo usado na maior parte das indústrias possui basicidade de 33% ou menor, para garantir a penetração do cromo, evitando curtimentos superficiais. Ao longo do processo, a basicidade é aumentada, com a finalidade de fixar o curtente à pele, através da adição de compostos alcalinos até atingir basicidade entre 45 e 50%.

Conforme Covington (1995), o sulfato básico de cromo de basicidade 33% em solução tem pH em torno de 2,8 e contém, em sua maioria, espécies binucleares, enquanto que a solução de sulfato básico de cromo com basicidade 50% tem pH em torno de 3,5 e contém espécies trinucleares.

Contudo, é possível empregar compostos de basicidade próxima a 67%, que apresentam em sua composição basificantes como a dolomita (carbonato duplo de cálcio e magnésio). A elevação da basicidade do complexo é realizada com a elevação da temperatura, o que se realiza após 2 a 3 horas do início do curtimento, de maneira gradual. Assim, a reatividade inicial do cromo com a proteína é pequena, garantindo uma distribuição uniforme do curtente.

O sulfato básico de cromo é obtido através da redução do cromo hexavalente. Conforme Udy (1956), o ajuste cuidadoso da acidez, diluição (concentração) e razão entre agente redutor e dicromato são fatores importantes para a obtenção de uma solução de sulfato básico de cromo com boas características curtentes.

Conforme Udy (1956), quando a reação de redução do cromo hexavalente é realizada com emprego de açúcar, sempre é necessário mais açúcar do que a reação (estequiometricamente) requer para assegurar a redução completa de todo cromo hexavalente, uma vez que o mesmo não possui poder curtente. Além disso, o cromo hexavalente é altamente tóxico, cancerígeno e letal se ingerido/absorvido em pequenas quantidades. Segundo o autor, a quantidade de ácido a ser utilizada pode ser variável, influenciando a basicidade do sulfato de cromo que será obtido.

Conforme Hoinacki (1989) a basicidade da solução resultante é dada pela quantidade de ácido empregada na redução. Quanto maior a quantidade de ácido adicionada menor será a basicidade da solução obtida.

O sulfato básico de cromo utilizado no curtimento é a mistura de várias espécies de cromo (III), as quais existem em equilíbrio dinâmico. Podem ocorrer variações em relação: a polimerização, carga, número de coordenação dos *aqua e hidroxil* ligantes, estabilidade dos ligantes (SREERAM e RAMASAMI, 2003). As concentrações das diferentes formas de cromo influenciam o equilíbrio da composição do sulfato básico de cromo. Íons sulfato contidos no sulfato básico de cromo desempenham um papel importante no curtimento (SREERAM e RAMASAMI, 2003). A estabilidade dos complexos de cromo depende da carga do átomo central (quanto maior a carga, maior a estabilidade do complexo) e do seu volume atômico (menor volume atômico, maior estabilidade). Além disso, a estabilidade é função da natureza química dos ligantes. Se forem radicais ácidos, quanto maior a constante de dissociação do ácido, maior a estabilidade do complexo (GRATACOS *apud* HOINACKI *et al.*, 1994).

Os complexos de cromo em solução sofrem hidrólise, liberando radicais ácidos para o banho. Resulta, por um lado, o aumento da acidez do banho e, por outro, a elevação da basicidade do complexo.

O grau de hidrólise aumenta com a elevação da temperatura, do volume de água e pela adição de álcalis.

O comportamento de hidrólise do íon cromo (III) é caracterizado pela baixa cinética de suas reações de polimerização. O cromo (III) tem grande tendência a formar complexos octaédricos hexacoordenados com uma variedade de ligantes tais como água, amônia, uréia, etilenodiamina e outros ligantes orgânicos contendo átomos doadores de elétrons, tais como oxigênio, nitrogênio ou enxofre. A complexação do Cr (III) por moléculas ou ânions aumenta sua solubilidade. Contudo, quando os ligantes são macromoléculas, como ácidos húmicos, o complexo é menos solúvel e, portanto, mais imóvel no meio ambiente (MATOS, 2006).

2.3 Cromo

O cromo foi descoberto pelo químico francês Louis Nicolas Vauquelin, na Sibéria em 1798, no mineral crocoíta ($PbCrO_4$) (SHANKER *et al.* 2005). É um metal de transição, duro, frágil, de coloração cinza semelhante ao aço, muito resistente à corrosão. Devido as suas propriedades, os compostos de cromo são indispensáveis em diversas atividades (KOWALSKI *et al.* 2007). São largamente empregados na indústria, destacando-se entre as principais aplicações o curtimento de peles, preparação de pigmentos, processos de cromagem (através de eletrodeposição), fabricação de vidros, cerâmicas e refratários (ERDEM *et al.* 2004). Também é utilizado na metalurgia para aumentar a resistência à corrosão e dar um acabamento brilhante. Hoje, mais de setenta compostos de cromo estão em uso comercial, embora apenas alguns destes sejam produzidos em grande quantidade, entre os quais: cromato e dicromato de sódio, cromato e dicromato de potássio, ácido crômico, óxido de cromo e sulfato de básico de cromo.

Cromo tem sido identificado como um micronutriente essencial e também como agente cancerígeno, os quais são função da forma química que o elemento se encontra (KOWALSKI *et al.* 2007). Conforme Suwalsky *et al.* (2008) e Shanker *et al.* (2005), o cromo existe em vários estados de oxidação, mas apenas a forma hexavalente (Cr VI) e a trivalente (Cr III) são estáveis nas condições ambientais. As formas de oxidação mais frequentes variam de +6 a -2. Os estados de oxidação +4 e +5 são pouco frequentes. O cromo (VI) é considerado a forma mais tóxica desse elemento, ocorrendo associada ao oxigênio na forma de cromatos ou dicromatos. Os seus sais são considerados cancerígenos. Água contendo mais de 0,05 mg/l de cromo (VI) é considerada tóxica. O cromo (III) é menos tóxico e é encontrado no solo e em ambientes aquáticos.

O mecanismo de toxicidade do cromo (VI) não está completamente compreendido, porém inúmeros estudos demonstram que estes compostos induzem ao *estresse*, danos no DNA, morte de células e alteração genética. Embora alguns estudos também apontem para a toxicidade do cromo (III), geralmente, o cromo (VI) é considerado altamente tóxico enquanto que o cromo (III) é relativamente inócuo (SUWALSKY *et al.* 2008).

Kowalski e Mazanek (1998) e Krzysik *et al.* (2008) afirmam que o cromo é um elemento que desempenha um papel importante no organismo humano, mantendo normal o metabolismo de carboidratos, lipídeos e proteínas. Bini *et al.* (2008) afirmam que o cromo é essencial para a manutenção do metabolismo da glicose e dos lipídeos. Fisiologicamente, intensifica a ação da insulina. Além disso, aumenta a tolerância a glicose e o perfil dos

lipídeos ao aumentar o nível do colesterol de alta densidade (HDL) e diminuir o colesterol total. O cromo trivalente e a insulina estão ambos envolvidos na manutenção do nível correto de glicose no sangue. Em casos de deficiência de cromo, a velocidade de remoção da glicose do sangue é metade da velocidade normal. Alguns casos de diabetes podem refletir um metabolismo defeituoso de cromo. Também já foram identificados casos de arteriosclerose e lesões na aorta relacionados à deficiência de cromo em ratos e coelhos (BARROS E AGUIAR, 2001). Os efeitos benéficos deste elemento têm promovido estudos a respeito da importância da suplementação de cromo na dieta humana. O Conselho Nacional de Pesquisas dos EUA estabeleceu a ingestão diária recomendada em 50-200 µg/dia para adultos. Em 2001, a Academia Nacional de Ciência em Nutrição propôs a ingestão diária adequada em 20-35 µg/dia para adultos. A ingestão diária recomendada para adultos em diferentes países varia entre 22 a 240 µg/dia. O cromo está entre os elementos que aumentam a sua concentração nos tecidos ao longo da vida. A sua concentração não deve exceder os 6 mg, para pessoas com 70 kg, e a ingestão diária não deve ser superior a 0,06 mg (KOWALSKI e MAZANEK, 1998). Em torno de 90% do cromo celular está presente na forma trivalente.

Geralmente, não se considera que o cromo metálico e os compostos de cromo III sejam, um risco para a saúde. Trata-se de um elemento essencial para o ser humano, porém em altas concentrações é tóxico. A sua disposição indiscriminada no meio-ambiente pode levar ao surgimento do cromo VI, devido à oxidação do cromo III. Os compostos de cromo VI são tóxicos quando ingeridos, sendo a dose letal de alguns gramas. Em níveis não letais, o cromo VI (cromo hexavalente) é altamente carcinógeno. A maioria dos compostos de cromo VI irrita os olhos, a pele e as mucosas. A exposição crônica a compostos de cromo VI pode provocar danos permanentes nos olhos. Segundo Bini *et al.* (2008), o cromo (III) não apresenta efeitos tóxicos quando ocorre apenas o contato dérmico.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda desde 1958 uma concentração máxima de 0,05 mg/litro de cromo VI na água de consumo.

Conforme Bini *et al.* (2008), os efeitos do cromo trivalente em humanos podem ser: hemorragias gastrointestinais, edema pulmonar, danos aos rins e ao fígado. A exposição a pequenas quantidades de cromo hexavalente podem causar: distúrbios gastrointestinais e no sangue, danos ao fígado e aos rins, diminuição da fertilidade, alergias, dificuldades respiratórias, câncer de pulmão. Diversos estudos comprovaram o aparecimento de câncer de pulmão devido à exposição de trabalhadores a cromo (VI) (BARROS E AGUIAR, 2001).

Segundo Barros e Aguiar (2001), a diferença de toxicidade entre as duas formas de oxidação pode ser justificada pelo fato do cromo (VI) penetrar através da membrana celular com muita facilidade e ser um agente oxidante muito forte, podendo até mesmo, interagir com constituintes da célula, inclusive material genético.

Barros e Aguiar (2001) afirmam também que o cromo (III) pode oxidar-se na natureza, transformando-se assim na sua forma mais tóxica.

2.3.1 Cromita

A base para a fabricação dos compostos de cromo é a cromita, único mineral para obtenção destes compostos. Embora existam mais de 40 minerais contendo cromo o único com importância econômica é a cromita. O mineral é consumido na metalurgia (70 – 80% do consumo total), indústria química (13 – 20%) e refratários (8 – 9%) (KOWALSKI *et al.* 2007).

A cromita é uma mistura de espinélios de $MgO.Al_2O_3$, $FeO.CrO_3$, $MgO.CrO_3$ e $MgO.Fe_2O_3$ (ANTONY *et al.* 2001). A sua composição está detalhada na tabela 2.4. A cromita possui coloração parda a negro e brilho submetálico. A coloração parda ocorre devido à quantidade significativa de ferro que o mineral pode conter. O magnésio, o ferro e o alumínio estão presentes em quantidades variáveis, substituindo o cromo. Portanto, a cromita pode apresentar composição variável, podendo o FeO ser substituído parcialmente pelo MgO e o Cr_2O_3 por Al_2O_3 . É possível ocorrer a presença de ZnO , além de outros elementos em quantidades mínimas, da ordem de ppm, como vanádio, níquel, titânio e cobalto. Em função da composição dos óxidos presentes, se distinguem as seguintes espécies minerais mais importantes: a cromita propriamente dita, $FeCr_2O_4$, a magnesiocromita, $(Mg,Fe)Cr_2O_4$, a aluminocromita, $Fe(Cr,Al)_2O_4$ e a cromopicotita, $(Mg, Fe) (Cr, Al)_2O_4$.

Tabela 2.4: Composição química da cromita.

<i>Composto ou elemento</i>	<i>(%)</i>
Cr_2O_3	51,18
Fe_{total}	12,52
SiO_2	4,68
Al_2O_3	11,59
CaO	2,95
MgO	12,11
Fe_2O_3	7,97
P	0,01
S	0,09

Fonte: Deqing *et al.* (2007)

Em 2003 a produção brasileira foi de 405 mil toneladas de cromita, contendo 161 mil toneladas de Cr_2O_3 . Atualmente, a extração mundial anual é de 20 milhões de toneladas (DEQING *et al.* 2007). Aproximadamente metade da cromita é extraída na África do Sul (6,6 milhões de toneladas), também se obtém grandes quantidades no Casaquistão (2,6 milhões de toneladas), Índia (1,5 milhões de toneladas) e Turquia (1 milhão de toneladas) (KOWLASKI *et al.* 2007). Os depósitos ainda não explorados são abundantes, porém estão concentrados no Casaquistão e no sul da África.

Através da oxidação alcalina da cromita obtêm-se os cromatos, que geram, praticamente, todos os compostos de cromo, entre eles os curtentes.

Segundo Gonçalves (2001), até o começo do século XX, a maior aplicação da cromita limitou-se, quase exclusivamente, ao campo da indústria química. A partir de 1900, o mercado metalúrgico e de refratários despontaram como setores consumidores, com uma linha de aplicação em diversos segmentos considerados como estratégicos para o desenvolvimento industrial, tendo atingido demanda significativa durante as duas grandes guerras mundiais, como insumo fundamental na indústria bélica e em produtos químicos. Na indústria metalúrgica, que consome 85% da produção mundial de cromita, o cromo é utilizado principalmente para a produção de ligas de ferro-cromo, fonte essencial para a produção de aço inoxidável e ligas especiais. Os aços inoxidáveis são os tipos de ligas de maior conteúdo de cromo, podendo variar desde 50% a 70% na composição da liga.

Gonçalves (2001) diz que na indústria química, cujo consumo atinge 8% da produção mundial de cromita, os produtos derivados de cromo a partir do dicromato de sódio, têm a sua principal aplicação na manufatura de pigmentos, no curtimento de couros e peles, na indústria de tecidos. Compostos de cromo são essenciais nas artes gráficas, sendo também usados em fungicidas, como catalisadores, oxidantes, etc., em diversos processos químicos industriais, em fotografias, produtos farmacêuticos, na galvanização metálica e na produção de cromo metálico puro, obtido através dos processos de aluminotermia e eletrolítico.

Na indústria de refratários, responsável por 7% do consumo mundial de cromita, o cromo participa como um componente fundamental na fabricação de tijolos refratários para revestimento de fornos metalúrgicos, no refinamento das ligas dos metais não-ferrosos, na fabricação de vidros, no processamento do cimento.

No minério de cromo identificado como cromita de grau químico ou cromita de alto-ferro, o teor de Cr_2O_3 situa-se na faixa de 40 a 46%.

2.3.2 Reservas

Conforme dados do Balanço Mineral Brasileiro de 2001, o Brasil participa modestamente com apenas 0,1% das reservas mundiais de cromo. A República da África do Sul e Zimbábue concentram, respectivamente, 73% e 12,3% das reservas mundiais do minério.

Segundo Gonçalves (2001), as reservas brasileiras de minério de cromo somam 25,5 milhões de toneladas, equivalentes a 8,4 milhões de toneladas em óxido de cromo contido (teor médio de 33,1% de Cr_2O_3), distribuídas geograficamente entre os estados da Bahia (72,2%), Amapá (21,7%) e Minas Gerais (6,1%). Incluindo as reservas inferidas, as reservas oficiais de minério de cromo atingem 29,7 milhões de toneladas.

No que tange aos compostos químicos cromíferos, o país produziu até 1997, cerca de 95% de sua demanda. A partir de 1998, o Grupo Bayer (atualmente a empresa Lanxess é

responsável pela produção do sulfato básico de cromo), único produtor desse segmento no país, transferiu suas instalações industriais localizadas em Belfort Roxo, Rio de Janeiro, para a Argentina, passando a consumir cromita proveniente da África do Sul. Como consequência, o país deixou de produzir compostos químicos a base de cromo, e a demanda interna de produtos químicos passou a ser suprida totalmente pelo mercado externo (GONÇALVES, 2001).

O Brasil consumiu, em 2004, cerca de 51.500 toneladas de sulfato básico de cromo para o curtimento dos 37,6 milhões de couros produzidos aqui no mesmo período, o que representa cerca de 12% da quantidade mundial de sulfato básico de cromo utilizado na indústria de curtimento.

2.3.3 Cromatos

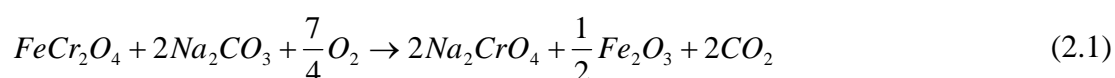
O cromato de sódio é um produto intermediário básico, a partir do qual todos os demais compostos de cromo são produzidos (WALAWSKA E KOWALSKI, 2000).

O precursor do sulfato básico de cromo é o cromato de sódio, que após a reação com ácido passa a dicromato.

O cromato é um sólido amarelo, que a rigor deveria ser chamado de cromato (VI) de sódio. É bastante solúvel em água e é um forte agente oxidante.

O processo tradicional de produção de cromato de sódio consiste em três procedimentos principais: fusão alcalina e oxidação do cromo presente na cromita, lixiviação com água e multi-estágios de evaporação e cristalização (ZHENG *et al.* 2006).

A rota mais comumente utilizada industrialmente para a oxidação do cromo (III) a cromo (VI), segundo Pereira *et al.* (2005), Zheng *et al.* (2006), Antony *et al.* (2000), Walawska e Kowalski (2000), é a utilização de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e dolomita ou óxido de cálcio, em temperaturas que variam de 1200°C a 1400°C e atmosfera oxidante. A dolomita e o óxido de cálcio são usados para evitar a aglomeração das partículas de cromita e permitir a difusão do oxigênio através da mistura reacional. O óxido de sódio produzido pela decomposição do carbonato de sódio reage com o cromo (III) formando cromato de sódio, solúvel em água (ANTONY *et al.*, 2000), segundo a reação 2.1.



Conforme Walawska e Kowalski (2000), Wang *et al.* (2008) e Zheng *et al.* (2006), o processo tradicional de produção de cromato de sódio gera grande quantidade de resíduos contendo cromo. Segundo Walawska e Kowalski (2000), em alguns casos são gerados 4 toneladas de lodo contendo cromo para cada tonelada de produto. O conteúdo total de cromo no resíduo pode chegar a 15% de Cr_2O_3 (a cromita contém de 45-48% de Cr_2O_3). Resíduos de cromo permanecem nos resíduos resultantes do processamento da cromita, devido à oxidação

incompleta do mineral, lixiviação incompleta do cromato e a geração de outros compostos de cromo durante o processo. Nos Estados Unidos a produção de cromato gera milhões de resíduos, em uma área em Baltimore, há mais de 2 milhões de toneladas de resíduos contendo cromo depositado em aterros (TINJUM *et al.* 2008). Assim, diversos pesquisadores têm se dedicado a encontrar novas tecnologias para a produção de cromato, buscando fontes alternativas de óxido de cromo, entre as quais se pode citar a reutilização e a reciclagem de resíduos. Uma fonte promissora têm sido as cinzas provenientes do tratamento térmico de resíduos de couro. Além disso, são estudadas várias rotas químicas para a oxidação do cromo (III), utilizando para isso, inúmeros compostos químicos, além de suas combinações, e diferentes temperaturas.

Kashiwase *apud* Arslan e Orhan (1997) estudaram a oxidação da cromita com sais de sódio (hidróxido de sódio e nitrato de sódio) e temperaturas entre 250°C – 350°C.

Arslan e Orhan (1997) avaliaram a ação oxidante do hidróxido de sódio, visando a possibilidade de produzir cromo (VI) a partir da cromita concentrada em uma fusão alcalina e lixiviação com água em escala de laboratório. Foram investigados os efeitos da temperatura, quantidade de NaOH adicionado e o fluxo de ar sobre a eficiência da oxidação do cromo na fusão alcalina. O produto da fusão foi lixiviado com água para obtenção de uma solução de cromato de sódio (Na₂CrO₄). Obtiveram uma recuperação de 89,3% para uma adição de NaOH quatro vezes maior que a estequiométrica, temperatura de 650°C, vazão de ar de 135L/h, tempo de reação de 5 horas e uma velocidade de agitação de 210 min⁻¹. Conforme os autores, um aumento na temperatura não justificaria o gasto energético, pois para a temperatura de 700°C, o incremento na resposta seria apenas de 3%.

Assim, investigações prévias mostraram que a combinação da fusão alcalina mais a lixiviação é uma técnica promissora para tratar cromita concentrada na recuperação do cromo hexavalente.

Zheng *et al.* (2006) propuseram uma, assim chamada, rota “verde” para o processamento da cromita. Segundo os autores, o ponto principal do novo processo é a oxidação contínua, que ocorre em fase líquida. A mesma consiste em uma solução de hidróxido de potássio e temperatura de 300°C. Zheng *et al.* (2006) afirmam ainda que a reação principal da produção de cromato é a oxidação do cromo (III) a cromo (VI) pelo oxigênio do ar.

Se comparada com a reação gás-sólido da cromita com carbonato de sódio e oxigênio a altas temperaturas (1200°C), a reação e a separação no novo processo podem ser facilmente controladas e quantificadas. Isso ocorre porque a troca de íons O²⁻ no sal (hidróxido de potássio) é similar a do solvente, e a troca de calor e massa é favorecida. Ainda, a eficiência e seletividade da oxidação da cromita são melhoradas significativamente, além de haver uma redução no consumo de energia.

Os experimentos realizados por Zheng *et al.* (2006) foram conduzidos em um reator de aço inoxidável em formato cilíndrico. Foi usado um agitador com velocidade de 800 rpm,

ar comprimido foi introduzido através de um tubo, a uma vazão de 0,4 m³/h. A razão entre hidróxido de potássio/cromita foi 4:1. A solução de hidróxido de potássio foi previamente preparada no reator, o mesmo foi acomodado em um forno com aquecimento, o agitador ligado e o mineral adicionado, a corrente de ar foi acionada. Após o período estipulado, o aparato foi desligado e foram feitos a lixiviação e o resfriamento com água ou solução de hidróxido de potássio. Em certa concentração de KOH ocorreu a precipitação do cromato de potássio formado (K₂CrO₄). A mistura obtida foi filtrada, sendo que o filtrado retornou ao processo, sendo utilizado em novas lixiviações. Os cristais de cromato e os resíduos de cromo foram dissolvidos em água destilada ou fundidos com carbonato de cálcio, sendo analisados os teores de Cr, Fe, Al, etc. A recuperação do cromo contido no mineral foi de aproximadamente 99%.

Resíduos de couros curtidos ao cromo provenientes de diferentes atividades de manufatura podem ser utilizados na produção de cromato de sódio, embora eles necessitem de pré-tratamento (secagem ou queima), visando o ajuste das propriedades físico-químicas e a aplicação de tecnologias adequadas (KOWALSKI e MAZANEK, 1998 e KOWALSKI *et al.* 2007).

Kowalski e Mazanek (1998) afirmam que soluções técnicas desenvolvidas há muito tempo incluem o uso de resíduos vindos do curtimento e da galvanoplastia na produção de cromato de sódio. Substituiu-se a fonte natural de cromo, o mineral cromita, por resíduos que contenham cromo.

As cinzas de resíduos de couro curtidas ao sulfato básico de cromo contêm quantidade significativa de cromo, sendo que parte deste na forma hexavalente, porém em pequenas quantidades. Conforme Godinho (2006), a concentração de cromo VI nas cinzas provenientes do tratamento térmico de resíduos de couros é menor que 400 ppm. Cinzas de um incinerador podem ser usadas como fonte de cromo para várias aplicações (CARNEIRO *et al.*, 2002). Conforme os autores, quando a gaseificação de couro é realizada com outros materiais, tais como plástico e madeira, é gerada uma cinza com qualidade inferior e uma concentração maior de cromo VI. O nível de cromo hexavalente lixiviado das cinzas com água destilada, utilizando uma razão líquido/sólido 10:1 foi de 102,3 mg/L. Ao contrário, quando realiza-se a gaseificação apenas das aparas de couro, tem-se uma cinza com baixas concentrações de substâncias perigosas. A concentração de cromo VI, obtida pela lixiviação das cinzas, nas mesmas condições descritas acima foi de 7,7 mg/L.

Carneiro *et al.* (2002) estudaram a aplicação de misturas de agentes oxidantes na obtenção do cromato a partir das cinzas do tratamento térmico. Entre eles estão o carbonato de sódio (Na₂CO₃), o hidróxido de sódio (NaOH) e o nitrato de sódio (NaNO₃). De acordo com os autores, a mistura de diferentes porcentagens destes compostos provavelmente terá um ponto de fusão mais baixo devido a formação de uma mistura eutética. Outro fator importante para a oxidação do cromo III para o cromo VI é a porosidade da mistura, que pode ser obtida com adição de CaO.

No trabalho de Carneiro *et al.* (2002), as variáveis investigadas na oxidação do cromo presente nas cinzas foram temperatura e tempo de reação, além da combinação de diferentes massas dos reagentes acima citados. Após a oxidação a mistura reacional já em temperatura ambiente, foi lavada com água quente, tantas vezes quantas necessárias, até ser obtida uma solução de água límpida, sem a presença da cor amarela, característica do cromato de sódio.

