

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

**Desfosforação das cinzas do tratamento  
térmico de resíduos da indústria do couro  
visando o uso metalúrgico**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Denizia Padilha

**Porto Alegre**

**2012**



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

**Desfosforação das cinzas do tratamento  
térmico de resíduos da indústria do couro  
visando o uso metalúrgico**

Denizia Padilha

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

Área de concentração: Materiais da Indústria  
Química – Couro

**Orientador:**  
**Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio**

**Porto Alegre**

**2012**



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 *Desfosforação das cinzas do tratamento térmico de resíduos de couro visando o uso metalúrgico*, elaborada por Denizia Padilha, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Dra. Míriam Cooper da Silva – Pesquisadora DEQUI/UFRGS

---

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck – PPGEM/UFRGS

---

Dr. Marcelo Godinho – DEQ/UCS



## Agradecimentos

À minha família: em especial à minha mãe Valita pelo apoio e amor incondicional, e por sempre acreditar em mim, ao meu irmão Vanissio pelo carinho, amor e amizade. Ao meu namorado Marco pela dedicação de sempre.

Ao professor Nilson R. Marcílio pelo apoio e orientação e pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao amigo do Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) Bruno M. Wenzel pelo apoio e pelo auxílio na realização deste trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica Thomaz Zimmer e Gabriela Stoll que ajudaram na parte inicial do trabalho, e Arthur dal Bó Silva e Lucas Cavalcanti pelo auxílio na parte experimental ao longo do trabalho e por todo o esforço e dedicação empenhados.

Aos professores do PPGEQ pelo ensino de qualidade, em especial às professoras Lígia D. Marckzac e Isabel C. Tessaro pelo apoio, incentivo e amizade.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química, em especial à Tatiana Calvete, Patrício Freitas e Eduardo Biernfield pela atenção e colaboração.

Às amigas Engenheiras Químicas Geórgia, Ana Paula, Andréia e Natália e às amigas: Andressa, Flávia, Cibele, Patrícia, Franciéli, pela amizade, pelo incentivo e carinho de sempre. E a todos os meus amigos pelas palavras de apoio e incentivo ao longo dessa caminhada e pela amizade.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.



## Resumo

As cinzas oriundas do tratamento térmico dos resíduos gerados pela indústria do couro são ricas em óxido de cromo. Uma possível destinação para essas cinzas seria a produção de ligas ferrocromo. No entanto, a presença de fósforo em quantidades acima dos limites especificados para as ligas torna necessária a desfosforação. Alguns ácidos promovem a formação de compostos fosfatados (que ficam em solução) através da lixiviação, possibilitando a remoção do fósforo das cinzas. Foram realizados experimentos para verificar a influência dos parâmetros envolvidos na desfosforação e definir quais são significativos, buscando as condições mais favoráveis para que seja atingida a máxima remoção do fósforo. Foi utilizado o ácido sulfúrico e os parâmetros estudados foram: a concentração das soluções de ácido, a razão ácido/cinza, a granulometria das partículas das cinzas e a temperatura. Os experimentos seguiram um planejamento fatorial completo  $2^4$  sendo que também foram realizados experimentos no ponto central da região experimental, a fim de verificar se a curvatura de segunda ordem estava presente na modelagem do sistema e quais as condições experimentais necessárias para se obter a maior conversão de fósforo. Foi realizada a análise de variância a fim de testar a significância dos efeitos e para determinar se o modelo de segunda ordem foi mais apropriado para descrever a resposta do que o modelo de primeira ordem. Os principais fatores e algumas interações entre fatores foram fortemente significativos no sistema experimental, e, além disso, a curvatura quadrática também se mostrou significativa, sendo proposto um novo planejamento experimental que envolve todos os fatores, para a montagem do modelo de segunda ordem: o planejamento fatorial composto de face centrada (CFC). Uma nova análise de variância foi realizada, para avaliar a significância dos fatores, interações e efeitos quadráticos. Todos os efeitos principais bem como dois efeitos de interação mantiveram-se significativos, e os efeitos quadráticos dos fatores também foram importantes para a modelagem do sistema. Com base nestes resultados, um modelo linear de segunda ordem foi proposto, o qual ilustra a dependência da resposta com os fatores codificados. O modelo foi significativo e a máxima conversão predita pelo modelo proposto foi de 99,0% para as seguintes condições: 60°C, solução com 15% de  $H_2SO_4$  e partículas com diâmetro médio de 0,038 mm. Experimentalmente foi obtido 98,6% de remoção de fósforo das cinzas

nestas mesmas condições. O modelo foi utilizado para encontrar as condições de funcionamento ideal na região experimental, pela maximização da lixiviação de fósforo a partir das cinzas. A máxima remoção obtida pela otimização do processo foi de  $99,2 \pm 2,5\%$  nas condições de  $60^\circ\text{C}$ ,  $13,9\%$  em peso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na solução de lixiviação,  $4,80$  (ml de solução de ácido)/(g de cinzas),  $0,0370 \pm 0,0370$  mm de tamanho de partícula. Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade do processo de desfosforação por lixiviação ácida com ácido sulfúrico, sendo que um balanço de massa indicou que o teor de fósforo remanescente é aceitável para a produção de ligas ferrocromo.

## Abstract

The ashes coming from the thermal treatment of waste generated by the leather industry are rich in chromium oxide. One possible destination for the ashes is the production of ferrochromium. However, the presence of phosphorus in quantities above the limits specified for the alloys necessitates the dephosphorization. Some acids promote the formation of phosphate compounds (which are in solution) by leaching, allowing the removal of phosphorus from the ashes. Experiments were performed to verify the influence of the parameters involved in the dephosphorization and determine which are significant, seeking the most favorable conditions for maintaining the maximum removal of phosphorus. Sulfuric acid was used and the parameters studied were: the concentration of acid solutions, the amount of acid, the particle size of the ash and temperature. The experiments followed a complete factorial design  $2^4$ , and experiments were also conducted at the midpoint of the experimental region in order to verify that the curvature of the second order was present in modeling the system and what the experimental conditions necessary to obtain the highest conversion of phosphorus. We performed analysis of variance to test the significance of effects and to determine if the second order model was more appropriate to describe the response than the first order model. The main factors and some interactions were highly significant factors in the experimental system, and, moreover, the quadratic curve was also significant, proposed a new experimental design that involves all the factors, to assemble the model of second order: the face-centered composite design (FCC). A new analysis of variance was performed to assess the significance of the factors, interactions and quadratic effects. All main effects and two interaction effects remained significant, and quadratic effects of factors were also important for system modeling. Based on the results, a second-order linear model was proposed, which illustrates the dependence of the response to the encoded factors. The model was significant and the maximum predicted by the model proposed conversion was 99.0% for the following conditions: 60° C, 15% solution of  $H_2SO_4$  and particles with an average diameter of 0.038 mm. Experimentally obtained was 98.6% removal of phosphorus from the ashes under the same conditions. The model was used to find the optimal operating conditions in the experimental region by maximizing the leaching of phosphorus from the ashes. The

maximum removal obtained by the optimization process was  $99,2 \pm 2,5\%$  under the conditions of  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $13.9 \text{ wt\% H}_2\text{SO}_4$  the leaching solution,  $4,80 \text{ (ml of acid solution) (g of ash)}^{-1}$ ,  $0.0370 \pm 0.0370 \text{ mm}$  particle size. The results demonstrated the feasibility of the process of dephosphorization by acid leaching with sulfuric acid, using a mass balance which indicated that the level of remaining phosphorus is acceptable for the production of ferrochrome alloy

# Sumário

<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>4</b>
2.1. A problemática dos resíduos de couro.....	4
2.2 Destinação dos resíduos .....	7
2.2.1 Aterro .....	7
2.2.2 Uso como adubo.....	9
2.2.3 Tratamento térmico .....	10
2.3 Tratamento térmico dos resíduos de couro.....	11
2.4 Utilização das cinzas .....	12
2.4.1 Produção de Cromo VI .....	12
2.4.2 Produção de ligas Fe-Cr.....	13
2.5 Obtenção de Ligas Fe-Cr a partir do minério de cromo.....	15
2.6 Desfosforação .....	16
2.6.1 Desfosforação na produção de aço.....	16
2.6.2 Desfosforação para a purificação de minérios .....	17
2.6.2.1 Flotação de minérios .....	17
2.6.2.2 Lixiviação ácida .....	18
<b>Materiais e métodos .....</b>	<b>21</b>
3.1 Cinzas e outros materiais utilizados .....	21
3.2 Seleção dos fatores experimentais - Variáveis investigadas .....	23
3.2.1 Experimentos preliminares .....	23
3.2.2 Escolha das variáveis experimentais.....	24
3.3 Procedimento experimental e aparato .....	25
3.4 Variável de resposta .....	26
3.5 Planejamento experimental e análise estatística.....	27
3.6 Métodos analíticos.....	27
3.6.1 Análise química de cromo nas cinzas .....	27
3.6.2 Análise química de fósforo nas cinzas .....	28
3.6.3 Análise espectrofotométrica de fósforo no licor de lixiviação.....	28
3.6.4 Determinação de cromo no licor de lixiviação .....	29

<b>Resultados e discussões .....</b>	<b>30</b>
4.1 Caracterização das cinzas .....	30
4.2 Experimentos .....	31
4.2.1 Planejamento fatorial completo $2^4$ e teste de curvatura quadrática.....	33
4.2.2 Planejamento composto central de face centrada (CFC) .....	34
4.2.3 Modelo de superfície de resposta e otimização do sistema.....	36
<b>Conclusões e Trabalhos Futuros .....</b>	<b>41</b>
5.1 Conclusões.....	41
5.2 Trabalhos Futuros .....	42
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>43</b>
<b>Metodologia para a determinação de fósforo total em cinzas de couro</b>	<b>49</b>
A.1 Reagentes.....	49
A.2 Procedimento .....	51
A.3 Cálculos .....	52
<b>Metodologia para a determinação de cromo total em cinzas de couro</b>	<b>54</b>
B.1 Reagentes.....	54
B.2 Procedimento .....	55
B.3 Cálculos .....	56

## Lista de figuras

<b>Figura 2.1:</b> Geração de Resíduos Sólidos Industriais Classe I por setor industrial em 2002. Fonte: FEPAM, 2003 .....	7
<b>Figura 2.2:</b> Destinação dos Resíduos Sólidos Industriais Classe I gerados por indústrias do setor do Couro (em 2002). Fonte: FEPAM, 2003 .....	8
<b>Figura 2.3:</b> Planta piloto para tratamento térmico de resíduos de couro .....	12
<b>Figura 3.1:</b> Ensaio granulométrico e distribuição em série de peneiras Tyler.....	22
<b>Figura 3.2:</b> Cinzas do tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista utilizadas neste trabalho .....	23
<b>Figura 3.3:</b> Experimentos realizados em banho termostático .....	26
<b>Figura 4.1:</b> Comparação da remoção de fósforo experimental com os valores preditos pelo modelo de segunda ordem linear proposto.....	37
<b>Figura 4.2:</b> Gráfico de resíduos da comparação da remoção de fósforo experimental com os valores preditos pelo modelo linear de segunda ordem proposto.....	37
<b>Figura 4.3:</b> Superfícies de resposta da remoção de fósforo em função de: (a) temperatura e concentração $H_2SO_4$ , razão ácido/cinza = 3,5 ml g <sup>-1</sup> e diâmetro médio de partícula = $0,127 \pm 0,022$ mm. (b) em razão ácido/cinza e diâmetro médio das partículas, temperatura de 45°C e concentração de ácido sulfúrico = 11% em peso .....	38



## Lista de tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Limites de composição dos diferentes tipos de ligas ferro-cromo estabelecidos pela norma ABNT NBR 6837 (1989) .....	15
<b>Tabela 2.2:</b> Resultados obtidos pelos autores utilizando o método da lixiviação ácida .....	19
<b>Tabela 3.1:</b> Variáveis, valores reais e respectivos níveis ( forma codificada ) de fatores .....	25
<b>Tabela 4.1:</b> Caracterização química das cinzas da matéria-prima .....	30
<b>Tabela 4.2:</b> Resultados experimentais e preditos para a matriz codificada: experimentos 1 a 16 correspondem ao planejamento fatorial completo; experimento 17 é o ponto central; experimentos 18 a 25 são os pontos axiais do planejamento composto de face centrada.....	32
<b>Tabela 4.3:</b> Percentual em massa de cromo removido no processo.....	33
<b>Tabela 4.4:</b> Análise da variância (ANOVA) dos fatores e suas interações em planejamento fatorial completo $2^4$ , e teste da curvatura quadrática.....	34
<b>Tabela 4.5:</b> Análise de variância ( ANOVA ) do planejamento composto central face-centrada .....	35
<b>Tabela 4.6:</b> Análise da variância para modelo proposto .....	36
<b>Tabela 4.7:</b> Resultados da otimização.....	39



# Capítulo 1

## Introdução

Paralelamente ao advento da globalização, observa-se nas últimas décadas um grande crescimento do setor industrial, e com ele, o aumento da poluição ambiental gerada pelas indústrias em geral. O setor industrial é responsável por grande parte dos danos ambientais, como consequência, por exemplo, de processos produtivos que geram resíduos poluentes, muitas vezes com problemas de destinação final. Nesse contexto, a preocupação por parte dos setores industriais acerca da destinação correta dos resíduos gerados é cada vez maior.

No mundo todo, os órgãos ambientais têm criado leis mais severas para reduzir os impactos ao meio ambiente, levando as indústrias a buscarem novas soluções para o tratamento e destinação dos seus resíduos. No setor coureiro-calçadista, um dos mais impactantes, a grande preocupação é em razão dos resíduos gerados serem altamente nocivos e tóxicos, ou seja, perigosos, sendo necessário o controle da geração e a destinação adequada dos mesmos.

De acordo com a FEPAM (2003), o setor de maior impacto no que diz respeito à periculosidade no Rio Grande do Sul no ano de 2002 foi o coureiro, seguido do mecânico e metalúrgico. Apesar de serem gerados em quantidade inferior em relação aos não perigosos, os resíduos perigosos possuem um poder de contaminação maior e causam mais prejuízos ao meio ambiente.

Os resíduos sólidos curtidos gerados pela indústria do couro e calçadista são de alto impacto ambiental devido à presença de cromo, altamente poluente. Uma parte do cromo está sob a forma hexavalente que é tóxica e cancerígena, ao contrário do cromo trivalente que é indispensável à nutrição humana. A maior parte está sob a forma trivalente, que pode facilmente se oxidar à forma hexavalente, de acordo com a ATSDR (2008) e TSOU (1997).

O cromo é proveniente do uso de sais de cromo como agentes curtentes na etapa do curtimento, etapa onde se dá a transformação da pele em um material imputrescível. No Brasil, assim como no mundo todo, o curtimento das peles é feito principalmente a

partir de sais de cromo, especificamente do sulfato básico de cromo, em virtude de suas qualidades curtentes (DETTMER, 2008; PEREIRA, 2006).

Os resíduos sólidos contendo cromo trivalente, de acordo com a norma NBR 10004, são classificados pela ABNT (2004) como resíduos classe I – perigosos. Esta classificação é atribuída a um determinado tipo de resíduo caso o mesmo apresente risco à saúde, aumentando a mortalidade ou a ocorrência de doenças ou riscos ao meio ambiente, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, ou ainda, quando o resíduo é destinado ou manuseado de forma inadequada (ABNT, 2004).

A disposição dos resíduos sólidos industriais perigosos classe I é feita em centrais de resíduos ou aterros próprios, o que implica em um problema de gerenciamento e logística, além de uma série de inconvenientes ambientais.

A problemática dos resíduos gerados envolve a periculosidade dos resíduos contendo cromo, ricos em cromo (III), além do impasse ambiental gerado pela quantidade de resíduos gerados que necessitam de uma correta destinação. Portanto, se justifica a preocupação com o tratamento e a busca de soluções alternativas para a disposição dos resíduos classe I.

Além disso, o modelo da ecologia industrial enfatiza a contenção e reutilização dos resíduos gerados pela sociedade como uma diretriz geral para a melhoria da qualidade ambiental (WERNICK & THEMELIS, 1998).

Uma alternativa aos aterros é o tratamento térmico – incineração – já utilizado em muitos países. Uma das vantagens do processo é a diminuição em cerca de 90% do volume dos resíduos. No Rio Grande do Sul, pesquisas realizadas pelo Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), conduziram a instalação e aperfeiçoamento de uma unidade piloto para o tratamento térmico de resíduos do setor calçadista, com capacidade nominal de processar 200 kg/h de resíduos. A unidade está localizada junto à Empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda., em Dois Irmãos – RS (WENZEL, 2008).

