



## X Oktoberfórum – PPGEQ

04 a 07 de outubro de 2011

### AVALIAÇÃO INTEGRADA DO TRATAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS DE COURO

Bruno M. Wenzel<sup>1,2</sup>, Nilson R. Marcilio<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 – Porto Alegre – RS – BRASIL.

<sup>2</sup> Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), R. Major Ant. Cardoso, 590. CEP 97900-000 - Cerro Largo - RS - BRASIL.  
E-MAIL: {bruno, nilson}@enq.ufrgs.br

**Resumo:** Os resíduos de couro gerados pela indústria calçadista são considerados perigosos devido à presença de cromo trivalente, derivado do sal utilizado no curtimento. No Brasil, a maioria destes resíduos são dispostos em aterros sanitários e apenas 3% são reciclados. O tratamento térmico é um método alternativo para a destinação destes resíduos. Usando esta técnica é possível gerar energia e recuperar o cromo presente nas cinzas para a produção de sulfato básico de cromo (curtente) e ligas ferrocromo de alto teor de carbono e baixo teor de carbono (utilizada na siderurgia). Nos últimos anos um processo de gaseificação destes resíduos e posterior combustão dos gases têm sido desenvolvido no Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Neste trabalho é apresentada, de forma geral, a planta piloto para tratamento térmico de resíduos de couro desenvolvida. São apresentados os principais resultados obtidos, dando ênfase às alternativas de destinação das cinzas – assunto que conta com a maior parte dos resultados obtidos até aqui.

**Palavras-chave:** resíduos de couro, tratamento térmico, cinzas, óxido de cromo, liga ferrocromo, gaseificação, combustão, reciclagem energética, turbina tesla, emissões atmosféricas.

#### 1. Introdução

Uma adequada gestão dos resíduos sólidos, tanto industriais quanto urbanos, tem sido preocupação constante em nossa sociedade, a exemplo da recente aprovação da Lei nº 12.305/10, que institui a política nacional dos resíduos sólidos (PNRS) no Brasil. No mundo, em geral, há o desafio da busca de uma gestão mais sustentável para os resíduos sólidos, com foco em técnicas capazes de recuperar algum valor dos resíduos. Desta forma, são introduzidas algumas etapas de tratamentos antes do seu descarte final, como separação para reciclagem e recuperação de energia.

Atualmente as estratégias de gestão de resíduos sólidos tem a tendência de instituir planos mais aceitáveis ambientalmente. Países como a Holanda (MORRIS & WALDHEIM, 1998) e os EUA adotaram estratégias de gestão de resíduos sólidos que segue a seguinte ordem de prioridade: 1) redução na origem; 2) reciclagem; 3) incineração com recuperação de energia; 4) disposição em aterros. Para os resíduos sólidos perigosos mantém-se o mesmo raciocínio (BAHILLO *et al.*, 2004; HOFFMANN *et al.*, 2007; MISRA & PANDEY, 2005; DUAN *et al.*, 2008).

Como uma das atividades industriais com maior potencial poluidor destaca-se o setor do couro – indústria de

curtumes e calçadista. No Brasil, apesar da sua última publicação ser datada de 2003 (dados referentes à 2002), o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais (instituído pelo CONAMA através da Resolução 313/02), etapa Rio Grande do Sul (RS) (FEPAM, 2002), dá uma ideia acerca da geração de resíduos por setores industriais no estado. Entre os setores englobados neste inventário o setor do couro foi responsável por 21,60% de todo o resíduo sólido industrial gerado em 2002 no RS – terceiro maior gerador. A Fepam publicou também um relatório (FEPAM, 2003) que incluiu a geração de resíduos sólidos industriais por empresas que não possuíam o porte mínimo estabelecido no Inventário Nacional. O setor do couro destaca-se por ser o maior gerador de resíduos sólidos industriais perigosos (Classe I, de acordo com NBR 10.004 (2004)) – gerou em 2002, 62% do total, cerca de 118 mil toneladas.

O Relatório da FEPAM apresenta de forma mais completa a destinação dos resíduos: 49,4% destes resíduos são destinados para centrais de resíduos, 32,9% são destinados para aterros industriais próprios e o restante para outras destinações (FEPAM, 2003). Observa-se que apenas 3,40% destes resíduos são reaproveitados e/ou reciclados (FEPAM, 2003).

Os resíduos gerados partir da inserção do cromo (sais de cromo trivalente utilizados como curtente) no processo

produtivos são classificados como Classe I. O cromo, principalmente no estado hexavalente, é considerado bastante prejudicial para as células vivas, podendo causar câncer (LANGARD, 1990; TSOU *et al.*, 1997) e morte celular (BLANKENSHIP *et al.*, 1994). Em condições ambientais específicas, compostos de cromo(III) podem ser convertidos à cromo(VI) (FATHIMA *et al.*, 2001) e causar consideráveis impactos ambientais.

Como alternativa à prática atual (disposição dos resíduos em aterros), o tratamento térmico (incineração) pode ser aplicado na gestão destes resíduos. O Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) tem sido pioneiro neste processo. Desde 1997 vêm desenvolvendo pesquisas que culminaram com a instalação de uma planta piloto em parceria com órgãos de fomento (FAPERGS, FINEP, CNPq) e empresas privadas (Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda e LUFTECH Soluções Ambientais Ltda.) no ano de 2003. Detalhes a respeito da primeira planta piloto instalada podem ser conferidos em (GODINHO, 2006; GODINHO *et al.*, 2007). A planta tinha potência térmica de 350kWth – aproximadamente 100kg de resíduos por hora – e contava com um reator de gaseificação atmosférico de leito fixo acoplado a um reator de combustão e sistema de controle de poluição do ar.

Atualmente foi instalada uma nova planta que conta com várias inovações, incluindo um sistema de recuperação de energia e aumento da capacidade de processamento – 600kWth. A planta está instalada na empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda localizada no município de Dois Irmãos – RS e processa basicamente resíduos de empresas do setor calçadista – aparas de couro geradas na operação de corte.

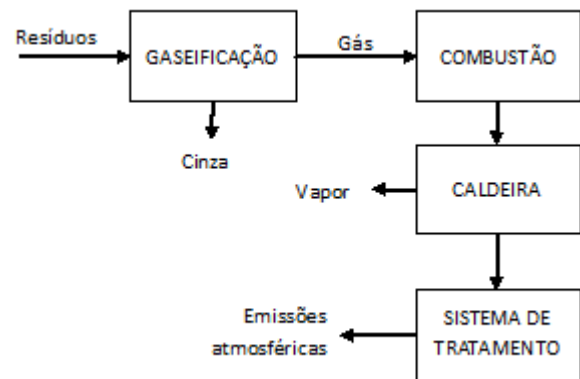
Neste trabalho é apresentada, de forma geral a planta piloto para tratamento térmico de resíduos de couro desenvolvida pela equipe do laboratório de processamento de resíduos (LPR). São apresentados os principais resultados obtidos, dando ênfase às alternativas de destinação das cinzas – assunto que conta com a maior parte dos resultados obtidos até aqui.