De acordo com Carneiro *et al.* (2002), para a mistura de Na_2CO_3 e cinzas, a temperatura de reação foi de 800°C , o tempo de reação de 20 minutos, a razão Na_2CO_3 /cinza foi de 1:4 e a recuperação de cromo foi de aproximadamente 100%. A temperatura de reação pode ser diminuída para 750°C com a adição de NaOH ou CaO, obtendo-se recuperação de cromo de aproximadamente 90%. Utilizando hidróxido de sódio em uma razão NaOH/cinza de 1:0,5, com temperatura reacional de 550°C durante 20 minutos, a conversão obtida é de 80%, adicionando nitrato de sódio é possível reduzir a temperatura reacional para 450°C , obtendo resultados semelhantes.

Erdem (2006) estudou a obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas de aparas de couros. O seu trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira, foi estudada a conversão do cromo a cromato em atmosfera de ar e oxigênio. Para tanto as aparas secas de couro foram tratadas em uma mufla, em diferentes temperaturas, durante 60 minutos. Foi adicionado ar e oxigênio a uma taxa de 3L/min. Na segunda etapa, a oxidação do cromo (III) a cromato foi realizada através da oxidação com peróxido de sódio (Na_2O_2). A reação foi conduzida na temperatura ótima obtida na primeira etapa, o tempo de reação foi de 15 minutos, a mistura obtida foi lixiviada com água destilada e o extrato analisado.

Conforme Erdem (2006), na primeira etapa, os melhores resultados foram obtidos quando a reação foi conduzida a temperatura de 850°C , em atmosfera de oxigênio, resultando em uma oxidação do cromo trivalente de 30,41%. Para a segunda etapa, os melhores resultados foram obtidos para uma quantidade de peróxido de sódio oito vezes maior que a estequiométrica. A recuperação de cromo nestas condições foi de 99,45%.

Depois de obter o cromato de sódio, Erdem (2006) estudou a redução do cromo (VI) presente na amostra, para assim obter sulfato básico de cromo. A reação de redução do cromo hexavalente foi realizada usando sulfito de sódio, o pH da solução de cromato de sódio foi ajustado em 2, utilizando ácido sulfúrico, o tempo de reação foi de 30 minutos, para o ajuste do pH da solução de sulfato básico de cromo o autor sugere a utilização de bicarbonato de sódio (NaHCO_3). O autor não cita a basicidade do sulfato básico obtido.

De acordo com Kowalski *et al.* (2007) e Walaska e Kowalski (2000), compostos químicos de cromo são fabricados a partir de cromato de sódio. Atualmente, a produção mundial é de aproximadamente 600.000 toneladas por ano. As novas tecnologias propostas para a produção de cromato de sódio (VI) envolvem a substituição das fontes naturais de cromo por resíduos contendo cromo e o uso de variados tipos de reciclagem (*in-process, on-site, off-site*).

Kowalski *et al.* (2007) e Walaska e Kowalski (2000) abordam um processo onde a cromita ou resíduos contendo cromo são calcinados com carbonato de sódio, óxido de cálcio a altas temperaturas (em torno de 1420K), em atmosfera oxidante. Durante o processo, tanto o carbonato quanto o cromato de sódio estão na fase líquida. A presença da fase líquida reduz a taxa da reação, a qual depende da velocidade da difusão do oxigênio através da mistura reacional. Para aumentar a taxa da reação de oxidação é necessário aumentar a área superficial da fase sólida e diminuir a espessura/altura da mistura no reator. A dolomita pode ser usada para o aumento da área de contato, pois propicia porosidade à mistura. Após a calcinação, o produto resultante é dissolvido com água destilada e a suspensão obtida é filtrada. O filtrado contendo cromato de sódio é o produto desejado. Os poluentes insolúveis presentes na solução são separados na filtração.

Segundo Kowalski *et al.* (2007) e Walaska e Kowalski (2000), cromita com alto conteúdo de cromo (III) contém impurezas, como Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 . Ao adicionar óxido de cálcio, estas impurezas reagem formando compostos insolúveis ou de difícil dissolução em água.

O dicromato de sódio é obtido por acidulação de uma solução de cromato de sódio. O dicromato é menos solúvel em água, e é muito usado como agente oxidante.

Segundo Bayer (1954), o dicromato de sódio encontra-se na forma de cristais, tem cor vermelho-alaranjada, é higroscópico, venenoso e muito cáustico, de sabor amargo.

O dicromato é empregado na indústria do couro, em banhos e na fabricação de taninos. Além de muitas outras aplicações, entre elas: na indústria têxtil, no tingimento das fibras; na indústria de pigmentos; na indústria química técnica (óleos, gorduras, colas, metalurgia, madeira vidreira, proteção anti-corrosiva).

2.4 Resíduos contendo cromo e formas de tratamento

À medida que o couro é processado são gerados resíduos sólidos, alguns perigosos, contendo cromo.

Segundo o último inventário da FEPAM, são gerados, no estado do Rio Grande do Sul, anualmente quase 190 mil toneladas de resíduos sólidos industriais perigosos, conforme a tabela 2.5. Dos quais, cerca de 120 mil toneladas são provenientes do setor coureiro-calçadista, sendo assim, possuem presença de cromo trivalente.

Tabela 2.5: Quantidade de resíduos sólidos gerados pelas diversas atividades industriais

Setor industrial	Quantidade (t/ano)
Couro	118.254
Mecânico	20.800
Metalúrgico	20.624
Químico	18.232
Papel	2.291
Borracha	1.504
Bebidas	1.347
Madeira	1.261
Têxtil	1.214
Diversos	1.027
Elétrico/eletrônico	962
Plástico	940
Alimentar	490
Minerais não metálicos	123
Fumo	82
Gráfico	52
Total	189.203

Fonte: Inventário Nacional de Resíduos Sólidos, FEPAM 2007

Conforme ABICALÇADOS (2008), o Rio Grande do Sul exportou, no ano de 2006, cerca de 82 milhões de pares de calçados, que representam 45% da exportação brasileira de calçados neste período. O Estado é o principal fabricante de calçados do Brasil, possuindo cerca de três mil empresas de calçados.

A região do Vale do Rio dos Sinos é considerada o maior pólo calçadista do mundo. Localizado há 50 quilômetros da capital do Estado, o Vale dos Sinos é responsável por cerca de 60% das exportações brasileiras de calçados em valor e 70% em volume. Os calçados produzidos na região são enviados para mais de 130 países (ABICALÇADOS, 2008).

Conforme Godinho (2006), a UTRESA, empresa localizada em Estância Velha, região metropolitana de Porto Alegre, possui armazenados em seu ARIP (Aterro de Resíduos Industriais Perigosos) mais de 600.000 toneladas de pó de lixadeira, farelo de rebaixadeira e recorte de *wet-blue*, e em torno de 800.000 toneladas de aparas, recortes e retalhos de couro acabado.

Segundo o relatório da FEPAM (2007), em 1993 o Rio Grande do Sul contava com cinco aterros industriais e três centrais de resíduos (recebem resíduos de várias atividades industriais). Dez anos depois, havia 65 aterros licenciados pela FEPAM e as centrais de resíduos passaram para 36. Como 61% das empresas são de pequeno porte e geram apenas 4% dos resíduos perigosos, a orientação do setor técnico da FEPAM foi de concentrar a atenção nas indústrias de porte excepcional (43% dos resíduos), grande e médio porte (28% e 23%, respectivamente).

A disposição em aterros além de gerar chorume também causa outros impactos ambientais, pois, muitas vezes, as áreas onde ocorre a abertura das valas são constituídas de mata nativa, englobando todo um ecossistema. Além disso, há a necessidade de tratar o chorume oriundo destas valas. Caso ocorra vazamento, pode haver o arraste deste líquido por águas das chuvas, ocasionando, assim a poluição de mananciais e a possível intoxicação de animais e seres humanos.

Tendo em vista o constante aumento da produção de resíduos sólidos industriais perigosos, faz-se necessária a busca de alternativas de tratamento para esses resíduos. Atualmente, a maioria das empresas armazena seus resíduos em centrais ou aterros próprios. Porém esta disposição gera um passivo, sendo que a empresa será responsável pelo mesmo para sempre.

Conforme Oschlies (2008), o valor pago pelas empresas para depositar seus resíduos perigosos em aterros (ARIP's) varia entre 58 e 102 R\$/m³, ou 35 e 62 UU\$/m³.

Órgãos ambientais em alguns países classificassem o cromo (III) como produto de Classe de Risco I, classificação adotada pelos órgãos ambientais brasileiros.

Os resíduos contendo cromo são produzidos nos mais diversos ramos industriais. Estes resíduos podem ser divididos em 3 grupos:

- Resíduos sólidos obtidos durante a produção de compostos de cromo;
- Resíduos da indústria de galvanoplastia e curtumes;
- Resíduos de couros (WALAWSKA E KOWALSKI, 2000).

Os resíduos gerados pela indústria coureiro-calçadista podem ser classificados em: resíduos de colagênio não curtido, resíduos de colagênio curtidos e resíduos não protéicos. Os resíduos de colagênio curtidos estão impregnados com cromo, óleos, agentes de curtimento e corantes.

Segundo Vieira (2004) os resíduos sólidos curtidos e não-curtidos constituem, incontestavelmente, a maior quantidade dentre os resíduos gerados e sua destinação representa um problema cada vez mais preocupante, devido sua elevada geração.

Conforme Erdem e Özverdi (2007), uma tonelada de pele (antes de curtir) resulta em 200 kg de couro e mais de 600 kg de resíduos sólidos ou subprodutos. Estima-se que anualmente a indústria de couro gera 600.000 toneladas de resíduos sólidos em todo o mundo, onde aproximadamente 40-50% das peles são perdidas em aparas e farelos. Uma quantidade significativa de curtentes e demais produtos utilizados durante o processamento das peles permanece nos resíduos sólidos e líquidos. Aparas e farelos contendo cromo constituem 75% dos resíduos sólidos gerados no processamento de couros.

Na literatura são citadas diferentes propostas para o tratamento dos resíduos sólidos contendo cromo.

Germann (1994) cita que deve ser encontrada uma maneira aceitável econômica e ecologicamente para a disposição ou utilização dos lodos e resíduos contendo cromo. Para o autor, o método mais promissor é o tratamento térmico.

Conforme Yilmaz *et al.* (2007), a pirólise é uma das alternativas para tratamento dos resíduos sólidos de curtumes. A pirólise tem sido amplamente aplicada para resíduos orgânicos, tais como resíduos vindos de atividades agrícolas, lodos de esgoto e resíduos plásticos. O processo de pirólise envolve aquecimento do material contendo carbono em atmosfera inerte. Os produtos são gases, óleo e resíduos contendo carbono. O gás e o óleo podem ser usados como combustível, o óleo também pode ser usado como matéria prima para indústria química. Os resíduos contendo carbono podem ser queimados como combustível ou depositados adequadamente, desde que os metais pesados estejam fixados na matriz carbonácea, o resíduo também é adequado para a produção de carvão ativado.

Yilmaz *et al.* (2007) estudaram a pirólise dos resíduos de couro contendo cromo, resíduos de couro curtidos ao tanino vegetal e farelo de rebaixe, em atmosfera de nitrogênio a temperaturas entre 450 a 600°C. Os experimentos foram conduzidos em um reator de aço inoxidável, em pressão atmosférica, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min., o tempo de reação foi de 2 horas. Foram obtidas três fases: uma gasosa, uma líquida, formada por água e óleo (contendo compostos asfaltenos, aromáticos, alifáticos e polares), a fase char e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. A formação de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ é mais observada na pirólise de resíduos de couro curtidos ao cromo e os farelos de rebaixe. O $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ é formado pela reação entre NH_3 e CO_2 , sabe-se que NH_3 é formada pela degradação de polipeptídios e o dióxido de carbono é formado pela descarboxilação dos carboxilatos.

Taylor *apud* Silva (2007) estudou o processo de hidrólise enzimática do farelo de rebaixe utilizando uma protease comercial ativa em pH alcalino. Devido a insolubilidade do cromo em pH elevado, a enzima pode solubilizar a proteína sem solubilizar o cromo. No experimento, foi utilizada cal para corrigir o pH e foi obtida uma decomposição de aproximadamente 75% do farelo com um teor de cromo inferior a 4,5%, sugerindo que o hidrolisado pode ser utilizado em fertilizantes e na indústria de cosméticos. Em estudo posterior, Taylor *apud* Silva (2007) avaliou o uso de outros agentes alcalinizantes. Os agentes alcalinizantes testados foram óxido de magnésio isolado ou em combinação com hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio ou carbonato de sódio. A conclusão do trabalho mostra que o óxido

de magnésio, isolado ou em combinação, aumenta a eficiência da solubilização das proteínas e reduz a quantidade de enzima necessária, tornando o tratamento mais barato.

As enzimas proteolíticas catalisam a quebra das ligações peptídicas e aceleram a velocidade da reação. Estas enzimas consistem da classe das hidrolases, sub-classe das peptidases, constituindo uma grande família dividida em grupos conforme a posição onde a ligação peptídica é rompida (Silva, 2007).

Cabeza *et al.* (1999) estudaram a recuperação de resíduos de pele de ovinos isolando a proteína, e no reciclo do cromo. Ficou demonstrada a possibilidade de reutilizar esse cromo no processo de curtimento, através de experimentos onde peles de ovelhas foram curtidas com sulfato de cromo comercial e com o resíduo recuperado. As análises químicas do *wet-blue* e testes físicos realizados no couro na etapa de *crust* mostraram não haver diferenças significativas entre os mesmos.

Sreeram e Ramasami (2003) citam a hidrólise através da utilização de cal, soda cáustica ou qualquer outro álcali fraco ou ainda, proteases alcalinas. Este processo permite a recuperação da proteína hidrolisada como gelatina e o hidrolisado de cromo dos resíduos sólidos. A gelatina obtida pode ser aplicada em filmes fotográficos e revestimentos de têxteis. O hidrolisado com cromo pode ser redissolvido usando ácido sulfúrico para gerar sulfato de cromo que pode ser reutilizado no curtimento. Além disso, sugere a reutilização de aparas de couro em diversos artigos, sendo assim, possível agregar valor a estes resíduos.

Sreeram e Ramasami (2003) também citam a utilização dos lodos resultantes das estações de tratamento dos curtumes na produção de cromato ou a sua incorporação em argilas utilizadas na produção de tijolos, para isso seriam necessárias condições especiais de produção, a fim de imobilizar o cromo, evitando que ocorra lixiviação do mesmo.

Swarnalatha *et al.* (2007) citam os aterros e o tratamento térmico. Segundo o mesmo o aterramento deve ser evitado devido à alta emissão de poluentes e a baixa recuperação de energia. O tratamento térmico é aconselhado devido à redução no volume dos resíduos sólidos, facilitando a disposição final. Este tipo de tratamento envolve a combustão, gaseificação e pirólise, além disso, possibilita a recuperação de energia. O investimento inicial é maior, porém representa apenas um sexto do custo total da disposição em aterros.

Swarnalatha *et al.* (2007) colocam que deve ser dada atenção especial para a formação de elementos tóxicos: cromo (VI), compostos orgânicos halogenados, hidrocarbonetos poliaromáticos. As espécies formadas em maior quantidade durante o tratamento térmico dos resíduos sólidos são $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (s), CrOCl_2 (g), e Cr_2O_3 . A composição do resíduo e a concentração de O_2 no incinerador são determinantes na conversão do Cr^{3+} a Cr^{6+} .

O autor citado acima submeteu as cinzas a um processo de solidificação/estabilização com objetivo de imobilizar o contaminante, reduzir a possibilidade de transporte do mesmo para o meio-ambiente, aumentar a integridade estrutural do material tratado. Após este tratamento as cinzas foram incorporadas ao cimento. Os blocos de concreto fabricados com

esta matéria-prima apresentaram boa resistência e boa capacidade de fixação do metal (aproximadamente 99,99%).

No estudo desenvolvido por Swarnalatha *et al.* (2007), os gases resultantes do tratamento térmico também foram devidamente tratados, após primeiramente, terem sofrido combustão catalítica em uma cerâmica impregnada com níquel usando ar como oxidante. O gás resultante desta etapa passou por uma lavagem alcalina para a remoção de vapores ácidos.

Conforme Cúria *et al.* (2003), o tratamento térmico de resíduos da indústria do couro consiste na combustão, na pirólise ou na conversão térmica a baixa temperatura. Incineração a baixa temperatura e com baixa oferta de oxigênio evita a oxidação do cromo trivalente a hexavalente. Neste caso, o cromo encontrado na cinza pode ser utilizado pela indústria metalúrgica.

Godinho (2006) estudou a gaseificação e a combustão dos resíduos de couro da indústria calçadista. Durante este tratamento os resíduos passam por diversas etapas, sendo que o primeiro estágio é constituído de um reator de gaseificação, onde ocorre a secagem do resíduo, perda da matéria volátil, a injeção do agente gaseificante (ar) e a produção de gás combustível. Em seguida, ocorre a oxidação do gás combustível no reator de oxidação. Os gases provenientes deste processo passam por um ciclone, em seguida por um sistema de resfriamento e então, por uma lavagem com solução de hidróxido de sódio. O objetivo destas etapas é atender as especificações determinadas na legislação para as emissões atmosféricas.

As cinzas foram recolhidas em um cinzeiro na base do reator de gaseificação. Os principais elementos presentes nas cinzas são o cromo, o silício, o alumínio e o ferro. O cromo está presente na forma de eskolaita (Cr_2O_3) e cromita de alumínio ($\text{Fe}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$), enquanto o silício está presente na forma de quartzo e cristobalita. A tabela 2.6 apresenta os compostos ou elementos presentes nas cinzas coletadas no cinzeiro.

Tabela 2.6: Resultados obtidos através de fluorescência de raios X nas cinzas

<i>Composto ou elemento</i>	<i>(%)</i>
Cr_2O_3	55,91
SiO_2	23,58
Al_2O_3	7,35
SO_4	2,81
Fe_2O_3	2,59
TiO_2	1,53
P_2O_5	1,59
CaO	1,20
NaO_2	1,08
K_2O	0,79
Cl	0,72

Fonte: Godinho (2006)

Segundo Godinho (2006), todas as emissões atmosféricas estão abaixo dos limites máximos previstos pela resolução do CONAMA 316/02, que regulamenta o tratamento térmico de resíduos perigosos. Além disso, Godinho (2006) também sugere a utilização do resíduo da indústria calçadista (biomassa) para a geração de energia, podendo ser utilizada na produção de energia elétrica ou ainda, na geração de vapor saturado, que nesse caso, poderá ser utilizado no processo produtivo das indústrias do setor coureiro-calçadista.

A tabela 2.7 aborda algumas alternativas de tratamento para os resíduos contendo cromo.

Tabela 2.7: Alternativas de tratamento para os resíduos contendo cromo.

Tratamento físico-químico	Obtenção de proteínas
	Produção de couro aglomerado
	Descurtimento e reaproveitamento do cromo
	Imobilização
	Produção de carvão ativado
	Aterro
Tratamento Biológico	Compostagem /Tratamento aeróbio
Tratamento Térmico	Geração de combustíveis
	Gaseificação, combustão, pirólise

Adaptado de Oschlies (2008)

A seguir são apresentadas as alternativas estudadas em diversos países para o aproveitamento energético dos resíduos contendo cromo (OSCHLIES, 2008):

- Obtenção de biogás;
- Conversão a baixas temperaturas (Alemanha);
- Processo pirolítico (Turquia);
- Oleificação catalítica à baixa pressão (Alemanha);
- Produção de biodiesel por meio de bactérias especializadas (Inglaterra).

Abaixo estão citados alguns institutos, universidades e centros de pesquisa que se dedicam a estudar o tratamento dos resíduos contendo cromo e seu aproveitamento térmico (OSCHLIES, 2008):

- Instituto Central de Pesquisa em Couro (Índia);

- Centro de Pesquisa em Energia, Meio Ambiente e Tecnologia – CIEMAT (Espanha);
- Kopf AG (Alemanha);
- Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS (Brasil);
- Centro de Tecnologia em Couro BLC (Inglaterra);
- Centro de Pesquisa de Karlsruhe (Alemanha).

2.5 Pesquisa para tratamento térmico dos resíduos e recuperação de cromo realizadas na UFRGS

No Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), têm sido realizadas pesquisas a respeito da utilização das cinzas, provenientes do tratamento térmico dos resíduos de couro da indústria calçadista, visando à produção de cromato de sódio e posterior obtenção de sulfato básico de cromo. O processo de tratamento térmico foi estudado por Godinho (2001) e (2006), a recuperação do cromo contido nas cinzas foi estudada por Vieira (2004) e Pereira (2006).

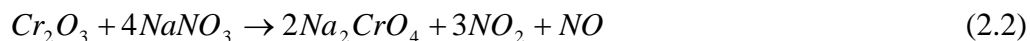
As cinzas utilizadas na obtenção do cromato de sódio foram coletadas na planta piloto para a gaseificação e combustão de resíduos de couro localizada na empresa Preservar – Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda, situada na cidade de Dois Irmãos – RS. Os resíduos foram oriundos de empresas do setor calçadista da região.

A Preservar - Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda é uma cooperativa composta por quatro fábricas de calçados do município de Dois Irmãos. A empresa possui aterro para resíduos industriais perigosos (ARIP) e no mesmo local encontra-se instalada uma planta piloto com capacidade nominal para processar 100 kg/h de resíduos da indústria calçadista. A planta piloto foi construída com recursos captados de órgãos de fomento (FAPERGS, CNPq e FINEP) e empresas privadas (Luftech Soluções Ambientais Ltda., Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda. e Fundação Paulo Leuck Schuck - FUNDACOURO). A coordenação do projeto é do Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A empresa Preservar dispõe em aterros cerca de 150 toneladas/mês de resíduos, a maioria aparas de couro curtido ao cromo, no estado acabado ou semi-acabado.

Vieira (2004) investigou a influência das variáveis temperatura e tempo de reação, taxa de aquecimento, vazão de ar e quantidade de dolomita sobre o grau de oxidação do cromo. Os ensaios foram realizados com a cinza produzida na planta piloto. Os resultados indicaram um grau de oxidação superior a 96% para cinzas coletadas no ciclone e de 99,5% para cinzas coletadas no cinzeiro do reator de gaseificação. O ponto ótimo obtido foi a uma temperatura de 1180°C e uma taxa de aquecimento de 8°C/min.

Pereira (2006) desenvolveu seu trabalho empregando a fusão alcalina das cinzas provenientes do tratamento térmico com hidróxido de sódio em excesso (razão entre cinzas e NaOH de 1:7) e condições oxidativas, analisando a influência da temperatura de reação, tempo de reação, vazão de ar sobre a formação de cromato de sódio (VI) considerando a operacionalidade e o grau de oxidação. O modelo reacional utilizado foi de temperaturas na faixa de 600 - 700°C. Além disso, avaliou a viabilidade da solubilização das cinzas em água e ácido clorídrico em temperatura ambiente e sob aquecimento. De acordo com os resultados obtidos, concluiu que há grande quantidade de sólidos solúveis presentes nas cinzas, o que justifica a solubilização. As condições que apresentaram melhores resultados foram: solubilização com solução de ácido clorídrico 3,6%, tempo de repouso de 6 horas e com o uso de aquecimento, temperatura de 75°C, resultando uma extração percentual de sólidos de 10,8. As condições ótimas para a obtenção do cromato foram temperatura de 700°C, tempo de reação de 22,5 minutos e uma vazão de ar de 75L/h. A conversão de cromo trivalente a cromo hexavalente foi de aproximadamente 83%. Em seguida, a autora obteve sulfato básico de cromo, adicionando, ao cromato de sódio obtido, glicose e ácido sulfúrico. O ajuste do pH, da solução de sulfato de cromo obtida, foi realizado com hidróxido de sódio (NaOH). As soluções obtidas apresentaram basicidade entre 45 e 50%,

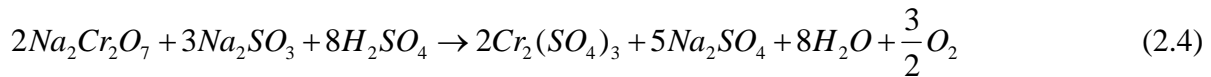
Neste trabalho o cromato de sódio será obtido a partir das cinzas provenientes do tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista, sendo que a oxidação do cromo III, presente na cinza, a cromo VI será realizada utilizando nitrato de sódio, conforme a reação 2.2:



O nitrato de sódio é um pó branco, cristalino, sem odor e levemente higroscópico. As suas principais aplicações são: indústrias de construção como aditivo de concreto, para obtenção de propriedades especiais; indústrias químicas, petroquímicas e de metal, como constituinte de sais de transferência de calor; indústrias químicas e farmacêuticas como agente oxidante; setor de produtos químicos industriais, para a produção de agentes anti-corrosão; indústria de vidros, para classificar vidro fundido na produção de vidros de alta qualidade; indústria de explosivos e fogos de artifício, para produção de explosivos, pólvora, chamas (luzes) e possui ponto de fusão de 308°C e sua decomposição térmica ocorre à temperatura de 600°C.