De acordo com Wenzel (2008), as cinzas oriundas do tratamento térmico dos resíduos gerados pelo setor coureiro-calçadista processados na planta piloto são ricas em óxido de cromo III, pois possuem entre 50 a 62% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Desta maneira, as cinzas poderiam substituir o minério cromita que é a principal matéria prima usada para obtenção de cromo, o qual pode ser utilizado para a produção de ligas ferro-cromo (Fe-Cr).

As indústrias que se utilizam de minérios de cromo (cromita) como matéria prima para a produção de ligas metálicas necessitam produtos com baixo teor de fósforo, em especificações bem rigorosas. Para as ligas metálicas ferro-cromo, segundo as especificações da norma NBR 6837 da ABNT (1989), o percentual máximo de fósforo admitido é de 0,035% (em massa). Como não pode ser totalmente eliminado, o fósforo

deve ser mantido na faixa de teor especificada, não ultrapassando os limites de influência prejudiciais ao produto final. O teor de cromo deve estar entre 50,0 – 56,0% (em massa).

O fósforo presente nas cinzas dos resíduos de couro deve ser oriundo de alguma etapa do processo de transformação da pele em couro *wet-blue*. De acordo com Moreira e Teixeira (2003), durante a etapa do remolho, muitos curtumes se utilizam da adição de auxiliares, como por exemplo, compostos de polifosfatos, usados para reduzir o tempo de remolho.

O pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ), encontrado nas cinzas, é um óxido de reconhecida facilidade de redução à forma metálica. Este aspecto foi demonstrado por Wenzel (2008) quando da utilização de um processo de redução carbotérmica (redução pelo monóxido de carbono). Assim, espera-se que através da redução carbotérmica os compostos deste elemento sejam totalmente reduzidos à forma metálica. Entretanto, admitindo a redução completa da quantidade de fósforo presente nas cinzas, o teor deste elemento nas ligas ferro-cromo fica bastante acima do limite admitido pela norma NBR 6837 da ABNT.

O objetivo deste trabalho é remover o fósforo contido nas cinzas oriundas do tratamento térmico dos resíduos de couro, visando viabilizar a utilização das cinzas para a produção de ligas ferro-cromo.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será feita uma revisão bibliográfica acerca da problemática que a indústria do couro enfrenta com os resíduos sólidos gerados, bem como as formas mais utilizadas para a destinação desses resíduos.

Será feita uma abordagem sobre o tratamento térmico e as possibilidades de utilização das cinzas geradas após esse processo, dentre as quais a produção de ligas ferro-cromo.

A remoção de fósforo das cinzas – desfosforação – com o objetivo de viabilizar a produção das ferro-ligas também será discutida.

#### 2.1. A problemática dos resíduos de couro

Couro é o nome dado às peles de animais curtidas. O curtimento é uma das etapas envolvidas no processo de transformação das peles em couro, processo este que envolve várias etapas antes da utilização do couro na fabricação de diversos produtos. Segundo Moreira e Teixeira (2003), o curtimento é responsável pela estabilização da estrutura fibrosa transformando a pele em couro, um material imputrescível, de grande valor comercial (VIEIRA, 2004).

Conforme Pacheco (2005), o curtimento pode ser classificado em mineral, vegetal e sintético, de acordo com o agente curtente utilizado.

No curtimento mineral, o cromo é o principal agente curtente utilizado devido ao tempo relativamente curto do processo e pela qualidade que confere aos couros em suas principais aplicações (PACHECO, 2005).

Segundo Dettmer (2008), diversos produtos podem ser usados no curtimento das peles, sendo que a grande maioria os processos são via curtimento mineral, utilizando-

se o sulfato básico de cromo como agente curtente. Os couros curtidos com taninos vegetais são chamados de atanados, enquanto que os couros curtidos à base de sais de cromo recebem o nome de *wet-blue*, em função das características conferidas às peles após o curtimento (WENZEL, 2008). O sulfato básico de cromo é um sal inorgânico produzido a partir do cromato de sódio obtido da cromita (minério de cromo) (PEREIRA, 2006).

O tratamento feito à base de sais de cromo garante vantagens sobre outros agentes curtentes, tais como alta resistência à tração e ao rasgamento, estabilidade à luz e ao calor, curtimento estável de difícil reversibilidade, aumento da estabilidade hidrotérmica, além de ótimas propriedades para uso: couros macios e elásticos, dificuldade de queima e de lixamento. Por conferir tais qualidades e características únicas, o curtimento ao cromo é preferido pelas indústrias que fazem o curtimento das peles, sendo o mais empregado no mundo (MOREIRA e TEIXEIRA, 2003).

A indústria do couro tem um grande potencial poluidor, sendo o curtimento um dos processos que causam maior impacto ambiental. Ao longo do processo de transformação das peles em couro, um grande número de resíduos industriais é gerado e, dependendo do tipo de curtimento empregado, podem ser perigosos ou não. Os resíduos oriundos do curtimento à base de sais de cromo são classificados como perigosos, de alto impacto ao meio ambiente, devido ao fato de o cromo ser altamente tóxico e poluente (DETTMER, 2008).

Segundo Moreira e Teixeira (2003), os resíduos podem ser divididos em resíduos não curtidos (desde pele bruta, passando pela depilação e descarte, até antes do curtimento, aparas e recortes) e resíduos curtidos (aparas, serragem de rebaixamento e pó de lixamento, etapas que ocorrem após o curtimento). Dos resíduos sólidos, a serragem de rebaixamento representa um dos maiores problemas devido à quantidade de resíduos gerados. A composição desses resíduos é heterogênea e possui variações de granulometria de acordo com cada curtime, dependendo do artigo e do processo utilizado por cada um deles (MOREIRA e TEIXEIRA, 2003).

A serragem de couro curtido ao cromo, oriunda da operação de rebaixamento, é um resíduo altamente tóxico, volumoso, e por ser lentamente biodegradável, permanecendo por muito tempo no meio ambiente (SANTOS, 2002).

De acordo com Moreira e Teixeira (2003) e Pereira (2006), as etapas da transformação das peles em couro até o curtimento são as seguintes:

Remolho → depilação e caleiro → descarte e divisão → desencalagem → purga → píquel → curtimento.

O cromo nos resíduos está principalmente sob a forma trivalente, enquanto uma pequena parte está sob a forma hexavalente. No meio ambiente, o cromo encontra-se sob diferentes formas, sendo as mais estáveis o cromo (III) e o cromo (VI) (ATSDR, 2000 e BARROS e AGUIAR, 2001).

O cromo (VI), em geral oriundo de processos industriais, é cancerígeno e altamente tóxico para a saúde humana, por ser absorvido facilmente pela membrana celular e por ser um forte agente oxidante (ATSDR, 2000 e BARROS e AGUIAR, 2001).

Sob a forma trivalente, o cromo ocorre naturalmente e é um nutriente indispensável à saúde humana, pois promove a ação da insulina nos tecidos influenciando os processos metabólicos para que a glicose, proteínas e lipídios possam ser usados pelo corpo (ATSDR, 2008). A necessidade de cromo no organismo humano é uma dosagem bem baixa, sendo que doses acima das requisitadas apresentam risco à saúde, pois pode ocorrer a oxidação para sua forma mais tóxica, a hexavalente, podendo causar desde intoxicação até doenças mais graves como o câncer. O cromo pode entrar em nosso organismo através de ingestão, inalação ou contato direto com a pele (BARROS e AGUIAR, 2001).

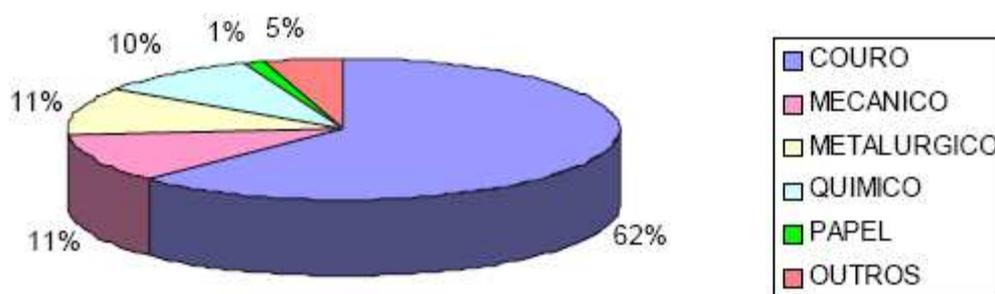
Segundo Cultri e Alves (2008), os resíduos contendo cromo podem causar sérios problemas se dispostos inadequadamente no solo, visto que favorecem sua permanência nas cadeias alimentares através da absorção pelas plantas que servem de alimento ao ser humano e outros seres vivos. Sob a forma hexavalente, a alta mobilidade no solo é um problema para animais, plantas e microorganismos que se alimentam de plantas (OLIVEIRA, 2008).

O cromo trivalente é a forma mais estável sob condições de redução. No entanto, tem forte tendência a formar complexos, sendo os mais fortes e estáveis aqueles em que o cromo se liga ao nitrogênio, enxofre e carbono (ATSDR, 2000).

O cromo pode mudar seu estado de oxidação no solo e na água, dependendo das condições presentes (ATSDR, 2008); o cromo (III) pode ser metabolizado no organismo vivo para a forma hexavalente (TSOU, 1997).

Os resíduos sólidos industriais são classificados de acordo com a norma brasileira regulamentadora (NBR) 10004 (2004) da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Os resíduos oriundos de processos de curtimento ao cromo são classificados como resíduos de classe I – perigosos, e requerem cuidados quanto à coleta, acondicionamento, transporte e disposição final. A opção mais utilizada no Brasil para a disposição dos resíduos são os aterros (WENZEL, 2008). Segundo Vieira (2004), cerca de 85% dos resíduos gerados pelo setor coureiro-calçadista são enviados para aterros industriais próprios ou de terceiros.

De acordo com o Relatório sobre a Geração de Resíduos Sólidos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul referente ao ano de 2002 (FEPAM, 2003), a indústria do couro foi a que mais gerou resíduos perigosos, sendo responsável pela geração de 62% de resíduos de Classe I no ano de 2002. A Figura 2.1 mostra a divisão entre os setores industriais conforme percentuais de resíduos classificados como de Classe I gerados em 2002 no Rio Grande do Sul.



**Figura 2.1:** Geração de Resíduos Sólidos Industriais Classe I por setor industrial em 2002. Fonte: FEPAM, 2003

Tendo em vista a periculosidade dos resíduos contendo cromo, o grande volume que é produzido e a necessidade de uma correta destinação para esses resíduos, novas alternativas de tratamento têm sido estudadas.

## 2.2 Destinação dos resíduos

O destino final ou a disposição dos resíduos industriais em geral é feita em uma central de resíduos ou até mesmo em aterro industrial próprio. Além desta alternativa, existem outras formas de destinação e outros usos que vêm sendo estudados e aplicados aos resíduos sólidos perigosos (curtidos) da indústria coureira, tais como o uso como adubo e o tratamento térmico.

### 2.2.1 Aterro

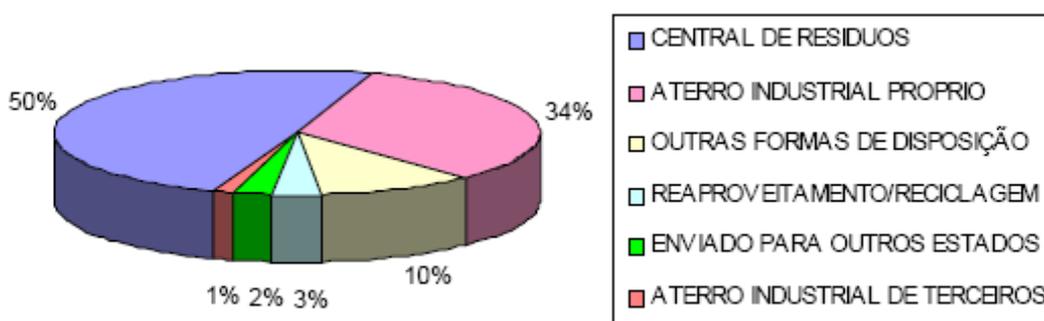
Os impactos ambientais causados por resíduos industriais estão ligados ao volume e à periculosidade dos mesmos, sendo que sua proporção depende das práticas gerenciáveis (coleta, transporte e destino final), das características do setor e das ações adotadas pela empresa. Os resíduos não - reaproveitáveis necessitam de uma destinação adequada e um espaço para o descarte (CULTRI e ALVES, 2006).

O destino final dos resíduos sólidos industriais continua sendo, em sua grande maioria, os aterros industriais. As principais vantagens do tratamento em aterros, segundo Ribeiro (2006), são o baixo custo, a disposição do resíduo de forma adequada e a capacidade de absorção diária de grandes quantidades.

De acordo com Brito (1999), os aterros utilizam princípios de engenharia para confinar os resíduos em um menor espaço possível, reduzindo o volume. A disposição normalmente é feita na forma de fardos de forma a otimizar o espaço das valas, seguindo critérios rigorosos e normas específicas de operação para garantir que não causem danos ambientais. Os aterros devem ser impermeabilizados para isolá-los de riscos de contaminação do solo, ar e águas subterrâneas e superficiais (KLUGE, 2009).

Para a indústria do couro, os aterros sanitários para o confinamento de serragem de rebaixamento (resíduos contendo cromo), representam uma solução prática razoável, pois torna possível o controle efetivo dos resíduos que ficam concentrados num local adequado, até que surjam novas alternativas (GUTTERRES, 1996 *apud* RIBEIRO, 2006).

Conforme o relatório da FEPAM (2003), dos resíduos sólidos gerados pelo setor do couro, a maior parte são dispostos em ARIP's (Aterros de Resíduos Industriais Perigosos). A Figura 2.2 abaixo mostra a divisão em percentual das diferentes formas de destinação empregadas no ano de 2002 pela indústria coureira, sendo que 50% dos resíduos gerados eram destinados às centrais de resíduos e 34%, a aterros industriais próprios.



**Figura 2.2:** Destinação dos Resíduos Sólidos Industriais Classe I gerados por indústrias do setor do couro (em 2002). Fonte: FEPAM, 2003

No entanto, segundo Brito (1999), os problemas de gerenciamento enfrentados pelas indústrias vão desde a dificuldade de encontrar um local adequado disponível para a sua disposição, até a remoção e transporte dos resíduos até o aterro.

Barbosa e Bidone (1998) *apud* Ribeiro (2006) salientam o inconveniente causado pela difícil compactação das aparas e serragens contendo cromo. Os problemas relacionados também incluem a possibilidade de poluição das águas superficiais e lençóis subterrâneos pela ação do chorume, além da formação de gases nocivos e de odor desagradável (RIBEIRO, 2006).

Sendo assim, a disposição em aterros atualmente implica em um caso de gerenciamento e logística, em uma série de inconvenientes ambientais e aumenta a preocupação do setor do couro que é um dos maiores geradores de resíduos.

Outro fator determinante para a busca de tecnologias alternativas para a destinação de resíduos é o alto custo da disposição em aterros (GODINHO, 2006).

### 2.2.2 Uso como adubo

A transformação dos resíduos em adubo ou matéria-prima para fertilizantes vem sendo empregada como uma alternativa para substituir o envio aos aterros industriais. Segundo Oliveira (2008), o descarte dos resíduos de curtume em áreas agrícolas vem sendo estudado devido aos teores relativamente altos de Ca, Mg, S, N e C, o que os torna interessantes para a agricultura como fonte de nutrientes.

Existem empresas na Europa (Itália) que empregam resíduos, tais como farelos e aparas de couro *wet blue* no processamento e transformação em adubos e fertilizantes (Martins, 2009). No Brasil, a empresa ILSA Brasil, constituída em sociedade com a empresa italiana Ilsa Spa (atuante no mercado italiano como fabricante de adubo orgânico), se utiliza dos resíduos da indústria coureira para a produção de adubos nitrogenados para a agricultura (ILSA BRASIL, 2009). No entanto, persiste o problema do cromo que fica incorporado ao produto final e que pode causar sérios danos ambientais.