## 2. Design do processo

A Figura 1 apresenta um fluxograma esquemático do processo e uma fotografia da planta.

O resíduo é transportado por uma correia transportadora até a câmara de alimentação que possui duas comportas tipo guilhotinha. Em seguida é alimentado no reator de gaseificação – atmosférico, de leito fixo. A cinza deposita-se parte inferior do reator, de onde é removida através de uma série de transportadores helicoidais. O gás gerado na etapa de gaseificação alimenta o reator de combustão. Este reator é do tipo *plug-flow* com alimentação de ar pré-aquecido. A energia térmica é recuperada em uma caldeira alimentada pelos gases quentes provenientes do reator de combustão. Está sendo construída, a partir de um projeto inicial, uma turbina à vapor tipo Tesla para conversão à energia elétrica. O projeto da turbina foi relatado por Vieira (2010) e desenvolvido em colaboração com a equipe do LPR. Por fim, os gases de combustão seguem para um lavador tipo

Venturi, coluna de recheio e Demister. Estas etapas visam remover compostos ácidos e particulados presentes no fluxo. Desta forma, a corrente está apta a ser emitida para a atmosfera.



(a)



(b)

**Figura 1.** Visão geral da planta piloto para tratamento térmico de resíduos de couro. (a) fluxograma esquemático; (b) fotografia.

## 3. Destinação das cinzas

As cinzas geradas no tratamento térmico de resíduos de couro possuem altos teores de óxido de cromo, entre 55 e 62wt%, conforme apresentado na Tabela 1. As concentrações de cromo hexavalente observadas são todas menores que 10 ppmw (VIEIRA, 2004; GODINHO, 2007). Desta forma a cinza pode servir de matéria prima, substituindo o minério de cromo (cromita), para produção de compostos úteis e agregando valor ao processo.

A cromita, fonte para produção dos compostos de cromo consumidos atualmente, possui composição que depende da região geográfica em que é minerada, possuindo teores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 41,6 (VARDAR *et al.*, 1994) e 49,6 wt% (GEVECI *et al.*, 2002), por exemplo. É minerada principalmente na África do Sul, onde encontram-se 73% das reservas (o Brasil possui 0,1%) (DNPM, 2001). Sua produção e reservas no Brasil, concentra-se principalmente no Estado da Bahia e é destinada produção de ligas ferro-cromo e ferro-silício-cromo (DNPM, 2006). Quanto ao teor de cromo, a cinza

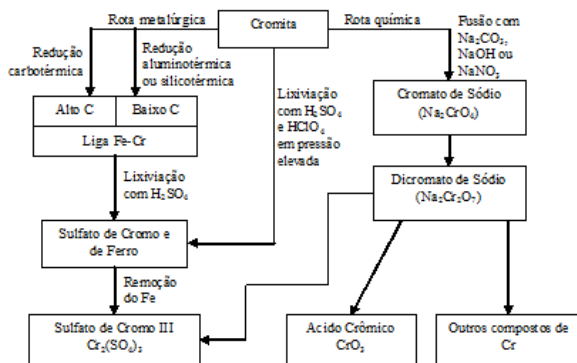
de resíduos de couro *wet blue* é comparável à cromita e apresenta-se como uma matéria-prima alternativa à utilização da mesma.

**Tabela 1.** Composição (wt%) das cinzas obtidas na planta piloto em diversos trabalhos.

Especie	WEN ZEL(2 011, 2010) a	GODI NHO (2007) a	PEREI RA (2006) b	PADIL HA (2011) <sup>c</sup>	AL VES (200 9)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,29	55,91	55,01	55±4	59,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,58	1,59	0,95	3,26±0,3	-
CHN	0,18	-	-	-	0,27
SiO <sub>2</sub>	9,96	23,58	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,59	7,35	-	-	3,5
TiO <sub>2</sub>	8,41	1,53	1,54	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,31	2,59	4,21	-	1,7
CaO	4,43	1,20	1,94	-	1,3
CuO	0,06	-	-	-	-
K <sub>2</sub> O	0,86	0,79	0,31	-	-
Cl	0,01	0,72	-	-	-
SO <sub>4</sub>	2,32	2,81	-	-	0,3
NaO <sub>2</sub>	-	1,08	1,76	-	-
MgO	-	-	0,71	-	-
MnO	-	-	0,04	-	-

<sup>a</sup>FRX; <sup>b</sup> Digestão/espectroscopia de absorção/emissão atômica; <sup>c</sup> Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determinado através de (ASTM E2807) e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> através de (ASTM E278-01). Obs: Intervalo de confiança (teste-t): 95% de confiança, 3 g.l. para P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 11 para Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A Figura 2 exibe, de forma simplificada, as rotas para obtenção de compostos de cromo a partir da cromita. A seguir serão abordadas algumas alternativas de destinação das cinzas estudadas.



**Figura 2.** Fluxograma esquemático das rotas para produção dos principais derivados de cromo. Fonte: adaptado de (WINNACKER & WEINGARTNER, 1953)

### 3.1. Rotas metalúrgicas

O processamento metalúrgico da cromita produz diversos tipos de ligas ferro-cromo. A redução do óxido de cromo com a utilização de alumínio ou silício produz ligas ferrocromo com baixo teor de carbono (Fe-Cr-BC); utilizando-se carbono como redutor, são obtidas ligas ferrocromo com alto teor de carbono (Fe-Cr-AC). O cromo é usado como elemento de liga na siderurgia, garantindo elevada resistência à corrosão (CHIAVERINI, 2005) aos diversos tipos de aço comercializados.