A partir do cromato de sódio será obtido o dicromato de sódio, pela adição de ácido sulfúrico, conforme a reação 2.3. Em seguida, obtém-se sulfato básico de cromo. A obtenção de sulfato de cromo ocorre através da redução do cromo (VI) para a sua forma menos móvel e menos tóxica (cromo III), de acordo com a reação 2.4. Diversos agentes redutores podem ser utilizados nesta redução, entre eles: sacarose, glicose, glicerina, serragem, melão e ainda, dióxido de enxofre, bissulfito, tiosulfato e sulfito de sódio, sendo que a reação ocorre em presença de ácido, normalmente sulfúrico (HOINACKI *et al.*, 1994). Conforme Erdem (2006), os agentes redutores mais utilizados para soluções aquosas de cromo hexavalente são dióxido de enxofre, sulfito de sódio, compostos de ferro ou ferrosos e alguns compostos

orgânicos, porém os agentes redutores mais adequados, na opinião do autor, são dióxido de enxofre e sulfito de sódio. Quando estes compostos são utilizados, a solução obtida é relativamente pura e mais adequada para o curtimento, pois a mesma não contém íons estranhos.



Neste trabalho a redução do cromo hexavalente a cromo trivalente será realizada com sulfito de sódio, em meio ácido e a acidificação será feita com ácido sulfúrico.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na realização deste estudo. Em seguida, serão apontados os métodos utilizados para obtenção do cromato de sódio e sulfato básico de cromo. Além disso, serão expostos também os testes realizados para verificar o poder curtente do sal de cromo obtido. Estes testes foram realizados utilizando pó de pele e posteriormente amostras de peles calciradas. As metodologias usadas na análise dos resultados também serão apresentadas.

3.1 Materiais

3.1.1 *Matéria prima*

Neste trabalho foram utilizadas cinzas geradas, na planta piloto de tratamento térmico de resíduos de couro da empresa Preservar – Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda, situada na cidade de Dois Irmãos – RS. Os resíduos foram oriundos de empresas do setor calçadista da região.

As cinzas foram coletadas no cinzeiro do reator de gaseificação, sendo moídas em moinho de bolas, para obter granulometria menor que $75\mu\text{m}$ e armazenadas em frascos adequados. A embalagem foi mantida em dessecador.

A cinza possui uma composição heterogênea, pois é originada da mistura dos resíduos de várias empresas. Assim, foi coletada uma quantidade de cinzas suficiente para a realização de todas as etapas experimentais.

A concentração de óxido de cromo nas cinzas foi determinada conforme a norma ASTM D 2807-93 (1998), onde o cromo é determinado na forma de cromo (VI). Os resultados obtidos foram confirmados através de análise de absorção atômica.

Além disso, também foi utilizado como matéria-prima na etapa de obtenção de cromato de sódio, o nitrato de sódio, este produto agiu como agente fundente. Em seguida, o cromato de sódio obtido em laboratório foi utilizado como matéria prima na obtenção de sulfato básico de cromo, os principais reagentes utilizados nas reações de obtenção deste produto foram: ácido sulfúrico, sulfito de sódio, hidróxido de sódio e bicarbonato de sódio.

3.1.2 Equipamentos

O cromato de sódio foi obtido através da oxidação do cromo (III) presente nas cinzas. A reação de oxidação foi realizada em um forno, conforme a figura 3.1:

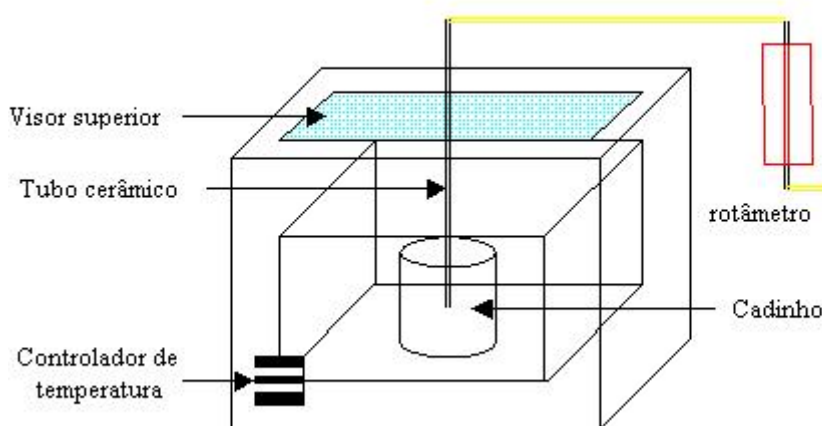


Figura 3.1: Forno utilizado na obtenção de cromato de sódio. Fonte: Vieira, 2004

O forno é constituído por um controlador de temperatura, marca NOVUS modelo N1100, um sistema de aquecimento através de resistências elétricas localizadas nas paredes laterais junto ao refratário, um sistema de fornecimento de ar realizado por meio de um cilindro de alta pressão contendo ar sintético, um tubo cerâmico utilizado na admissão do ar, um medidor de vazão do ar de entrada na câmara de reação por meio de um rotâmetro e cadinho com alto teor de alumina para realização dos experimentos, neste caso reação entre as cinzas e o nitrato de sódio.

Para obtenção do sulfato básico de cromo foi utilizado um balão de 3 bocas e um sistema de resfriamento, com fluxo de água contínuo.

3.2 Métodos experimentais

3.2.1 Obtenção de cromato de sódio

O cromato de sódio (Na_2CrO_4) é obtido a partir da oxidação do cromo presente nas cinzas, o mesmo passa da sua forma trivalente (cromo III) para a forma hexavalente (cromo VI).

A reação de oxidação do cromo (III) ocorre em um cadinho cilíndrico com alto teor de alumina. No cadinho são misturados o material fundente e as cinzas. O cadinho é colocado em um forno, com controle de temperatura. A temperatura e o tempo de reação desejada são programados. O aquecimento ocorre a uma taxa de 10°C/minuto até que a temperatura da reação seja atingida. Quando a mistura reacional atinge a temperatura desejada efetua-se a inserção de ar, o qual é inserido no centro do cadinho. A vazão de ar é controlada através de um rotâmetro. O aparato (cadinho e mistura reacional) fica por um tempo pré-determinado na temperatura do experimento. Depois de decorrido o tempo de reação, o cadinho é retirado do forno e colocado em uma estufa, com temperatura de aproximadamente 200°C. Este procedimento visa o resfriamento gradual do cadinho, pois o mesmo é retirado do forno imediatamente depois de decorrido o tempo de reação, sendo assim, encontra-se em temperatura elevada. Então, faz-se a solubilização da mistura obtida, pois a mesma fica aderida ao cadinho. Este processo é possível devido à alta solubilidade do cromato de sódio. O cadinho é acomodado em um béquer de 1000 ml e a mistura é solubilizada com água bidestilada à temperatura ambiente. A solução resultante é filtrada em papel filtro de fibra de vidro, com funil de Büchner de 12,5 cm de diâmetro. A torta é lixiviada com água à temperatura ambiente até que esta se torne límpida e transparente, isso é, sem a coloração amarelada, característica do cromato de sódio. A torta é armazenada para ser analisada posteriormente. O filtrado é recebido em um kitassato de 1000 ml. O filtrado é avolumado em balões de 0,5L, 1L ou 2L, de acordo com o volume obtido.

A figura 3.2 apresenta um fluxograma das etapas necessárias para a obtenção de cromato de sódio.



Figura 3.2: Etapas necessárias para obtenção do cromato de sódio

Fatores constantes

Algumas variáveis foram mantidas constantes ao longo do processo de investigação das condições ideais para obtenção do cromato de sódio.

- Geometria do cadinho – cadinho de alto teor de alumina com 10 cm de altura e 7 cm de diâmetro;
- Geometria do tubo para inserção de ar – 0,6 cm de diâmetro interno e 1 cm de diâmetro externo;
- Fonte de oxigênio para o experimento – ar sintético;
- Temperatura da água utilizada na solubilização da mistura depois de decorrido o tempo de reação e lixiviação da torta – temperatura ambiente;
- Composição da cinza utilizada – 49% de óxido de cromo;
- Fonte de nitrato de sódio (NaNO_3) – reagente de pureza analítica;

- Massa de cinzas utilizada – 6 g.

Fatores investigados

Os parâmetros investigados para a obtenção de cromato de sódio foram:

- A temperatura de reação;
- A razão mássica entre o nitrato de sódio e as cinzas;
- A vazão de ar;
- O tempo de reação.

Para todos os fatores investigados, os experimentos foram realizados em duplicata.

Temperatura – verificação da influência da mesma sobre o grau de oxidação do cromo contido nas cinzas. As variáveis mantidas constantes, nesta etapa, foram a vazão de ar ($V = 0$ L/h), tempo ($t = 90$ min), razão mássica entre o nitrato de sódio e as cinzas ($R = 3,3$ g/g).

Conforme Carneiro *et al.* (2002) o ponto de fusão do nitrato de sódio é 308°C , assim os experimentos foram realizados em temperaturas mais elevadas, a fim de garantir que a mistura reacional esteja no estado fundente.

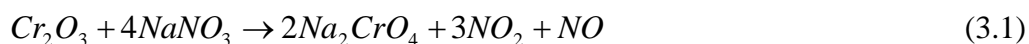
As temperaturas investigadas foram: 500°C , 600°C , 700°C , 750°C , 800°C e 900°C .

Vazão de ar – verificação da influência da adição de ar à mistura reacional na oxidação do cromo contido nas cinzas. A temperatura foi mantida constante durante os experimentos ($T=750^{\circ}\text{C}$), a razão mássica entre o nitrato e as cinzas foi de 3,3, e o tempo de reação foi de noventa minutos.

Foram realizadas reações com as seguintes vazões de ar: 50L/h e 100L/h

Razão mássica – verificação da influência da razão entre a massa de nitrato de sódio (NaNO_3) e a massa de cinzas na oxidação do óxido de cromo presente nas cinzas.

Considerando que a reação, entre o óxido de cromo e o nitrato de sódio, ocorre conforme equação 3.1:



Temos que a quantidade estequiométrica de nitrato de sódio será de 4 mols para 1 mol de óxido de cromo. A partir desta análise foram calculadas as razões mássicas entre o nitrato de sódio e as cinzas, conforme a tabela 3.1.

Tabela 3.1: Variação da razão mássica e molar entre os reagentes

<i>Excesso de reagente NaNO₃ (%)</i>	<i>Razão molar Cr₂O₃/ NaNO₃ (mol/mol)</i>	<i>Razão mássica NaNO₃/cinzas (g/g)*</i>
0	¼ (estequiométrica)	1,1
50	1/6	1,65
100	1/8	2,2
200	1/12	3,3
400	1/20	5,5

* Para 49% de Cr₂O₃ nas cinzas

A temperatura e o tempo de reação foram fixados, respectivamente, em 750°C e 90 minutos, não foi adicionado ar à mistura reacional.

As razões mássicas investigadas foram: 1,1, 1,65, 2,2, 3,3, 5,5.

Tempo de reação – verificação da influência do tempo de reação sobre a oxidação do cromo presente nas cinzas.

Nesta etapa foi investigada também a fração de óxido de cromo oxidada durante o tempo de aquecimento do forno ($t = 0$). O cadinho é alocado no interior do forno, quando este está à temperatura ambiente, assim, avaliou-se a oxidação ocorrida durante o aquecimento do equipamento.

Foram investigados os seguintes tempos de reação: 30 minutos, 60 minutos, 90 minutos e 120 minutos.

A razão mássica entre o nitrato e as cinzas foi fixada em 2,2, não foi realizada a adição de ar à mistura reacional e a temperatura da reação foi de 750°C para todos os experimentos.

3.2.2 Grau de oxidação do cromo (U%) presente nas cinzas

O grau de oxidação do cromo trivalente foi calculado em função da quantidade de cromo trivalente convertido em cromo hexavalente. A equação 3.2 apresenta o cálculo da fração de cromo (III) convertido em cromato de sódio (VI):

$$U(\%) = \left(1 - \frac{Cr_f}{Cr_i} \right) * 100 \quad (3.2)$$

Onde

$[Cr_f]$ é a fração de óxido de cromo (III) presente no resíduo (do filtro) após a reação de oxidação;

$[Cr_i]$ é a fração de óxido de cromo (III) presente nas cinzas antes da reação de oxidação.

As concentrações $[Cr_i]$ e $[Cr_f]$ são determinadas nas cinzas e no resíduo, antes e depois da reação de oxidação, respectivamente, através da norma ASTM D 2807 – 93 (1998). Os resultados obtidos através da análise titulométrica foram comparados com os resultados obtidos em análises de absorção atômica, apresentando resultados semelhantes. Optou-se em proceder a análise desta maneira devido a maior praticidade e agilidade da mesma, uma vez que as análises de absorção atômica teriam que ser realizadas em outros laboratórios ou em empresas privadas, sendo necessário maior tempo para obtenção dos resultados.

Análise da quantidade de resíduos gerados durante o processo de obtenção de cromato de sódio através da utilização do nitrato de sódio como material oxidante: a fim de obter a relação entre a quantidade de cromato de sódio produzido e a quantidade de resíduos gerados, realizou-se um balanço de massa durante o processo de obtenção do cromato de sódio. O filtro utilizado para filtração da solução de cromato de sódio foi seco e pesado, sendo mantido em dessecador até a sua utilização. Depois do processo de filtração, o conjunto filtro e resíduos retidos foi submetido à secagem, em estufa a 100°C, até que se obtivesse massa constante, foi determinada a massa do mesmo. Em seguida, realizou-se análise do resíduo para verificar a fração de cromo remanescente no mesmo, através da determinação do cromo total, segundo norma ASTM D 2807-93 (1998). Assim, calculou-se a fração convertida em cromo hexavalente, e observou-se a quantidade de resíduos gerados durante o processo.

3.2.3 Obtenção do sulfato básico de cromo

O sulfato básico de cromo (SBC) foi obtido a partir do cromato de sódio.

O objetivo principal deste estudo é obter sulfato básico de cromo com características semelhantes às do produto comercial, principalmente quanto à basicidade, já que esta é uma característica fundamental para a ação curtente dos sais de cromo.

Os testes iniciais foram realizados utilizando 100 ml de cromato de sódio. A concentração de cromato de sódio na solução foi calculada conforme a conversão obtida de cromo trivalente para cromo hexavalente na reação de oxidação. Para a realização das etapas experimentais tomou-se o cuidado de utilizar soluções de cromato de sódio que apresentaram valores de oxidação próximos e a mesma diluição.

O pH da solução de cromato de sódio foi medido, em seguida, adicionou-se ácido sulfúrico para formação de dicromato de sódio, o pH da solução de dicromato de sódio foi verificado. A reação de formação de dicromato de sódio está expressa na equação 2.3

Neste trabalho foi utilizado sulfito de sódio para a reação de redução do cromo (VI) (conforme equação 2.4). O sulfito de sódio foi transferido para um balão de três bocas, em seguida acrescentou-se a solução de dicromato de sódio. O balão foi imerso em um sistema de resfriamento e agitação. O banho de resfriamento foi utilizado com o objetivo de evitar o aquecimento da solução, uma vez que a adição de ácido sulfúrico poderia causar incremento na temperatura. O sulfito de sódio e o dicromato de sódio reagiram por um tempo pré-determinado.

Depois de decorrido este tempo, adicionou-se ácido sulfúrico a fim de que todo o cromo presente na amostra se reduzisse. Ambos os reagentes (sulfito de sódio e ácido sulfúrico) foram utilizados em excesso. O ponto final da reação não é visual, assim, realizou-se um teste qualitativo para a presença de Cr (VI), conforme segue: foram retiradas 5 gotas da solução (do balão) e colocadas em um tubo de ensaio, foram adicionadas 2 gotas de HNO₃ (3M), 20 gotas de éter etílico e 3 gotas de H₂O₂ (3%). A mistura foi agitada, e uma coloração azul na camada de éter indicou a presença de cromato de sódio. Foi adicionado ácido sulfúrico até que a camada de éter ficasse incolor (PEREIRA, 2006).

Quando a redução de todo o cromo era confirmada através do teste descrito acima, o produto da reação era transferido para um becker e o pH da solução de sulfato de cromo obtida era verificado.

O ajuste do pH da solução de sulfato de cromo obtida em laboratório foi realizado utilizando como referência uma solução de sulfato básico de cromo comercial (Chromossal B, fabricado pela Lanxess, 33% de basicidade, com 26% de óxido de cromo) com a mesma concentração do sulfato obtido em laboratório. O ajuste do pH foi realizado através da adição de hidróxido de sódio ou bicarbonato de sódio.

A solução foi armazenada em frascos fechados e posteriormente foi utilizada em testes preliminares em pó de pele e/ou curtimento de amostras de peles.

Nas soluções de sulfato básico de cromo (SBC) foram realizadas análises de basicidade, ASTM 3897-91 e teor de óxido de cromo (Cr₂O₃), NBR 13.341 ou ASTM 3898-93.

A figura 3.3 apresenta o fluxograma para obtenção do sulfato básico a partir do cromato de sódio.

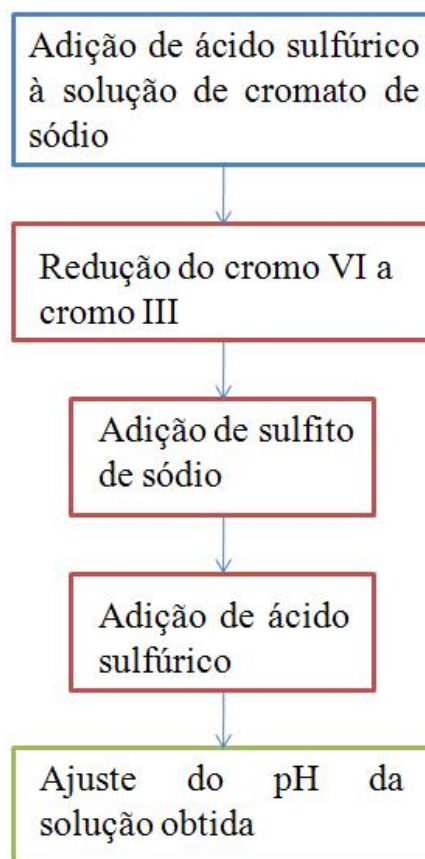


Figura 3.3: Etapas necessárias para a obtenção do sulfato básico de cromo

Fatores constantes

Alguns fatores foram mantidos constantes durante a reação para obtenção do sulfato básico de cromo:

- Temperatura de reação – temperatura ambiente;
- Fonte de sulfito de sódio (Na_2SO_3) – reagente de pureza analítica.

Fatores investigados

Os parâmetros investigados para a obtenção do sulfato básico de cromo foram os seguintes:

- Razão molar (RM) entre sulfito de sódio e dicromato de sódio (mols de Na_2SO_3 /mols de dicromato);
- pH da solução de dicromato;

- Tempo de reação [t (minutos)] – entre sulfito de sódio e dicromato de sódio, antes da adição do ácido sulfúrico
- Agente basificante (B) – utilizado no ajuste do pH da solução de sulfato de cromo.

Para todos os fatores investigados, os experimentos foram realizados em duplicata.

Razão molar entre sulfito de sódio e dicromato de sódio – nesta etapa foi avaliada a influência, sobre a redução do cromo hexavalente, da razão molar entre o sulfito de sódio e dicromato de sódio.

A cinza proveniente do tratamento térmico dos resíduos de couro da indústria calçadista contém impurezas que podem ser arrastadas para a solução de cromato de sódio, e assim, faz se necessário um excesso de sulfito de sódio, pois além do cromo, outros compostos poderão sofrer redução. A reação entre o dicromato de sódio e sulfito de sódio é dada pela equação 2.4. Foram testadas três diferentes razões molares entre sulfito e dicromato. A tabela 3.2 apresenta as variações (excesso de agente redutor) avaliadas. Foram mantidos constantes o pH da solução de dicromato (pH = 2), o tempo de reação entre sulfito e dicromato, antes da adição de ácido sulfúrico (t = 5min). O ajuste do pH da solução de SBC obtida foi realizado com hidróxido de sódio.

Tabela 3.2: Variação molar entre os reagentes sulfito de sódio e dicromato de sódio

<i>Excesso de reagente Na₂SO₃(%)</i>	<i>Razão molar Na₂SO₃/Na₂Cr₂O₇ (mol/mol)</i>
0	3/2 (estequiométrica)
100	6/2
300	12/2

pH e Tempo – nesta etapa foram realizados experimentos a fim de encontrar o pH da solução de dicromato de sódio que resulte em basicidades mais próximas da considerada ideal (33%). Também foi investigada a influência do tempo de reação entre dicromato de sódio e sulfito de sódio, antes da adição do ácido sulfúrico, que completa o processo de redução. Estudaram-se diferentes tempos de reação com diferentes valores de pH da solução de dicromato de sódio. A tabela 3.3 apresenta os experimentos realizados, serão realizadas reações com pH inferior e superior a 2.

Tabela 3.3: Experimentos realizados para encontrar o pH ideal da solução de dicromato de sódio e o melhor tempo de reação entre sulfito de sódio e dicromato de sódio

<i>Exp.</i>	<i>RM(mol/mol)</i>	<i>t(min)</i>	<i>pH</i>	<i>B</i>
1	6	5	1	NaOH
2	6	5	2	NaOH
3	6	5	3	NaOH
4	6	15	1	NaOH
5	6	15	2	NaOH
6	6	15	3	NaOH
7	6	30	2	NaOH

Agentes basificantes – Investigação da influência do agente basificante (utilizado para o ajuste do pH) na basicidade do sulfato básico de cromo. Para o ajuste do pH da solução de sulfato básico de cromo obtido em laboratório foram utilizados bicarbonato de sódio ou hidróxido de sódio, a razão molar entre sulfito de sódio e dicromato de sódio foi fixada em seis, o tempo de reação antes da adição de ácido sulfúrico foi de cinco minutos e o pH da solução de dicromato de sódio foi 2.

3.2.4 Curtimento do pó de pele

Conforme Silva (2007) o pó de pele é produzido a mais de cem anos para analisar a capacidade tanante de extratos vegetais. Nestas determinações uma solução de tanino é filtrada enquanto passa por um leito de pó de pele ou a solução tanante com pó de pele é agitada e depois filtrada, sendo a substância tanante determinada pela diferença de massa de sólidos da solução. O pó de pele é obtido a partir de peles verdes que são intensamente lavadas, cortadas em pedaços de um metro quadrado, descarnadas, levemente curtidas com cromo por algumas horas a temperaturas amenas ou não-curtidas, secas, cortadas em pequenos pedaços e finalmente moídas em um pó fino e volumoso.

O pó de pele é padrão, principalmente quanto às suas características de absorção (HEIDEMANN, 2003). A tabela 3.4 apresenta as características do pó de pele.

Tabela 3.4: Caracterização do pó de pele de Freiberg

<i>pH</i>	5,2 – 5,6
Teor de óxido de cromo	< 0,5%
Teor de cinzas	< 0,9%

Segundo Gutterres (1999) o pó de pele também é muito utilizado para diversos testes de curtimento e outras aplicações. Graças a sua fina (e uniforme) distribuição, possui uma grande superfície de contato e rápida absorção de água. O pó de pele é tratado em suspensão em meio aquoso adicionado de curtentes, e a suspensão é filtrada. O pó de pele tratado é compactado na forma de tabletes e pode ser submetido a determinados ensaios para caracterização de algumas propriedades consideradas de interesse na avaliação dos processos.

A solução residual também pode ser submetida às análises químicas, além disso, pode-se determinar o teor de cromo fixado ao pó de pele.

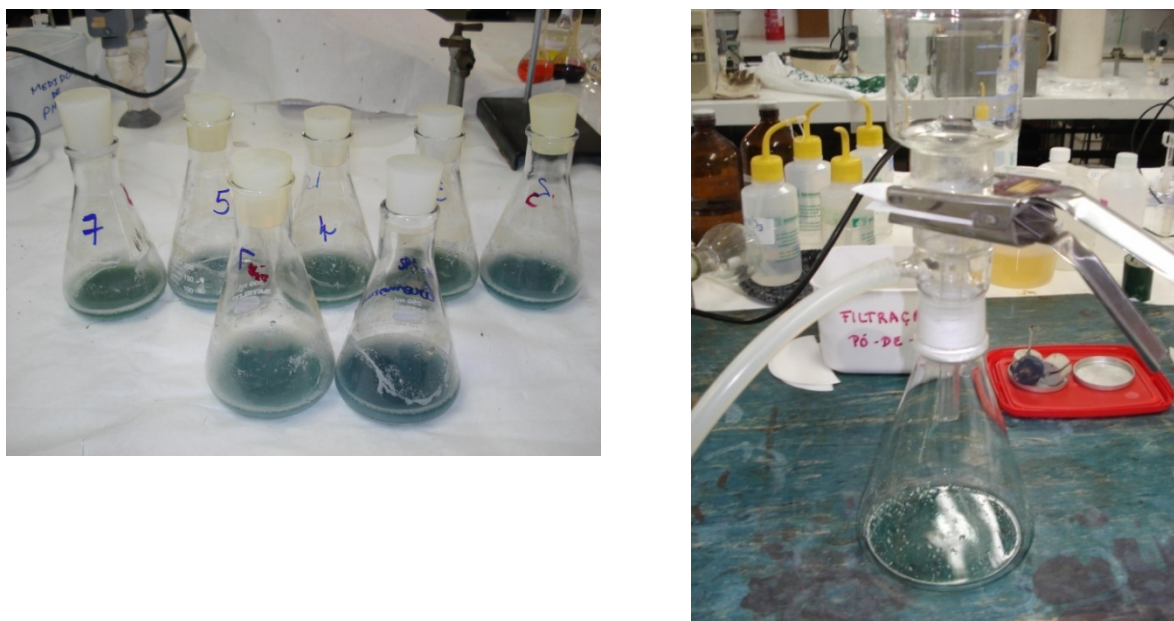
Neste trabalho, o pó de pele foi utilizado para testar o efeito curtente do sulfato básico de cromo obtido em laboratório. O procedimento utilizado para o curtimento do pó de pele está descrito a seguir: foram pesados 1,5 g de pó de pele e ao mesmo juntou-se 50 ml de solução de sulfato básico de cromo, com uma concentração de aproximadamente 1,6 g/l de Cr_2O_3 . A solução contendo a suspensão com o agente curtente e o pó de pele foi agitada por duas horas, em um aparelho “*shaker*”, contendo um banho a 25°C.