Conforme Martins (2009), o uso de insumos, em especial fertilizantes nitrogenados, tem propiciado altos rendimentos das culturas no RS. Como as peles de animais são fontes ricas em nitrogênio, a utilização dos resíduos para produzir fertilizantes seria uma boa forma de resolver os problemas da disposição dos resíduos. No processo, o couro curtido ao cromo é de difícil degradação no meio ambiente necessitando de um pré-tratamento. A hidrólise da proteína (térmica ou enzimática) do couro curtido possibilita a utilização do material como fonte de nutriente para as plantas (MARTINS, 2009).

Segundo Martins (2009), o processo consiste na hidrólise dos resíduos em altas temperaturas (160-165°C) e altas pressões (500-600 kPa) em autoclave. Com a introdução de vapor d'água pressurizado ocorre a desnaturação das moléculas orgânicas. Quando o processo de hidrólise está completo, o material é removido. O material resultante é uma gelatina, que é desidratada e após passa por peneiras para a retirada de impurezas.

No entanto, segundo Martins (2009), o cromo trivalente contido nos resíduos permanece no produto da hidrólise. A proteína hidrolisada é praticamente isenta de cromo (VI), mas a presença de cromo (III) no meio ambiente sempre é motivo de preocupação devido à possibilidade de oxidação à forma hexavalente (MARTINS, 2009).

A absorção de cromo (III) na natureza por minerais do solo o torna disponível para as plantas, que o absorvem por osmose através das raízes. Ocorre que, plantas expostas a cromo em quantidades excessivas apresentam problemas que vão desde a diminuição do crescimento, atrofia no desenvolvimento das raízes, manchas nas folhas até necroses (BARROS e AGUIAR, 2001).

Além disso, o cromo depositado no solo e na água, conforme as condições do meio tende a mudar seu estado de oxidação. A oxidação de cromo (III) a cromo (VI) é favorecida em solos com pH menores que 5, sendo o processo favorecido pela presença de óxidos de manganês no solo, que atuam como receptores de elétrons servindo de elo entre o Cr (III) e o O<sub>2</sub> da atmosfera (BARROS e AGUIAR, 2001).

Estudos com amostras de solo coletadas e mantidas com umidade natural indicam que o Cr (III) pode ser oxidado a Cr (VI) especialmente na presença de manganês na forma oxidada (Mn<sup>4+</sup>), o qual atua como receptor de elétrons, havendo a transformação do cromo (CASTILHOS, 2001).

De acordo com Ribeiro (2006), na Itália, os resíduos de couro oriundos de processos de curtimento ao cromo transformados em farinha de couro, são aceitos como fertilizantes ricos em nitrogênio orgânico. A regulamentação (diretiva n°748) prevê de 1 a 3% de cromo (III). No Brasil, a legislação não permite o uso de fertilizantes e adubos produzidos a partir dos resíduos de couro que contêm cromo (MARTINS, 2009). No estado do RS, somente resíduos provenientes de etapas anteriores ao curtimento estão autorizados para disposição em solo agrícola (JOAQUIM *et al.*, 2007).

A utilização pela indústria de fertilizantes seria uma excelente alternativa para esse impasse ambiental em torno dos resíduos da indústria do couro. No entanto, Ribeiro (2006) salienta que, apesar de o cromo (III) não ser tóxico, a alta concentração e o tempo de permanência no solo desses fertilizantes requerem cuidados, e todos os riscos ao meio ambiente devem ser explorados.

### **2.2.3 Tratamento térmico**

O tratamento térmico aplicado em resíduos sólidos, conhecido como incineração, de acordo com Kluge (2006) é um processo de decomposição térmica que ocorre a combustão controlada, em temperaturas acima de 900°C, recomendável a 1200°C (RIBEIRO, 2006).

A Resolução CONAMA 316/02 aborda sobre a legislação do tratamento térmico de resíduos no País, onde estão os procedimentos que devem ser adotados bem como os limites de emissões atmosféricas. Segundo o CONAMA, tratamento térmico é todo e qualquer processo cuja operação seja realizada acima da temperatura mínima de 800° C.

A incineração promove a redução do volume e do peso dos resíduos, bem como a redução das características de periculosidade dos mesmos e a eliminação da matéria orgânica (KLUGE, 2009 e LIMA, 1995). Além disso, o tratamento térmico viabiliza a recuperação de energia, que pode ser através da geração de energia elétrica, vapor ou água quente (TEIXEIRA, 2000 *apud* RIBEIRO, 2006).

## 2.3 Tratamento térmico dos resíduos de couro

Os resíduos de couro podem ser definidos como biomassa, devido a sua origem animal e por apresentarem características que permitem sua utilização como fonte de energia devido ao seu alto poder calorífico (GODINHO, 2006).

O tratamento térmico é uma alternativa eficaz para o destino dos resíduos de couro, oriundos de processos de curtimento ao cromo, tendo em vista que reduz consideravelmente o volume final dos sólidos e estabiliza a fração de cromo nociva ao meio ambiente. Outro aspecto relevante é que a combustão destes resíduos gera gases quentes que podem ser aproveitados energeticamente. Além disso, a cinza resultante do processo de tratamento térmico desses resíduos contém maior teor de cromo que o mineral cromita (RODRIGUES *et al.*, 2008).

Pesquisadores do Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) vem desenvolvendo desde 1997 estudos sobre o tratamento térmico dos resíduos da indústria coureiro e calçadista. Trata-se de um processo que promove a destruição dos resíduos orgânicos em etapas de gaseificação e de combustão combinadas (GCC), de modo que o calor gerado pode ser reaproveitado. O sistema é constituído basicamente de um reator de gaseificação, um reator de oxidação e um sistema de controle de poluição das emissões atmosféricas e foi projetado especificamente para este tipo de resíduo. Na gaseificação ocorre um processo de conversão térmica que produz um gás combustível ou um gás de síntese para posterior utilização (GODINHO, 2006).

Ainda segundo Godinho (2006), a planta piloto com capacidade nominal de processar 100 kg/h de resíduos sólidos, entrou em operação em agosto de 2003, tendo sido processadas naquele equipamento, cerca de 200 toneladas de resíduos em mais de 2.500 horas de operação. A presença de enxofre diminui a formação de PCDF (dioxinas e furanos), o que torna o processo ainda mais atrativo (GODINHO *et al.*, 2007). O autor analisou as emissões de gases atmosféricos do processo e constatou que estão abaixo dos limites máximos especificados na Resolução CONAMA 316/02.

Atualmente, a capacidade nominal da planta piloto foi duplicada e opera com potência térmica de 600 kW<sup>th</sup> (cerca de 200 kg de resíduo por hora).

A Figura 2.3 mostra uma vista da planta piloto para o tratamento térmico dos resíduos de couro da indústria calçadista, localizada nas instalações da Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda., no município de Dois Irmãos.



**Figura 2.3:** Planta piloto para tratamento térmico de resíduos de couro.

## 2.4 Utilização das cinzas

Dentre as diferentes utilizações dos resíduos curtidos, estão a fabricação de colas, gelatinas e produtos auxiliares para a indústria do couro, carga para concreto para estruturas submetidas somente a esforços de compressão (Pereira 2006), as cinzas também podem ter utilização em tijolos, corantes para cerâmica, refratários, dentre outras. A utilização das cinzas para a produção de cromo VI e para a produção de ligas ferrocromo serão abordadas a seguir.

### 2.4.1 Produção de Cromo VI

As cinzas resultantes do processo de tratamento térmico dos resíduos de couro podem ser utilizadas como matéria prima para a obtenção de cromato de sódio, precursor do sulfato básico de cromo utilizado no curtimento. (DETTMER *et al.*, 2010a).

A possibilidade do uso das cinzas como substituto da cromita na produção do sulfato básico de cromo deve-se ao fato da concentração de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nas cinzas ser semelhante à da cromita. Assim, o cromo pode reutilizado, sob a forma de sulfato básico, para o curtimento de novas peles (DETTMER *et al.*, 2010b).

Vieira (2004) estudou a produção de cromato de sódio a partir das cinzas do tratamento térmico dos resíduos da indústria coureira e calçadista, através de um processo de fusão alcalina via carbonato de sódio, visando a oxidação do cromo (III) a cromo (VI) e produzindo assim o cromato de sódio VI. O autor obteve um grau de recuperação do cromo acima de 96% (transformação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ). A partir do cromato de sódio pode-se obter via redução em meio ácido com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , compostos de cromo trivalente, obtendo-se desta maneira sulfato básico de cromo.

Pereira (2006) estudou a produção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro, através da fusão alcalina da cinza com hidróxido de

sódio. O cromato de sódio obtido é transformado em dicromato de sódio por meio de adição de ácido sulfúrico, que por sua vez é reduzido a sulfato básico de cromo por meio de adição de agente redutor e ácido sulfúrico.

Dettmer (2008) estudou a recuperação do cromo a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro, através da obtenção de cromato de sódio que foi utilizado para a produção de sulfato básico de cromo. O cromato é transformado em dicromato de sódio por meio da adição de ácido sulfúrico, e posteriormente, o cromo (VI) é reduzido a cromo (III) adicionando-se sulfito de sódio para a formação do sulfato básico de cromo.

A conversão de cromo trivalente para hexavalente obtida por Dettmer *et al.* (2010a e 2010b) foi superior a 94%, e o cromato de sódio obtido a partir das cinzas possuía propriedades curtentes semelhantes ao produto comercial, sendo considerado atraente para a produção de sulfato básico de cromo, que pode vir a ser utilizado no curtimento de couro.

De acordo com Winacker e Weingartner (1953) *apud* Wenzel (2008), a rota química para obtenção de compostos de cromo é a seguinte:

Cromita [ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ]  $\rightarrow$  Fusão com [ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH ou  $\text{NaNO}_3$ ]  $\rightarrow$  Cromato de sódio [ $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ]  $\rightarrow$  Dicromato de sódio [ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ]  $\rightarrow$  Ácido crômico [ $\text{CrO}_3$ ] ou outros compostos de cromo.

A grande vantagem desta rota é a recuperação do cromo para reutilização no curtimento das peles. No entanto, a principal desvantagem é que passa por uma etapa de formação de cromo hexavalente, inviabilizando a aplicação industrial.

#### 2.4.2 Produção de ligas Fe-Cr

Outra forma possível de utilização das cinzas do tratamento térmico dos resíduos de couro é como matéria prima na produção de ligas ferro-cromo. As indústrias se utilizam de cromita (minério de cromo) como fonte de cromo para a fabricação das ligas. Devido ao teor de cromo nas cinzas ser semelhante ao da cromita, é possível sua recuperação para a produção das ligas.

A siderurgia é destaque no ramo metalúrgico como consumidora de cromo, utilizado na produção de aços inox. O metal pode ser introduzido no processo como liga ferrocromo (Fe-Cr).

Alves *et al.* (2009) estudaram a produção em laboratório de liga FeCr-AC (liga de alto carbono) utilizando as cinzas da incineração de aparas de couro. De acordo com os autores, é possível a elaboração da ferro-liga por meio de redução carbotérmica entre 1600°C e 1300°C.

Segundo Godinho (2006) a produção de ligas Fe-Cr a partir das cinzas é atraente, pois não envolve etapas de oxidação e assim não ocorre a formação de cromo (VI), que é altamente tóxico. Porém, a presença de fósforo na cinza diminui a qualidade da liga.

Wenzel (2008) estudou a produção da liga ferro-cromo de alto teor de carbono através de um processo metalúrgico de redução carbotérmica do óxido de cromo, como forma de recuperação do cromo das cinzas oriundas da incineração de resíduos do setor coureiro-calçadista. Segundo o autor, trata-se de um processo menos poluente para reinserir o cromo no ciclo produtivo. Outras rotas estudadas no LPR anteriormente promovem a oxidação do cromo (III) a cromo (VI) – seu estado mais tóxico (DETTMER *et al.*, 2010a; VIEIRA, 2004; PEREIRA, 2006).

As ligas obtidas pelo autor no processo de redução carbotérmica apresentaram teor de cromo de 46,6-68,4%, teor de carbono de 4 a 5,9%, teor de fósforo de 2,56-3,08% e de enxofre de 0,05-0,10%. A recuperação do cromo da matéria prima utilizada foi determinada pelo conteúdo de cromo da escória descartada (WENZEL, 2008). Essas ligas não se enquadram nos limites estabelecidos pela norma NBR 6837 (ABNT, 1989). No entanto, internamente, empresas siderúrgicas adotam outros valores para esses compostos, onde as únicas restrições são o teor de enxofre e, especialmente, o de fósforo. Segundo o autor, a presença de fósforo (em % de  $P_2O_5$ ) é o grande inconveniente para a sua utilização como matéria prima na produção de ligas ferro-cromo.

O pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) é um óxido de reconhecida facilidade de redução à forma metálica. Este aspecto foi demonstrado por Wenzel (2008) quando da utilização do processo de redução carbotérmica (redução pelo monóxido de carbono). Assim, espera-se que os compostos deste elemento sejam totalmente reduzidos à forma metálica, incorporando-se à liga. A quantidade de fósforo presente nas cinzas (cerca de 2,5%, expresso como  $P_2O_5$ ) está bastante acima do limite admitido para as ligas ferro-cromo, caso se considere a máxima redução dos compostos de fósforo.

A presença de fósforo nos metais é considerada uma impureza, de acordo com Chiaverini (2005). A maior parte das impurezas pode reagir entre si ou com outros elementos não metálicos, como é o caso do oxigênio e do nitrogênio, sendo que estas reações dão origem a inclusões não metálicas que podem ser prejudiciais ao produto final quando submetidas a esforços cíclicos e alternados, principalmente se as inclusões estiverem em quantidade, forma e dimensões acima do aceitável. O fósforo também causa um efeito chamado “fragilidade a frio”, que confere aos aços baixa tenacidade ou baixa resistência ao choque em baixas temperaturas, principalmente em aços duros e de alto carbono, quando seu teor atinge certo limite (CHIAVERINI, 2005). Este efeito promove o surgimento de trincas.

## 2.5 Obtenção de Ligas Fe-Cr a partir do minério de cromo

As ligas ferro-cromo são ligas de ferro contendo principalmente cromo e carbono, e silício em menores quantidades. São essenciais na produção de aço inoxidável e aços especiais. Segundo Chiaverini (2005), o metal cromo garante alta resistência à corrosão, formando uma fina camada de óxidos na superfície do metal, que protege contra a ação ambiental. Além disso, garante propriedades como dureza, resistência e elasticidade (ALVES, 2007).

A cromita, matéria prima para a fabricação das ligas, segundo Gonçalves (2001), é classificada como metalúrgica, química e refratária, de acordo com o teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e a razão Cr/Fe. Na metalurgia, utiliza-se o minério compacto (*lump*) de alto teor de óxido de cromo, ou seja, a cromita de grau metalúrgico com teores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  entre 45 a 56% (GONÇALVES, 2001).

De acordo com a norma NBR 6837 (ABNT, 1989), a liga ferro-cromo é classificada em: liga de alto carbono (Fe-Cr-AC), liga de baixo teor de carbono normal (Fe-Cr-BC/N) e liga de baixo teor de carbono inox (Fe-Cr-BC/I). A Tabela 2.1 apresenta as especificações de composição das ligas ferro-cromo segundo a norma NBR 6837 (ABNT, 1989).

**Tabela 2.1:** Limites de composição dos diferentes tipos de ligas ferro-cromo estabelecidos pela norma ABNT NBR 6837 (1989).

Tipo de liga	Cromo (%)	Carbono (%)	Silício* (%)	Fósforo*(%)	Enxofre*(%)
Fe-Cr-AC	50,0-56,0	6,0-9,0	5,0	0,035	0,025
Fe-Cr-BC/N	50,0-56,0	≤ 0,15	1,0	0,035	0,025
Fe-Cr-BC/I	50,0-56,0	≤ 0,06	1,0	0,035	0,025

\*Limites máximos estabelecidos pela norma.

A obtenção das ligas ferro-cromo se dá principalmente por meio de redução silicotérmica, ou por redução carbotérmica, sendo que a primeira produz uma liga de baixo teor de carbono enquanto que a segunda, de alto carbono (WENZEL, 2008).

A redução de óxido de cromo com a utilização de alumínio ou silício produz ligas ferrocromo com baixo teor de carbono. A liga ferro-cromo de alto carbono é normalmente produzida em fornos elétricos de arco submerso (baixo forno de redução) através da redução carbotérmica da cromita (ALVES, 2007).