As normas técnicas utilizadas para classificação dos diversos tipos de ligas ferro-cromo (ABNT NBR 6837,

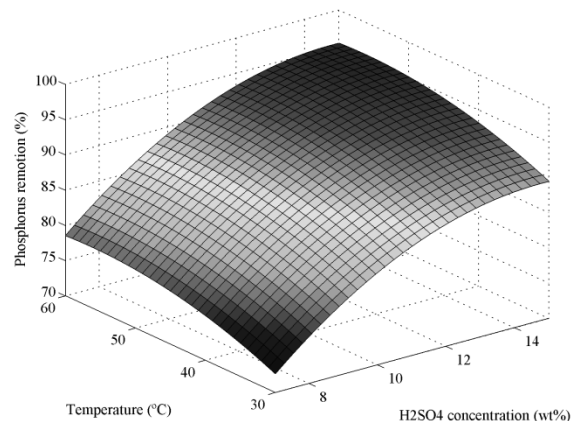
1989; ASTM A101, 2004) e também cromo metálico (ASTM A481, 2005) são bastante restritivas quanto a quantidade de fósforo presente nas ligas – máximo de 0,035wt%. Tendo em vista que este composto exibe uma maior tendência à redução nas condições de processos metalúrgicos, em comparação com os demais óxidos presentes nas cinzas (e também na cromita) (WENZEL, 2008), e que a cinza apresenta teores consideráveis de fósforo (ver Tabela 1), ela deve ser submetida a um processo de desfosforação.

#### 3.1.1. Desfosforação das cinzas

O processo mais promissor que tem sido investigado para a desfosforação de minérios de ferro é a lixiviação com diversos tipos de ácidos (CHENG *et al.*, 1999; JIN *et al.*, 2006; MUHAMMED & ZHANG, 1989; ZHANG & MUHAMMED, 1989). Padilha e colaboradores (2011) investigaram o processo de lixiviação da cinza com ácido sulfúrico para remoção dos compostos de fósforo. A seguir são relatados os principais aspectos:

Foi aplicado um planejamento fatorial completo 2<sup>k</sup>, com experimentos em triplicata. As variáveis investigadas a partir de uma investigação preliminar foram: temperatura (entre 30 e 60°C), concentração de ácido sulfúrico (7 a 15wt%), razão ácido/cinza (2-5 g/ml), diâmetro médio da partícula (entre 0.037±0.037 e 0.214±0.037mm). Foi adicionado um ponto central na região experimental para verificação da presença de curvatura de segunda ordem. Como variável resposta foi selecionada a remoção percentual de fósforo da cinza (análises no licor de lixiviação – ASTM E278-01). Nas condições mais severas não foram verificadas significativas remoções de cromo da cinza.

A partir do planejamento 2<sup>4</sup>, foi possível verificar que todos os 4 fatores selecionados para estudo foram significativos (com 95% de confiança), assim como a curvatura quadrática do sistema. Foram adicionados pontos axiais em uma configuração de face centrada para ajuste de um modelo de superfície de resposta quadrático. O modelo proposto foi validado e apresentou comportamento como apresentado na Figura 3.



**Figura 3.** Remoção percentual de fósforo em função da temperatura e concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para partículas com diâmetro médio 0.126 mm e razão ácido/cinza 3.50 ml/g. Fonte: Padilha *et al.* (2011).



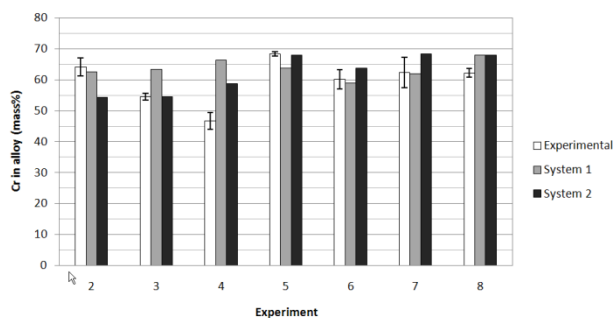
Com base na maximização do modelo, é possível prever remoção de 99,2% do fósforo contido na cinza nas seguintes condições: 60°C, solução com 13,9wt% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4,8 ml de solução ácida/g de cinza e partículas com tamanho médio de 0.0370mm. Esta remoção, ainda segundo Padilha *et al.* (2011), é suficiente para obter uma liga Fe-Cr com teores aceitáveis de fósforo.

### 3.1.2. Redução carbotérmica

Após remoção de fósforo, a cinza passa a ter características interessantes para ser usada como matéria prima de processos metalúrgicos. Foram investigados dois processos de redução distintos. Um deles, descrito por Wenzel *et al.* (2010) foi a redução carbotérmica do óxido de cromo presente na cinza, produzindo uma liga Fe-Cr-AC. Outra alternativa é a utilização de alumínio como redutor (redução aluminotérmica), produzindo Fe-Cr-BC.

Na investigação a respeito da utilização de um processo de redução carbotérmica (WENZEL *et al.*, 2010) foram realizados experimentos em diversas condições experimentais – todos em temperatura de 1600°C. Foram variadas as quantidades de carbono empregadas e a composição da mistura utilizada nos experimentos (quantidade de cinza e óxidos escorificantes, refletindo principalmente na variável basicidade da escória – razão entre a quantidade de CaO e SiO<sub>2</sub>). Os resultados obtidos experimentalmente foram comparados com simulações de equilíbrio termodinâmico executadas no software FactSage (versão 5.5), descrito por Bale *et al.* (2002). O software minimiza a energia de Gibbs do sistema e calcula as concentrações de espécies químicas no estado de equilíbrio termodinâmico a partir de elementos ou compostos selecionados como entrada. Os bancos de dados utilizados nos sistemas contendo cromo foram baseados nos dados obtidos por Degterov e Pelton (1996a, 1996b e 1997).

As ligas obtidas apresentaram quantidade de cromo equivalentes às ligas comerciais, conforme apresentado na Figura 4.



**Figura 4.** Porcentagem de cromo observada nas ligas obtidas experimentalmente e comparação com as simulações de equilíbrio termodinâmico. Fonte: Wenzel *et al.* (2010)

As conversões de cromo, da forma óxida para a forma metálica, obtidas experimentalmente chegaram a 96% empregando carbono em excesso de 16% em relação à quantidade estequiométrica, basicidade binária (razão CaO/SiO<sub>2</sub>) 1 e razão entre escorificantes e cinza 0,76.

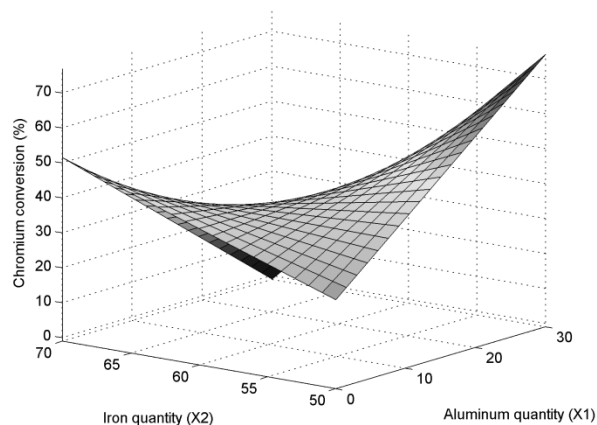
### 3.1.3. Redução aluminotérmica

Outro processo investigado para a recuperação do cromo contido nas cinzas proveniente do tratamento

térmico de resíduos de couro foi a redução aluminotérmica para produção de uma liga ferrocromo de baixo teor de carbono (relatada por Wenzel *et al.* (2011)).