Foram realizados testes comparativos entre o sal curtente obtido em laboratório e o sal comercial, para tanto foi preparada uma solução de sulfato básico de cromo comercial com a mesma concentração de óxido de cromo (Cr_2O_3) da solução obtida em laboratório. Além disso, também foi avaliada a influência do aquecimento e da adição de álcalis ao banho no final do curtimento, pois estes dois parâmetros têm influência sobre a hidrólise dos compostos de cromo. Foram realizados três ensaios para cada um dos sais curtentes. Após as duas horas de agitação iniciais, à temperatura de 25°C, o procedimento foi o seguinte:

- Ensaio 1 – retirar do banho;
- Ensaio 2 – adicionar bicarbonato de sódio (1% sobre a massa de pó de pele utilizada), submeter ao aquecimento e agitação, retirar do banho;
- Ensaio 3 – não adicionar álcalis, submeter somente ao aquecimento e a agitação, retirar do banho.

A temperatura do banho do aparelho “*shaker*” foi ajustada para 50°C, sendo que a suspensão permaneceu sob agitação por uma hora. Decorrido este tempo a suspensão foi filtrada sob vácuo, conforme a figura 3.4 (b), sendo que o líquido foi recebido em um kitassato, o pó de pele formou um tablete. O pH do banho residual foi medido para os três ensaios. Após a filtração o tablete foi retirado, do filtro e acomodado em um papel filtro para a retirada do excesso de água. Foram utilizados pesos de 500 g para conformar os tabletes obtidos. Foi determinado o teor de cromo fixado à pele, segundo a norma ASTM D2807-93 (1998), o teor de cromo no banho residual através da norma ABNT NBR 13.341 (1995) e o teor de cinzas das amostras, conforme a norma ASTM D 2617 (1998).

A figura 3.4 (a) mostra suspensão de sulfato básico de cromo e pó de pele, depois de submetidos à agitação. Enquanto que a figura 3.4 (b) apresenta o aparato utilizado para a filtração da solução de pó de pele e sal curtente, e obtenção dos tabletes de pó de pele.



(a)

(b)

Figura 3.4: Solução contendo sulfato básico de cromo e pó de pele, (a) suspensão de pó de pele e sulfato básico de cromo, após agitação; (b) aparato utilizado para filtração da suspensão

Devido à baixa concentração de óxido de cromo no sulfato básico de cromo obtido em laboratório, em torno de 1,6g/l de Cr_2O_3 , foi necessário concentrar a solução. Para isto foi utilizado um rotaevaporador. Este equipamento possui uma bomba de vácuo acoplada, permitindo evaporação da solução em baixas temperaturas, além de um sistema de aquecimento e condensação. Testes preliminares foram realizados a fim de encontrar a temperatura ótima para proceder à concentração, pois temperaturas muito elevadas poderiam causar a hidrólise e/ou complexação dos compostos de cromo, prejudicando a reação do mesmo com a proteína. Assim, a solução curtente foi testada em pó de pele antes e após a concentração. O parâmetro avaliado foi o teor de óxido de cromo fixado ao pó de pele. A temperatura ótima encontrada foi de $35^\circ\text{C}\pm 2$. Nesta faixa de temperatura foi possível concentrar a solução sem que ocorresse mudança no poder curtente do sulfato básico de cromo. Observou-se que a fixação do cromo no pó de pele permaneceu inalterada, ou seja, o composto não sofreu hidrólise e assim, a reação do mesmo com a proteína não foi prejudicada. Em seguida, após a determinação da concentração de Cr_2O_3 do mesmo, este foi utilizado para o curtimento de amostras de peles.

3.2.5 Curtimento de amostras de pele

Após os testes preliminares utilizando pó de pele, foram realizados testes utilizando amostras de pele propriamente ditas.

Os experimentos foram conduzidos em fulão de bancada, conforme a figura 3.5. Amostras de pele, já caleiradas, foram obtidas junto a um curtimeiro. As etapas realizadas foram a desencalagem, a purga, o piquel e o curtimento. Os tempos e produtos químicos utilizados em cada etapa estão descritos na tabela 3.5.

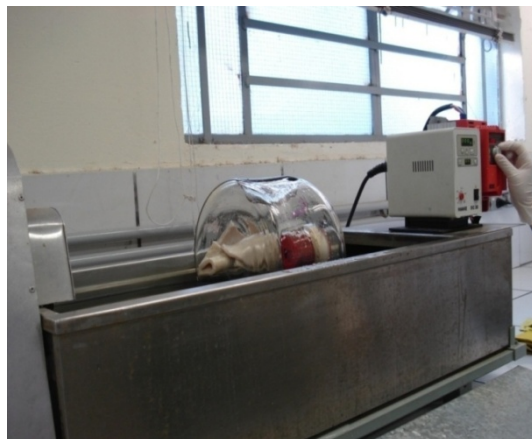


Figura 3.5: Fulão de bancada utilizado para o curtimento de amostras de peles

Tabela 3.5: Fórmula utilizada para as etapas de desencalagem, purga, píquel e curtimento da pele

<i>Etapa</i>	<i>Produto</i>	<i>Quantidade (%)*</i>	<i>Tempo (h)</i>
Lavagem	Água	300	00:05
Desencalagem	Água	300	
	Sulfato de amônio	0,2	00:20
	Água	30	
	Sulfato de amônio	2	00:20
	Tensoativo	0,12	
	Bissulfito de sódio	0,4	01:15
Purga	Água	40	
	Enzima	0,04	00:15
Lavagem de purga I	Água	300	00:15
Lavagem de purga II	Água	300	00:15
Píquel	Água	50	
	Sal (NaCl)**	5	00:30
	Ácido Fórmico (1:10)	0,5	
	Ácido sulfúrico	1	02:00
Curtimento	Chromosal B (26% Cr ₂ O ₃)	6 ou 8	06:00
Basificação	Óxido de magnésio	0,2	00:20
	Óxido de magnésio	0,2	0:20
	Óxido de magnésio	0,15	00:20

* Para obter a massa a ser utilizada de cada produto, foi considerada a massa da pele calcirada.

** Apenas o percentual de sal a ser utilizado foi calculado a partir da quantidade de água utilizada naquela etapa.

Os percentuais de água utilizados neste processo são maiores que os valores utilizados normalmente na indústria. Estes valores foram adotados devido ao menor efeito mecânico alcançado em fulões de bancada, além disso, a ação mecânica de uma pele em relação à outra também fica prejudicada, pois foram utilizados pedaços de pele.

A pele que passou pelo processo de caleiro é chamada de pele caleirada (ou tripa). O processo de depilação-caleiro é o responsável pela remoção dos pêlos, da epiderme e pela abertura da estrutura fibrosa. Além da remoção de pêlos, ocorre também um processo de inchamento e afrouxamento da estrutura fibrosa da pele, assim, durante esta etapa podem ser definidas características do couro a ser obtido. A etapa de caleiro recebe este nome devido à utilização da cal ou hidróxido de cálcio.

A descalcagem visa eliminar a cal da pele. A cal está na pele sob diferentes formas. Uma fração está ligada a grupos reativos da pele, outra está em suspensão ou em solução e a terceira está na forma de sabões de cálcio. Antes de iniciar o processo de descalcagem propriamente dito, efetuou-se uma lavagem, a qual visa remover a cal que está em suspensão ou em solução. A remoção da cal quimicamente combinada ocorre através da reação com substâncias que formam compostos com o cálcio.

Depois de descalcadas, as peles foram submetidas ao processo de purga. As purgas são compostos constituídos por uma mistura de substâncias, que apresentam enzimas, sais amoniacais e um suporte inerte. A ação das purgas se dá pela ação enzimática, que visa uma limpeza fina da estrutura da pele.

Antes da etapa de curtimento realizou-se o píquel, cuja finalidade é acidificar a pele, além de completar a descalcagem, pois a cal quimicamente ligada só pode ser totalmente eliminada com valores baixos de pH.

O curtimento da pele foi iniciado em seguida. Trata-se de um processo com no mínimo 6 horas de duração, pois é necessário um tempo de difusão dos compostos de cromo, assim, os sais curtentes penetram em toda a estrutura fibrosa, evitando curtimentos superficiais.

Foram realizados três ensaios de curtimento, sempre com dois experimentos simultaneamente, ou seja, usando SBC comercial (A) e SBC obtido em laboratório (B). Assim, foi possível realizar análises comparativas.

No primeiro ensaio, definiu-se utilizar para o curtimento uma quantidade de 1,56% de óxido de cromo sobre a massa de pele caleirada, com base nas dosagens normalmente utilizadas na indústria. Após a concentração do sulfato obtido em laboratório, determinou-se a concentração do mesmo, e em seguida, foi calculada a massa de pele caleirada que poderia ser curtida com a solução disponível, de modo que a concentração de óxido de cromo para ambos os experimentos (A e B) fosse a mesma. O tempo de curtimento foi de seis horas.

Para o segundo e o terceiro ensaio, a quantidade de cromo utilizada para o curtimento foi maior, utilizou-se 2,08% de óxido de cromo sobre a massa de pele calcirada. O tempo deste processo também foi aumentado, pois devido à utilização de fulão de bancada, onde a ação mecânica sobre a pele é menor, o processo de curtimento foi realizado por um período de 24 horas, a fim de garantir a difusão do sal curtente. Conforme Covington (1995), é através da ação mecânica que se consegue maximizar a taxa de difusão/penetração do cromo.

A etapa seguinte é chamada de basificação e tem como objetivo fixar o sal curtente à pele, através do aumento da basicidade do mesmo. São adicionados, ao banho, compostos alcalinos até que o pH do mesmo atinja valores em torno de 4. Na indústria, depois de concluído o processo de basificação, o fulão costuma continuar em rotação por mais uma ou duas horas. No primeiro ensaio, depois de atingido o pH desejado, o banho sofreu aquecimento e a temperatura foi ajustada para 50°C. Depois de alcançada esta temperatura, o processo seguiu por mais duas horas, ou seja, os fulões permaneceram em rotação por mais duas horas. Para o segundo e o terceiro ensaio, também ocorreu o aquecimento do banho, porém, o tempo de rotação após a basificação foi aumentado, sendo de aproximadamente 24 horas, novamente devido ao menor efeito mecânico alcançado pelo fulão de bancada. A tabela 3.6 apresenta os ensaios realizados. A principal diferença entre os ensaios 2 e 3 está na base utilizada para o ajuste do pH da solução de SBC obtido em laboratório. Para o ensaio 2 utilizou-se bicarbonato de sódio e para o ensaio 3 empregou-se hidróxido de sódio, o objetivo é verificar a influência deste fator no percentual de cinzas do *wet-blue* obtido.

Tabela 3.6: Ensaios realizados para o curtimento de amostras de pele

<i>Ensaio</i>	<i>% Cr₂O₃</i>	<i>Tempo de rotação (curtimento)</i>	<i>Tempo de rotação (após basificação)</i>	<i>Base utilizada para o ajuste do pH da solução de SBC obtido em laboratório</i>
1	1,56	6h	2h	NaHCO ₃
2	2,08	24h	24h	NaHCO ₃
3	2,08	24h	24h	NaOH

Depois de decorrido o tempo estipulado para a fixação do sal curtente, os couros foram retirados do fulão e envoltos por um filme plástico, a fim de que não perdessem umidade demasiadamente. Os couros permaneceram em repouso por um período, a fim de que todas as reações pudessem ser completadas. O banho residual foi coletado para ser analisado.

Em seguida, realizou-se o teste de retração do couro, este teste visa avaliar a estabilidade hidrotérmica proporcionada à pele devido ao processo de curtimento, é freqüente na indústria curtidora. Uma amostra retangular é retirada da pele curtida, as dimensões da mesma devem ser anotadas. A amostra é imersa em água fervente por 2 minutos, em seguida, as dimensões da amostra são tomadas novamente e observa-se a retração ou não do couro. O ideal é que a retração seja inferior a 2%.

Além da retração, foram analisados também: o teor de cromo solúvel (NBR 14.176), o teor de matéria volátil (NBR 11.029), o teor de cromo total na pele (ASTM 2807-93/1998) e o teor de cinzas (ASTM D 2617/96). Também foram realizadas análises nos banhos residuais

do curtimento (NBR 13.341), avaliando a quantidade de óxido de cromo remanescente. As amostras curtidas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura.

3.3 Métodos analíticos utilizados

3.3.1 Preparação das cinzas

As cinzas foram recolhidas no cinzeiro do reator de gaseificação da planta piloto da empresa Preservar. As mesmas foram moídas em moinho de bolas e peneiradas. As cinzas utilizadas nos experimentos foram as passantes em malha de 200 mesh (inferior a 75 μ m). Procedeu-se a secagem das cinzas em estufa, em seguida as mesmas foram acondicionadas em embalagem fechada, armazenada em dessecador.

3.3.2 Determinação do teor de cromo nas cinzas

O teor de cromo nas cinzas foi determinado conforme a norma ASTM D 2807-93 (1998). Esta norma aplica-se também para a determinação do teor de óxido de cromo em couros, onde são utilizadas as cinzas obtidas conforme ASTM 2617 (1998) para a realização da análise. A norma ASTM D 2807-93 (1998) utiliza o método do ácido perclórico, é realizada uma digestão ácida onde qualquer matéria orgânica não degradada é destruída e o cromo é oxidado para sua forma hexavalente. A solução é titulada com tiosulfato de sódio.

Para a digestão são utilizados além do ácido perclórico, o ácido nítrico e o ácido sulfúrico. Após a digestão é adicionado ácido fosfórico (40%) e iodeto de potássio (10%), então se realiza a titulação com tiosulfato de sódio (0,1N).

A mesma técnica foi utilizada para a determinação do teor de óxido de cromo nos resíduos retidos no filtro, durante a obtenção de cromato de sódio. Através de um balanço de massa, foi possível obter a quantidade de cromo oxidado. Devido a sua solubilidade, o cromo (VI) é lixiviado e assim, encontra-se na solução, enquanto que o cromo não oxidado (cromo III) é insolúvel e ficará retido no filtro, juntamente com as demais impurezas.

3.3.3 Determinação do teor de cinzas do couro

A técnica utilizada para determinação do teor de cinzas em couros foi a ASTM D 2617 (1998). Este método é utilizado para a determinação da quantidade de matéria inorgânica não volátil em couro, a qual está na forma de sais ou óxidos de seus elementos.

São pesados entre 1 e 5 g de couro em um cadinho previamente tarado e o mesmo é mantido em uma mufla a 600°C até massa constante (\pm 5 horas). Após o resfriamento, o material é pesado novamente e a quantidade de cinza é calculada.

3.3.4 Determinação de óxido de cromo em banhos residuais de curtimento

A técnica utilizada para determinar o teor de cromo, nas soluções de sulfato básico de cromo (utilizadas para o curtimento do pó de pele e peles) e também nos banhos residuais provenientes destes curtimentos foi realizada conforme a norma ABNT NBR 13.341 (1995). Para tanto foi utilizada na preparação das amostras solução de hidróxido de sódio 4%, peróxido de hidrogênio 20 vol., solução de sulfato de níquel 5%, solução de ácido clorídrico 50%, solução de iodeto de potássio 10%, solução de amido 2% e, para titulação, solução de tiosulfato de sódio 0,1N.

3.3.5 Determinação do teor de cromo solúvel

Para determinação do teor de cromo solúvel (cromo não ligado) nos couros curtidos com sulfato básico de cromo obtido em laboratório e o sulfato básico comercial, foi utilizada a norma ABNT NBR 14.176 (1998).

As soluções utilizadas para preparação das amostras foram: solução de hidróxido de sódio 4%, peróxido de hidrogênio 20 vol., solução de sulfato de níquel 5%, solução de ácido clorídrico 50%, solução de iodeto de potássio 10%, solução de amido 1% e, para titulação, solução de tiosulfato de sódio 0,01N.

3.3.6 Determinação do teor de matéria volátil

O teor de matéria volátil foi determinado através da norma ABNT NBR 11.029 (2001). Segundo a mesma devem ser pesados 3 gramas de amostra e a mesma deve ser levada à estufa, a $100\pm 2^{\circ}\text{C}$, até massa constante.

3.3.7 Determinação da basicidade das soluções de curtimento

A técnica utilizada para determinar a basicidade das soluções de curtimento (sulfato básico de cromo) foi realizada conforme a norma ASTM D 3897-93 (1998). Foi necessário utilizar, também, a norma ASTM D 3913-93 (1998), a qual trata da acidez de soluções de curtimento e consiste em uma titulação do licor com uma solução de NaOH 0,1N. Como indicador utiliza-se uma solução de fenolftaleína 5%. São utilizados 10 mL da solução para titulação, sendo que a alíquota é diluída e aquecida. O ponto final é detectado quando a cor rosácea permanece mesmo após a fervura da solução.

3.3.8 Espectrofotometria de absorção atômica (EAA)

A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para determinação do teor de cromo nas cinzas. As amostras foram previamente digeridas conforme a norma ASTM D 2807 – 93 (1998). Também foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica as soluções de cromato de sódio obtidas em laboratório, com objetivo de determinar a quantidade de cromo presente na mesma.

Cada elemento tem um número específico de elétrons associados com seu núcleo. A configuração mais estável de um átomo é denominada “estado fundamental” e representa a forma com este é comumente encontrado no estado gasoso. Se uma determinada quantidade de energia é aplicada sobre o átomo e esta é absorvida, um dos elétrons mais externos será promovido a um nível energético superior, levando o átomo a uma configuração energética menos estável denominada “estado excitado”. Uma vez que esta configuração é instável, o átomo retorna imediatamente para o “estado fundamental”, liberando a energia absorvida sob a forma de luz. Esses dois processos (absorção e emissão de luz) são explorados, com fins analíticos, através das técnicas de emissão e absorção atômica.

Ao retornar ao estado fundamental, os átomos liberam a energia absorvida sob a forma de luz (fóton), resultando em um espectro de emissão de linhas. Uma vez que os átomos absorvem luz de comprimentos muito específicos, torna-se necessária utilização de fontes que produzam um espectro de emissão composto por linhas estreitas do elemento de interesse e que não emitam radiação de fundo ou outras linhas estranhas. Essas fontes de linhas, de alta intensidade, conferem alta especificidade à técnica de absorção atômica, fazendo-a praticamente livre de interferências. As principais fontes usadas em absorção atômica são a lâmpada de cátodo oco (LCO) e a lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL).

3.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. O princípio de funcionamento é o seguinte: Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retro espalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

3.3.10 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é usada para obter informações sobre a estrutura de um composto qualquer. Uma das dificuldades desta técnica é a obtenção de cristais bem formados e de tamanho adequado. Raios X de comprimento de onda bem determinados, são usados em análise de cristais, quando este feixe definido difrata em um cristal desconhecido, a medida do ângulo de difração do raio emergente pode elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina.

A difração de raios X foi utilizada para análise do cromato de sódio comercial e o cromato de sódio obtido no laboratório, a partir das cinzas, também foi analisado o sulfato básico de cromo comercial e o sulfato básico obtido em laboratório, além disso, o resíduo retido no filtro (durante a obtenção de cromato de sódio) também foi analisado.

3.3.11 Fluorescência de raios X (FRX)

O espectrômetro de fluorescência de raios X é um instrumento que determina quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. São aplicados raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos raios X fluorescentes emitidos.

Foram submetidos à análise de fluorescência de raios X o sulfato básico de cromo comercial e o sulfato básico obtido em laboratório, além disso, o resíduo retido no filtro (durante a obtenção de cromato de sódio) também foi analisado.

Para a realização desta análise é necessário que as amostras sejam moídas, pode ser submetida ao ensaio apenas o material passante na peneira de abertura 200 mesh. Não foi possível analisar o cromato de sódio, pois se trata de um composto higroscópico, assim, a sua moagem e passagem pela peneira não foi possível. Além disso, a análise não teria confiabilidade, pois o material absorveria umidade durante a pesagem.

3.4 Destinação dos resíduos gerados neste trabalho

Os resíduos gerados durante o processo de obtenção de cromato de sódio, especialmente os resíduos retidos no filtro durante a filtração da solução de cromato de sódio, foram descartados em um lixo especialmente designado para resíduos contaminados. O material ali depositado é recolhido e destinado adequadamente.

Os resíduos líquidos, gerados durante as análises do material retido no filtro, as análises das soluções de SBC, as análises realizadas no pó de pele e nas amostras de pele foram armazenados em bombonas, e posteriormente, encaminhados para o Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos (CGTRQ) da própria universidade, onde os mesmos receberam tratamento e destinação adequados.

3.5 Equipamentos de proteção individual (EPI)

Durante a realização das etapas experimentais fez-se uso dos seguintes equipamentos de proteção individual: guarda-pó, óculos de proteção, luvas, máscara. É importante destacar a importância destes equipamentos, uma vez que um dos produtos obtidos neste trabalho (cromato de sódio) é altamente tóxico, cancerígeno inclusive. Foram utilizados também reagentes corrosivos, como os ácidos. Em algumas análises utilizou-se ácido sulfúrico e ácido perclórico, que são extremamente reativos, causando queimaduras quando em contato com a pele, olhos ou mucosas.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante a realização deste trabalho, com a discussão dos mesmos.

4.1 Análise das cinzas do tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista

O principal parâmetro determinado nas cinzas foi o teor de óxido de cromo. A partir do teor de cromo total (na forma de Cr_2O_3) nas cinzas, antes da oxidação, foi possível determinar a fração de cromo a ser oxidada pela reação com o nitrato de sódio. As cinzas remanescentes no filtro de fibra de vidro também foram analisadas. Assim, através da diferença de concentração de cromo nas cinzas antes e depois da reação de oxidação, determinou-se a fração de cromo trivalente convertido em cromo hexavalente.

O teor de cromo total nas cinzas foi determinado conforme norma ASTM D 2807-93 (1998). A partir da mesma, o teor de cromo é determinado através da redução do cromo hexavalente pelo tiosulfato de sódio. Foram realizadas três análises. A média obtida a partir destas apontou para 49% de cromo total. A tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.1: Teor de cromo total nas cinzas utilizadas para obtenção de cromato de sódio

<i>Teor de cromo total (Cr_2O_3) (%)</i>			<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>
<i>Análise 1</i>	<i>Análise 2</i>	<i>Análise 3</i>	49,00	1,40
49,23	47,55	50,33		

Os resultados obtidos por Pereira (2006) apontaram para 68,4% de cromo total nas cinzas resultantes do tratamento térmico de resíduos de couro, enquanto que os resultados obtidos por Godinho (2006), através da análise de fluorescência de raios-X, indicaram 55,91% de óxido de cromo nas cinzas. Esta diferença entre os valores encontrados para o teor de cromo ocorre porque as amostras de cinzas foram coletadas em diferentes épocas e, portanto,

tinham composição variada, além disso, podem ter tido sua origem em diferentes empresas calçadistas. Para a realização deste trabalho foram coletadas cinzas suficientes para a realização de todos os experimentos, evitando assim a variabilidade citada acima.

Conforme Godinho (2006) o teor de cromo hexavalente nas cinzas é inferior a 400 ppm, assim, para este trabalho a quantidade de cromo (VI) presente nas cinzas será desconsiderada.

4.2 Obtenção de cromato de sódio

Através da análise de estudos anteriores, realizados por Vieira (2004) e Pereira (2006), observou-se que a temperatura e o tempo de reação são os fatores com maior influência sobre o grau de oxidação do cromo contido nas cinzas. Na pesquisa realizada por Vieira (2004) o ar não apresentou influência significativa, enquanto que Pereira (2006) constatou uma influência positiva do ar sobre a oxidação do cromo trivalente a hexavalente. Os autores conduziram a oxidação com carbonato de sódio e hidróxido de sódio, respectivamente. Neste trabalho cada uma destas variáveis será analisada isoladamente.

Temperatura – a primeira variável avaliada foi a temperatura de oxidação do cromo contido nas cinzas. Os resultados obtidos para a oxidação do cromo trivalente a cromo hexavalente em função da temperatura estão na tabela 4.2, onde V é a vazão de ar (L/h), R é a razão mássica nitrato de sódio/cinzas (g/g) e t é o tempo de reação (minutos). O grau de oxidação do cromo [U (%)] presente nas cinzas, para todas as variáveis investigadas, foi calculado conforme a equação 3.2.