A redução carbotérmica para obtenção de ligas ferro-cromo trata-se de um processo pirometalúrgico de redução de um óxido mineral – mais especificamente do óxido de cromo (III) – à forma metálica, empregando-se carbono (coque ou carvão vegetal) como agente redutor (WENZEL, 2008 e ALVES, 2007). O processo se dá a altas temperaturas (em torno de  $1.600^\circ\text{C}$ ), onde a carga funde e os produtos de interesse

são removidos no estado líquido. A alta temperatura possibilita e facilita a separação da escória – parte que não é reduzida – da fase metálica (WENZEL, 2008).

Existem três mecanismos principais de redução de cromita: I) cromita sólida e redutores sólido ou gasoso; II) reação metal/escória – cromita se dissolve na escória e é reduzida pelo carbono dissolvido na fase metálica; III) reação da escória com as partículas flutuantes de carbono sólido (RANKIN, 1979 *apud* ZAMBRANO *et al.* 2007).

Existem tecnologias emergentes para a produção de ligas ferro-cromo, como é o caso do processo TecnoRed. Trata-se de um processo de auto-redução baseado na utilização de aglomerados auto-redutores, onde o agente redutor (carbono) é adicionado diretamente à mistura a ser aglomerada (ALVES, 2007).

O principal produtor de cromita no Brasil, o grupo FERBASA é responsável por 69,0% da produção nacional, produzindo minério de grau metalúrgico para a produção de ligas ferro-cromo. As ligas de ferro-cromo, em especial o FeCrAC, são empregadas na fabricação de uma grande variedade de aços e ligas especiais. As principais utilizações ocorrem no processo produtivo de aços resistentes à corrosão, na produção de aços de alta resistência elétrica e na fabricação de aços inoxidáveis (GONÇALVES, 2001).

## 2.6 Desfosforação

O processo de desfosforação é importante tanto para a produção de aços quanto para a purificação de minérios.

### 2.6.1 Desfosforação na produção de aço

De acordo com Chiaverini (2005), a presença de fósforo é considerada deletéria à qualidade dos metais. Inclusões não metálicas devido a reações do fósforo com outros elementos são prejudiciais às ligas, pois, segundo o autor, quando submetidas a esforços cíclicos e alternados, podem ocasionar rupturas. Além disso, nos aços, a presença de fósforo causa “fragilidade a frio”, principalmente em aços duros e de alto carbono, pois quando o seu teor atinge um determinado valor, pode ocasionar o surgimento de “ghost lines” que facilitam o aparecimento de trincas dificultando seu uso na construção civil.

Elevados teores de fósforo afetam diretamente a qualidade dos aços (PEDRINI *et al.*, 2009). Portanto, o processo de desfosforação do aço e do ferro-gusa é realizado para fins de ajuste da composição da liga metálica de acordo com as especificações de uso (OLIVEIRA e DAVID, 2009).

Na indústria, a desfosforação é feita por meio de adição de um agente desfosforante no processo do pré-refino, ou seja, no pré-tratamento.

De acordo com a Tecnosulfur (2010), os processos de desfosforação do ferro-gusa, por exemplo, consistem na oxidação do fósforo e na sua combinação com cálcio e outros componentes que são injetados em profundidade no metal líquido, formando compostos que são transferidos para a escória e assim, removidos do metal.

De acordo com Liu (1993) *apud* Pedrini *et al.* (2009), a desfosforação no processo de refino pode ser redutora ou oxidante. Na desfosforação redutora ocorre a retirada do fósforo através da formação de fosfetos por intermédio da redução do fósforo. Na desfosforação oxidante, o fósforo é retirado da liga por íons fosfatos oriundos da oxidação do fósforo metálico.

O processo LD, é um processo de produção de aço que consiste na descarburagem do ferro-gusa, em um convertedor, onde ocorre a transformação em aço líquido por injeção de oxigênio no banho metálico. No processo, além da diminuição do teor de carbono, há diminuição dos teores de Si, P, S, e impurezas (PEDRINI, 2006).

O processo de desfosforação do aço começa no sopro. A baixa temperatura, o alto potencial de oxigênio e a alta concentração de FeO do início do sopro favorecem a oxidação do fósforo (CAMPOS, 1985; SILVEIRA, 1997 *apud* PEDRINI, 2006).

## **2.6.2 Desfosforação para a purificação de minérios**

Os métodos de desfosforação mais utilizados na purificação de minérios são a flotação e a lixiviação ácida, sendo o primeiro um método físico-químico e o segundo um método químico.

### **2.6.2.1 Flotação de minérios**

Existem estudos que tratam da remoção de fósforo em minérios de ferro com alto teor de fósforo, os quais envolvem tratamentos físico-químicos como a flotação com separação magnética (ZHANG & MUHAMMED, 1989). O princípio do método por flotação é concentrar o fósforo em solução, sob a forma de fosfato, e separá-lo do minério de ferro.

Segundo Hernainz *et al.* (2004 e 2005), a flotação é um dos métodos mais utilizados para concentrar fósforo de rochas fosfáticas, em virtude de seu baixo custo e facilidade de operação. A flotação é, geralmente, utilizada em minérios com alto teor de carbonato e ganga silicosa, sendo que as rochas sedimentares, normalmente, devem ser concentradas para aumentar o teor de fosfato antes de serem utilizadas na produção de fósforo e derivados.

De acordo com os resultados de difração de raios-X das cinzas provenientes do tratamento térmico de resíduos de couro, realizadas por Godinho (2006) e Wenzel (2008), não foram encontradas estruturas cristalinas de compostos de fósforo. Pode-se, então, inferir que o fósforo deve estar agregado na cinza de forma a não permitir a

utilização de um método físico-químico para a sua remoção. Acredita-se que o fósforo esteja ligado quimicamente, não sendo assim possível de ser removido por flotação. Sua remoção, portanto, deve ser feita a partir de um método químico de separação.

### 2.6.2.2 Lixiviação ácida

A remoção de fósforo – desfosforação – em minérios de ferro tem sido estudada em diversos países ao longo dos anos, e uma variedade de processos têm sido desenvolvidos (ZHANG e MUHAMMED, 1989; OBIORAH *et al.*, 2011). Dentre eles, um método químico pouco estudado e que seria uma alternativa aos métodos físicos é a desfosforação por lixiviação ácida.

O princípio da lixiviação ácida consiste em promover o contato entre o minério ou material, do qual o fósforo deve ser removido, com uma solução ácida (lixiviante). Mantido o contato durante um certo período, ocorre a migração do fósforo para a solução, formando compostos fosfatados com o ácido. Com a separação do fósforo, que permanece solúvel na solução, pode-se então removê-lo por meio de filtração (OHLWEILER, 1974), reduzindo o teor de fósforo do minério.

Trata-se de um método que possibilita a remoção de compostos ligados quimicamente e que não são possíveis de serem removidos utilizando-se métodos físicos de separação. Trata-se de um método mais simples quando comparado à flotação, por exemplo.

Obiorah *et al.* (2011) estudaram a desfosforação em minérios de ferro por lixiviação ácida utilizando  $H_2SO_4$ , obtendo resultados acima de 95% de remoção em um tempo de lixiviação de 36 minutos, 0,3 M e razão de diluição de 1:2. O minério estudado continha cerca de 1,4 a 2% de fósforo. As amostras de minérios utilizadas pelos autores nos testes possuíam de 0,2 a 0,40 mm de tamanho de partícula. Os fatores estudados foram a variação do tamanho de partícula, tempo de permanência e a razão de diluição.

Zhang e Muhammed (1989) estudaram a remoção de fósforo de minério de ferro contendo cerca de 1% de P (2,24% de  $P_2O_5$ ) por lixiviação com ácido nítrico, em uma coluna de percolação contendo o minério em fase estacionária, em dois modos de operação, ou seja de circulação e de *single-pass*. A operação de circulação permite o reciclo da solução de ácido nítrico continuamente, o que garante, segundo os autores, uma economia do consumo de ácido e ganho em velocidade de extração do fósforo. No caso do *single-pass*, a solução de lixiviação fresca é bombeada através da base da coluna e o lixiviado é coletado no topo, proporcionando uma redução da precipitação de fosfatos. Os autores estudaram aspectos como: a variação da concentração de ácido (5 a 6 M), o tempo de contato entre (20 e 30 horas), a razão líquido/sólido (entre 0,3 a 0,35  $L.kg^{-1}$ ), mantendo fixos a temperatura (ambiente) e o tamanho das partículas (1 mm). O teor de fósforo presente pôde ser reduzido, com remoção de fósforo de 95%, podendo o minério ser empregado como matéria-prima para a produção de ferro-gusa.

Devido à exigência e uso cada vez maiores de minérios de baixo teor de fósforo na indústria siderúrgica, é importante o desenvolvimento de métodos de desfosforação em escala industrial. Um processo hidrometalúrgico da desfosforação de minérios de ferro foi estudado por Muhammed e Zhang (1989) utilizando ácido nítrico na lixiviação. O processo consiste em um tratamento integrado para remoção de fósforo do minério por lixiviação e posterior processamento da solução de lixiviação com o objetivo de viabilizá-la para a reutilização. A viabilidade técnica e a economia do processo foram analisadas pelos autores, sendo o processo considerado viável.

Cheng *et al.* (1999) estudaram o efeito da lixiviação com ácido sulfúrico em minérios de ferro do oeste australiano. Os autores investigaram os efeitos da concentração de ácido e do tempo de lixiviação em amostras peletizadas. Os experimentos foram realizados mediante agitação e aquecimento controlados em um processo em batelada. O tamanho das partículas utilizadas pelos autores foi em torno de 10 mm, a temperatura de 60°C e a razão de sólidos de 40% em peso. Em termos econômicos, devido a um menor consumo de ácido, os melhores resultados encontrados por Cheng *et al.* (1999) foram para o ácido sulfúrico 0,1M, onde o melhor tempo foi de 5 horas, para uma extração de fósforo de 60 a 70%. Porém, para 0,5 M a extração foi maior, ou seja da ordem de 70-80%.

Jin *et al.* (2006) estudaram a lixiviação utilizando hidróxido de sódio, ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico. O estudo envolveu os fatores tempo, concentração da solução lixiviante e a velocidade de agitação rotacional, à temperatura ambiente. A separação do lixiviado se deu por filtração. Para o hidróxido de sódio os autores não obtiveram resultados satisfatórios. Os melhores resultados foram encontrados para o ácido sulfúrico a 1% durante 20 minutos na temperatura ambiente, resultando em torno de 91% de extração de fósforo.

A Tabela 2.2 mostra os resultados encontrados pelos autores citados, utilizando o método da lixiviação ácida, nas condições experimentais que proporcionaram maior remoção de fósforo.

**Tabela 2.2:** Resultados obtidos pelos autores utilizando o método da lixiviação ácida.

	CHENG <i>et al.</i> (1999)	ZHANG e MUHAMMED (1989)	OBIORAH <i>et al.</i> (2011)	JIN <i>et al.</i> (2006)
Tipo de ácido	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Temperatura	60 °C	30 °C	31 °C	30 °C
Concentração	5% (0,5 M)	32% (6 M)	3% (0,3 M)	1% (0,1 M)
Tempo	5 h	20-30 h	36 min	20 min
Processo	Batelada	Contínuo	Batelada	Batelada
Agitação	Sim	-	-	Sim
Remoção	<b>70 – 80%</b>	<b>95%</b>	<b>96%</b>	<b>91%</b>

Segundo BANDEIRA (2003), embora o ácido nítrico seja mais caro que o sulfúrico, uma vantagem que justifica sua utilização na lixiviação ácida é que ele solubiliza rapidamente o  $P_2O_5$  encontrado nos minérios. Entretanto, Jin *et al.* (2006) encontraram melhores resultados na lixiviação com ácido sulfúrico em minérios de ferro quando comparado com o ácido nítrico e o ácido clorídrico.

A lixiviação ácida também é bastante utilizada para concentrar fósforo oriundo de rochas fosfáticas com baixo teor de fósforo, através de sua remoção máxima possível. A aplicação deste método é utilizada na indústria de fertilizantes, onde o objetivo é obter fosfato (ácido fosfórico) (CARSTENS E WYNNYK, 2003). Um ácido bastante utilizado nessa aplicação é o ácido sulfúrico (BANDEIRA, 2003).

## Capítulo 3

### Materiais e métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados nos experimentos e análises, bem como os métodos analíticos de caracterização das cinzas e soluções resultantes, os procedimentos adotados, o planejamento experimental utilizado e as variáveis estudadas nos ensaios de desfosforação por lixiviação ácida.

Para promover a desfosforação das cinzas do tratamento térmico dos resíduos de couro, foi selecionado o método de lixiviação ácida, devido à simplicidade do processo, à necessidade de alta remoção de fósforo – cerca de 90% (necessidade da liga ferrocromo ter baixo conteúdo de fósforo (ASTM A101, 2004)), o processo deve ser seletivo para o fósforo, minimizando esforço de tratamento de solução de lixiviação, além do baixo custo do ácido sulfúrico.

#### 3.1 Cinzas e outros materiais utilizados

Para a realização dos experimentos este trabalho utilizou como matéria- prima principal cinzas provenientes do processo de tratamento térmico dos resíduos da indústria calçadista. Uma amostra representativa foi coletada no cinzeiro do reator de gaseificação da planta piloto, localizada na Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda. em Dois Irmãos (GODINHO *et al.*, 2010; GODINHO *et al.*, 2007, GODINHO *et al.*, 2009).

A cinza coletada possui coloração esverdeada, típico de compostos de cromo trivalente. Sua composição é heterogênea, por se tratar de um produto oriundo da incineração de uma mistura de resíduos de diversas indústrias calçadistas.

A amostra de cinzas recolhida na planta piloto foi armazenada em saco plástico e transportada até o Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) localizado junto ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS. De uma amostra de 10 kg, foram

retirados aproximadamente 3 kg através de sucessivas quarteações manuais, obtendo-se assim uma amostra representativa.

As cinzas foram cominuídas em moinho de bolas convencional (tambor rotativo com 0,4/0,4 m diâmetro/comprimento) com a rotação fixada em 8 rpm (~75% da rotação crítica), durante 1 hora, a fim de homogeneizar a amostra e diminuir o tamanho das partículas. As bolas de aço inoxidável tinham entre 2 e 5 cm de diâmetro. Foram realizadas sucessivas operações em bateladas com carga (bolas e cinzas) ocupando aproximadamente 40% do volume do tambor. Após, foi utilizado um peneirador com uma série de peneiras Tyler para a determinação da distribuição granulométrica, conforme mostra a Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Ensaio granulométrico e distribuição em série de peneiras Tyler.

A distribuição granulométrica preliminar das cinzas mostrou que 5,9% da amostra tem tamanho inferior a 0,074 mm; 16,1% entre 0,074 e 0,125 mm; 59% têm tamanho entre 0,125 e 0,500 mm; e 19% tem tamanho maior que 0,500 mm. Com o objetivo de refinar a região de 0,125 – 0,500 mm, um novo ensaio de distribuição granulométrica foi realizado nesta faixa, sendo que 25% deste material apresenta tamanho de partícula entre +0,177 -0,250 mm, que representa a maior fração.

Para a caracterização química da amostra de cinzas foi utilizada uma granulometria menor que 0,074mm (<200 mesh Tyler). A composição das cinzas e os teores dos diversos componentes já foram avaliados por outros pesquisadores: (Dettmer *et al.*, 2010; Godinho *et al.*, 2007; Pereira, 2006; Wenzel, 2008). Portanto, apenas os elementos químicos mais relevantes para este estudo de desfosforação foram quantificados novamente. O teor de cromo nas cinzas foi determinado quantitativamente pelo método volumétrico de tiosulfato de sódio, relatado na norma ASTM D2807 (D2807, 1993). A quantificação de fósforo foi determinada usando o método padrão de teste ASTM E278-01 (2005) pela técnica de coprecipitação de fosfomolibdato.

As cinzas utilizadas nos experimentos de desfosforação possuíam frações granulométricas de -0,075 mm, +0,125 mm -0,177 mm e +0,177 mm -0,250 mm.

Para a avaliação preliminar das variáveis que influenciam no processo de desfosforação, utilizou-se uma amostra de cinza previamente caracterizada por Wenzel (2008), na fração granulométrica  $-0,074$  mm e que apresenta 62,29% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 2,58 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , além de outros compostos que não apresentam interesse para este estudo.

A Figura 3.2 apresenta uma amostra de cinzas moída e peneirada na granulometria  $-0,074$  mm utilizada neste trabalho.