O sistema foi investigado através de um planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup>, onde a porcentagem de redução de óxido de cromo foi a variável resposta, conforme relata Wenzel *et al.* (2011). Foram selecionadas os seguintes fatores para a investigação: a quantidade de alumínio utilizados para reação de redução, a quantidade de ferro adicionado, tipo de composto de ferro (Fe<sup>0</sup> e / ou óxido de Fe<sup>3+</sup>) e adição de ácido crômico. A análise de variância mostrou que todos os fatores tiveram efeito significativo no sistema. Foram executados experimentos ponto central para testar a curvatura quadrática. Os resultados indicam que o modelo de segunda ordem não é significativamente mais adequado que o modelo de primeira ordem para a predição da resposta.

Três modelos lineares de primeira ordem foram propostos. A técnica de análise de variância foi empregada para a validação destes modelos e para a indicação do melhor modelo. O modelo selecionado na etapa anterior fornece previsões com intervalo de confiança de ± 12,3% na região experimental. Uma superfície de resposta utilizando o modelo é reproduzida na Figura 5.



**Figura 5.** Superfície de resposta – conversão de cromo em função da quantidade de alumínio e quantidade de ferro, com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como fonte de ferro e sem adição de ácido crômico. Fonte: Wenzel *et al.* (2011).

Foram formulados dois diferentes problemas de otimização não-linear do sistema: a maximização da conversão e da margem bruta monetária (diferença entre o preço de venda do produto e de compra de suas matérias primas). Um problema de otimização que trata da margem bruta foi importante devido ao alto preço do alumínio no mercado internacional (INDEXMUNDI, 2010).

Ambos os problemas de maximização resultaram nas mesmas condições: a utilização da máxima quantidade de alumínio (excesso de 30% da quantidade estequiométrica), a adição de ferro máxima (50wt% de cromo na liga hipotética – parâmetro definido em Wenzel *et al.* (2011)), emprego de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como uma fonte de ferro e sem adição de ácido crômico. Nestas condições a conversão de cromo foi estimada em 76,8±12,3% e a margem bruta de 1,65±0,52 USD (kg de cinzas)<sup>-1</sup>. Em vista dos resultados

de margem bruta, o processo pode ser economicamente interessante.

### 3.1.4. Sulfato de cromo por lixiviação

Devido ao esgotamento de somente 40 a 70% de cromo em banhos de curtimento, tem sido buscadas alternativas para melhorar estes índices, de forma a gerar uma menor quantidade de resíduos (KENTISH & STEVENS, 2001; SREERAM & RAMASAMI, 2003).

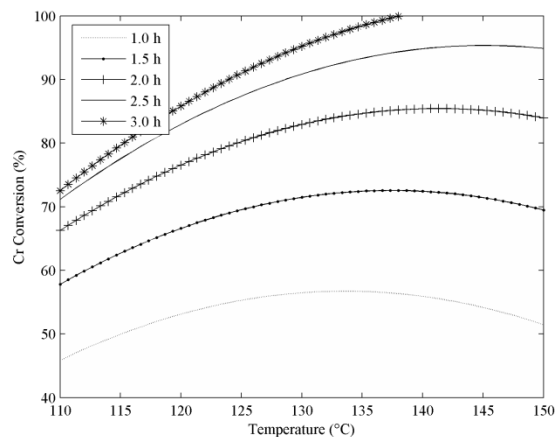
O desenvolvimento de novos agentes de curtimento (mineral e orgânica) também tem sido objeto de vários estudos (ver a revisão de Sreeram e Ramasami (2003)). Um dos candidatos são os sais de ferro (GAIDAU *et al.*, 1998; REIFE *et al.*, 1997) ou combinações (FATHIMA *et al.*, 2006; 2005). Tem como vantagens ser menos tóxico do que o cromo e quando usado com materiais naturais (como taninos vegetais) atua como mordante, gerando cores naturais (RAO *et al.*, 2002a; 2002b), ou seja, diminuindo o uso de o de azo-corantes sintéticos (considerado perigoso ao ambiente e a saúde humana (BENSALAH *et al.*, 2009)). Pode também ser obtido a partir de resíduos contendo ferro (TAVANI & LACOUR, 2001).

Algumas desvantagens quando é utilizado apenas sais de ferro – como a temperatura de encolhimento e estabilidade enzimática do couro produzido, e também a estabilidade dos sais de ferro (reduz-se facilmente à forma divalente, quando em solução) – fizeram com que se desenvolvessem processos de substituição parcial do cromo na indústria de curtimento. O uso de complexos cromo-ferro para o curtimento de peles tem sido relatado como um dos mais promissores processo quando comparado à utilização de somente sais de cromo ou somente sais de ferro – produz couro com excelentes propriedades e proporciona exaustões do banho de curtimento maiores que 90% para cromo e ferro (RAO *et al.*, 2002a; GAIDAU *et al.*, 1998). Rao *et al.* (1999) propuseram um processo para a preparação de um complexo cromo-ferro para ser utilizado como curtente a partir de compostos de cromo hexavalente.

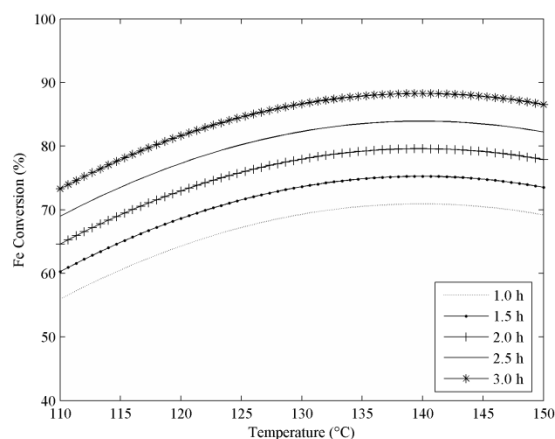
Wenzel *et al.* (2010) desenvolveram um método para a produção de sulfatos de ferro e cromo solúveis a partir de Fe-Cr-AC. A utilização de Fe-Cr-AC para a produção de agente de curtimento tem a vantagem de evitar a etapa de formação de cromo hexavalente no ciclo do cromo. O método baseia-se na lixiviação da liga (granulometria  $<0,75\mu\text{m}$ ) com ácido sulfúrico (razão 1/25 g de liga/ml de solução ácida). A reação foi estudada através de um planejamento experimental Box-Behnken (KUMAR *et al.*, 2009; RAY *et al.*, 2009), onde as seguintes variáveis independentes foram estudadas: temperatura do processo, a concentração de ácido sulfúrico e tempo de reação. Foram obtidos e validados modelos quadráticos para prever a conversão de ferro e cromo no sistema (ver Figura 6).