Tabela 4.2: Oxidação do cromo contido nas cinzas em função da temperatura. Variáveis constantes: V (L/h) = 0, R (g/g) = 3,3, t (min) = 90

<i>Exp.</i>	<i>T(°C)</i>	<i>U (%)</i>		<i>Média</i>
		<i>Experimento 1</i>	<i>Experimento 2</i>	
1	500	1,70	1,70	1,70
2	600	10,00	11,85	10,93
3	700	77,00	77,88	77,44
4	750	96,00	92,65	94,33
5	800	92,00	91,40	91,70
6	900	88,00	86,73	87,37

Através da análise dos resultados da tabela acima, percebe-se que até 750°C o aumento da temperatura causa incremento na oxidação do cromo contido nas cinzas. Foi obtida uma conversão satisfatória para a reação conduzida a 750°C. Testaram-se temperaturas mais altas (800°C e 900°C), porém, a oxidação não foi proporcional ao aumento da temperatura, e assim, o gasto energético da reação nestas temperaturas não é justificado. Ao comparar a oxidação para a temperatura de 750°C com as oxidações obtidas para as

temperaturas de 800 e 900°C, observa-se, inclusive, uma diminuição da mesma. Sabe-se que a decomposição do nitrato de sódio ocorre à temperatura de 600°C, assim, quando a temperatura de reação é de 800 e 900°C é possível que ocorra uma rápida decomposição do fundente, prejudicando assim, a sua ação oxidante.

A melhor condição reacional, tendo em vista, a conversão obtida é a condição onde a reação é conduzida a temperatura de 750°C.

Vazão de ar - a segunda variável investigada na oxidação do cromo foi a vazão de ar adicionada à mistura reacional. A tabela 4.3 apresenta os resultados dos experimentos realizados.

Tabela 4.3: Oxidação do cromo presente nas cinzas em função da vazão de ar. Variáveis constantes: T (°C) = 750, R (g/g) = 3,3, t (min) = 90

<i>Exp.</i>	<i>V(L/h)</i>	<i>U(%)</i>		<i>Média</i>
		<i>Experimento1</i>	<i>Experimento2</i>	
1	0	96	92,65	94,33
2	50	93,00	95,21	94,11
3	100	94,00	95,26	94,63

Conforme os resultados da tabela 4.3, observa-se que a adição de ar à mistura reacional não causa um incremento significativo na oxidação do cromo contido nas cinzas. Para uma vazão de ar de 50 L/h, a oxidação do cromo trivalente foi de 94,11%, quando a vazão de ar foi duplicada, ou seja, 100 L/h, a oxidação do cromo permaneceu inalterada, ficando em 94,63%. Além disso, comparando os resultados obtidos para a conversão de cromo trivalente em cromo hexavalente, sem a presença de ar, observam-se valores similares, entre 92 e 96%. Assim, a adição de ar à mistura reacional é desnecessária.

Razão mássica – a terceira variável investigada foi a razão mássica entre o nitrato de sódio e as cinzas. A tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.4: Oxidação do cromo trivalente em função da razão mássica NaNO₃/cinzas. Variáveis constantes: T (°C) = 750, V (L/h) = 0, t (min) = 90

<i>Exp.</i>	<i>R(g/g)</i>	<i>U(%)</i>		<i>Média</i>
		<i>Experimento1</i>	<i>Experimento2</i>	
1	1,1	55,00	51,85	53,43
2	1,65	86,00	87,00	86,50
3	2,2	97,00	94,00	95,50
4	3,3	96,00	92,65	94,33
5	5,5	97,00	93,00	95,00

É possível observar que o aumento da razão mássica, entre nitrato de sódio e as cinzas, causa um incremento na oxidação do cromo (III) a cromo (VI). Porém, o aumento observado não foi significativo para razões maiores que 2,2, mesmo quando se utilizou uma razão

mássica ($R=5,5$) que caracteriza um excesso de material oxidante de 400%, o valor obtido para a oxidação não sofreu acréscimo, permanecendo ao redor dos 95%. Considerando as conversões obtidas, conclui-se que a condição 3 ($R=2,2$) é a mais adequada.

Tempo de reação - a quarta variável investigada foi o tempo de reação. A tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos para os diferentes tempos de reação. Na tabela 4.6 está apresentado o intervalo de confiança para a melhor condição de obtenção do cromato de sódio a partir das cinzas (experimento 3), para o qual foram realizadas 3 repetições. O intervalo de confiança foi determinado através do teste normal.

Tabela 4.5: Oxidação do cromo trivalente em função do tempo de reação. Variáveis constantes: $T (^{\circ}\text{C}) = 750$, $V (\text{L/h}) = 0$, $R (\text{g/g}) = 2,2$

Exp.	t(min)	U(%)		Média
		Experimento1	Experimento2	
1	0	12,00	11,77	11,89
2	30	82,00	83,00	82,50
3*	60	94,00	95,00	94,00
4	90	97,00	94,00	95,50
5	120	93,00	95,00	94,00

* Média calculada considerando *experimento 3* = 93

Tabela 4.6: Intervalo de confiança para o experimento 3 ($T = 750^{\circ}\text{C}$, $R = 2,2 \text{ g/g}$, $t = 60$ minutos, $V = 0 \text{ L/h}$)

Média [U(%)]	Desvio padrão	Intervalo de confiança	Confiabilidade
94	1,00	$U \pm 1,96$	95%

No experimento de número 1, avaliou-se a oxidação que ocorre durante a rampa de aquecimento do forno, observou-se que o tempo necessário para que a temperatura de reação fosse alcançada causou uma oxidação de aproximadamente 12% do cromo contido nas cinzas. Para um tempo de reação de 60 minutos a conversão alcançada foi de 94%, permanecendo inalterada para tempos maiores. Quando o tempo de reação utilizado foi de 120 minutos, não se observou um aumento na oxidação do cromo presente nas cinzas. Assim, concluiu-se que tempos de reação maiores que 60 minutos não causam incremento na conversão de cromo trivalente a cromo hexavalente.

Na literatura, não foram encontrados dados referentes à reação de oxidação utilizando apenas nitrato de sódio como material fundente. Carneiro *et al.* (2002) utilizaram o nitrato de sódio em uma mistura com hidróxido de sódio, alcançando uma conversão de aproximadamente 88%, em temperaturas em torno de 450°C e razões molares entre 1,5 e 2.

Pereira (2006) obteve em seu trabalho uma conversão entre 82 e 83%, para uma temperatura de reação de 700°C, tempo de 22,5 minutos e vazão de ar de 75L/h, porém a reação foi realizada utilizando como material fundente o hidróxido de sódio.

Arslan e Orhan (1997) também realizaram trabalhos investigando a ação oxidante do hidróxido de sódio. Os autores obtiveram uma recuperação de cromo de 89,3%, para uma adição de NaOH quatro vezes maior que a estequiométrica, temperatura de 650°C, vazão de ar de 135L/h, tempo de reação de 5 horas e uma velocidade de agitação de 210 min⁻¹.

Comparando os resultados encontrados neste estudo com os dados da literatura, mesmo que utilizando outros agentes fundentes, percebe-se que os mesmos estão próximos aos valores encontrados em outras rotas de obtenção de cromato de sódio. A temperatura de 750°C está próxima de temperaturas utilizadas nos trabalhos de Arslan e Orhan (1997) e Pereira (2006), sendo que em todas estas rotas a temperatura de reação está abaixo da temperatura de 1200°C, utilizada tradicionalmente na obtenção de cromato de sódio. A recuperação de cromo obtida neste trabalho é superior a obtida nos estudos acima citados. O tempo de reação e a razão mássica entre o agente oxidante e as cinzas também estão em uma faixa aceitável, estando em um valor intermediário entre os utilizados pelos autores citados. Além disso, não é necessária a recuperação do nitrato de sódio adicionado em excesso, pois este é um material de baixo custo. Assim, evita-se o uso de substâncias tóxicas, como o metanol, empregado por Pereira (2006), para recuperação do excesso de hidróxido de sódio adicionado à mistura reacional.

Análise da quantidade de resíduos gerados durante o processo de obtenção de cromato de sódio através da utilização do nitrato de sódio como material oxidante: a figura 4.1 apresenta o filtro e os resíduos resultantes da reação de oxidação do cromo.

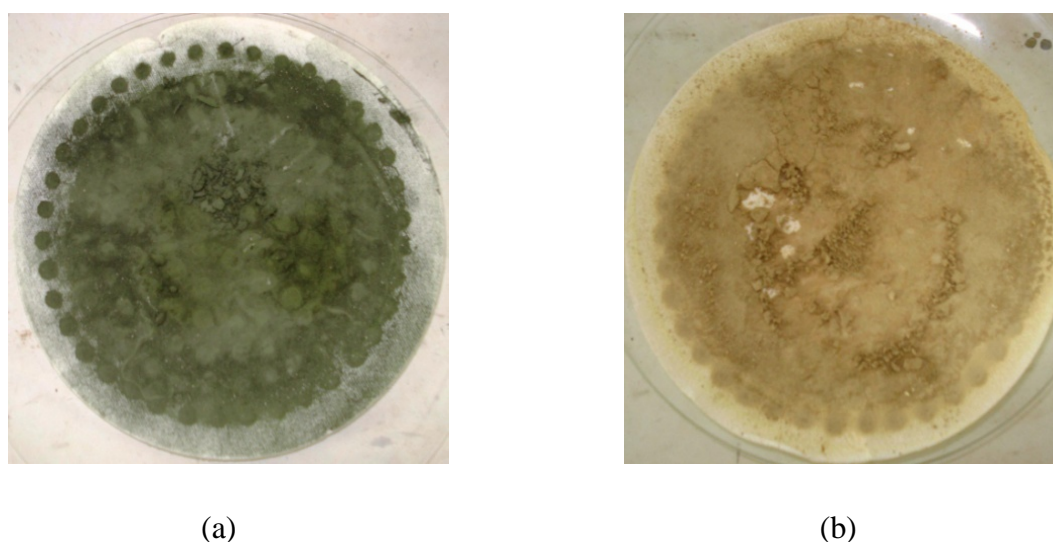


Figura 4.1: Resíduos resultantes da reação de oxidação do cromo presente nas cinzas, (a) oxidação incompleta, T = 600°C e (b) oxidação quase completa, T = 750°C

Na figura 4.1 (a) observa-se uma coloração verde do resíduo resultante de uma reação conduzida em temperatura de 600°C, sem adição de ar, com razão entre nitrato de sódio e

cinzas de 3,3 e um tempo de reação de 90 minutos. A figura 4.1 (b) apresenta uma coloração amarelada, sendo que este resíduo é resultante de uma reação de oxidação conduzida em temperatura de 750°C, sem adição de ar, com razão entre nitrato de sódio e cinzas de 3,3 g/g e um tempo de reação de 90 minutos. A coloração verde caracteriza a presença de óxido de cromo, ou seja, a conversão de cromo trivalente a cromo hexavalente foi relativamente baixa. A coloração amarelada evidencia a total ou quase total oxidação e lixiviação do cromo presente nas cinzas.

Estão retidos no filtro, além do cromo não oxidado, demais compostos presentes na cinza e a fração de nitrato de sódio não reagida. O filtro utilizado na filtração da solução contendo cromato de sódio foi seco em estufa, a 100°C, até que alcançasse massa constante. Através da análise da massa remanescente no mesmo, observou-se que restaram no filtro aproximadamente 18,26% da massa total inicial (cinzas + nitrato de sódio). Neste processo, em função da conversão/oxidação obtida para o cromo, estima-se que, para cada tonelada de cromato de sódio produzida é gerada 0,61 tonelada de resíduo. Na rota estudada neste trabalho, o resíduo contém entre 2 e 6% de óxido de cromo. A concentração de óxido de cromo no resíduo varia conforme a oxidação alcançada durante o processo, a qual varia em função dos parâmetros adotados. Quando maiores conversões são alcançadas tem-se, conseqüentemente, menos óxido de cromo no resíduo.

Assim, esta rota produz menos resíduos que as rotas comumente utilizadas atualmente, as quais geram grande quantidade de resíduos. Segundo Walawska e Kowalski (2000), em alguns casos são geradas 4 toneladas de lodo contendo cromo para cada tonelada de cromato de sódio produzido, sendo que o conteúdo total de cromo no resíduo pode chegar a 15% de Cr_2O_3 .

4.3 Obtenção de sulfato básico de cromo

A obtenção de sulfato básico de cromo (SBC) foi iniciada logo após determinadas as condições que apresentaram maior oxidação/recuperação de cromo contido nas cinzas. O produto obtido foi avaliado, principalmente, em relação a sua basicidade (BC). Foram investigadas a influência da razão molar (RM) entre sulfito de sódio e dicromato de sódio sobre a basicidade, o pH da solução de dicromato de sódio, o tempo de reação e a base (B), e a sua quantidade, utilizada para o ajuste do pH da solução de SBC obtida.

Razão molar entre sulfito de sódio e dicromato de sódio – a razão molar estequiométrica entre sulfito de sódio e dicromato de sódio é de 1,5. Também foram investigadas outras razões molares. A tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.7: Resultados para a basicidade do composto de cromo obtido em função da razão molar entre sulfito de sódio e dicromato de sódio. Variáveis constantes: t (min) = 5, $\text{pH} = 2$, agente basificante (B) = NaOH

<i>Exp.</i>	<i>RM(mol/mol)</i>	<i>C_{Cr2O3}(g/l)</i>	<i>BC(%)</i>
1	1,5	-	-
2	3	-	-
3	6	1,52	33,17

Para os experimentos 1 e 2 não foi possível determinar a basicidade dos compostos obtidos, pois não ocorreu a total redução do cromo (VI), mesmo após a adição de quantidades consideráveis de ácido sulfúrico. Com a adição apenas de sulfito de sódio, as soluções 1 e 2 apresentaram coloração amarelada, característica que indica a presença de cromo (VI), mesmo com a adição de ácido sulfúrico a coloração amarela permaneceu. Ambas as soluções apresentaram coloração azul para a camada de éter etílico, quando submetidas ao teste qualitativo de cromo VI. Após a adição de sulfito de sódio, a solução 3 apresentou coloração esverdeada, indicando a maior redução de cromo hexavalente, causada pelo aumento da razão molar entre sulfito de sódio e dicromato de sódio. Após a adição de certa quantidade de ácido sulfúrico, a camada de éter etílico ficou transparente confirmando a total redução do cromo hexavalente.

A basicidade obtida para a razão molar (RM=6) está próxima da basicidade do sal comercial, que é de 33%. O excesso de sulfito de sódio pode ser necessário devido à presença de impurezas na solução de cromato de sódio obtida no laboratório, assim, além da redução do cromo, ocorre a redução de outros elementos.

pH e Tempo – depois de investigada a influência da razão molar sobre a basicidade do SBC obtido, variou-se o pH da solução de dicromato de sódio. Além disso, também foram feitas variações no tempo de reação entre sulfito de sódio e dicromato de sódio, antes da adição de ácido sulfúrico que completa a reação de redução, a fim de verificar seus efeitos. A tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.8: Resultados encontrados para a basicidade e concentração do SBC para diferentes valores de pH da solução de dicromato de sódio e diferentes tempos de reação entre sulfito de sódio e dicromato de sódio. Variáveis constantes: RM (mol/mol) = 6, agente basificante (B) = NaOH

<i>Exp.</i>	<i>t(min)</i>	<i>pH</i>	<i>C_{Cr2O3}(g/l)</i>	<i>BC(%)</i>
1	5	1	1,63	21,10
2	5	2	1,52	33,17
3	5	3	1,39	17,05
4	15	1	1,30	18,50
5	15	2	1,44	28,43
6	15	3	1,17	27,50
7	30	2	1,45	48,50

Conforme a tabela, observa-se que as basicidades mais próximas a desejada (33%) são obtidas quando o pH da solução de dicromato de sódio tem valor igual a 2 e tempo de reação de 5 e 15 minutos. Valores satisfatórios também são obtidos para pH igual a 3 e tempo de reação de 15 minutos. A variação na basicidade dos compostos ocorre devido a maior ou menor adição de ácido sulfúrico, necessário para o ajuste do pH da solução de dicromato de sódio. Conforme Udy (1956), a variação na quantidade de ácido sulfúrico tem consequência sobre a basicidade do composto obtido.

Quando o tempo de reação entre o sulfito de sódio e a solução de dicromato de sódio é maior, uma quantidade maior de cromo hexavalente é reduzida (pela reação com sulfito de sódio). Assim, é necessária uma quantidade menor de ácido sulfúrico para completar a reação de redução, influenciando a basicidade do composto final. Conforme Erdem *et al.* (2004), a eficiência do agente redutor depende da quantidade de ácido adicionado e a reação ocorre rapidamente em valores de pH baixos. Segundo os autores a redução do cromo (VI) aumenta com o tempo de reação e a quantidade de ácido adicionado.

Agentes basificantes – a fim de verificar a influência de diferentes bases na basicidade do composto de cromo obtido, realizou-se experimentos com hidróxido de sódio (NaOH) e bicarbonato de sódio (NaHCO₃). Os resultados estão apresentados na tabela 4.9.

Tabela 4.9: Resultados obtidos para a basicidade com diferentes bases. Variáveis constantes:
RM (mol/mol) = 6, t(min) = 5, pH = 2,

<i>Exp.</i>	<i>B</i>	<i>C_{Cr2O3}(g/l)</i>	<i>BC(%)</i>
1	NaHCO ₃	1,55	33,50
2	NaOH	1,52	33,17

Os resultados obtidos para ambas as bases estão próximos da basicidade considerada ideal (33%), assim, a utilização de uma ou outra, depende apenas da viabilidade econômica. Além disso, quando se fez uso do bicarbonato de sódio foi necessária uma quantidade maior deste produto para o ajuste do pH. Este fato é desfavorável, pois causa um aumento das substâncias minerais na solução de SBC, conseqüentemente, o teor de cinzas do couro curtido com essa solução poderá estar fora dos padrões estabelecidos.

Erdem (2006) fez uso de bicarbonato de sódio para a basificação do composto de cromo obtido. O autor obteve SBC a partir de resíduos de couro, onde utilizou uma quantidade estequiométrica de sulfito de sódio para a reação de redução, porém não apresentou os valores de basicidade do composto obtido. O pH da solução de dicromato de sódio foi ajustado em 2, o tempo de reação entre o agente redutor e a solução contendo cromo (VI) foi de 30 minutos.

Pereira (2006) realizou um trabalho semelhante, porém utilizou glicose para a redução do cromo hexavalente e hidróxido de sódio para ajuste do pH da solução de SBC obtida. As soluções obtidas pela autora apresentaram basicidade entre 40 e 50%.

Erdem e Tümen (2004) realizaram a redução do cromo (VI) com sulfito de sódio, porém o objetivo dos autores não foi a obtenção de sulfato básico de cromo. Em seu estudo o pH da solução de dicromato de sódio foi ajustado em 2, através da adição de ácido sulfúrico, o tempo de reação foi de 15 minutos. Os autores também realizaram ensaios de redução empregando sulfato de ferro, sendo necessário um excesso de reagente, 2,5 vezes a quantidade estequiométrica, para a completa redução do cromo hexavalente, em um curto período de tempo.

Assim, as condições para obtenção do SBC obtidas neste trabalho são satisfatórias, apresentando resultados semelhantes com dados encontrados na literatura. Além disso, o composto obtido apresentou a basicidade desejada, uma vez que o produto comercial mais utilizado para o curtimento de peles possui basicidade de 33%.

Cálculo da média e intervalo de confiança experimental: as tabelas 4.10 e 4.11 apresentam as médias, para a concentração de Cr_2O_3 na solução de SBC obtida e a sua basicidade, respectivamente. A tabela 4.12 apresenta o intervalo de confiança experimental para a condição de obtenção de sulfato básico de cromo que apresentou melhores resultados de basicidade (experimento 1), para o qual foram realizadas 3 repetições. O intervalo de confiança foi obtido através do teste normal.

Tabela 4.10: Média para a concentração das soluções de SBC obtidas em laboratório

Exp	RM(mol/mol)	t(min)	pH	B	$C_{\text{Cr}_2\text{O}_3}(\text{g/l})$		Média
					Experimento 1	Experimento 2	
1*	6	5	2	NaOH	1,55	1,50	1,52
2	6	5	1	NaOH	1,66	1,59	1,63
3	6	5	3	NaOH	1,58	1,20	1,39
4	6	15	1	NaOH	1,30	1,30	1,30
5	6	15	3	NaOH	1,12	1,22	1,17
6	6	15	2	NaOH	1,45	1,43	1,44
7	6	30	2	NaOH	1,40	1,50	1,45
8	6	5	2	NaHCO_3	1,60	1,50	1,55

* Média calculada considerando *experimento 3* =1,5

Tabela 4.11: Média para a basicidade das soluções de SBC obtidas em laboratório

Exp	RM(mol/mol)	t(min)	pH	B	BC(%)		Média
					Experimento 1	Experimento 2	
1*	6	5	2	NaOH	31,50	33,00	33,17
2	6	5	1	NaOH	21,20	21,00	21,10
3	6	5	3	NaOH	17,50	16,60	17,05
4	6	15	1	NaOH	19,00	18,00	18,50
5	6	15	3	NaOH	27,00	28,00	27,50
6	6	15	2	NaOH	27,00	29,85	28,43
7	6	30	2	NaOH	48,00	49,00	48,50
8	6	5	2	NaHCO_3	35,00	32,00	33,50

* Média calculada considerando *experimento 3* = 35.

Tabela 4.12: Intervalo de confiança para o experimento 1 (RM = 6 mol/mol, t = 5 minutos, pH = 2, B = NaOH)

	<i>Média</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Intervalo de confiança</i>	<i>Confiabilidade</i>
$C_{Cr_2O_3}$ (g/l)	1,52	0,029	$C_{Cr_2O_3} \pm 0,06$	95%
BC (%)	33,17	1,760	$BC \pm 3,45$	95%

4.3.1 Curtimento do pó de pele

Depois de definidas as condições para a obtenção de sulfato básico de cromo com as características desejadas, ou seja, basicidade próxima da basicidade do produto comercial, mais comumente utilizado no processo de curtimento (33%), foram realizados testes de curtimento utilizando pó de pele. Estes tiveram como objetivo verificar o poder curtente do SBC obtido em laboratório. A figura 4.2 apresenta um tablete de pó de pele, após curtimento e filtração.



Figura 4.2: Tablete de pó de pele após curtimento e filtração

Foram utilizadas soluções, obtidas em laboratório, com basicidades diferentes, 18 e 35%, tendo como finalidade avaliar a influência na mesma na fixação do cromo à proteína. Além disso, o pH das soluções também foi ajustado com bases diferentes, foi utilizado hidróxido de sódio para a solução com basicidade 18% e bicarbonato de sódio para a solução com basicidade 35%, a fim de verificar a influência destes compostos no teor de cinzas do *wet-blue*. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 4.13.

Tabela 4.13: Resultados obtidos para o curtimento de pó de pele

<i>Exp.</i>	<i>Basicidade (%)</i>	<i>Aquecimento</i>	<i>Adição de álcalis</i>	<i>pH após 2h de agitação</i>	<i>pH após adição de álcalis</i>	<i>pH final</i>	<i>% de Cr₂O₃ fixado</i>	<i>Teor de cinzas (%)</i>
1	18	Com	Com	3,81	4,08	3,38	2,98	5,54
2	18	Com	Sem	3,82	-	3,26	2,98	5,20
3	18	Sem	Sem	3,82	-	-	1,70	4,27
4	35	Com	Com	3,89	4,26	3,66	4,20	6,64
5	35	Com	Sem	3,92	-	3,46	3,70	6,72
6	35	Sem	Sem	3,96	-	-	2,35	4,67
7	33	Com	Com	3,46	3,92	3,37	4,60	5,77
8	33	Com	Sem	3,45	-	3,14	4,30	5,19
9	33	Sem	Sem	3,66	-	-	2,60	2,78

Os experimentos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 foram realizados com SBC obtido a partir das cinzas do tratamento térmico de resíduos de couro.

Os experimentos 7, 8 e 9 foram realizados com SBC comercial (Chromosal B).

Com base nos dados da tabela 4.13, conclui-se que a basicidade do sal de cromo é fundamental para uma boa fixação do composto de cromo à proteína. O aumento da basicidade do sal curtente diminui a sua difusão, mas aumenta a fixação deste à pele, e conseqüentemente o poder curtente. A solução de SBC com basicidade 18% apresentou fixação de cromo inferior às soluções que apresentavam basicidade mais alta, entre 33 e 35%. Soluções com basicidade de 33% são consideradas ideais porque apresentam boa difusividade no início do processo de curtimento, sendo que durante o processo de basificação a sua basicidade aumenta, proporcionando a fixação à proteína. Para o sal curtente com basicidade de 18%, é provável que o aumento da basicidade, provocado pela adição de álcalis, não tenha sido suficiente, assim, a mesma não atingiu o valor ideal, prejudicando a fixação do cromo à estrutura fibrosa. Conforme Hoinacki (1994), a basicidade dos sais de cromo é aumentada através da adição de compostos alcalinos até atingir basicidade entre 45 e 50%.

Observou-se um efeito positivo do aquecimento do banho e da adição de álcalis ao mesmo. Quando se aplicou apenas o aquecimento, o percentual de cromo fixado à proteína teve um acréscimo, porém quando foi aplicado aquecimento juntamente com a adição de álcalis, este percentual foi maior que o anterior. Apenas a solução com basicidade 18% não apresentou variação no teor de óxido de cromo, fixado no pó de pele, quando submetida ao aquecimento e a adição de álcalis, provavelmente, devido a sua basicidade, que não era ideal. A figura 4.3 apresenta os resultados obtidos para a fixação do cromo no pó de pele em função da basicidade do composto empregado, da adição ou não de álcalis e do aquecimento da suspensão.