**Figura 3.2:** Cinzas do tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista utilizadas neste trabalho.

Para a realização dos experimentos de lixiviação foram utilizadas ainda soluções de ácido sulfúrico, nas concentrações de 7, 11 e 15% em massa preparadas a partir do ácido comercial a 98% em massa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e utilizando água destilada para diluição.

## 3.2 Seleção dos fatores experimentais - Variáveis investigadas

### 3.2.1 Experimentos preliminares

Em uma primeira etapa, foram realizados experimentos preliminares em blocos para o estudo das diversas variáveis que poderiam influenciar no processo de desfosforação das cinzas. Primeiramente, os experimentos foram separados em dois blocos, onde foi investigada a influência do tipo de ácido utilizado na lixiviação, ou seja, os efeitos do emprego de diferentes ácidos na conversão do fósforo em um composto solúvel na solução de lixiviação. Ácido nítrico e ácido sulfúrico foram utilizados, com base nos resultados da literatura (CHENG *et al.*, 1999; ZHANG e MUHAMMED, 1989; OBIORAH *et al.*, 2011; JIN *et al.*, 2006.).

Para cada ácido variou-se a concentração das soluções (C, expressa em %), o tempo de contato entre a solução ácida e a cinza (t, expresso em minutos) e a razão ácido/cinza (R, expressa em ml de solução ácida/gramas de cinza). As variáveis selecionadas foram variadas em dois níveis.

As concentrações de ácido utilizadas foram diferentes para cada tipo de ácido, com base em estudos anteriores (CHENG *et al.*, 1999; ZHANG e MUHAMMED, 1989; OBIORAH *et al.*, 2011; JIN *et al.*, 2006.). Para o ácido sulfúrico foram feitas soluções de concentração 1% e 7%. Para o ácido nítrico as concentrações estudadas foram 10% e 35% em massa. Os tempos de contato da solução ácida com a cinza foram estudados em 60 min e 300 min. As razões ácido/cinza estudadas foram 1 e 2 (ml ácido/g cinza).

Os experimentos preliminares foram realizados em incubadora a temperatura constante de 30 °C. A granulometria das cinzas utilizada foi  $-75\mu\text{m}$ . Para todos os experimentos em condições diferentes foi realizado um teste em branco.

A partir dos resultados desses experimentos foi possível inferir que o tipo de ácido utilizado não demonstrou diferenças significativas no processo de desfosforação das cinzas. Adotou-se o ácido sulfúrico no estudo, com base nas observações de Jin *et al.* (2006) e também devido ao seu menor custo. Além disso, foi observado que a partir de um determinado tempo de contato entre as cinzas e a solução ácida não se observavam grandes mudanças nos resultados de desfosforação obtidos, podendo assim o tempo de contato ser fixado em 1h.

Em outra série de experimentos, observou-se que a agitação melhorou os resultados de desfosforação obtidos quando comparados aos experimentos sem agitação. Uma agitação constante da mistura de 250 rpm foi então adotada em todos os ensaios relatados neste trabalho. Tendo em vista as relativamente baixas remoções de fósforo das cinzas obtidas no início da pesquisa, foi então proposto um aumento na temperatura de trabalho. Isto acarretou uma melhoria nos resultados, comparados aos processos à temperatura ambiente.

### **3.2.2 Escolha das variáveis experimentais**

Com base na sequência de experimentos preliminares e resultados relatados na literatura foram selecionados quatro fatores a serem investigados neste trabalho. Além disso, a análise forneceu informações suficientes sobre a ordem de magnitude de alguns parâmetros do processo, ou seja, o nível de fatores:

Temperatura (T): os testes foram feitos em duas temperaturas, isto é, 30°C e 60°C;

Concentração de ácido (C): As soluções de ácido sulfúrico foram utilizadas em concentrações de 7% e 15% em massa;

Razão ácido/cinza (R): As razões ácido/cinza estudadas foram de 2 e 5 ml ácido/g cinza;

Granulometria (G): As amostras de cinza utilizadas foram as de granulometria menor que 0,075 mm (<200 mesh) e as de tamanho na faixa granulométrica entre 0,177 e 0,250 mm (<60 e >80 mesh).

A faixa granulométrica das partículas de maior tamanho foi selecionada utilizando como critério a maior fração mássica obtida no ensaio granulométrico. A menor granulometria foi utilizada por ser apropriada para análise em laboratório.

A Tabela 3.1 mostra os níveis selecionados para os fatores em vista da estratégia definida nesta pesquisa para a validação da superfície de resposta do modelo. Esta estratégia consiste em um planejamento fatorial  $2^4$  completo e um planejamento composto central de face centrada (necessário para a validação do modelo), como será visto mais adiante.

**Tabela 3.1:** Variáveis, valores reais e respectivos níveis (forma codificada) de fatores.

Fator	Unidade	Símbolo	Níveis		
			-1	0	+1
Temperatura	°C	T	30	45	60
Concentração de ácido sulfúrico	%	C	7	11	15
Razão ácido/cinza	(ml de solução ácida)(g de cinza) <sup>-1</sup>	R	2,0	3,5	5,0
Diâmetro médio de partícula	mm	G	0,037± 0,037	0,127± 0,022	0,214± 0,037

Os níveis selecionados para o fator granulometria (G) foram baseados na distribuição do tamanho de partículas descrito no tópico 3.1. O nível -1 corresponde a partículas mais finas:  $0,037 \pm 0,037$  mm de diâmetro médio – granulometria -0,074 mm. No nível +1 a maior fração mássica da distribuição granulométrica (ver 3.1) foi selecionada; corresponde a partículas com diâmetro médio de  $0,214 \pm 0,037$  mm (granulometria +0,177 -0,250 mm). O nível zero do fator granulometria foi  $0,127 \pm 0,022$  mm (+0,105 -0,149 mm), correspondendo a aproximadamente o valor médio entre +1 e -1 do diâmetro médio.

Os resultados foram confirmados com a verificação da reprodutibilidade dos experimentos (realizados em triplicata). Puderam-se observar os fatores significativos e manter fixas as variáveis sem significância.

### 3.3 Procedimento experimental e aparato

Para a realização dos experimentos, inicialmente foram preparadas as soluções ácidas a partir do ácido comercial. Os experimentos foram realizados com amostras de 10 g de cinza previamente seca em estufa a 100°C durante 1 hora.

Após secas, as amostras foram pesadas e colocadas em frascos erlenmeyers de 250 ml. Em seguida, adicionou-se a solução ácida lixiviante com a concentração desejada. Uma mistura íntima entre a cinza e o ácido deve ser promovida. Após a mistura, as amostras são colocadas em um banho termostático à temperatura controlada por 1 hora, sob agitação constante de 250 rpm. Decorrido o período de contato entre a cinza e a solução lixiviante, o banho foi desligado e 100 ml de água quente foram adicionados. A solução foi filtrada a vácuo. A torta do filtro foi lavada com cerca de 100 ml de água quente para garantir que todo o fósforo removido estivesse em solução. As soluções foram recolhidas em kitassato e diluídas a fim de atender os limites de concentrações especificadas pelo método de determinação da quantidade de fósforo presente em solução.

Todos os experimentos de lixiviação foram realizados em banho termostático a temperatura e agitação controladas (ver Figura 3.3) e as filtrações foram realizadas utilizando-se bomba de vácuo.



**Figura 3.3:** Experimentos realizados em banho termostático.

### 3.4 Variável de resposta

Como variável de resposta foi selecionada a porcentagem de fósforo removida das cinzas, ou seja, a conversão do fósforo a um composto solúvel na solução de lixiviação. A conversão foi calculada pelo balanço de massa, através do conhecimento da quantidade de fósforo nas cinzas e medindo a concentração de fósforo na solução de lixiviação final.

A determinação da concentração de fósforo em solução foi realizada pela técnica de espectrofotometria que será descrita mais adiante.

A fim de verificar a quantidade de cromo lixiviada juntamente com os compostos de fósforo, em algumas condições experimentais foram também feitas análises de cromo nas soluções resultantes do processo. Utilizou-se o procedimento descrito na norma ASTM D3898, 2009.

### 3.5 Planejamento experimental e análise estatística

Para determinar a influência dos fatores investigados e suas interações, foi realizado um planejamento fatorial completo de dois níveis,  $2^4$ , resultando em 16 condições experimentais distintas que foram realizadas em triplicata a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados. Quatro experimentos foram realizados no ponto central da região experimental a fim de verificar se a curvatura de segunda ordem estava presente na modelagem do sistema e quais as condições experimentais onde é possível obter uma maior concentração de fósforo no lixiviado.

A análise da variância (ANOVA – teste F) foi utilizada para avaliar a significância dos efeitos, ou seja, os fatores e suas interações que influenciam a remoção de fósforo das cinzas e, também, para determinar se o modelo de segunda ordem foi mais apropriado para descrever a resposta do que o modelo de primeira ordem.

Nesta pesquisa foi necessário o uso do planejamento composto central de face centrada (CFC) para a modelagem do sistema. Os efeitos significativos foram adicionados a um modelo quadrático de superfície de resposta que relaciona as variáveis independentes com a resposta. A análise de variância foi aplicada para a validação do modelo. Para a estimação dos parâmetros, foi utilizado o método da máxima verossimilhança. Os dados com variância mínima são priorizados nesta técnica de identificação de parâmetros.

Mais detalhes sobre o planejamento de experimentos e a análise estatística utilizada como ferramenta nesta pesquisa podem ser encontradas em Bursalí *et al.*, 2006; Escudero *et al.*, 2010; Fernandez *et al.*, 2010; Gomez e Callao, 2008; Montgomery, 2009; Wenzel *et al.*, 2011.

Para a condução dos experimentos também foram usadas soluções de ácido sulfúrico a 7, 11 e 15%, preparadas a partir do ácido comercial com 98% em massa de  $H_2SO_4$ , diluído com água deionizada.

### 3.6 Métodos analíticos

Os teores dos elementos químicos cromo e fósforo presentes nas amostras de cinzas podem ser determinados por análise química ou análise espectrofotométrica.

#### 3.6.1 Análise química de cromo nas cinzas

O procedimento foi adaptado da norma ASTM D2807 (1993) e de Martins (2001) *apud* Wenzel (2008).

A determinação do teor de cromo nas cinzas, expresso em  $Cr_2O_3$ , foi feita quantitativamente através do método volumétrico do tiosulfato de sódio relatado na norma D 2807 (ASTM, 1993).

Uma amostra de cinzas foi digerida com uma mistura de ácidos concentrados (nitríco, perclórico e sulfúrico), onde há destruição da matéria orgânica remanescente e o cromo é oxidado ao estado hexavalente, de acordo com a norma. Depois da devida diluição, o cromo foi titulado volumetricamente com tiosulfato de sódio, obtendo-se assim o teor de cromo presente na amostra.

Foram realizadas 4 réplicas para esta análise a fim de inferir seu intervalo de confiança (95% de confiança) com segurança.

### **3.6.2 Análise química de fósforo nas cinzas**

A concentração de fósforo nas cinzas foi quantitativamente determinada através do método descrito na norma E 278-01 (ASTM, 2005). Este método padrão é indicado para determinação de fósforo em minérios de ferro e é baseado na coprecipitação de fosfomolibdato de amônio e titulação do excesso de hidróxido de sódio com ácido nítrico.

A decomposição da amostra é feita com a utilização de ácido clorídrico, nítrico e perclórico. Após ocorrer a conversão do fósforo em um composto solúvel, o fósforo é precipitado com o molibdato de amônio. Em seguida, o precipitado passa por uma série de tratamentos para a eliminação de interferentes e prepará-lo para a aplicação do método de análise, a titulometria.

O procedimento foi adaptado e está descrito no apêndice A.

### **3.6.3 Análise espectrofotométrica de fósforo no licor de lixiviação**

A determinação da concentração de fósforo em solução foi realizada por espectrofotometria, utilizando-se um comprimento de onda 470 nm (visível), em Espectrofotômetro Cary – UV-Visível. As medidas de absorbância foram comparadas a uma curva de calibração, feita a partir de um padrão de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (8-36 mg de P/l).

Utilizou-se o método descrito na norma 4500-P do SMC (Standard Methods Committee, 1999).

Para a eliminação da cor (verde remanescente do cromo das cinzas) nas soluções filtradas, utilizou-se carvão ativado e para cada experimento foi realizado um teste em branco.

Segundo Vogel (1961), a análise colorimétrica tem como base a variação da cor de um sistema com a concentração de algum componente. Na colorimetria, a cor se deve geralmente a um composto colorido formado por um agregado de um reagente apropriado, ou do mesmo componente que se determina. A intensidade da cor pode comparar-se com a obtida tratando uma quantidade conhecida de uma substância a determinar da mesma forma como a análise da amostra. Na espectrofotometria se utiliza radiação de comprimento de onda definido que pode ser de ultravioleta visível ou

infravermelho, e requer o emprego de um aparato mais complicado e mais caro: o espectrofotômetro (VOGEL, 1961).

A vantagem dos métodos colorimétricos segundo Vogel (1961) é que eles permitem determinar quantidades pequenas de substâncias, como no caso deste trabalho na ordem de miligramas de fósforo por litro.

A determinação da concentração total de fosfatos em solução pode ser feita pelo método colorimétrico do fosfovanadimolibdato (ZHANG e MUHAMMED, 1989).

#### **3.6.4 Determinação de cromo no licor de lixiviação**

A determinação do teor de óxido de cromo em banhos residuais de curtimento e recurtimento, conforme a norma NBR 13341 (ABNT, 1995), pode ser feita através do método de titulação volumétrica com tiosulfato de sódio.

A fim de verificar a quantidade de cromo que estava sendo lixiviado juntamente com os compostos de fósforo, em algumas condições experimentais foi quantificado o teor de cromo presente na solução resultante do processo. Para a determinação do teor de cromo no licor de lixiviação utilizou-se o método de titulação volumétrica com tiosulfato de sódio conforme a norma NBR 13341 da ABNT (1995).

## Capítulo 4

### Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos procedimentos experimentais.

#### 4.1 Caracterização das cinzas

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da caracterização química quantitativa das cinzas utilizadas neste estudo. Para a determinação do teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , quatro repetições foram feitas a fim de inferir o intervalo de confiança (95% de confiança) com segurança. Para o  $\text{P}_2\text{O}_5$ , o intervalo de confiança é baseado em quatro repetições (também com nível de confiança de 95%).

**Tabela 4.1:** Caracterização química das cinzas da matéria-prima.

Composto	Concentração em massa <sup>a</sup> (wt%)		
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	55	±	4
$\text{P}_2\text{O}_5$	3,26	±	0,30

<sup>a</sup> Média ± 95% intervalo de confiança (teste-t, 4 repetições para  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 4 para  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Observa-se que a quantidade de cromo está de acordo com os resultados obtidos por GODINHO (2006) e PEREIRA (2006). Entretanto, o teor de fósforo tem uma diferença significativa em comparação com outros artigos, provavelmente devido a baixa precisão do método de espectroscopia de fluorescência por raios-X, usado por aqueles autores e que utiliza um padrão preparado artificialmente.

## 4.2 Experimentos

Neste trabalho, a estratégia utilizada foi baseada em:

(a) Experimentos de triagem: planejamento fatorial completo com 4 fatores selecionados em 2 níveis. Nesta etapa, os efeitos dos fatores selecionados foram determinados e a curvatura de segunda ordem foi testada;

(b) Na segunda etapa foram adicionados pontos axiais no planejamento composto central de face centrada para ajuste do modelo e otimização do problema.

Todos os experimentos realizados são apresentados na Tabela 4.2. Para todas as condições experimentais 3 (três) repetições foram utilizadas para estimação do erro experimental, exceto no ponto central, no qual 4 (quatro) réplicas foram realizadas.

Os resultados experimentais (% de remoção de fósforo) mostrados na Tabela 4.2 estão expressos como o valor médio  $\pm$  intervalo de confiança de 95%. Os experimentos de 1 a 16 correspondem ao planejamento fatorial completo  $2^4$ . O experimento 17 é o ponto central da região experimental. Os experimentos 18 a 25 são os pontos axiais adicionados para o ajuste do modelo de segunda ordem.

**Tabela 4.2:** Resultados experimentais e preditos para a matriz codificada: experimentos 1 a 16 correspondem ao planejamento fatorial completo; experimento 17 é o ponto central; experimentos 18 a 25 são os pontos axiais do planejamento composto de face centrada.