Foi formulado um problema de otimização multiobjetivo – maximização da conversão de ferro e cromo. O problema foi resolvido através da aplicação da técnica dos pesos ponderados. Observou-se que os pesos, quando variados de 0 a 1, não apresentam uma significativa mudança nas condições experimentais, ou seja, indica que cromo e ferro são lixiviados de forma

homogênea. Desta forma, as condições ideais para a otimização do sistema foi de: concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 60,0\text{-}64,3\text{wt}\%$ , temperatura =  $143\text{-}149^\circ\text{C}$  e tempo = 3.00h. Nestas condições foram obtidas conversões de 98,6 a 100% para o cromo e 86,9 a 89,1% para o ferro.



(a)



(b)

**Figura 6.** Conversão de cromo (a) e ferro (b) em função da temperatura para vários tempos de reação e solução com 60wt% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Este estudo propõe um método eficaz para a produção de sulfatos de ferro e cromo (curtente), que pode ser obtido a partir de liga de ferro cromo alto carbono.

### 3.2. Rotas químicas

Através da oxidação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  presente na cromita, do seu estado trivalente ao hexavalente, é obtido o composto base para produção de uma série de compostos químicos à base de cromo (ver fluxograma da Figura 2).

Na obtenção de compostos químicos de cromo a cromita é, inicialmente, convertida à cromatos e dicromatos de sódio ou potássio, geralmente o dicromato de sódio e, a partir destes, são produzidos os demais compostos como ácido crômico, curtentes, pigmentos, entre outros (WINNACKER & WEINGARTNER, 1953). Vieira (2004) estudou a produção de cromato de sódio (VI) a partir de cinzas de incineração de resíduos de couro através do processo “clássico” utilizado para produção a partir da cromita. Neste processo é feita uma fusão com

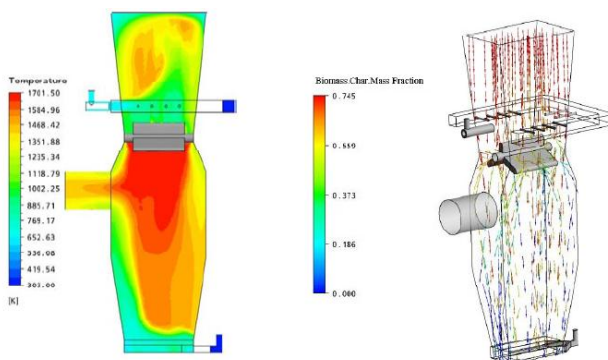
carbonato de sódio em condições oxidativas e com temperaturas na faixa entre 1100 e 1200°C, obtendo conversões superiores a 96%. Pereira (2006) estudou a produção do cromato de sódio utilizando fusão alcalina com hidróxido de sódio em temperaturas na faixa entre 600 e 800°C obtendo uma conversão de 82%, aproximadamente. Pereira (2006) também produziu, a partir do cromato obtido, sulfato básico de cromo (agente curtente) através de uma redução do intermediário dicromato de sódio em meio ácido. Entretanto os resultados alcançados quando o produto fora utilizado no curtimento não foram adequados.

Dettmer *et al.* (2010) usou de nitrato de sódio como oxidante para produção de cromato de sódio. A conversão resultante do processo foi de 94% e o produto apresentou propriedades semelhantes ao produto comercial. Dettmer e colaboradores (2010) também produziram, a partir do cromato, o sulfato básico de cromo a ser utilizado como curtente. Os melhores resultados foram alcançados nas seguintes condições: razão molar entre o sulfito de sódio e dicromato de sódio igual a 6; 5 min de reação antes da adição de ácido sulfúrico; pH da solução de dicromato de sódio igual a 2. Em outro trabalho Dettmer *et al.* (2010) realizaram testes preliminares de curtimento usando o sal de cromo obtido a partir das cinzas e comparando com o curtimento obtido com produto comercial. Foram obtidas características desejáveis ao couro, como estabilidade hidrotérmica e sua modificação da estrutura (distância entre as fibras) verificadas através de microscopia eletrônica.

#### 4. Gaseificação

O processo de gaseificação vem sendo bastante estudado para conversão energética de materias primas alternativas, como a biomassa. No tratamento térmico de resíduos curtidos, a gaseificação consolidou-se como parte do processo principalmente por proporcionar um ambiente redutor, de onde o cromo pode ser removido nas cinzas em seu estado trivalente.

Este reator foi dimensionado com auxílio de simulações fluidodinâmicas computacionais (CFD), conforme relatado por Porciúncula *et al.* (2009). A Figura 7 apresenta os perfis de temperatura obtidos nas simulações em condições padrão.



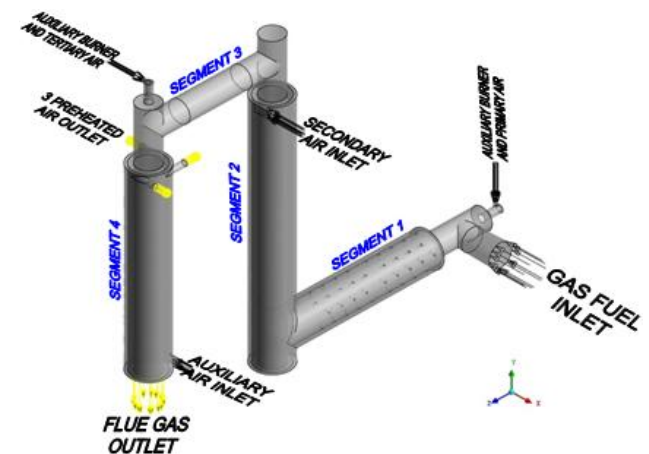
**Figura 7.** Perfil de temperatura e vetor campo do reator de gaseificação obtidos em simulações CFD. Fonte: Porciúncula *et al.* (2009).