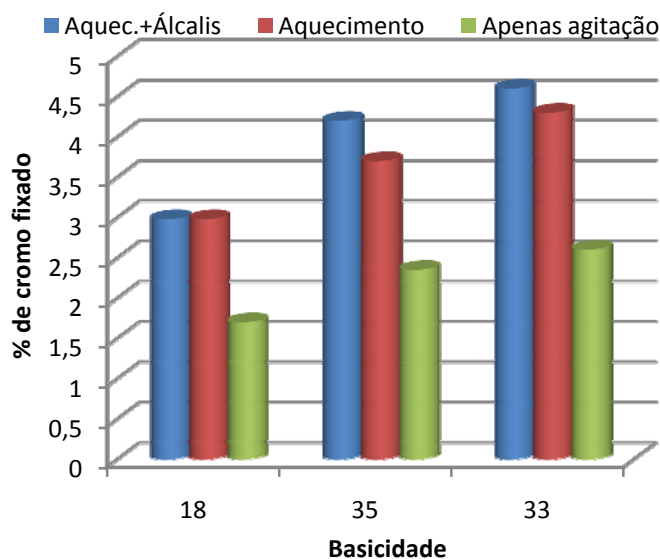


Figura 4.3: Comparação entre a ação curtente de SBC com diferentes basicidades

Ao observar o pH ao final do processo (adição de álcalis e aquecimento) é possível identificar, através da diminuição de pH do banho, a hidrólise do composto de cromo. Segundo Hoinacki *et al.* (1994), os sais de cromo em solução sofrem hidrólise, liberando radicais ácidos para o banho. Resulta, por um lado, o aumento da acidez do banho e, por outro, a elevação da basicidade do complexo. O grau de hidrólise aumenta com a elevação da temperatura, do volume de água e com a adição de álcalis.

Observa-se também que os experimentos onde foram utilizadas as soluções obtidas em laboratório apresentam um percentual de cinzas maior que os experimentos onde foi utilizado o sal comercial. Isso ocorre, devido à utilização, em laboratório, de um composto inorgânico para a reação de redução do cromo hexavalente. A solução utilizada para obtenção de SBC em laboratório também pode conter impurezas arrastadas para a solução durante a obtenção de cromato de sódio. Embora o experimento 1 tenha apresentado menor teor de cromo (2,98% de Cr_2O_3), este apresentou teor de cinzas (5,54 %) semelhante ao experimento 7 (5,77%), sendo que no experimento 7 o teor de cromo fixado à proteína foi maior (4,60% de Cr_2O_3), ou seja, as soluções obtidas em laboratório apresentam impurezas que resultam em maior quantidade de cinzas no produto final. Não foi possível afirmar a influência do agente basificante, utilizado para ajuste do pH das soluções de SBC, no teor de cinzas, pois embora o experimento 4 tenha apresentado maior percentual de cinzas (6,64%) que o experimento 1 (5,54%), o mesmo também apresentou maior teor de cromo fixado (4,20% de Cr_2O_3), o que contribuiu para o aumento do teor de cinzas nesta amostra.

A tabela 4.14 apresenta a análise das concentrações de óxido de cromo na solução utilizada para o curtimento e na solução residual (pós curtimento).

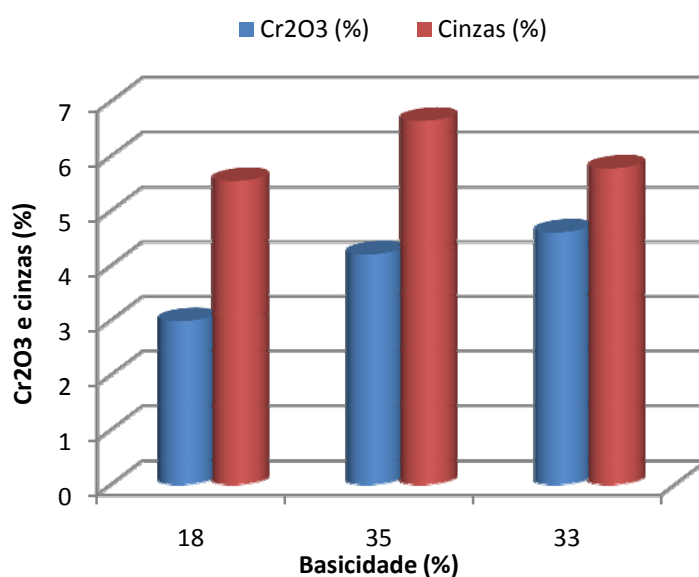
Tabela 4.14: Concentração de óxido de cromo nas soluções de curtimento e no banho residual

<i>Exper.</i>	<i>Basicidade (%)</i>	<i>Aquecimento</i>	<i>Adição de álcalis</i>	<i>Concentração de Cr₂O₃ na solução (g/l)</i>	<i>Concentração de Cr₂O₃ no banho residual (g/l)</i>
1	18	Com	Com	1,53	0,90
2	18	Com	Sem	1,53	1,00
3	18	Sem	Sem	1,53	1,35
4	35	Com	Com	1,58	0,54
5	35	Com	Sem	1,58	0,64
6	35	Sem	Sem	1,58	1,15
7	33	Com	Com	1,70	0,57
8	33	Com	Sem	1,70	0,70
9	33	Sem	Sem	1,70	1,50

Os experimentos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 foram realizados com SBC obtido a partir das cinzas do tratamento térmico de resíduos de couro.

Os experimentos 7, 8 e 9 foram realizados com SBC comercial (Chromosal).

Os resultados obtidos para a concentração de óxido de cromo no banho residual são condizentes com a fixação de cromo obtida no pó de pele. Assim, os experimentos que apresentaram maior quantidade de cromo fixado ao pó de pele, apresentaram, conseqüentemente, menor concentração de óxido de cromo no banho residual. Além disso, os experimentos que apresentaram maior fixação de cromo tiveram também um percentual maior de cinzas, isto ocorre justamente, devido à maior fixação do mineral curtente nos mesmos. A figura 4.4 apresenta o teor de óxido de cromo fixado e o percentual de cinzas para os ensaios submetidos ao aquecimento e a adição de álcalis.

**Figura 4.4:** Fixação de cromo e quantidade de cinzas em função da basicidade da solução

4.3.2 Curtimento de amostras de pele

Depois de concentrar a solução de sulfato básico de cromo obtida em laboratório, determinou-se a quantidade de óxido de cromo presente na mesma. Em seguida, foi definida a massa de pele caleirada que seria possível curtir com a solução disponível. Foram realizados três ensaios de curtimento, identificados como 1 (utilizando 1,56% de Cr_2O_3 sobre a massa de pele caleirada), 2 e 3 (utilizando 2,08% de Cr_2O_3 sobre a massa de pele caleirada). Os resultados obtidos estão apresentados a seguir.

A figura 4.5 apresenta a pele depois da etapa de purga, sendo possível observar as impressões digitais, característica de um processo de purga bem conduzido.



Figura 4.5: Pele depois da etapa de purga

A figura 4.6 apresenta a amostra de pele curtida com sulfato básico de cromo comercial (direita) e curtida com o sulfato básico de cromo obtido a partir das cinzas do tratamento térmico de resíduos de couro (esquerda).



Figura 4.6: Peles curtidas

As amostras apresentam coloração semelhante, embora seja possível observar um leve tom amarelado na pele curtida com SBC obtido a partir das cinzas. Isto ocorre devido às

impurezas que podem estar presentes nesta solução, uma vez que a mesma é obtida a partir de um resíduo. Além disso, as adições realizadas, pela indústria, ao sulfato básico de cromo comercial são desconhecidas.

A principal diferença entre os resultados para o SBC obtido em laboratório e o SBC comercial está na quantidade de cromo solúvel e no teor de óxido de cromo nas peles, a quantidade de cinzas também apresenta uma diferença significativa.

A tabela 4.15 apresenta os resultados obtidos quando amostras de couros foram submetidas ao teste de retração, a fim de verificar a estabilidade hidrotérmica das mesmas.

Tabela 4.15: Resultados obtidos para a retração dos couros

		Retração (%)
1	A	5,45
	B	10,91
2	A	0,00
	B	0,00
3	A	0,00
	B	0,00

A – SBC comercial (Chromosal B)
B – SBC obtido em laboratório

Entre os três ensaios, apenas o número 1 não atingiu os níveis desejados para a estabilidade hidrotérmica (resistência à água fervente), parâmetro muito importante quando se fala em couros curtidos ao cromo.

Conforme Gutterres (2003), a elevação da temperatura de encolhimento como medida da estabilidade hidrotérmica é o ensaio mais usado para controle do curtimento. A presença dos agentes curtentes fixados entre as cadeias polipeptídicas elimina a tendência da pele ao inchamento reversível e a torna resistente ao ataque de microorganismos.

No ensaio 1 observou-se entre 5 e 11% de retração, enquanto que para os ensaios 2 e 3, não foi observada retração, ou seja, quando submetidas durante dois minutos à água fervente, as amostras não tiveram alteração em suas dimensões. Isto indica que, embora a quantidade de cromo fixado à pele curtida com SBC obtido em laboratório tenha sido menor, o curtimento foi bem sucedido, pelo menos sob o ponto de vista de conferir resistência hidrotérmica. A ausência de retração se deve, principalmente, ao aumento na oferta de cromo e a um tempo maior de processo (curtimento e pós basificação), que possibilitaram maior difusão e fixação do agente curtente à proteína. Segundo Covington (1995), a temperatura de retração e a quantidade de cromo fixado à pele aumentam com o tempo de curtimento. Conforme Reich (2007), o aumento da estabilidade hidrotérmica, isto é, o aumento na temperatura de desnaturação do colagênio nativo, tem sido atribuído a complexação do agente curtente, através do *crosslinking*.

A tabela 4.16 apresenta os resultados obtidos para a matéria volátil das amostras de peles curtidas com SBC comercial (A) e SBC obtido em laboratório (B).

Tabela 4.16: Resultados obtidos para a matéria volátil das amostras de pele curtidas

		MV_1 (%)	MV_2 (%)	MV_3 (%)	MV (%)
1	A	61,54	59,84	60,81	60,74
	B	57,82	57,87	57,62	57,77
2	A	72,41	72,12	71,91	72,14
	B	60,08	59,48	60,61	60,06
3	A	72,58	73,20	72,61	72,80
	B	66,03	66,08	66,47	66,19

A – SBC comercial (Chromosal B)

B – SBC obtido em laboratório

A matéria volátil apresentou resultados dentro do esperado, sendo que o ideal é que a mesma esteja acima de 50%, evitando assim, a cristalização de sais na superfície e no interior da estrutura do *wet-blue*.

A tabela 4.17 apresenta os resultados para o teor de óxido de cromo nas amostras de *wet-blue* e a concentração de Cr_2O_3 nos banhos residuais de curtimento.

Tabela 4.17: Resultados para o teor de Cr_2O_3 nas amostras de *wet-blue* analisadas e no banho residual de curtimento

		Oferta de Cr_2O_3 (%)	Teor de Cr_2O_3 (análise1) (%)	Teor de Cr_2O_3 (análise2) (%)	Média (%)	Teor de Cr_2O_3 no banho residual (g/l)	Volume de banho (ml)
1	A	1,56	2,43	2,39	2,41	5,00	30
	B	1,56	2,00	1,89	1,95	5,90	26
2	A	2,08	5,28	5,37	5,33	3,08	29
	B	2,08	2,83	2,93	2,88	6,08	24
3	A	2,08	6,01	5,85	5,93	4,16	21
	B	2,08	3,93	4,05	3,99	4,90	26

A – SBC comercial (Chromosal B)

B – SBC obtido em laboratório

O aumento no teor de óxido de cromo (% Cr_2O_3), para os ensaios 2 e 3, é devido ao aumento da oferta de cromo (que passou de 1,56% para 2,08%). Além disso, um tempo maior de rotação durante o processo de curtimento (que passou de 6 horas para 24 horas) e basificação (que passou de 2 horas para 24 horas), também influenciou no aumento de óxido de cromo nas amostras curtidas, pois possibilitou uma melhor difusão através da estrutura fibrosa e uma melhor fixação do agente curtente à proteína. Devido ao baixo efeito mecânico

obtido em fulões de bancada, é necessário mais tempo para que ocorra a difusão dos compostos de cromo na estrutura fibrosa. Conforme Covington (1995), é através da ação mecânica que se consegue maximizar a taxa de difusão/penetração do cromo.

A diferença entre o percentual de cromo fixado, para os experimentos 2B e 3B (curtimento realizado com o SBC obtido em laboratório), pode ser consequência do aquecimento ao qual a solução é submetida antes do ensaio de curtimento (durante a concentração da mesma). O tempo necessário para que ocorra a concentração é variado, devido à variação na quantidade de ácido sulfúrico adicionado à solução. Este fato pode prejudicar a capacidade do composto reagir com a proteína, pois pode causar a hidrólise do mesmo.

O volume dos banhos residuais variaram devido a pequenas perdas que ocorreram durante a coleta dos mesmos, medições e acerto de pH (durante o processo de basificação).

Para o ensaio 1, o teor de cromo no banho residual de curtimento foi semelhante para as soluções do produto comercial e o obtido em laboratório, confirmando os resultados encontrados para os teores de óxido de cromo na pele, os quais também apresentaram teores próximos.

Para o ensaio 2, observou-se uma quantidade bem maior de óxido de cromo no banho residual do SBC obtido em laboratório, resultado condizente com o percentual de óxido de cromo fixado à pele, pois o SBC comercial apresentou fixação superior ao produto obtido em laboratório.

Para o ensaio 3, os banhos apresentaram concentrações de óxido de cromo semelhantes. Embora o percentual de óxido de cromo na amostra curtida com SBC comercial tenha sido maior, a amostra curtida com o sal obtido em laboratório também apresentou percentual de óxido de cromo satisfatório, ou seja, acima de 3,5%.

A tabela 4.18 apresenta os resultados para o percentual de cromo solúvel presente nas amostras de *wet-blue*.

Tabela 4.18: Resultados para o cromo solúvel nas amostras de peles curtidas

		<i>Cr solúvel</i> ₍₁₎ (%)	<i>Cr solúvel</i> ₍₂₎ (%)	<i>Cr solúvel</i> <i>média</i> (%)
1	A	0,14	0,13	0,135
	B	0,23	0,23	0,230
2	A	0,52	0,53	0,525
	B	0,77	0,77	0,770
3	A	0,90	0,92	0,910
	B	1,09	1,08	1,085

A – SBC comercial (Chromosal B)

B – SBC obtido em laboratório

Observa-se que com o aumento do percentual de óxido de cromo nas amostras, ocorreu um aumento da quantidade de cromo solúvel das mesmas. Este aumento deve-se, principalmente, à maior oferta de cromo e conseqüente maior incorporação do mesmo ao couro, pois mesmo que o teor de óxido de cromo na pele seja maior, não é possível fixar todo o produto ofertado. De acordo com Covington (1995), o percentual de cromo absorvido pela pele está relacionado com o número de íons carboxila disponíveis. Assim, nem sempre um aumento na oferta de cromo proporcionará um aumento na quantidade de cromo fixado à pele, pois se a oferta aumenta, a proporção de cromo fixado ao colagênio diminui, justamente devido aos íons carboxila, que não tiveram sua quantidade afetada.

É possível observar que o SBC obtido em laboratório apresentou maior quantidade de cromo solúvel. A sua fixação pode ter sido prejudicada pelo aquecimento ao qual a solução foi submetida durante a concentração no aparelho rotaevaporador, antes de iniciar o processo de curtimento. Este processo pode ter causado hidrólise do composto. Conforme exposto anteriormente, o tempo necessário para a concentração pode variar.

A figura 4.7 apresenta o percentual de cromo no *wet-blue* e o teor de cromo solúvel para os experimentos realizados.

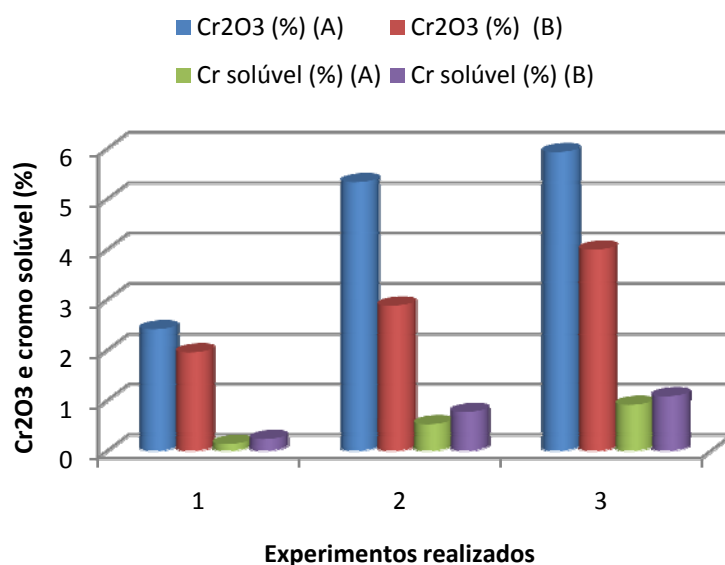


Figura 4.7: Percentual de óxido de cromo e cromo solúvel na amostras de *wet-blue*

A tabela 4.19 apresenta os valores obtidos para a fração de cinzas (materiais inorgânicos) presentes nas amostras de couros.

Tabela 4.19: Resultados obtidos para a fração de cinzas nos couros curtidos

		<i>Cinzas (1) (%)</i>	<i>Cinzas (2) (%)</i>	<i>Cinzas média (%)</i>
1	A	9,53	9,15	9,34
	B	15,97	16,04	16,01
2	A	12,43	12,74	12,59
	B	28,12	29,63	28,87
3	A	13,88	13,4	13,64
	B	24,11	23,75	23,93

A – SBC comercial (Chromosal B)

B – SBC obtido em laboratório

O incremento na quantidade de cinzas pode ter ocorrido devido ao aumento na oferta de cromo e conseqüente aumento do teor de óxido de cromo nas amostras. Além disso, para o sulfato básico de cromo obtido em laboratório, a reação de redução ocorre através da utilização de produtos inorgânicos, fato que acarreta uma maior quantidade de sais na solução, e em conseqüência, maior quantidade de cinzas, na pele curtida. Além disso, por ser oriundo de um resíduo, o produto obtido em laboratório contém impurezas e sais indesejados.

O pH do SBC utilizado no experimento 2B foi ajustado com bicarbonato de sódio, enquanto que o pH do SBC utilizado para o experimento 3B foi ajustado com hidróxido de sódio. Observa-se uma maior quantidade de cinzas nas amostras curtidas 2B, isso é conseqüência do emprego de bicarbonato, pois foi necessária maior quantidade deste produto para alcançar o pH desejado. Porém, ambas as amostras (2B e 3B) apresentaram percentual de cinzas muito elevado, o ideal seria inferior a 12%. Para as amostras curtidas com o produto comercial (1A, 2A, 3A) observou-se o aumento do teor de cinza com o aumento da quantidade de cromo incorporado à pele. Para os experimentos 2A e 3A o teor de cinzas também ficou levemente acima do ideal, isto pode ser causado pelo aumento no tempo de processo (curtimento e pós basificação), que possibilitou maior incorporação de sais ao couro.

O excesso de cinzas pode causar manchas no couro, além de prejudicar etapas posteriores do processo, como engraxe e tingimento. Couros com falhas no processo de engraxe não são macios e não apresentam elasticidade. Além disso, o excesso de sais pode causar a cristalização dos mesmos na superfície ou no interior da estrutura, fazendo com que as fibras se rompam, causando perda de resistência.

A figura 4.8 apresenta o teor de óxido de cromo e o teor de cinzas nas amostras curtidas.

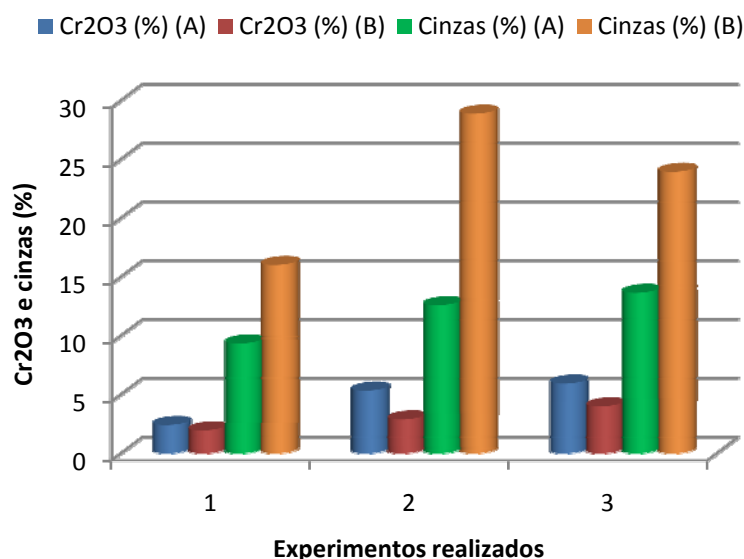


Figura 4.8: Percentual de óxido de cromo e teor de cinzas nas amostras curtidas

O pH e a cifra diferencial também foram analisados, porém somente para os ensaios 2 e 3. Os resultados estão apresentados na tabela 4.20.

Tabela 4.20: Resultados para o pH e a cifra diferencial

Ensaio	<i>SBC comercial</i>		<i>SBC laboratório</i>	
	pH	Cifra diferencial	pH	Cifra diferencial
2	3,75	0,70	3,82	0,76
3	3,61	0,78	3,85	0,67

A – SBC comercial (Chromosal B)

B – SBC obtido em laboratório

Para todas as amostras o pH ficou acima do valor mínimo (3,5) conforme a norma ABNT NBR 11.057, indicando que a basificação foi realizada de maneira satisfatória, conseqüentemente, contribuindo para a fixação do cromo à estrutura protéica. Além disso, a presença de ácido em excesso pode causar problemas de resistência físico-mecânica nos couros, pois os ácidos podem ter efeito hidrolítico sobre as fibras de colagênio, além de atacar a epiderme do usuário. Os valores para a cifra diferencial estão no limite aceitável (até 0,7), indicando que os ácidos utilizados na etapa de píquel foram ácidos fortes.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície do produto obtido a partir da reação de oxidação entre cinzas e nitrato de sódio, cromato de sódio, foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura. O produto comercial, cromato de sódio (P.A.), também foi analisado. Além disso, o sulfato básico de cromo comercial (Chromosal B), o sulfato básico de cromo obtido em laboratório, o pó de pele curtido com ambas as soluções de sulfato básico de cromo e as amostras de pele

curtidas foram submetidas a esta mesma análise. A figura 4.9 apresenta a superfície do cromato de sódio comercial.

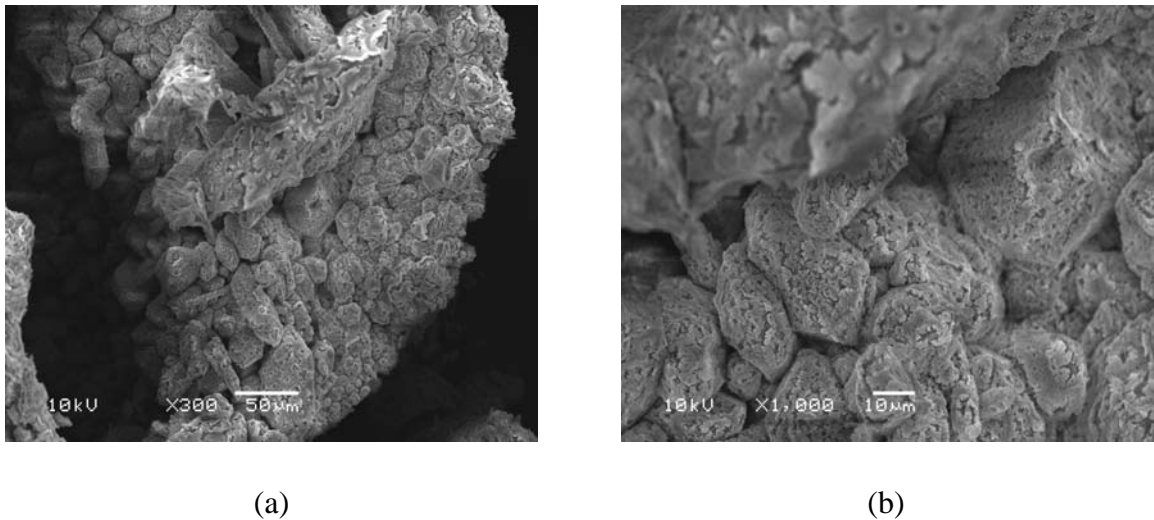


Figura 4.9: MEV do cromato de sódio comercial, (a) com aumento de 300x e (b) 1.000x

A figura 4.10 apresenta a foto resultante da análise de MEV, do cromato de sódio obtida a partir das cinzas.