Experimento	Fatores				Remoção de fósforo (%) <sup>a</sup>				
	T	C	R	G	Experimental		Predito		
1	-1	1	1	-1	76,9	± 10,7	78,7	± 16,2	
2	1	1	1	-1	98,6	± 4,2	99,0	± 6,7	
3	-1	-1	1	-1	73,6	± 7,2	72,8	± 18,3	
4	1	-1	1	-1	92,9	± 1,8	93,2	± 3,9	
5	-1	1	-1	-1	76,6	± 2,2	77,6	± 6,3	
6	1	1	-1	-1	96,0	± 4,5	95,6	± 7,3	
7	-1	-1	-1	-1	73,4	± 5,2	71,7	± 10,5	
8	1	-1	-1	-1	88,2	± 7,8	89,7	± 8,0	
9	-1	1	1	1	81,8	± 3,6	83,8	± 7,0	
10	1	1	1	1	96,6	± 2,8	96,9	± 7,2	
11	-1	-1	1	1	78,2	± 0,9	77,9	± 1,2	
12	1	-1	1	1	92,9	± 4,0	91,1	± 9,2	
13	-1	1	-1	1	80,9	± 8,8	80,3	± 9,8	
14	1	1	-1	1	97,6	± 2,9	95,8	± 6,6	
15	-1	-1	-1	1	74,4	± 0,4	74,4	± 0,4	
16	1	-1	-1	1	89,9	± 0,1	89,9	± 0,1	
17	0	0	0	0	88,7	± 1,1	90,4	± 3,1	
18	1	0	0	0	96,9	± 5,9	94,3	± 8,7	
19	-1	0	0	0	78,5	± 2,9	77,5	± 6,2	
20	0	1	0	0	91,6	± 1,2	91,3	± 2,1	
21	0	-1	0	0	85,3	± 10,1	85,5	± 11,4	
22	0	0	1	0	89,8	± 2,5	90,6	± 4,0	
23	0	0	-1	0	88,8	± 1,3	88,2	± 1,6	
24	0	0	0	1	89,6	± 9,2	93,6	± 14,0	
25	0	0	0	-1	94,2	± 2,9	92,2	± 8,9	

<sup>a</sup> Média ± 95% intervalo de confiança (teste-t). Para os valores experimentais, a variância foi calculada considerando 3 repetições, exceto para o 17º experimento, quando 4 repetições foram feitas. As variâncias para os valores preditos foram obtidas por cálculo da matriz de covariância de erro de predição.

Em algumas condições experimentais foi feita a medição da quantidade de cromo removida das cinzas pelo método de lixiviação (fase líquida). Os resultados são apresentados na Tabela 4.3. Pequenas quantidades de cromo foram observadas, sendo o máximo de 1,1% em massa no experimento 2, no qual condições mais severas foram empregadas (tamanho de partícula menor, maior temperatura, concentração de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e razão sólido/ líquido).

**Tabela 4.3:** Percentual em massa de cromo total removido no processo por lixiviação ácida.

Experimento	Solubilização de cromo (% massa)
2	1,1
4	0,6
5	0,2
7	0,2
14	0,6
16	0,7

#### 4.2.1 Planejamento fatorial completo $2^4$ e teste de curvatura quadrática

Nesta etapa um planejamento fatorial completo  $2^4$  foi aplicado para a determinação dos efeitos dos fatores e as interações dos fatores; 16 corridas experimentais foram realizadas. Além disso, aplicou-se o teste de curvatura quadrática, onde experimentos no ponto central da região experimental foram utilizados para a determinação da significância de um modelo de primeira ordem. A análise da variância é mostrada na Tabela 4.4. Esta análise foi construída com base nas corridas experimentais 1 a 17 (Tabela 4.3). O erro experimental foi obtido com base nas repetições realizadas nestas condições experimentais.

**Tabela 4.4:** Análise da variância (ANOVA) dos fatores e suas interações em planejamento fatorial completo  $2^4$ , e teste da curvatura quadrática.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	F-valor	p-valor	Decisão <sup>a</sup>
T	3515	1	$87 \times 10^1$	<0,001	S
C	320	1	79	<0,001	S
R	39,5	1	9,7	0,004	S
G	47,8	1	12	0,002	S
T C	13	1	3,1	0,087	NS
T R	3,5	1	0,87	0,36	NS
T G	34,1	1	8,4	0,006	S
C R	15	1	3,6	0,066	NS
C G	0,40	1	0,098	0,76	NS
R G	0,20	1	0,061	0,81	NS
T C R	2,1	1	0,51	0,48	NS
T R G	18	1	4,3	0,045	S
T C G	6,3	1	1,6	0,22	NS
C R G	4,4	1	1,1	0,30	NS
T C R G	0,2	1	0,04	0,8	NS
Curvatura quadrática	32,4	1	8,0	0,008	S
pura					
Erro Experimental	$14 \times 10^1$	35			

<sup>a</sup> com base no nível de confiança de 95% (nível de significância,  $\alpha=0,05$ ): S – significativo; NS – não significativo.

Os resultados da Tabela 4.4 mostram que todos os principais fatores (temperatura (T), concentração de  $H_2SO_4$  (C), razão sólido/líquido (R) e granulometria (G)) e algumas interações entre fatores (entre T e G, e T, R e G) são significativas no sistema experimental (com nível de confiança de 95%). Os resultados também mostram que a curvatura quadrática também é significativa (ou seja, o modelo de segunda ordem é significativamente mais apropriado que o modelo de primeira ordem). Assim, um novo planejamento experimental que envolve todos os fatores foi proposto para a montagem de um modelo de segunda ordem.

#### 4.2.2 Planejamento composto central de face centrada (CFC)

Em virtude dos resultados do planejamento fatorial completo e o teste de curvatura quadrática, foi proposto um planejamento composto central para a montagem de um modelo de segunda ordem. Foi selecionado o planejamento composto face-centrada (planejamento não rotacional) pelas seguintes razões:

- (1) um planejamento composto central contém um planejamento fatorial embutido;
- (2) impossibilidade de experimentação no nível -2 para o fator G, em caso de aplicação de planejamento giratório (rotacional);
- (3) planejamento composto central face-centrada codificado requer 3 níveis de fatores.

Mais uma vez a análise de variância foi aplicada para a decisão de significância dos principais fatores, suas interações e efeitos quadráticos, agora considerando todos os experimentos realizados neste trabalho (Tabela 4.2). A análise de variância é mostrada na Tabela 4.5. O erro experimental foi recalculado em vista das repetições realizadas em novas condições experimentais incorporadas no planejamento face-centrada.

**Tabela 4.5:** Análise de variância (ANOVA) do planejamento composto central face-centrada.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	F-valor	p-valor	Decisão <sup>a</sup>
T	4523	1	1037	<0,001	S
C	425	1	97,6	<0,001	S
R	44,8	1	10,3	0,002	S
G	24,2	1	5,56	0,022	S
T C	13	1	2,9	0,096	NS
T R	3,5	1	0,81	0,372	NS
T G	34,1	1	7,81	0,007	S
C R	15	1	3,3	0,073	NS
C G	0,40	1	0,091	0,764	NS
R G	0,25	1	0,057	0,813	NS
T C R	2,1	1	0,47	0,495	NS
T R G	18	1	4,0	0,050	S
T C G	6,3	1	1,4	0,235	NS
C R G	4,4	1	1,0	0,319	NS
T C R G	0,2	1	0,04	0,850	NS
T <sup>2</sup>	44690×10 <sup>1</sup>	1	1025×10 <sup>2</sup>	<0,001	S
C <sup>2</sup>	44778×10 <sup>1</sup>	1	1027×10 <sup>2</sup>	<0,001	S
R <sup>2</sup>	44875×10 <sup>1</sup>	1	1029×10 <sup>2</sup>	<0,001	S
G <sup>2</sup>	45182×10 <sup>1</sup>	1	1036×10 <sup>2</sup>	<0,001	S
Erro Experimental	222,4	51			

<sup>a</sup> nível de significância,  $\alpha=0,05$ : S – significativo; NS – não significativo.

A Tabela 4.5 mostra que as mesmas fontes de variação significativas observadas no planejamento fatorial completo (todos os efeitos principais e dois efeitos de interação) mantiveram-se significativas. Todos os efeitos quadráticos dos fatores também são importantes para a modelagem do sistema. Nível de 95% de confiança foi

adotado para estas conclusões.

#### 4.2.3 Modelo de superfície de resposta e otimização do sistema

As fontes de variação significativas (efeitos principais, de interação e quadráticos) exibidos na Tabela 4.5, de acordo com a análise de variância, foram usadas para propor um modelo de segunda ordem linear dado na Equação (1). O modelo ilustra a dependência da resposta ( $X$  – remoção de fósforo, em % mássica) com os fatores codificados. Para a estimação dos parâmetros, foi utilizado o método da Máxima Verossimilhança. Os experimentos foram considerados não correlacionados. Foi calculada a matriz de covariância dos parâmetros, na qual a diagonal principal foi usada como variância dos parâmetros para inferir seu intervalo de confiança de 95% (mostrado na Equação (1)).

$$\begin{aligned} X = & (90.36 \pm 2.77) + (8.378 \pm 2.286) T + (2.93 \pm 3.05) C + (1.15 \pm 2.11) R \\ & + (0.734 \pm 2.909) G - (1.21 \pm 4.12) TG - (0.57 \pm 2.19) TRG \\ & - (4.5 \pm 6.1) T^2 - (1.9 \pm 5.3) C^2 - (0.96 \pm 3.60) R^2 \\ & + (2.5 \pm 7.9) G^2 \end{aligned} \quad (1)$$

A significância do modelo foi testada pela análise de variância, de acordo com a Tabela 4.6. Com nível de confiança fixado em 95%, pode-se afirmar que a hipótese nula (a variância do modelo é menor ou igual a variância experimental) não pode ser rejeitada. Assim, conclui-se que o modelo apresenta correlação significativa com os dados experimentais. Ainda na Tabela 4.6, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{Aj}$ ) foram calculados. O coeficiente de determinação mostra que 98,6% da variabilidade observada através dos experimentos é explicada pelo modelo.

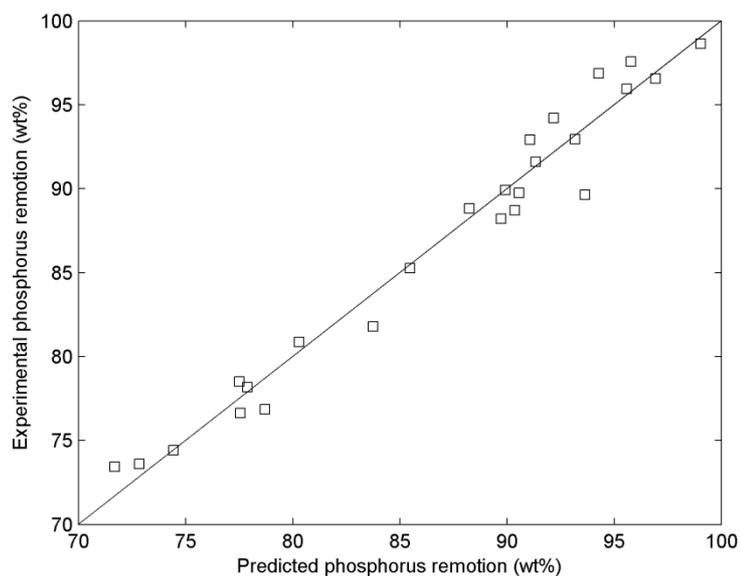
**Tabela 4.6:** Análise de variância para o modelo proposto.

Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	F-valor	p-valor	Decisão <sup>a</sup>	$R^2$	$R^2_{Aj}$
Modelo	53,4	14	0,874	0,590	S	0,968	0,944
Erro Experimental	222,4	51					

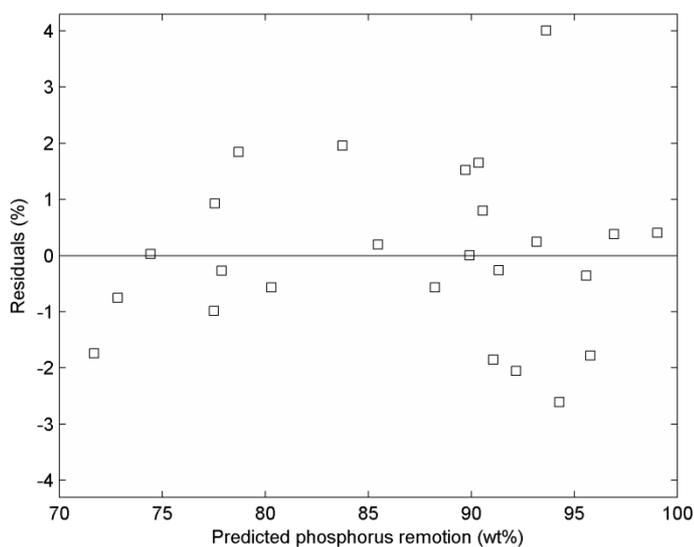
<sup>a</sup> nível de significância,  $\alpha=0,05$ : S – significativo; NS – não significativo.

A matriz de covariância erro de predição foi calculada para permitir a estimação da variância dos valores preditos obtidos pelo modelo proposto. Foram consideradas variâncias não uniformes. O intervalo de 95% de confiança e os valores estimados pelo modelo são mostrados na Tabela (4.2). A Figura 4.1 compara os resultados experimentais com os valores preditos pelo modelo linear de segunda ordem proposto. Uma boa correlação pode ser observada; onde um ajuste linear resulta em baixo valor do coeficiente linear (0,71) e coeficiente angular próximo a 1 (0,99). A distribuição

aleatória dos resíduos (definida como a diferença dos resultados experimentais e dos preditos, em percentual), conforme mostrado na Figura 4.2, também reforça a qualidade do modelo.

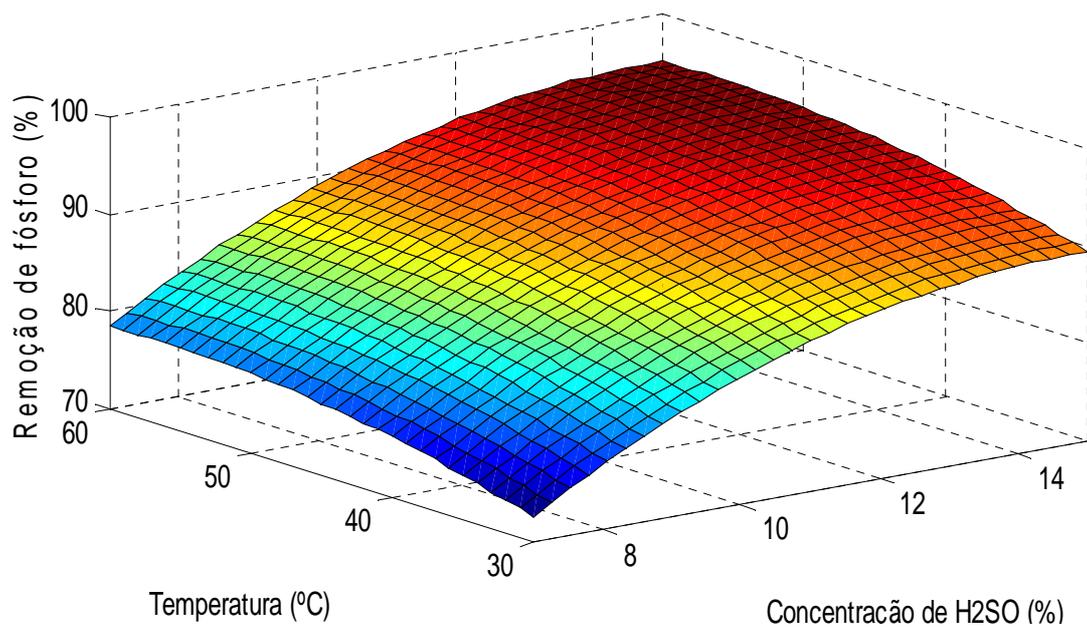


**Figura 4.1:** Comparação da remoção de fósforo experimental com os valores preditos pelo modelo de segunda ordem linear proposto.