No reator de gaseificação ocorre o processo de secagem do resíduo, a perda de matéria volátil, a injeção do agente gaseificante (ar) e a produção do gás combustível. O processo classifica-se como leito fixo, atmosférico, co-corrente (por introduzir o agente de gaseificação na parte lateral do reator – ventaneiras). Internamente, o gaseificador é revestido com sílica-alumina (refratário). O reator é parcialmente automatizado e controlado. Visando a partida da planta, este reator possui um queimador de querosene. No topo do reator de gaseificação está localizada a câmara de alimentação dos resíduos composta por duas tampas tipo guilhotina.

Atualmente a planta está em fase final de ajustes e encontra-se em regime de operação satisfatório. Estão sendo planejados vários testes experimentais no reator de gaseificação visando modelar e avaliar os principais fatores envolvidos nesta etapa.

#### 5. Combustão

O reator de combustão é responsável pela oxidação do gás combustível. Silva *et al.* (2009) desenvolveram um estudo numérico do processo de combustão do gás combustível gerado na etapa de gaseificação visando o dimensionamento adequado. Os problemas relacionados à queima do gás visaram minimizar gases tóxicos. O design final do reator é apresentado esquematicamente na Figura 8.



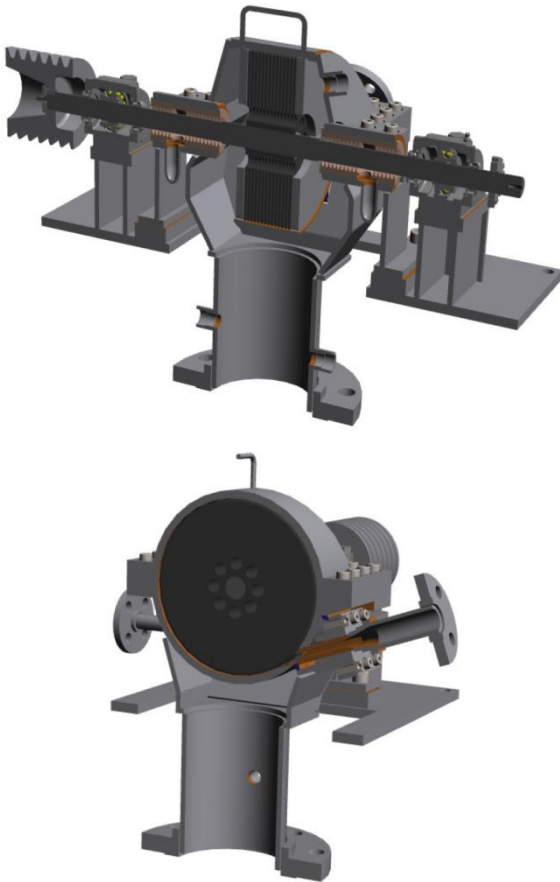
**Figura 8.** Disposição geral do reator de combustão. Fonte: Silva *et al.* (2009)

O reator possui dois queimadores para partida e manutenção das temperaturas desejadas no equipamento. Os testes em planta estão sendo planejados e alguns ajustes estão sendo objeto de trabalho na planta.

#### 6. Recuperação de energia

A energia térmica produzida no processo é recuperada em uma caldeira flamotubular de dois passes que gera vapor. O vapor será usado para gerar energia elétrica em uma turbina tipo Tesla. Este tipo de turbina foi selecionada devido a seu baixo custo de fabricação em comparação com turbinas a vapor tradicionais com palhetas. É observado um mercado futuro para pequenas plantas de gerações de energia, para geração em pequena

escala. O dimensionamento baseou-se em cálculos termodinâmicos que nortearam o projeto mecânico. Este dimensionamento e especificações da turbina estão relatadas no relatório de estágio supervisionado de Vieira (2010).



**Figura 9.** Vista em perspectiva da turbina tipo Tesla projetada. Fonte: Vieira (2010).

## 7. Sistema de tratamento dos gases

O sistema de limpeza de gases possui um lavador tipo venturi, para a neutralização dos gases ácidos formados durante a combustão do resíduo, e um lavador decantador, para a separação da corrente líquido-gás. Na seqüência o gás passa por uma coluna contendo dois tipos de recheios com o objetivo de remover material particulado, seguido por um Demister que remove as gotículas de água-particulado contidos na corrente gasosa. Na chaminé foi instalado também um eliminador de névoa.

Na planta antiga (350kWth), Godinho *et al.* (2009) avaliaram a emissão e caracterização de dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos (PCDD/F) emitidos no processo. Foi indicado que o mecanismo de formação de PCDD/F é a “*de novo synthesis*”. A maioria dos PCDD/F foram encontrados na fase particulada (> 95%). A concentração máxima total obtida foi de 0,841 ng/Nm<sup>3</sup>.

Os demais parâmetros ficaram baixo dos limites máximos previstos pela Resolução CONAMA 316/02, que regulamenta as emissões do tratamento térmico de resíduos perigosos no território nacional (GODINHO *et al.*, 2007; 2009).

## 8. Considerações Finais

Neste trabalho foi apresentada uma apresentação geral do processo de tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista. Foram relatadas as etapas do processo e citados os principais trabalhos desenvolvidos até aqui sobre o tema na planta piloto instalada.

A destinação das cinzas do processo é a etapa que conta com a maior parte dos resultados obtidos até aqui. Foram relatados duas diferentes rotas passíveis de serem aplicadas para recuperação do cromo contido nas cinzas: rotas metalúrgicas e rotas químicas. A maioria das opções pesquisadas tiveram viabilidade técnica e tecnologias desenvolvidas para seu tratamento.

## 9. Referências

- 10.004NBR. “Resíduos sólidos – Classificação” (2004).
- 6837NBR. “Ferrocromo – Especificação” (1989).
- A101, ASTM. “Standard Specification for Ferrocromium”. American Society for Testing and Materials, 2004.
- A481, ASTM. “Standard Specification for Chromium Metal”. American Society for Testing and Materials, 2005.
- Alves, Cláudia Rosane Ribeiro. “Obtenção de uma liga de ferro-cromo de alto teor de carbono a partir das cinzas da incineração de aparas de couro”, [s.d.]. <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/14720>.
- Bahillo, A., L. Armesto, A. Cabanillas, e J. Otero. “Thermal valorization of footwear leather wastes in bubbling fluidized bed combustion”. *Waste Management* 24, n.º. 9 (2004): 935-944.
- Bale, C., P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, et al. “FactSage thermochemical software and databases”. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 26, n.º. 2 (2002): 189-228.
- Bensalah, N., M. A. Quiroz Alfaro, e C. A. Martínez-Huitle. “Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing Alphazurine A dye”. *Chem. Eng. J.* 149, n.º. 1-3 (2009): 348-352.
- Blankenship, L. J., F. C. R. Manning, J. M. Orenstein, e S. R. Patierno. “Apoptosis Is the Mode of Cell-Death Caused by Carcinogenic Chromium”. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 126, n.º. 1 (1994): 75-83.
- Cheng, C.Y., V.N. Misra, J. Clough, e R. Muni. “Dephosphorisation of western australian iron ore by hydrometallurgical process”. *Minerals Engineering* 12, n.º. 9 (setembro 1999): 1083-1092.
- Chiaverini, V. *Aços e Ferros Fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos*. Vol. 7. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.
- D2807, ASTM. “Standard Test Methods for Chromic

Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation)". American Society for Testing and Materials, 2009.