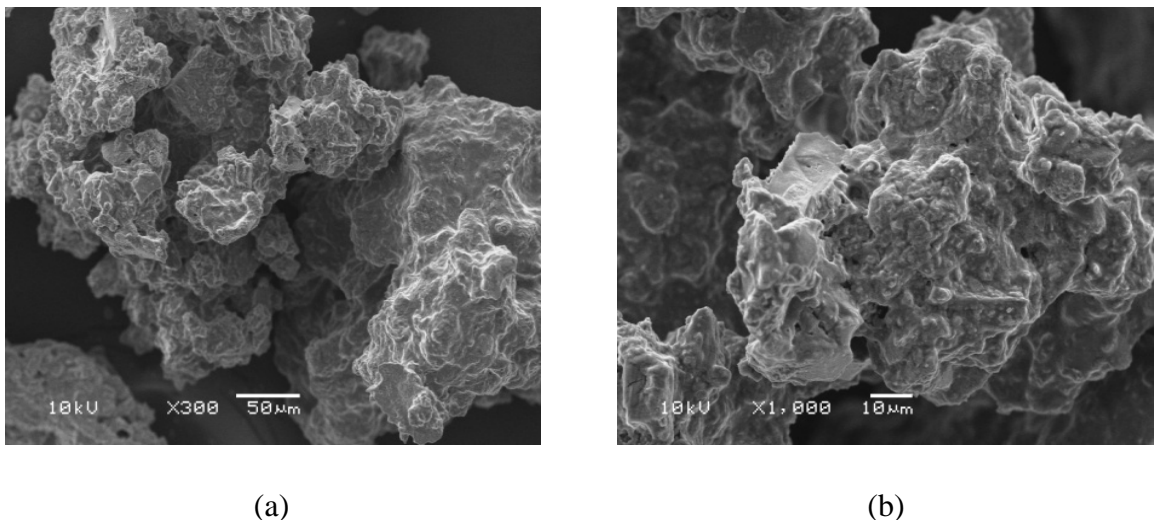


Figura 4.10: MEV do cromato de sódio obtido a partir das cinzas do tratamento térmico de resíduos de couro, (a) aumento de 300x e (b) 1.000x

Observa-se que as superfícies dos materiais apresentados acima são diferentes, isso ocorre, principalmente, devido ao método pelo qual foram obtidos, pois o produto comercial é obtido a partir do mineral cromita, enquanto que produto obtido em laboratório é recuperado de um resíduo. Além disso, os reagentes utilizados na reação de obtenção do cromato de sódio, industrialmente, também são diferentes do reagente utilizado neste trabalho. O processo industrial emprega temperaturas mais altas, em torno de 1200°C, ao passo que a reação realizada em laboratório ocorreu em temperaturas de 750°C.

A figura 4.11 apresenta a análise de MEV para o sulfato básico de cromo comercial.

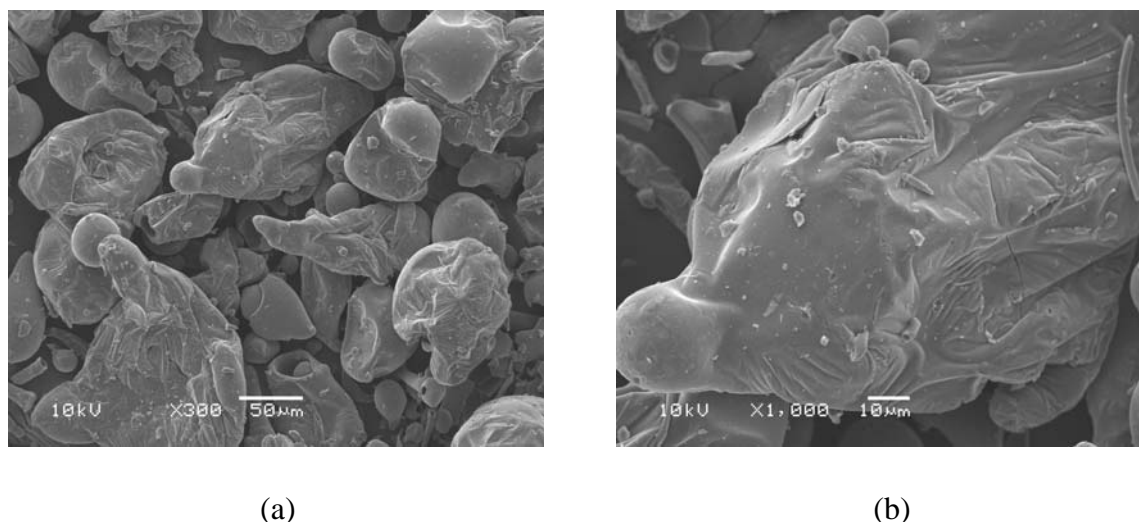


Figura 4.11: MEV sulfato básico de cromo comercial (Chromosal B), (a) com aumento de 300x e (b) 1.000x

A figura 4.12 apresenta a microscopia eletrônica de varredura para o SBC obtido em laboratório.

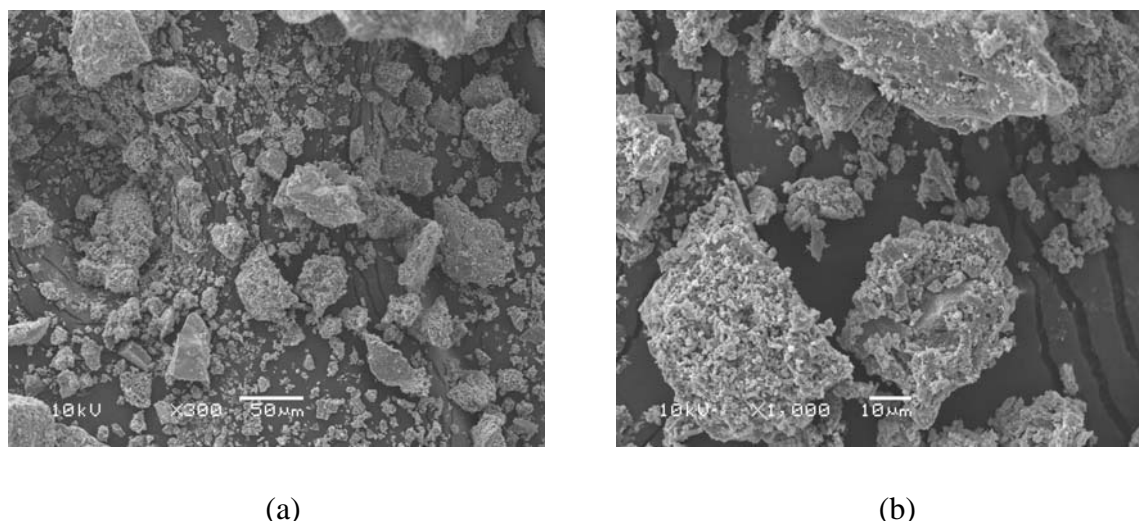
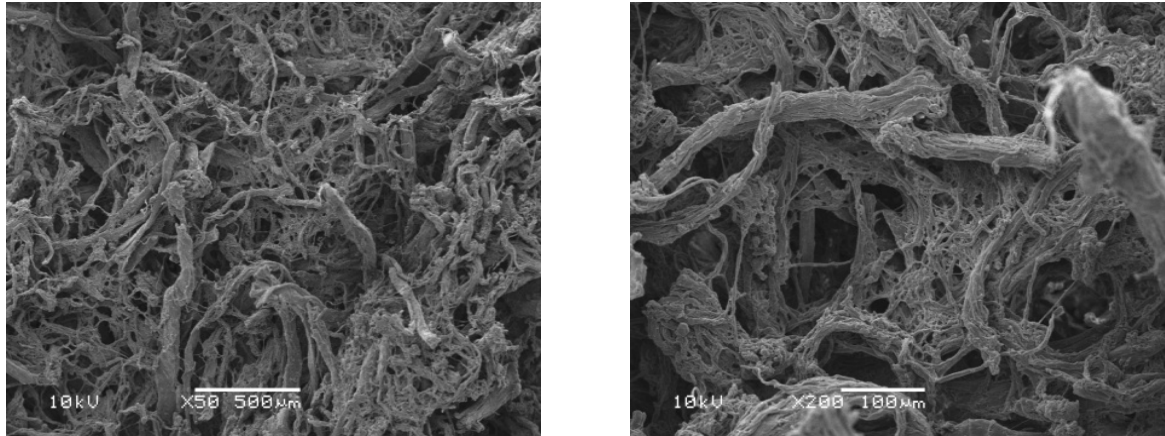


Figura 4.12: MEV sulfato básico de cromo obtido em laboratório, (a) com aumento de 300x e (b) 1.000x

O SBC comercial e SBC obtido em laboratório apresentam superfícies bem distintas. O produto comercial apresenta uma superfície lisa, não porosa, enquanto que o produto obtido em laboratório apresenta uma superfície não lisa, aparentemente com a deposição de sais. Estes podem ser oriundos de um excesso de bicarbonato de sódio, adicionado para o ajuste do pH. O produto obtido por Pereira (2006) apresentou tamanho de partículas irregular e superfície porosa.

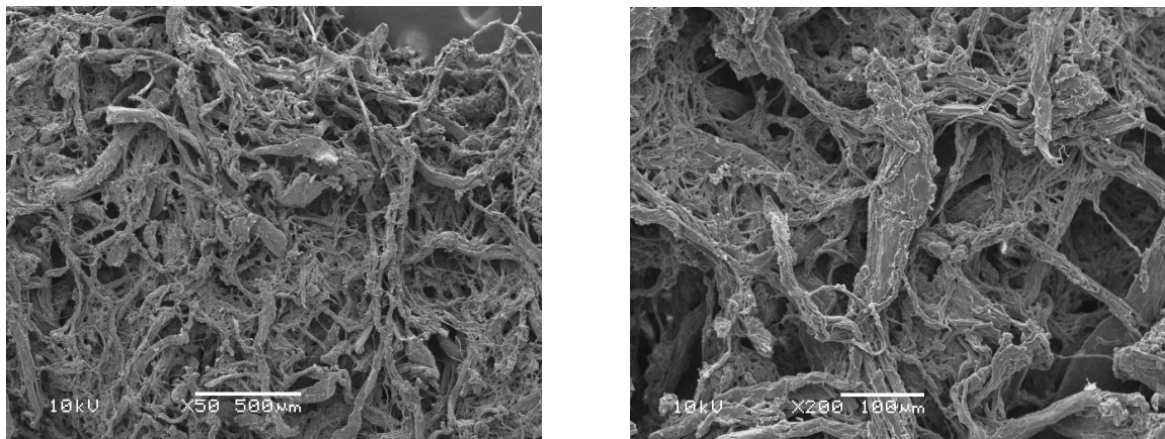
As figuras 4.13 e 4.14 apresentam as superfícies de amostras de pó de pele curtidas com SBC obtido no laboratório e SBC comercial.



(a)

(b)

Figura 4.13: Pó de pele curtido com SBC comercial, (a) com aumento de 50x e (b) 200x



(a)

(b)

Figura 4.14: Pó de pele curtido com SBC obtido em laboratório, (a) com aumento de 50x e (b) 200x

As imagens obtidas para o pó de pele foram semelhantes para ambas as soluções de curtimento empregadas, confirmando os resultados obtidos através das análises químicas, ou seja, confirmando a presença de cromo, em quantidades iguais nas duas amostras. É possível observar a separação das fibras, característica conferida pela fixação do agente curtente na estrutura.

As figuras 4.15 e 4.16 apresentam as amostras de peles curtidas com o sal curtente comercial e o obtido em laboratório.

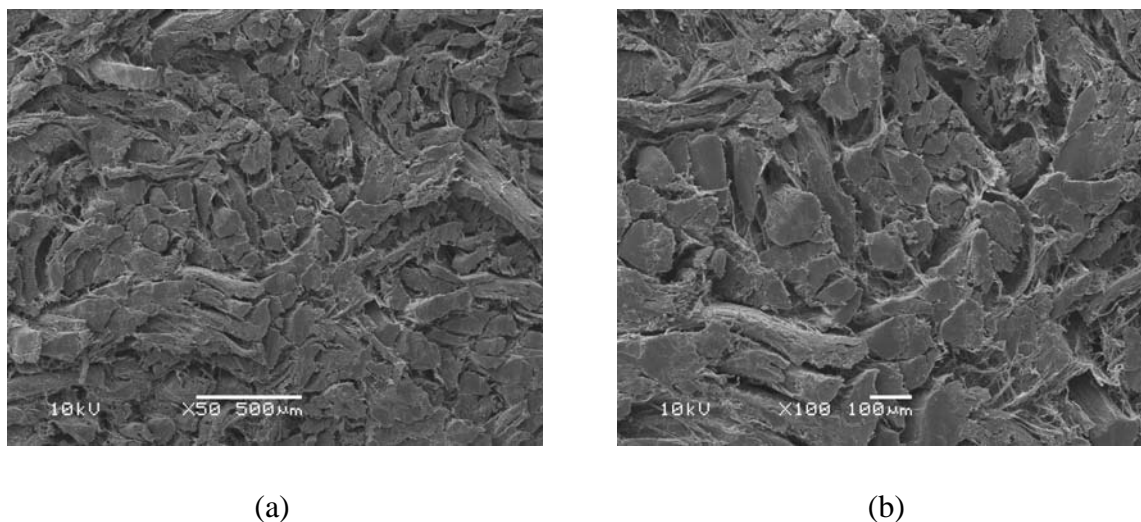


Figura 4.15: Amostras de peles curtidas com SBC comercial, com aumento de (a) 50x e (b) 100x

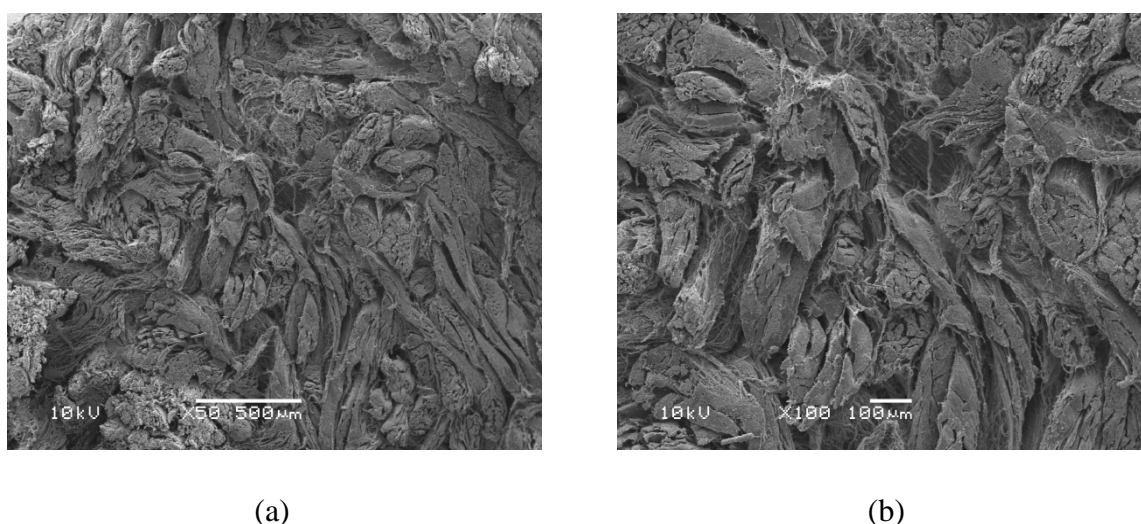


Figura 4.16: Amostras de peles curtidas com SBC obtido no laboratório, (a) com aumento de 50x e (b) 100x

Através da análise das imagens das figuras 4.15 e 4.16 é possível observar um afastamento das fibras, ou seja, uma mudança da estrutura, isto ocorre devido à fixação de cromo. Conforme Gutterres (2003), as fibras curtidas ficam nitidamente separadas e individualizadas em consequência da ação do agente curtente fixado na estrutura, o que impede a adesão entre elas, resultando em uma estrutura porosa e estável.

4.5 Difração de raios X (DRX)

As figuras 4.17 e 4.18 apresentam a difração de raios X para o sulfato básico de cromo comercial e o produto obtido em laboratório, respectivamente.

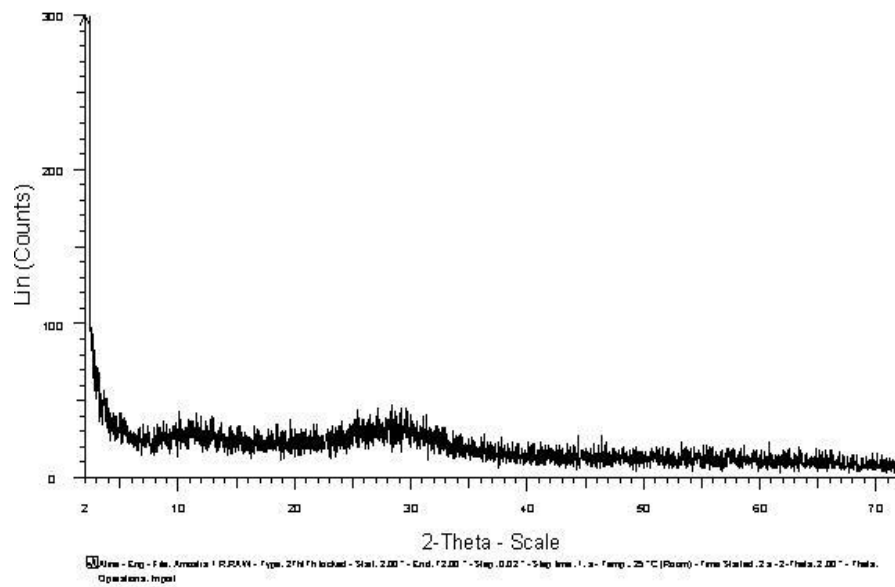


Figura 4.17: Difratoograma para o sulfato básico de cromo comercial (Chromosal B)

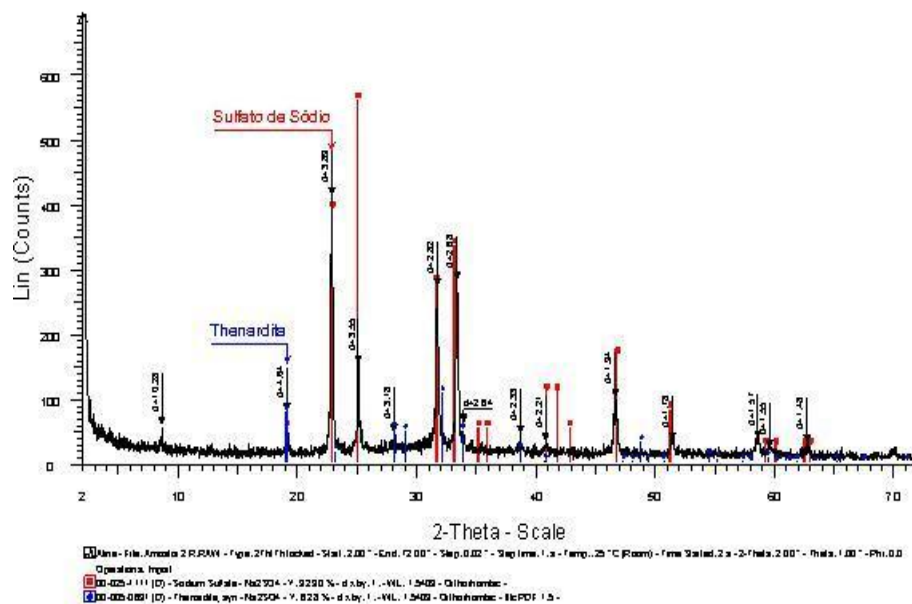


Figura 4.18: Difratoograma para o sulfato básico de cromo obtido a partir das cinzas

Através da análise da figura 4.17 percebe-se que a amostra não possui nenhum pico, ou seja, não foi identificada a presença de material na forma cristalina, assim, conclui-se que o SBC comercial é composto por um material amorfo.

Para o produto sintetizado em laboratório não foi possível identificar a presença de SBC, certamente este composto também está presente na forma amorfa. Porém, identificou-se sulfato de sódio e thenardita (outro composto de sulfato de sódio), pois se sabe que este

composto é formado durante a reação de formação de dicromato de sódio e durante a reação de redução do cromo hexavalente com sulfito de sódio (conforme equação 2.3 e 2.4).

As figuras 4.19 e 4.20 apresentam os difratogramas para o cromato de sódio.

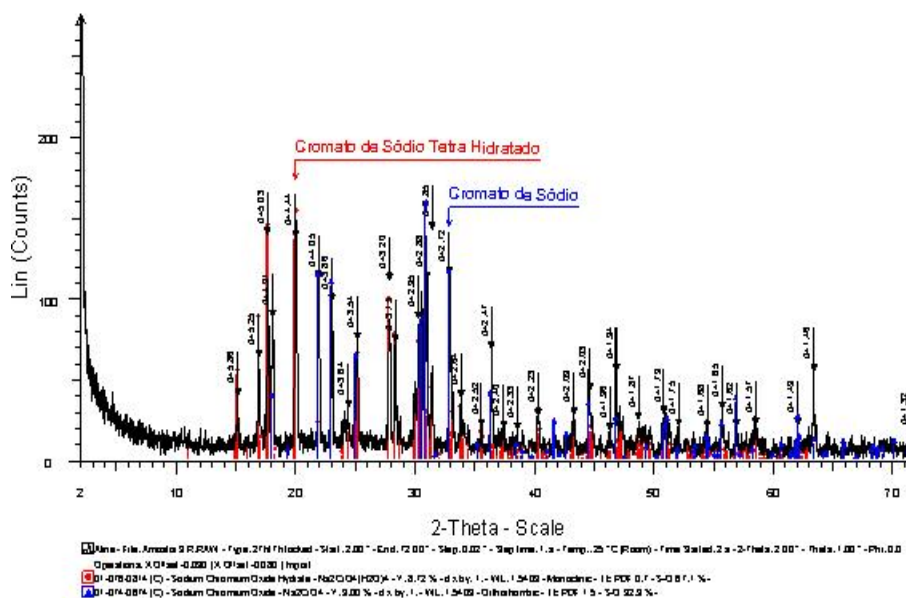


Figura 4.19: Difratograma para o cromato de sódio comercial

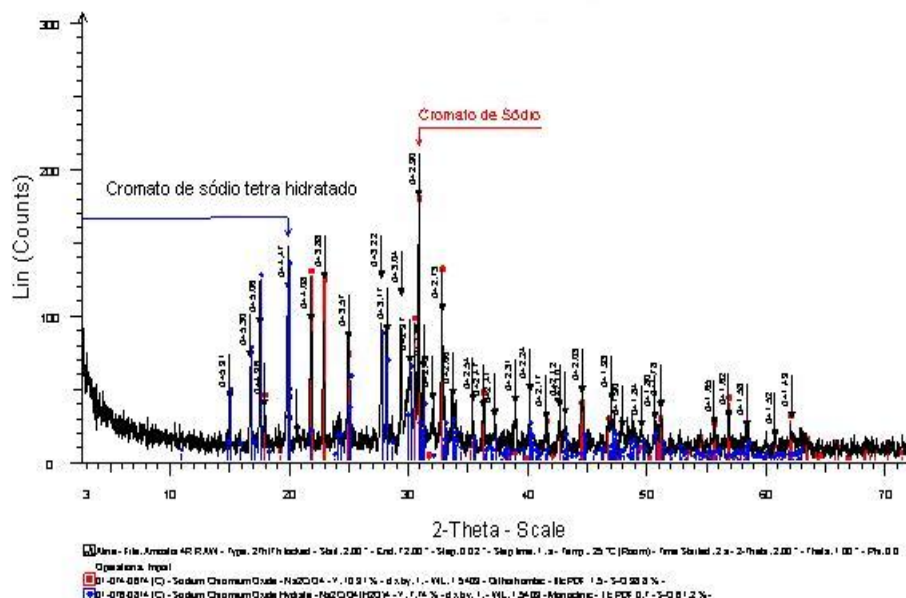


Figura 4.20: Difratograma para o cromato de sódio obtido em laboratório

Observa-se que em ambas as amostras foram identificados os mesmos produtos. Assim, conclui-se que mesmo sendo obtido por rotas químicas diferentes o produto final tem

composição idêntica. A única diferença observada para o difratograma dos sais foi a presença de um pequeno pico para o cromato de sódio obtido no laboratório, aproximadamente na posição $d = 2,97$, provavelmente, trata-se de uma impureza contida nas cinzas, que foi arrastada para a solução. Não foi possível identificar o composto responsável pela formação deste pico.

A figura 4.21 apresenta o difratograma para os resíduos retidos no filtro de fibra de vidro.

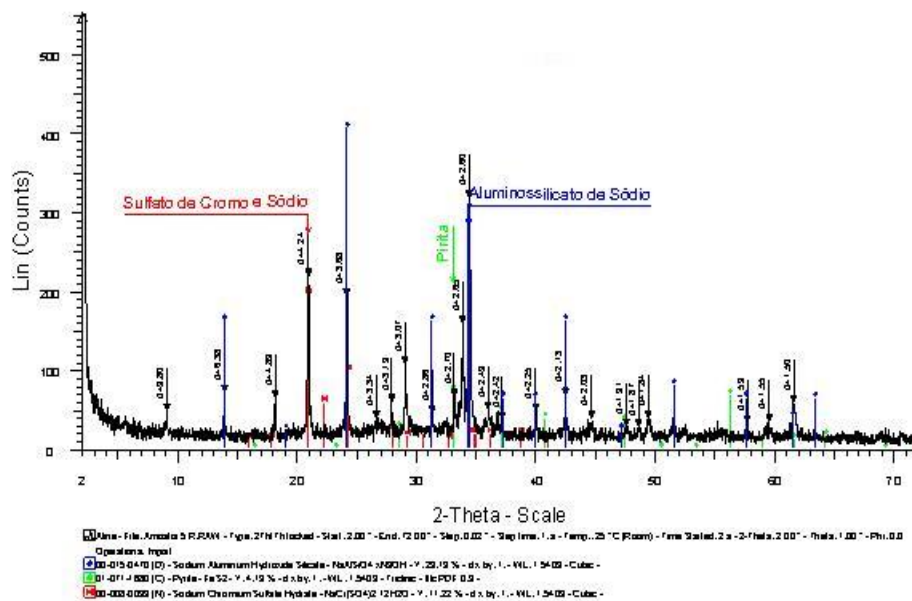


Figura 4.21: Difratograma para os resíduos retidos no filtro

Observa-se a presença de compostos de sílica e alumínio, pirita (composto de ferro), além da presença de cromo e sódio, estes últimos oriundos da oxidação incompleta do cromo presente nas cinzas e do excesso de nitrato de sódio utilizado na reação de oxidação.