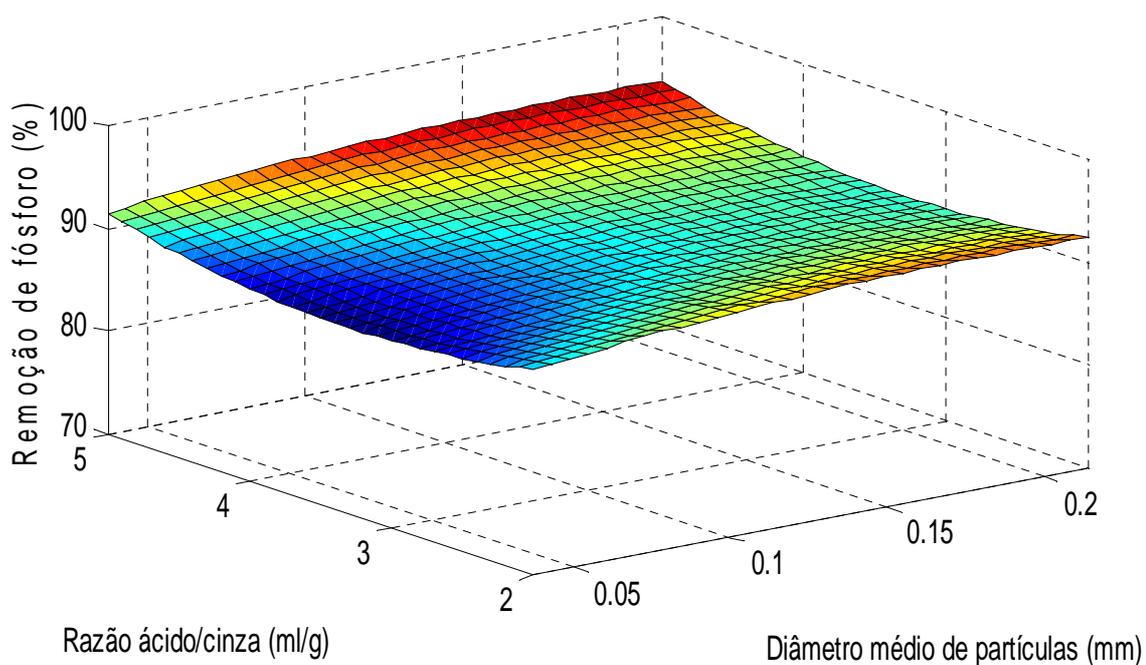


**Figura 4.2:** Gráfico de resíduos da comparação da remoção de fósforo experimental com os valores preditos pelo modelo linear de segunda ordem proposto.

A Figura 4.3 mostra algumas superfícies de resposta da conversão de fósforo no sistema, como uma função das variáveis reais (usando a Equação 1).



(a)



(b)

**Figura 4.3:** Superfícies de resposta da remoção de fósforo em função de: (a) temperatura e concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, razão ácido/cinza = 3,5 ml.g<sup>-1</sup> e diâmetro médio de partícula = 0,127±0,022 mm. (b) razão ácido/cinza e diâmetro médio das partículas, temperatura de 45°C e concentração de ácido sulfúrico = 11% em peso.

Observa-se na Figura 4.3 (a) que a conversão de fósforo é máxima no ponto de maior temperatura e maior concentração de ácido, para uma razão ácido/cinza e diâmetro médio de partícula fixos e o efeito da interação entre T e C é bastante significativo, sendo que a máxima remoção se dá em condições extremas. Conforme a Figura 4.3 (b), para uma temperatura e concentração intermediárias e fixas, as variações são menos acentuadas, ou seja, o efeito da interação entre a granulometria e a razão ácido/cinza é menos significativo, sendo que apresenta menores conversões na região central (intermediária de diâmetro e razão ácido/cinza). Em uma granulometria maior, tem-se valores de remoção muito próximos, tanto para uma quantidade de solução maior quanto para uma quantidade menor.

A partir do modelo obtido para descrição do processo foi proposto um problema de otimização para maximização da remoção do fósforo das cinzas dos resíduos de couro. Este problema com restrições (domínio experimental) foi resolvido por discretização do espaço das condições de operação via o *software* Matlab. As condições ideais de operação são mostradas na Tabela (4.7). Observou-se que as melhores condições correspondem ao nível mais alto de temperatura (60°C), menor nível de tamanho de partículas, e os níveis intermediários da razão ácido/cinza e da concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para as condições apresentadas a remoção de fósforo foi de 99,2%±2,5%. O intervalo de confiança apresentado foi baseado na modelagem da variância, uma vez que foram obtidos valores não homogêneos.

**Tabela 4.7:** Resultados da otimização

Variáveis		Valor <sup>a</sup>
Condições ótimas		
T	Temperatura (°C)	60,0 (+1)
C	Concentração de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (em peso%)	13,9 (+0,733)
R	Razão Ácido/cinza (ml g <sup>-1</sup> )	4,80 (+0,867)
G	Diâmetro médio das partículas (mm)	0,0370 (-1)
Valor da função objetivo		
X	Remoção de fósforo (%)	99,2±2,5

<sup>a</sup> valores real e codificado

Para as cinzas ricas em cromo serem empregadas como matéria prima em um processo pirometalúrgico, a liga ferrocromo produzida deve ter uma quantidade

adequada de fósforo. Por esta razão, foi realizado um balanço de massa simples da produção de ferroligas, em que se pode determinar o percentual de remoção de fósforo que deve ser garantido para tornar possível a utilização das cinzas. No balanço de massa, foram considerados: 1) quantidade máxima de fósforo permissível em ligas ferrocromo = 0,030% em peso, de acordo com a especificação química (ASTM, 2004); 2) 90% de cromo e 100% de fósforo presentes nas cinzas é reduzido à fase metálica; 3) a cinza sem tratamento tem 1,42% em peso de P e 38% em peso de Cr (ou seja, 3,26% em peso de  $P_2O_5$  e 55% em peso de  $Cr_2O_3$ , conforme a Tabela (4.1); 4) todo o cromo da liga é fornecido pelas cinzas; 5) outros compostos usados na produção da liga ferrocromo são livres de fósforo.

A aplicação das cinzas na produção de diferentes tipos de graus de ligas ferrocromo (que tem diferentes intervalos de cromo e impurezas) pode ser avaliada através dos resultados do balanço de massa e que podem ser resumidos em três situações diferentes:

1) produção de liga ferrocromo com 51% em peso de cromo (como grau A de liga ferrocromo de alto carbono (ASTM, 2004)) sendo que o teor máximo de fósforo nas cinzas deve ser 0,020% em peso, correspondente a uma remoção de 98,6% de P das cinzas;

2) produção de liga com 60% em peso de Cr (grau B de liga ferrocromo de alto carbono e grau A de liga ferrocromo de baixo carbono, de acordo com A101 (ASTM, 2004)) sendo que o teor máximo de fósforo nas cinzas deve ser de 0,017% em peso, correspondente a 98,8% de remoção de fósforo das cinzas e,

3) produção de ligas com teor de cromo de 70% em peso (grau C de liga ferrocromo de alto carbono e graus B, C e D de liga ferrocromo de baixo carbono (ASTM, 2004)) sendo que o teor máximo de fósforo nas cinzas deve ser de 0,015% em peso, correspondente a 99,0% de remoção de fósforo das cinzas.

## Capítulo 5

# Conclusões e Trabalhos Futuros

### 5.1 Conclusões

Neste estudo, foi proposto um método de lixiviação de fósforo com solução de ácido sulfúrico, a fim de se obter um material de boa qualidade para ser usado como matéria prima na produção de ligas ferrocromo. A matéria prima, ou seja, a cinza de resíduos de couro obtida através do tratamento térmico destes resíduos contém níveis relativamente elevados de óxidos de cromo e de fósforo. Teores de fósforo superiores a 0,035% impedem a utilização deste material para fins metalúrgicos.

Assim, a desfosforação das cinzas foi investigada através de um planejamento estatístico experimental, no qual foram selecionados alguns fatores para a descrição do processo: temperatura, concentração de  $H_2SO_4$  na solução de lixiviação, razão de solução ácida/massa de cinza e tamanho das partículas de cinzas.

Primeiramente, a desfosforação foi investigada através de um planejamento fatorial completo  $2^4$  tendo como variável de resposta o percentual de remoção de fósforo das cinzas. A perda de cromo foi medida em algumas condições experimentais, sendo que na condição mais severa, 1,1% em peso de cromo foi lixiviado. A análise da variância mostrou que todos os fatores estudados tiveram efeitos significativos sobre a resposta. Foram realizados experimentos no ponto central, a fim de testar a curvatura quadrática sendo que os resultados indicaram que o modelo de segunda ordem foi mais adequado para a predição da resposta. Pontos axiais foram inseridos num planejamento composto face centrada (CFC) para ajuste do modelo de segunda ordem. Aplicou-se novamente análise da variância para determinar os efeitos significativos. Estes efeitos foram utilizados para ajuste através do método de máxima verossimilhança de um modelo de segunda ordem linear. O modelo foi validado pela análise de variância. Foi determinado o intervalo de confiança para os valores previstos pelo modelo na região experimental. As melhores condições foram determinadas pela maximização da porcentagem de fósforo prevista pelo modelo de superfície de resposta.

A máxima conversão predita pelo modelo proposto foi de  $99,0 \pm 6,7\%$  para as seguintes condições:  $60^\circ\text{C}$  (nível +1 da variável decodificada), solução com 15% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (nível +1) e partículas com diâmetro médio de 0,038 mm (nível -1). Experimentalmente foi obtido  $98,6 \pm 4,2\%$  de remoção de fósforo das cinzas nestas mesmas condições.

Os resultados da otimização foram de uma remoção de fósforo das cinzas de  $99,2\% \pm 2,5\%$ , em condições de temperatura de  $60^\circ\text{C}$  (valor máximo na região experimental), 13,9% em peso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na solução de lixiviação, 4,80 (ml da solução de ácido).(g de cinzas)<sup>-1</sup> e diâmetro médio de partículas de  $0,0370 \pm 0,0370\text{mm}$  (valor mínimo).

Foi realizado um balanço de massa para determinar qual a porcentagem de fósforo que permite a utilização das cinzas como matéria prima para o processo pirometalúrgico. Três situações de produção diferentes (por tipos e graus de ligas ferrocromo) mostraram que as remoções de 98,6, 98,8 e 99,0% fazem com que a cinza tenha características apropriadas para seu uso no processo pirometalúrgico.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho pode-se afirmar que o método proposto para a desfosforação das cinzas é eficaz, podendo ser utilizado para remover o fósforo e viabilizar o uso das cinzas como matéria-prima na produção de ligas ferrocromo.

## 5.2 Trabalhos Futuros

Seguem algumas sugestões para realização de trabalhos futuros:

Estudar a lixiviação ácida em um processo contínuo a fim de verificar o efeito sobre a eficiência do método.

Verificar a possibilidade de se fazer um processo em um reator de leito fluidizado ou leito fixo.

Verificar a viabilidade econômica do método de lixiviação ácida com ácido sulfúrico.

Promover a exaustão da solução lixiviada, visando à economia de ácido.

Promover a produção de liga Fe-Cr com a cinza lixiviada.

## Referências Bibliográficas

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for chromium. Syracuse: US. Department of Health and Human Services, 2000.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Public Health Statement – Chromium. Division of Toxicology and Environmental Medicine, 2008.

ALVES, C. R. R.; HECK, N. C.; SCHNEIDER, I. A. H. Utilização de cinzas da incineração de aparas de couro na produção em laboratório de FeCr-AC. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, v. 6, n. 1, p. 61-65, 2009.

AMARAL, L. A. Alternativas para o tratamento de resíduos de couro curtido ao cromo – Hidrólise Enzimática e Ação Bacteriana. Dissertação (Mestrado em Eng. Química – PPGEQ) – Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 2807. Standard Test Method for Chromic Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation). 1993 (Reapproved 1998).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM, 2004. A101 - Standard Specification for Ferrochromium.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM, 2005. E278-01 - Standard Test Method for the Determination of Phosphorus in Iron Ores by Phosphomolybdate Coprecipitation and Nitric Acid Titrimetry.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D3898 - Standard Test Method for Chromic Oxide in Basic Chromium Tanning Liquors. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 10004. Resíduos sólidos – Classificação; 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 6837, NBR 3. Ferrocromo – Especificação; 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 13341. Banho residual de curtimento e recurtimento – Determinação do teor de óxido de cromo III, 1995.

BANDEIRA, L. F. M. Estudo de lixiviação clorídrica e nítrica de concentrado fosfático. Jornada de Iniciação Científica, CETEM, 2003.

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

BRITO, A. L. F. Codisposição de resíduos sólidos urbanos e resíduos sólidos de indústria de curtume. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente UFPB/UPE), Campina Grande, 1999.

BURSALI, N., ERTUNC, S. AND AKAY, B. Process improvement approach to the saponification reaction by using statistical experimental design. *Chemical Engineering and Processing*, 45(11): 980-989, 2006.

CASTILHOS, D. D.; COSTA, C. N.; PASSIANOTO, C. C.; LIMA, A. C.; MULLER, C. L. R. Adição de cromo hexavalente no crescimento, nodulação e absorção de nutrientes de soja, *Revista Ciência Rural*, v.31, n.6, Nov/dez 2001.

CARSTENS, L. L.; WYNNYK, N. P. Process for the recovery of phosphate from phosphate rock. United States Patent. (US 6,562,308 B1) 2003.

CHENG, C. Y.; MISRA, V. N.; CLOUGH, J.; MUN, R. Dephosphorisation of western Australian iron ore by hydrometallurgical process. *Minerals Engineering*, v. 12, n. 9, p. 1083-1092, 1999.

CHIAVERINI, V. *Aços e ferros fundidos*. São Paulo: ABM, 7 Ed, 2005.

CULTRI, C. N.; ALVES, V.C. A importância da visão sistêmica para articular ações ambientais na cadeia produtiva coureiro calçadista: uma discussão sobre os resíduos do couro. In: 4º Congresso Brasileiro de Sistemas, UNI-FACEF, Franca, SP, 2008.

CULTRI, C. N.; MANFRINATO, J.W.S.; RENÓFIO, A. Resíduos sólidos do setor coureiro-calçadista e os fundamentos para a Produção mais Limpa. In: XIII SIMPEP, Bauru, SP, 2006.

DETTMER, A. Recuperação do cromo das cinzas do tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista visando o curtimento de peles. Dissertação (Mestrado em Eng. Química - PPGEQ) – Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 2008.

DETTMER, A. ; NUNES, K. G. P. ; GUTERRES, M. ; MARCÍLIO, N. R. Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, p. 710-714, 2010a.

DETTMER, A. ; NUNES, K. G. P. ; GUTERRES, M. ; MARCÍLIO, N. R. Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes. *Chemical Engineering Journal*, v. 160, p. 8-12, 2010b.

ESCUADERO, L.A., CERUTTI, S., OLSINA, R.A., SALONIA, J.A. AND GASQUEZ, J.A. Factorial design optimization of experimental variables in the on-line separation/preconcentration of copper in water samples using solid phase extraction and ICP-OES determination. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3): 218-223. 2010.

FEPAM. Relatório Sobre a Geração de Resíduos Perigosos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003.

FERNÁNDEZ, C., LARRECHI, M.S. AND CALLAO, M.P. Modelling of the simultaneous photodegradation of Acid Red 97, Acid Orange 61 and Acid Brown 425 using factor screening and response surface strategies. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3): 474-480. 2010.

GODINHO, M. Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista. Tese (Doutorado em Engenharia – PPGEM) – Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 2006.

GODINHO, M.; MARCÍLIO, N. R.; VILELA, A. C. F.; MASOTTI, L.; MARTINS, C. B. Gasification and Combustion of the Footwear Leather Wastes. *Journal of the American Leather Chemists Association*, v. 102, p.182-190, 2007.

GODINHO, M. *et al.* High-temperature corrosion during the thermal treatment of footwear leather wastes. *Fuel Processing Technology*. 2010.

GODINHO, M. *et al.* Formation of PCDD and PCDF in the thermal treatment of footwear leather wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3): 1100-1105. 2009.

GÓMEZ, V. AND CALLAO, M.P. Modeling the adsorption of dyes onto activated carbon by using experimental designs. *Talanta*, 77(1): 84-89. 2008.

GONÇALVES, M. M. Cromo. *In: Balanço Mineral Brasileiro*, 2001.

HERNÁINZ, F.; CALERO, M.; BLÁZQUEZ, G. Kinetic considerations in the flotation of phosphate ore. *Advanced Powder Technology*, v. 16, n. 4, pp. 347-361, 2005.