Degterov, S., e A. D. Pelton. "Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CrO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and CrO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO systems". *Journal of Phase Equilibria* 17, n° 6 (1996): 476-487.

---. "Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CrO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and CrO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems". *Journal of Phase Equilibria* 17, n° 6 (1996): 488-494.

---. "Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CrO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO system". *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science* 28, n° 2 (1997): 235-242.

---. "Thermodynamic Calculation of Gas/Slag/Refractory Equilibria in Coal Gasification". Páginas 91-103 in *Corrosion of Materials by Molten Glass*, American Ceramic Society, 1996.

Degterov, S., I. H. Jung, E. Jak, Y. B. Kang, P. Hayes, e A. D. Pelton. "Thermodynamic Modeling of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-CoO-CrO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-MnO-NiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-S System and Applications in Ferrous Process Metallurgy". Páginas 839-849 in *VII Int'l Conference on Molten Slag, Fluxes and Salts*, South African Institute of Mining & Metallurgy. Johannesburg, 2004.

Dettmer, Aline, Keila Guerra Pacheco Nunes, Mariliz Gutterres, e N. R. Marcilio. "Tanning using basic chrome sulfate obtained from ash produced in the thermal treatment of leather wastes". *he Journal of the American Leather Chemists Association* 105 (2010): 280-288.

Dettmer, Aline, Keila Guerra Pacheco Nunes, Mariliz Gutterres, e Nilson Romeu Marcilio. "Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather". *J. Hazard. Mater.* 176, n° 1-3 (2010): 710-714.

*Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais.*, 2002. <http://www.mp.pi.gov.br/meioambiente/documentos/category/323-saneamento-basico?download=323534%3Aresconama-n%C2%B0-313-02-dispoe-sobre-o-inventario-nacional-de-residuos-solidos-industriais>.

DNPM. "Anuário Mineral Brasileiro", 2006. <http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=789>.

---. "Balanço Mineral Brasileiro", 2001. <http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=65>.

Duan, Huabo, Qifei Huang, Qi Wang, Bingyan Zhou, e Jinhui Li. "Hazardous waste generation and management in China: A review". *Journal of Hazardous Materials* 158, n° 2-3 (2008): 221-227.

E278-01, ASTM. "Standard Test Method for the Determination of Phosphorus in Iron Ores by Phosphomolybdate Coprecipitation and Nitric Acid

Titrimetry". American Society for Testing and Materials, 2005.

FactSage. "Database documentation", julho 2009. <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/>.

Fathima, N. N., M. C. Bose, J. R. Rao, e B. U. Nair. "Stabilization of type I collagen against collagenases (type I) and thermal degradation using iron complex". *J. Inorg. Biochem.* 100, n° 11 (2006): 1774-1780.

Fathima, N. N., M. Chandrabose, R. Aravindhan, J. R. Rao, e B. U. Nair. "Iron-phosphonium combination tanning: Towards a win-win approach". *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 100, n° 7 (2005): 273-281.

Fathima, N. N., J. R. Rao, e B. U. Nair. "Chromium(VI) formation: Thermal studies on chrome salt and chrome tanned hide powder". *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 96, n° 11 (2001): 444-450.

FEPAM. *Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais – Etapa Rio Grande do Sul*. RS, Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler -, 2002.

---. *Relatório sobre a Geração de Resíduos Perigosos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul*. RS, Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler -, 2003. <http://www.fepam.rs.gov.br/biblioteca/rsi.asp>.

Gaidau, C., F. Platon, e N. Badea. "Investigation into iron tanning". *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 82, n° 4 (1998): 143-146.

Geveci, A., Y. Topkaya, e E. Ayhan. "Sulfuric acid leaching of Turkish chromite concentrate". *Minerals Engineering* 15, n° 11 (novembro 2002): 885-888.

Godinho, M. "Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista". Organizado por N. R. Marcilio. Porto Alegre: Federal University of "Rio Grande do Sul", Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, 2006. <http://hdl.handle.net/10183/8958>.

Godinho, M., N. R. Marcilio, A. C. Faria Vilela, L. Masotti, e C. B. Martins. "Gasification and combustion of the footwear leather wastes". *Journal of the American Leather Chemists Association* 102, n° 6 (2007): 182-190.

Godinho, M., N. R. Marcilio, L. Masotti, C. B. Martins, D. E. Ritter, e B. M. Wenzel. "Formation of PCDD and PCDF in the thermal treatment of footwear leather wastes". *Journal of Hazardous Materials* 167, n° 1-3 (2009): 1100-1105.

Hoffmann, Gaston, Matthias Schirmer, Bernd Bilitewski, e Melania Kaszás/Savos. "Thermal treatment of hazardous waste for heavy metal recovery". *Journal of Hazardous Materials* 145, n° 3 (2007): 351-357.

IndexMundi. "Commodity Price Indices: Aluminum; Iron Ore (october 2010)". <http://www.indexmundi.com/novembro1,2010>. <http://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=aluminum>.



*Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.*, 2010.

Jin, Yong-shi, Tao Jiang, Yong-bin Yang, Qian Li, Guang-hui Li, e Yu-feng Guo. "Removal of phosphorus from iron ores by chemical leaching". *Journal of Central South University of Technology* 13, n.º. 6 (2006): 673-677.

Jung, I. H., S. Decterov, e A. D. Pelton. "Thermodynamic modeling of the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CrO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system". *Journal of the American Ceramic Society* 88, n.º. 7 (2005): 1921-1928.

Kentish, S. E., e G. W. Stevens. "Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams". *Chem. Eng. J.* 84, n.º. 2 (2001): 149-159.

Kumar, Rajender, Rajesh Singh, Naresh Kumar, Kiran Bishnoi, e Narsi R. Bishnoi. "Response surface methodology approach for optimization of biosorption process for removal of Cr (VI), Ni (II) and Zn (II) ions by immobilized bacterial biomass sp. *Bacillus brevis*". *Chem. Eng. J.* 146, n.º. 3 (2009): 401-407.