4.6 Fluorescência de raios X (FRX)

Foram realizadas análises de fluorescência de raios X no SBC comercial, no SBC obtido em laboratório e nos resíduos retidos no filtro utilizado para filtração da solução contendo cromato de sódio. Não foi possível realizar esta análise no cromato de sódio, pois o trata-se de um material higroscópico, fato que dificulta a realização da análise e a sua confiabilidade.

A tabela 4.21 apresenta a composição obtida para o sulfato básico de cromo obtido em laboratório e o sulfato básico de cromo comercial. A análise da composição dos dois sais aponta algumas diferenças principais. O produto comercial apresenta maior quantidade de óxido de cromo e menor quantidade de sódio e cálcio. Esta diferença está relacionada principalmente, à matéria prima utilizada. A redução do produto sintetizado em laboratório

ocorreu com sulfito de sódio, enquanto que o processo industrial pode empregar outro reagente para a redução, orgânico inclusive. O excesso de sódio no produto obtido a partir das cinzas também é consequência do excesso de nitrato de sódio utilizado para a reação de obtenção do cromato de sódio. A diferença de concentração observada para o óxido de cromo ocorre, principalmente, devido à baixa concentração de cromo na matéria prima utilizada (solução de cromato de sódio) para a obtenção do SBC a partir das cinzas. Outros materiais detectados em maior quantidade no SBC obtido em laboratório, como titânio, alumínio e fósforo, são consequência da utilização da cinza proveniente do tratamento térmico de resíduos de couro.

Tabela 4.21: Composição do sulfato básico de cromo obtido através de FRX

<i>Composto ou elemento</i>	<i>SBC Comercial (%)</i>	<i>SBC Lab. (%)</i>
Cr ₂ O ₃	59,85	25,19
SiO ₃	ND	0,14
Al ₂ O ₃	0,02	1,06
TiO ₂	0,01	0,07
Fe ₂ O ₃	ND	ND
MnO	0,01	ND
MgO	ND	ND
CaO	1,39	12,99
Na ₂ O	9,32	27,96
K ₂ O	ND	ND
P ₂ O ₅	ND	0,28
SO ₄	21,52	26,14

Cabe ressaltar que a fluorescência de raios-X não apresentou resultados condizentes com a especificação do produto comercial, pois segundo o fabricante a concentração de Cr₂O₃ no Chromosal é 26%, enquanto que, através da FRX foi detectado 59,85%. Conforme Schmidt *et al.* (1999), os instrumentos de fluorescência de raios-X modernos são capazes de produzir análises quantitativas de materiais complexos com precisão. Porém para que seja possível uma análise adequada, esta técnica requer a disponibilidade de padrões de calibração que aproximam as amostras em propriedades químicas e físicas, ou métodos matemáticos satisfatórios para lidar com efeitos interelementares.

As análises apresentadas neste trabalho foram realizadas em um laboratório de geociências, que tem como objetivo analisar a composição de rochas e outros materiais de fontes naturais, e assim, o mesmo não dispunha de padrões de calibração adequados para os elementos presentes nestas amostras, principalmente o cromo. Além disso, é comum a utilização de compostos na forma de óxidos para a confecção dos padrões de calibração, e este fato também prejudicou a análise do produto comercial e o obtido em laboratório, pois os mesmos estão na forma de sulfatos, de cromo e sódio. Todavia, é possível comparar, a partir dos resultados obtidos através da FRX, as composições dos dois sais e a partir destes estudar e definir melhorias no processo de obtenção do SBC em laboratório.

A concentração de cromo (através da determinação do teor de óxido de cromo) nestas amostras também foi determinada conforme a norma ASTM D 2807-93 (1998). As análises indicaram 26,75% de Cr_2O_3 no SBC comercial, resultado semelhante à especificação técnica do fabricante, e 7,47% no SBC obtido em laboratório.

A tabela 4.22 apresenta os principais compostos detectados na análise das cinzas retidas no filtro durante a filtração da solução de cromato de sódio.

Tabela 4.22: Composição do resíduo retido no filtro, obtidos através da FRX

<i>Composto ou elemento</i>	<i>(%)</i>
Cr_2O_3	2,64
SiO_3	31,72
Al_2O_3	13,81
TiO_2	2,75
Fe_2O_3	10,46
MnO	0,06
MgO	1,80
CaO	4,17
Na_2O	25,54
K_2O	0,1
P_2O_5	0,13
SO_4	1,28

Nesta análise os resultados obtidos ficaram próximos ao esperado. Isto aconteceu porque neste caso, os compostos presentes no resíduo estavam na forma de óxidos, evitando os erros ocorridos na análise do sulfato básico de cromo.

Entre os principais materiais presentes nos resíduos estão o silício, alumínio, ferro, cromo e sódio, elementos detectados também pela análise de difração de raios X. O percentual de óxido de cromo presente nas amostras é compatível com a quantidade detectada através da análise conforme norma ASTM D 2807-93 (1998). Além disso, observa-se um aumento considerável no teor de sódio (no resíduo), em comparação com os resultados obtidos por Godinho (2006), que detectaram em torno de 1,08% de óxido de sódio nas cinzas antes da recuperação do cromo. Este aumento é consequência do excesso de nitrato de sódio utilizado durante a reação de oxidação do cromo.

O aumento, em percentual, dos demais compostos é devido à diminuição da quantidade de cromo.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões

5.1 Conclusões

A partir dos resultados obtidos na etapa experimental para a obtenção de cromato de sódio, pode-se concluir:

- A temperatura de reação tem influência significativa na oxidação do cromo trivalente presente nas cinzas. A adição de ar a mistura reacional não causou variações significativas na conversão do cromo (III). Foi necessário um excesso de material fundente para obtenção de uma conversão satisfatória. Para um tempo de reação de 60 minutos obteve-se os mesmos índices de conversão, de cromo III a cromo VI, obtidos quando foram utilizados tempos de reação maiores;
- A quantidade de resíduos gerados por esta rota de obtenção de cromato de sódio foi menor que a gerada pelo processo tradicional. Foi gerada em torno de 0,61 tonelada de resíduo para cada tonelada de produto, este é um valor razoável uma vez que em torno de 50% da cinza original é composta por materiais (Fe, Si, Al, etc.) que não são de interesse. Além disso, não houve a necessidade de recuperação do agente oxidante, utilizado em excesso, pois o mesmo não possui alto valor comercial;

A partir dos resultados obtidos, na etapa experimental, para a produção do sulfato básico de cromo, a partir das cinzas do tratamento térmico, e os testes preliminares de curtimento de pó de pele pode-se concluir:

- A basicidade do SBC obtido em laboratório foi satisfatória, ficando próxima aos valores do produto comercial (33%). As condições para alcançar tal resultado são: razão molar entre sulfito de sódio e dicromato de sódio igual a seis, tempo de reação entre sulfito de sódio e dicromato de sódio, antes da

adição de ácido sulfúrico, de 5 minutos, pH da solução de dicromato igual a 2, ajuste do pH da solução com hidróxido de sódio;

- Os testes de curtimento, realizados com pó de pele, utilizando o SBC obtido em laboratório e o produto comercial apresentaram resultados semelhantes. Sendo que o teor de Cr_2O_3 nas amostras de pó de pele foi de 4,20% para o SBC obtido em laboratório e 4,60% para o produto comercial. Além disso, a diminuição do pH da solução usada para o curtimento, após o aquecimento e a adição de álcalis, confirma a hidrólise do composto de cromo, comprovando a importância destas operações para o processo de fixação do cromo à proteína;
- Comprovou-se que basicidades baixas (18%) não apresentam resultados satisfatórios em relação à fixação do cromo à proteína;
- A fração de cinzas do pó de pele foi maior para os experimentos que apresentaram maior percentual de Cr_2O_3 ;

A partir dos resultados obtidos, na etapa experimental, para o curtimento de amostras de pele, pode-se concluir:

- Para o ensaio 1, não foi alcançado o principal objetivo do curtimento ao cromo, conferir resistência hidrotérmica, pois quando submetidas ao teste da retração as amostras tiveram alteração em suas dimensões. Isso pode ter sido causado por dois fatores: a quantidade de Cr_2O_3 empregada não foi suficiente e o tempo de rotação dos fulões não foi suficiente para que ocorresse a difusão e a fixação do sal curtente à proteína.
- Para os ensaios 2 e 3, as amostras não sofreram alterações em suas dimensões quando submetidas ao teste de retração, indicando que o aumento na oferta de Cr_2O_3 e um maior tempo de rotação dos fulões tiveram efeito positivo. Houve variação do percentual de cromo solúvel e da fração de óxido de cromo nas amostras provenientes destes experimentos (2A, 2B, 3B, 3A), causados pelas características e composições distintas das soluções empregadas no curtimento. A necessidade de aquecimento para concentrar o produto obtido em laboratório também pode prejudicar a sua ação curtente. Foi detectado um percentual maior de cinzas, em decorrência da maior fixação do curtente. Além disso, o SBC obtido em laboratório apresentou valores muito altos para este parâmetro, isto se deve à presença de impurezas, provenientes das cinzas do tratamento térmico, arrastadas para a solução durante a obtenção do cromato de sódio. A utilização de um composto inorgânico (sulfito de sódio) para redução do cromo hexavalente também contribuiu para o aumento da quantidade de cinzas no produto final. Também se observou que, quando foi utilizado bicarbonato de sódio para o ajuste do pH da solução de SBC obtido em laboratório o teor de cinzas foi maior, isso ocorre devido a necessidade de uma massa maior deste

produto, quando comparado com o hidróxido de sódio, para atingir o mesmo valor de pH. O pH nas amostras de wet-blue apresentou valores satisfatórios.

Para os resultados obtidos a partir da microscopia eletrônica de varredura, pode-se concluir:

- Para o cromato de sódio e o SBC observaram-se diferenças em relação às superfícies do produto comercial e do produto obtido em laboratório, este fato é causado pela utilização de rotas químicas e matérias primas diferentes para a síntese dos compostos;
- Observou-se que o afastamento das fibras, tanto no pó de pele curtido quanto nas amostras de peles curtidas, efeito característico do curtimento.

Para os resultados obtidos a partir dos difratogramas de raios X, pode-se concluir:

- Não foi possível confirmar a presença de sulfato básico de cromo nas amostras, pois se trata de um composto amorfo;
- Para análise do cromato de sódio observou-se que o produto obtido utilizando a cinza como matéria prima tem composição idêntica ao produto comercial, apresentando apenas algumas impurezas que não puderam ser identificadas através desta análise;
- Nas cinzas residuais retidas no filtro foram identificados, além de outros compostos, cromo, não oxidado, e sódio, oriundo do excesso de nitrato de sódio empregado na reação de oxidação.

Para os resultados obtidos a partir da análise de fluorescência de raios X, pode-se concluir:

- Houve diferença entre a concentração de cromo nas amostras de SBC obtido em laboratório e o produto comercial, causada pela baixa concentração de cromo na solução de cromato de sódio utilizada para obtenção do produto a partir das cinzas. Também foi observada maior quantidade de sódio no SBC obtido em laboratório, causado pelo excesso de nitrato de sódio empregado para a reação de oxidação e pela reação de redução do dicromato de sódio com sulfito de sódio, também em excesso. Outros compostos detectados no produto sintetizado em laboratório são decorrentes da utilização da cinza para obtenção do mesmo. Observou-se que os resultados apresentados pela análise não foram confiáveis, uma vez que o laboratório em que as mesmas foram realizadas não dispunha de padrões adequados para os compostos presentes nestas amostras.

- Os compostos detectados no resíduo retido no filtro são aqueles presentes inicialmente na cinza, principalmente, silício, alumínio, cálcio, ferro e cromo não oxidado, resultado obtido também pela análise de difração de raios X.

5.2 Sugestões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, fazem-se algumas sugestões para a realização de trabalhos futuros:

- Obter SBC a partir do cromato obtido neste trabalho, porém com o emprego de um agente redutor orgânico, realizar novos ensaios de curtimento a fim de verificar a diminuição das cinzas no produto final;
- Estudar maneiras de reduzir o percentual de cinzas do sulfato básico de cromo obtido em laboratório. Isto poderia ser realizado através da lavagem da cinza oriunda do tratamento térmico, antes de iniciar o processo de recuperação do cromo;
- Realizar a concentração da solução de sulfato básico de cromo obtida no laboratório com a utilização de uma bomba de alto vácuo, diminuindo ainda mais a temperatura na qual a solução é concentrada;
- Concentrar a solução de cromato de sódio;
- Realização da etapa de acabamento molhado nas peles curtidas com sulfato básico de cromo obtido a partir das cinzas do tratamento térmico, a fim de comparar as suas propriedades (resistência, aspecto, maciez) com as peles curtidas com o produto comercial;
- Obtenção, em laboratório, de volumes maiores de sulfato básico de cromo a partir das cinzas, a fim de que seja possível o curtimento de uma pele e não seja necessária a utilização de fulões de bancada, diminuindo assim, o tempo de processo empregado neste trabalho para o curtimento e a basificação;
- Utilizar cinzas provenientes do tratamento térmico de farelo de rebaixe para obtenção de SBC. As cinzas utilizadas neste trabalho eram oriundas, principalmente, do tratamento térmico de resíduos de couros acabados (vindos de fábricas de calçados), fato que pode contribuir para a ocorrência de um nível elevado de impurezas/cinzas no produto final.

Referências Bibliográficas

ABICALÇADOS, Pólos Nacionais de Produção de Calçado. Disponível a internet. URL: <http://www.abicalcados.com.br/polos-produtores.html>, acesso em 6 de março, 2008.

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

ABNT – NBR 13.341 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Banho residual de curtimento e recurtimento – Determinação do teor de óxido de cromo (III), 1995.

ABNT – NBR 14.176 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Couro – Determinação do teor de cromo solúvel, 1998.

ABNT – NBR 11.029 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Peles e couros – Determinação do teor de matéria volátil, 2001.

ADZET, J.M.A., BONET, J.B., SOLER, J.M.A.B., NAVARRO, X.B., FONT, P.C., SOUBEYRE, R.G., BAS, X.G., MASANELLA, E.G., SOLE, J.M.A.P., ESCUDERO, L.R., PEREZ E.R., CERCOS, E.S., SOLE, J.S. Química – Técnica de Teneria, 765p., Igualada, 1985, Espanha.

ANTONY, M.P.; TATHAVADKAR, V.D.; CALVERT, 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, 2001.

ARSLAN, C.; ORHAN, G. Investigation of chrome(VI) oxide production from chromite concentrate by alkali fusion, *International Journal of Mineral Processing*, v. 50, p 87-96, 1997.

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*), p.280-282, 1998.

ASTM D 3913-93 (Reapproved 1998) – Annual Book of American Society for Testing and Materials Standard, Test Method for Acidity in Basic Chromium Tanning Liquors, p.410 e 411, 1998.

ASTM D 3897-93 (Reapproved 1998) – Annual Book of American Society for Testing and Materials Standard, Practice for Calculation of Basicity of Chrome Tanning Liquors, p.406, 1998.

ASTM D 3898-93 (Reapproved 1998) – Annual Book of American Society for Testing and Materials Standard, Test Method for Chromic Oxide in Basic Chromium Tanning Liquors, p.408 e 409, 1998.

ASTM D 2617-96 – Annual Book of American Society for Testing and Materials Standard, Test Method for Total Ash in Leather, p. 272 e 2732, 1998.

BARROS, M. A. S. D; AGUIAR, E. F. S. O elemento cromo e suas características, CYTED, 2001.

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

BERTRAN, O.; BACARDIT, A.; BORRÁS M.D.; BALCELLS, S. Relación de cromo fijado y cromo residual en función de la temperatura, Congresso da IULTCS, México, 2003.

BINI, C.; MALECI, L; ROMANIN, A. The chromium issue in soils of the leather tannery district in Italy, *Journal of Geochemical Exploration*, v. 96, p. 194-202, 2008.

BITTENCOURT, L. Exportação de couro, *Revista do Couro*, Ed. 195, 2008.

CABEZA, L.F.; TAYLOR, M.M.; BROWN, E.M.; MARMER W.N.; CARRIO R.; GRAU, E.; CELMA, P.J.; COT, J.; MANICH, A.M. Treatment of sheepskin chrome shavings: Isolation of high value protein product and reuse of chromium in the tanning process. *JALCA*, vol. 94, p. 268 – 287, 1999.

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.

CONTROLE DE QUALIDADE EM COUROS WET-BLUE, MK News, Ano 6, n° 26, julho de 2003.

COVINGTON, A. Chrome management, XII Congresso Latinoamericano de Quimicos y Tecnicos de la Industria del Cuero, Colombia, 1995.

COVINGTON, A. D. New tannages for the new millennium, *JALCA*, vol. 93, pg.168-183, 1998.

COVINGTON, A.; LAMPARD G.S. 2° Freiberg Collagen Symposium, Alemanha, 2000.

CÚRIA, A.C.; AMARAL, A.P.; SPRINGER, H.; MELLO, M.C.A.; SANTOS, M.K.; NEETZOW, R.F.W. Produção Mais Limpa no Processamento de Couro Vacum, Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 37p, 2003).

DASGUPTA, S. Curtimentos orgânicos, *Revista do Couro*, ed. 184, 2006.

DEQING, Z.; JIAN, L.; JIAN, P.; AOPING, H.; Sintering behaviors of chromite fines and the consolidation mechanism, *International Journal of Mineral Processing*, 2007. Article in press.

ERDEM, M. Chromium recovery from chrome shaving generated in tanning process, *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, p. 143-146, 2006.

ERDEM, M.; GÜR, F.; TÜMEM, F. Cr (VI) reduction in aqueous solutions by siderite, *Journal of Hazardous Materials*, v. 113, p. 217-222, 2004.

ERDEM, E.; ÖZVERDI, A. Leaching behavior of chromium in chrome shaving generated in tanning process and its stabilization, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, Accepted Manuscript.

ERDEM, E.; TÜMEM, F. Chromium removal from aqueous solution by the ferrite process, *Journal of Hazardous Materials*, v. 109, p. 71-77, 2004.

GERMANN, H.P. Chrome tannage from the viewpoint of ecology, *Journal of the Soc. Of Leather Techn. And Chemists*, v.79, p. 82-85, 1994.

GODINHO, M. Determinação dos parâmetros cinéticos da reação do farelo de couro com o oxigênio e o dióxido de carbono, 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – PPGEQ) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

GODINHO, M. Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista, 96f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

GONÇALVES, M. M. Balanço Mineral Brasileiro, 2001.

GUEDES, C. S. Pecuária intensiva pode fazer crescer setor, *Revista do Couro*, Ed. 195, 2008.

GUTTERRES, M. Efeito do curtimento sobre a microestrutura dérmica, *Revista do Couro*, ed 164, 2003.

GUTTERRES, M. Diretrizes para avaliações de tecnologias ecológicas de curtimento e de acabamento molhado por meio de testes em pó de pele, XIV Encontro Nacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 9 a 12 de outubro, 1999, Florianópolis.

HEIDEMANN, E. An improved theory of the heat resistant tannage, localization in structure, XXII Congresso da IULTCS, 16 a 20 de nov. 1993, Porto Alegre – RS, p. 235-243.

HEIDEMANN, E. Tanning Theory: Structure Location, Darmstadt, 2003.

HOINACKI, E. Peles e Couro, origens, defeitos, industrialização. Porto Alegre: SENAI/RS, 320p, 1989.

HOINACKI, E.; MOREIRA, M.V.; KIEFER, C.G. Manual básico de processamento de couro. Porto Alegre: SENAI/RS, 402 p, 1994.

INVENTÁRIO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. Disponível na internet. URL: <http://www.fepam.rs.gov.br/biblioteca/rsi.asp>, acesso em 13 novembro/2007.

KRZYSIK, M.; GRAJETA, H.; PRESCHA, A. Chromium content in selected convenience and fast foods in Poland, *Food Chemistry*, v.107, p. 208-212, 2008.

KOWALSKI, Z.; KULCZYCKA, J.; WZOREK, Z. Life cycle assessment of different variants of sodium chromate production in Poland, *Journal of Cleaner Production*, v. 15, p. 28-37, 2007.

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

MATOS, W. O. Estudo de procedimentos analíticos para determinação de cromo (III) e cromo (VI) em amostras sólidas, 79f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

MOREIRA, M.V; TEIXEIRA, R.C. Estado da Arte Tecnológico em Processamento do Couro: Revisão Bibliográfica no Âmbito Internacional, Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 227p, 2003.

OSCHLIES, S. Bewertung der aktuell diskutierten Verwertungsalternativen für Chromlederabfälle MIT dem Schwerpunkt einer energetischen Verwendung als Option für Rio Grande do Sul, 115 f. Institut für Umweltchemie, Leuphana Universität Lüneburg, 2008.

PEREIRA, S.V.; MARCÍLIO, N.R.; GUTTERRES, M. Produção de sulfato básico de cromo a partir das cinzas da incineração de resíduos de couro, Oktober Fórum – Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2005.

PEREIRA, S. V., Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – PPGEQ) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

RAMOS, P. Resposta Técnica Rede de Tecnologia da Bahia, 4p, 2007.

REICH, G. From collagen to leather – the theoretical background, Ludwigshafen, Basf Service Center Media and Communications, 337p, 2007.

REICH, G. Structural changes of collagen during the leather making process. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, v. 83, 63 -79, 1999.

SANTOS, A.M.M.M.; CORREA, A.R.; ALEXIM, F.M.B.; Peixoto, G.B.T. Panorama do Setor de Couro no Brasil, *BNDES Setorial*, n. 16, p. 57-84, Rio de Janeiro, 2002.

SCHEIBE, E.; POHREN, E. O couro no século XXI: Aspectos econômicos e ambientais do curtimento ao cromo no século XXI. *Revista do Couro*, Ed. 181, 2006.

SCHIMIDT, F.; BUENO, M.I.M.S.; EINZWEILER, J. Determinação de alguns metais em solos por espectroscopia de fluorescência de raios-X de energia dispersiva com modelagem por redes neurais. Proceedings of the IV Brazilian Conference on Neural Networks - IV Congresso Brasileiro de Redes Neurais, p. 396-399, July 1999 - ITA, SP – Brazil

SHANKER, A.K.; CERVANTES, C.; LOZA-TAVERA,H.; AVUDAINAYAGAM, S. Chromium toxicity in plants, *Environment International*, v. 35, p. 739-753, 2005.

SILVA, I. V. Utilização de hidrolisado protéico de couro como produto recurtente, 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – PPGEQ) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SREERAM, K.J.; RAMASAMI, T. Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium, *Resources, Conservation & Recycling*, v. 38, p. 185-212, 2003.

SUWALSKY, M.; CASTRO, R.; VILLENA, F.; SOTOMAYOR, C.P. Cr(III) exerts stronger structural effects than Cr(VI) on the human erythrocyte membrane and molecular models, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2008, article in press.

SWARNALATHA, S.; SRINIVASULU, T.; SRIMURALI, M.; SEKARAN, G. Safe disposal of toxic chrome buffing dust generated from leather industries, *Journal of Hazardous Materials*, 2007. Article in press.

TINJUM, J. M.; BENSON, C. H.; EDILB, T. B. Mobilization of Cr(VI) from chromite ore processing residue through acid treatment, *Science of the total environment*, v. 391, p 13-25, 2008.

UDY, M. Chemistry of chromium and its compounds, New York: Reinhold, ed. Chromium, v.1, 1956.

VIEIRA, L. A diminuição do passivo ambiental é urgente. *Tecnicouro*, Ano 29, n° 2, março de 2008.

VIEIRA, M. S., Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos de couro da indústria coureira e calçadista visando a obtenção de cromato de sódio (VI). 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – PPGEQ) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

WALAWSKA, B.; KOWALSKI, 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.

WANG, S.; ZHENG, S.; ZHANG, Y. Stability of $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ system for chromate production, *Hidrometallurgy*, v. 90, p. 201-206, 2008.

ZHENG, S.; ZHANG, Y.; LI, Z.; QI, H.; LI, H.; XU, H. Green metallurgical processing of chromite, *Hidrometallurgy*, v. 82, p. 157-163, 2006.

YILMAZ, O.; KANTARLI, C.; YUKSEL, M.; SAGLAM, M.; YANIK, J. Conversion of leather wastes to useful products, *Resources Conservation & Recycling*, v.49, p. 436-448, 2007.