Langard, S. "100 Years of Chromium and Cancer - a Review of Epidemiological Evidence and Selected Case-Reports". *Am. J. Ind. Med.* 17, n.º. 2 (1990): 189-215.

Milacic, Radmila, e Janez Stupar. "Fractionation and Oxidation of Chromium in Tannery Waste- and Sewage Sludge-Amended Soils". *Environ. Sci. Technol.* 29, n.º. 2 (1995): 506-514.

Misra, Virendra, e S. D. Pandey. "Hazardous waste, impact on health and environment for development of better waste management strategies in future in India". *Environment International* 31, n.º. 3 (2005): 417-431.

Morris, M., e L. Waldheim. "Energy recovery from solid waste fuels using advanced gasification technology". *Waste Management* 18, n.º. 6-8 (1998): 557-564.

Muhammed, Mamoun, e Yu Zhang. "A hydrometallurgical process for the dephosphorization of iron ore". *Hydrometallurgy* 21, n.º. 3 (maio 1989): 277-292.

Padilha, Denizia, Nilson R. Marcilio, Bruno M. Wenzel, Arthur D. B. Silva, Lucas P. Cavalcanti, e Gabriela Stoll. "Desfosforação das cinzas do tratamento térmico de resíduos de couro visando a obtenção de cromita sintética para uso metalúrgico". Porto Alegre, 2010.

Padilha, Denizia, Bruno M. Wenzel, Nilson R. Marcilio, Arthur D. B. Silva, Lucas P. Cavalcanti, e Marcelo Godinho. "Dephosphorization of thermally-treated leather waste ashes in order to obtain synthetic chromite for use in metallurgy". *Hydrometallurgy* Under Review (2011).

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". Porto Alegre: Federal University of "Rio Grande do Sul", Chemical Engineering, 2006. <http://hdl.handle.net/10183/13461>.

da Porciúncula, Cleiton B., Nilson R. Marcilio, Marcelo Godinho, e Argimiro R. Secchi. "Fluid Dynamics

Simulation for Design of a Biomass Gasifier". Páginas 1071-1076 in *10th International Symposium on Process Systems Engineering: Part A*. Vol. 27. Elsevier, 2009. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1570794609703992>.

Rao, J. R., K. J. Sreeram, P. Thanikaivelan, B. U. Nair, e T. Ramasami. "A process for the preparation of a novel chromium-iron complex for use in leather industry". India, 1999.

Rao, J. R., P. Thanikaivelan, J. Malathi, R. Rajaram, e B. U. Nair. "Development of natural colours in Cr-Fe tanned garment leathers". *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 86, n.º. 3 (2002): 106-111.

Rao, Raghava, Thanikaivelan, P. Thanikaivelan, e Balachandran Nair. "An eco-friendly option for less-chrome and dye-free leather processing: in situ generation of natural colours in leathers tanned with Cr-Fe complex". *Clean Techn. Environ. Policy* 4, n.º. 2 (2002): 115-121.

Ray, Srimanta, Jerald A. Lalman, e Nihar Biswas. "Using the Box-Benken technique to statistically model phenol photocatalytic degradation by titanium dioxide nanoparticles". *Chem. Eng. J.* 150, n.º. 1 (2009): 15-24.

Reife, A., E. Weber, e H. S. Freeman. "Iron: Producing more than rust in our environment". *Chemtech* 27, n.º. 10 (1997): 17-25.

Silva, Cristiano V., Arthur B. Beskow, Maria L. S. Indrusiak, Nilson R. Marcilio, e Marcelo Godinho. "Numerical simulation of combustion process of leather residuals gasification gas". *COBEM 2009*. Gramado - RS, 2009.

Sreeram, K. J., e T. Ramasami. "Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium". *Resour. Conserv. Recycl.* 38, n.º. 3 (2003): 185-212.

Tavani, Eduardo L., e Norman A. Lacour. "Making of iron(III) tanning salts from a waste of the titanium recovery by the sulphate process". *Mater. Chem. Phys.* 72, n.º. 3 (2001): 380-386.

Tsou, Tsui-Chun, Ren-Jye Lin, e Jia-Ling Yang. "Mutational Spectrum Induced by Chromium(III) in Shuttle Vectors Replicated in Human Cells: Relationship to Cr(III)-DNA Interactions". *Chem. Res. Toxicol.* 10, n.º. 9 (1997): 962-970.

Vardar, E., R.H. Eric, e F.K. Letowski. "Acid leaching of chromite". *Minerals Engineering* 7, n.º. 5-6 (Maio): 605-617.

Vieira, Julio C. S. F. *Projeto de uma Turbina tipo Tesla*. Relatório de Estágio Supervisionado II. Departamento de Engenharia Mecânica - UFRGS, 2010.

Vieira, M. S. "Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista visando a obtenção de cromato de sódio (VI)". Porto Alegre: Federal University of "Rio Grande do Sul", Chemical Engineering, 2004. <http://hdl.handle.net/10183/7706>.

Wenzel, B. M. "Redução Carbotérmica do Cromo Contido

nas Cinzas do Tratamento Térmico de Resíduos de Couro Visando a Obtenção de Liga Ferrocromo e Sulfato de Cromo”. Porto Alegre: Federal University of “Rio Grande do Sul”, Chemical Engineering, 2008. <http://hdl.handle.net/10183/16088>.

Wenzel, B. M., N. R. Marcilio, J. L. Klug, N. C. Heck, e M. Godinho. “Production of high carbon ferrochromium alloy from footwear leather waste ash through a carbothermic reduction”. *J. Hazard. Mater.* (Under Review).

Wenzel, B. M., T. H. Zimmer, C. S. Fernandez, N. R. Marcilio, e M. Godinho. “Aluminothermic reduction of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contained in ash of thermally treated leather waste”. *Environmental Technology* Under Review (2011).

Wenzel, Bruno München, Nilson Romeu Marcilio, Marcelo Godinho, Leonardo Masotti, e Celso Brisolara Martins. “Iron and chromium sulfates from ferrochromium alloy for tanning”. *Chemical Engineering Journal* 165, n.º 1 (2010): 17-25.

Winnacker, K., e E. Weingartner. *Tecnología Química Tomo II - Química Industrial Inorgânica*. Barcelona: Editora Gustavo Gili S.A., 1953.

Zhang, Yu, e Mamoun Muhammed. “The removal of phosphorus from iron ore by leaching with nitric acid”. *Hydrometallurgy* 21, n.º. 3 (maio 1989): 255-275.