HERNAINZ, F.; CALERO, M.; BLÁZQUEZ, G. Flotation of low-grade phosphate ore. *Advanced Powder Technology*, v.15, n.4, pp.421-433, 2004.

ILSA BRASIL, Indústria de fertilizantes. URL: <http://www.ilsabrasil.com.br>, acesso em dezembro, 2009.

JIN, Y.; JIANG, T.; YANG, Y.; LI, Q.; LI, G.; GUO, Y. Removal of phosphorus from iron ores by chemical leaching. *Journal of Central South University of Technology*, 13(6): 673-677, 2006.

JOAQUIM, G.; BINOTTO, R.B.; MOHRDIECK, F. G.; RODRIGUES, A. L. M. Avaliação de resultados analíticos de solos do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, com aplicação de resíduos do processo de curtimento de couros, sem utilização de cromo, visando à definição de taxas de aplicação na agricultura. *Fepam em revista*, v.1, n.2, p. 13-21, 2007.

KLUGE, A. Contribuição ao Estudo do Aproveitamento de Resíduos de Couro: uma Abordagem Holística do Ecodesign Focado em Calçados Infantis. Dissertação (Mestrado em Design – PGDesign) – UFRGS, Porto Alegre, 2009.

LIMA, L. M. Q. *Lixo: Tratamento e Biorremediação*. São Paulo, Ed. Hemus, 3ª ed, 1995.

MARTINS, V. Eficiência agrônômica de hidrolisado de couro e resíduo de recurtimento. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo – PPG - Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, UFRGS, Porto Alegre, 2009.

MONTGOMERY, D.C. *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley & Sons, New York, 2009.

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, 242p, 2003.

MUHAMMED, M., ZHANG, Y. A hydrometallurgical process for the dephosphorization of iron ore. *Hydrometallurgy*, v. 21, p. 277-292, 1989.

OBIORAH, S. M. O. ; MENKITI, M. C. ; NNUKA, E. E. Beneficiation Processing of Agbaja Iron Ore By Chemical Leaching Technique. *New York Science Journal*, ; 4 (5), 2011.

OHLWEILER, O. A. *Química analítica quantitativa*. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, v. 3, 1974.

OLIVEIRA, R. C. Contaminação do solo por alguns resíduos de curtume. Tese de doutorado – Programa de Pós-graduação em solos e nutrição de plantas. UF-Viçosa, MG, 2008.

OLIVEIRA, J. R.; DAVID, S. F. Estudo da dessulfuração, desfosforação e desoxidação do aço e do ferro-gusa através da termodinâmica computacional. *IV Jornada de Iniciação Científica do Ifes II Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação do Ifes*, Espírito Santo, 2009.

PACHECO, J. W. F. *Curtumes*. São Paulo: CETESB, Série P+L, 2005.

PEDRINI, D. C.; CATEN, C. S. TEN. Modelagem estatística para a previsão do teor de fósforo em ligas de ferromangânês. *In: XXIX Encontro Nacional de Engenharia de Produção. A Engenharia de Produção e o Desenvolvimento Sustentável: Integrando Tecnologia e Gestão*, Salvador, Bahia, 2009.

PEDRINI, D. C. Desenvolvimento de modelos estatísticos de regressão linear múltipla para a previsão dos teores de fósforo em aços e ferro-ligas de manganês ao final do processo de refino em convertedores a oxigênio. Monografia de conclusão de curso em Engenharia de Produção, DEPRO, UFOP, Ouro Preto, MG, 2006.

PEREIRA, S. V. Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas da incineração de resíduos de couro do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo.

(Mestrado em Eng. Química - PPGEQ) – Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 2006.

RIBEIRO, E. M. P. Produção e análise físico-química do adubo de descarte de couro bovino com ênfase no impacto ambiental e energético. Tese (Doutorado em Engenharia – PROMEC) – Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 2006.

RIBEIRO, E. M. P.; MELLO, P. B. A utilização do adubo de resíduos de apara de couro como fonte de nitrogênio no solo agrícola com ganhos energéticos e ambientais. In: XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção: A integração de cadeias produtivas com a abordagem da manufatura sustentável. Rio de Janeiro, 2008.

RODRIGUES, R.; SECCHI, A. R.; MARCÍLIO, N. R.; GODINHO, M. Simulação de um gaseificador em leito fixo para tratamento térmico de resíduos sólidos na indústria calçadista. *VII Oktober Fórum*, PPGEQ, UFRGS, 2008.

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

STANDARD METHODS COMMITTEE – SMC 4500-P C. Standard methods for the examination of water and wastewater, Phosphorus, Vanadomolybdophosphoric acid colorimetric method. 1999.

TECNOSULFUR, Siderúrgica produtora de ferro gusa. Disponível a internet. URL: <http://tecnosulfur.com.br/produtos/processos>, acesso em janeiro, 2010.

TSOU, T.-C.; LIN, R.-J.; YANG, J.-L. Mutational spectrum induced by Chromium (III) in Shuttle Vectors Replicated in Human Cells: Relationship to Cr (III)–DNA Interactions. *Chem. Res. Toxicol.* 10 (1997), p. 962–970.

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). Dissertação (Mestrado em Eng. Química – PPGEQ) – Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 2004.

VOGEL, A. I. *Química analítica quantitativa: teoria y práctica*. Buenos Aires: Editorial Kapelusz, v. 2, 1961.

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. Dissertação (Mestrado em Eng. Química - PPGEQ) – Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 2008.

WENZEL, B.M., ZIMMER, T.H., FERNANDEZ, C.S., MARCILIO, N.R. and GODINHO, M. Aluminothermic reduction of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contained in ash of thermally treated leather waste. *International Journal of Mineral Processing*, Under Review. 2011.

WERNICK, I. K.; THEMELIS, N. J. Recycling metals for the environment. *Annu. Rev. Energy Environ.* 23:465-497, 1998.

ZAMBRANO, A. P.; TAKANO, C.; NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B. Ferro-cromo alto carbono a partir de aglomerados auto-redutores: efeito de Fe-Si. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, v.4, n.1, p.42-47, 2007.

ZHANG, Y.; MUHAMMED, M. The removal of phosphorus from iron ore by leaching with nitric acid. *Hydrometallurgy*, v. 21, p. 255-275, 1989.

## Apêndice A

# Metodologia para a determinação de fósforo total em cinzas de couro

### A.1 Reagentes

A determinação quantitativa de fósforo nas cinzas foi feita a partir de um método padrão para determinação em minérios de ferro por coprecipitação de fosfomolibdato e titulação com ácido nítrico, segundo a norma E 278-01 da ASTM (2005). Os reagentes utilizados são os seguintes:

- Nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ );
- Ácido fluorídrico (HF) concentrado;
- Ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) 70%;
- Carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ );
- Ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ );
- Solução indicadora de fenolftaleína.
- Solução ácida de molibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Preparação:  
*Solução 1:* Transferir 100g de ácido molibdico (85%  $\text{MoO}_3$ ) para um béquer de 600 ml contendo 240 ml de água e misturar cuidadosamente. Adicionar 140 ml de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e agitar vigorosamente. Após a completa dissolução, filtrar através de um filtro de papel médio, adicionar 60 ml de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e resfriar.

*Solução 2:* Adicionar 400 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) a 960 mL de água em um béquer de 2L e resfriar.

Adicionar a solução 1 na 2 agitando constantemente. Em seguida, adicionar 0,1g de fosfato de amônio dibásico ( $\text{NH}_4 \cdot 2\text{HPO}_4$ ) e deixar repousar pelo menos 24 horas antes de usar.

OBS.: Usar somente o líquido sobrenadante límpido.

- **Ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), 1+1.** Preparação: Misturar volumes iguais de ácido clorídrico concentrado e água destilada.
- **Solução de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ).** Preparação: Dissolver 0,3 g de ferro puro em 25 ml de ácido clorídrico (1+1). Oxidar com algumas gotas de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) na solução quente. Resfriar, adicionar 25 ml de ácido clorídrico puro, diluir a 1L em balão e homogeneizar.
- **Ácido bromídrico ( $\text{HBr}$ ).** Preparação: Misturar 20 ml de ácido bromídrico concentrado com 80 ml de água destilada em um béquer.
- **Solução mãe de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ).** Preparação: Dissolver 300g de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) em 1L de água destilada. Adicionar um leve excesso de hidróxido de bário ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) para precipitar dióxido de carbono. Retirar o precipitado e guardar a solução em recipiente de polietileno.
- **Solução padrão de hidróxido de sódio (0,15 N).** Preparação: Transferir 20 ml da solução mãe sobrenadante para um balão de 1L. Diluir o volume com água destilada fervida resfriada e homogeneizar. Padronização: Secar ftalato ácido de potássio em estufa a 105 - 110°C por 2h e deixar resfriar em dessecador. Pesar 0,5 g (com aproximação de 0,0001) num erlenmeyer de 250 ml e diluir com água destilada, agitando com bastão (anotar a massa de ftalato usada). Adicionar 5 gotas de solução indicadora de fenolftaleína à solução. Titular com a solução  $\text{NaOH}$  (0,15 N) até a viragem (coloração rósea). Anotar o volume de  $\text{NaOH}$  utilizado na titulação. Repetir o procedimento 3 vezes para reprodutibilidade. Calcular a normalidade da solução da seguinte forma:  $\text{Normalidade}_{\text{NaOH}} = m / (M \cdot V)$ , onde  $m$  é a média das massas de ftalato utilizada, em gramas,  $M$  a massa molar do ftalato e  $V$ , a média dos volumes de  $\text{NaOH}$  utilizados na titulação, em L. A normalidade é expressa por “N”.  
Guardar a solução  $\text{NaOH}$  em recipiente plástico protegido de  $\text{CO}_2$ .
- **Ácido nítrico padrão (15 N).** Preparação: Transferir 10 ml de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ) para um balão de 1L, diluir e homogeneizar. Padronização: Retirar uma alíquota de 20 ml da solução padrão de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), e proceder a titulação com a solução de ácido nítrico, utilizando fenolftaleína como indicador (2 a 3 gotas) até a viragem (de rósea a incolor). Anotar o volume de solução utilizado. Calcular a normalidade da solução:

Normalidade<sub>HNO<sub>3</sub></sub>=(N\*V<sub>b</sub>)/V<sub>a</sub>, onde N é a normalidade da solução padrão de NaOH, que é igual à sua molaridade\*\*\*, V<sub>b</sub> o volume da alíquota de NaOH (20 ml) e V<sub>a</sub> o volume de solução de ácido nítrico utilizado na titulação.

- Ácido nítrico (solução para lavar 1+99). Preparação: Misturar 10 ml de ácido nítrico concentrado com 990 ml de água destilada.
- Nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>, solução para lavar), 10g/l. Preparação: Dissolver 10g de nitrato de potássio em água destilada, diluir para 1L e homogeneizar.
- Solução de permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>), 25 g/l. Preparação: Dissolver 25 g de permanganato de potássio em água destilada, diluir para 1L.

## A.2 Procedimento

Com base na norma ASTM E 278-01 (2005), os procedimentos que devem ser feitos para a digestão da amostra são os seguintes:

- Secar aproximadamente 0,5 g de amostra em estufa a 105-110 °C por 1h e após, deixar resfriar em dessecador a temperatura ambiente. Momentaneamente liberar a tampa para equalizar a pressão e pesar com aproximação de 0,1 mg. Repetir a secagem até que não haja mais perda de massa.  
Transferir a amostra para um béquer de 400 ml pesado e repetir a pesagem do frasco nivelada com aproximação de 0,1 mg. A diferença entre os dois é o peso da amostra.
- Umedecer a amostra com alguns mililitros de água destilada e adicionar 25 ml de ácido clorídrico puro para cada grama da amostra.  
Cobrir e digerir abaixo do ponto de ebulição (48°C) até que todos os minerais estejam solúveis na solução.  
Adicionar 5 ml de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e 20 ml de ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>) e evaporar a fumos fortes para desidratar a sílica.  
Resfriar, adicionar 50 ml de água destilada e aquecer até os sais ficarem em solução. Filtrar e recolher o filtrado em um Erlenmeyer de 300 ml. Lavar o resíduo com ácido nítrico (1+99) e finalmente com água quente até eliminar os percloratos. Evaporar o filtrado utilizando baixo aquecimento (será utilizado em etapa posterior).
- Inflamar em chama o papel com os resíduos em um cadinho de ferro. Em seguida resfriar, umedecer com algumas gotas de água destilada e adicionar 2 ml de ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>) e 5 ml de ácido fluorídrico (HF), e evaporar à secura completa.  
Fundir o resíduo com 3g de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) em forno a temperatura de 860°C. Após, colocar o cadinho num béquer de 250 ml e juntar 100 ml de água destilada. Aquecer para desintegrar os resíduos e para dissolver todos os sais solúveis. Lavar o cadinho e verificar se todos os resíduos foram

removidos. Filtrar a solução alcalina e recolher o filtrado em béquer de 400 ml. Lavar o resíduo com água quente e descartar.

Acidificar o filtrado com ácido clorídrico puro, adicionar 5 ml da solução cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e tornar a solução alcalina com hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Ferver para coagular o precipitado e em seguida filtrar e lavar o resíduo com água quente. Descartar o filtrado.

Colocar o Erlenmeyer contendo o filtrado evaporado em etapa anterior abaixo do funil. Dissolver o resíduo através do papel com 10 ml de ácido clorídrico (1+1) morno e lavar com uns 50 ml de água quente. Descartar o papel e evaporar a solução a fumaça forte de  $\text{HClO}_4$ .

- Resfriar, adicionar 50 ml de água, aquecer para dissolver os sais. Adicionar um excesso de algumas gotas de solução permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e ferver a solução por alguns minutos.  
Adicionar, gota a gota, o suficiente de uma solução de ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) para reduzir o  $\text{KMnO}_4$  ou precipitar  $\text{MnO}_2$ . Ebulir para expulsar o  $\text{SO}_2$ , resfriar e adicionar hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) até um pequeno precipitado de hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) persiste em agitação. Adicionar ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) até o precipitado apenas dissolver em agitação, em seguida, de 3 a 5 ml em excesso. Adicionar 10g de nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) e agitar para dissolver os sais.
- Ausência de vanádio: Ajustar o volume para 150 ml e a temperatura para 20 ° C e adicionar 50 ml da solução de molibdato de amônio. Agitar vigorosamente durante 5 minutos e deixar repousar 4 h ou uma noite para precipitar.
- Filtrar o precipitado obtido. Lavar o frasco e o precipitado três vezes com 5 ml da solução para lavar de ácido nítrico e, em seguida, com a solução de lavagem de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) até ficar livre de ácido, como indicado por um papel tornassol.
- Devolver o papel com o precipitado para o Erlenmeyer, adicionar 25 ml de água deionizada, adicionar 3 gotas de solução indicadora fenolftaleína e adicionar solução 0,15 N de NaOH (até ficar rosa), e excesso de 5 ml. Sacudir ou agitar até romper-se o papel e para dissolver o precipitado. Titular o excesso de NaOH com a solução de 0,15 N de  $\text{HNO}_3$ . Anotar a quantidade usada na titulação.
- Branco: proceder, juntamente com a amostra de ensaio, um reagente em branco em todas as etapas do procedimento utilizando a mesma quantidade de todos os reagentes.

### A.3 Cálculos

A Equação A.1 representa a fórmula de cálculo retirada da norma ASTM E 278-01 (2005).

$$\% \text{ fósforo} = \left( \frac{[(A - BC) - (D - EC)] \times F}{G} \right) \times 100 \quad (\text{A.1})$$

A=quantidade usada da solução padrão de NaOH, em ml

B=quantidade da solução padrão de HNO<sub>3</sub> requerida para a titulação do excesso de NaOH na amostra, em ml

C=quantidade da solução padrão de NaOH equivalente a 1 ml de solução padrão de HNO<sub>3</sub>, em ml

D=solução padrão de NaOH requerida na determinação do branco, em ml

E= quantidade da solução padrão de HNO<sub>3</sub> requerida para a titulação do excesso de NaOH na determinação do branco, em ml

F=equivalente do fósforo na solução padrão de NaOH, em ml

G=peso da amostra usada.

## Apêndice B

### Metodologia para a determinação de cromo total em cinzas de couro

#### B.1 Reagentes

A determinação de cromo foi realizada com base na norma ASTM D 2807 (1993) utilizando os reagentes abaixo discriminados:

- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado
- Ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) 70-72%
- Ácido fosfórico 40% ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Preparação: diluir 45 ml de ácido fosfórico 85% com água até 100 ml.
- Solução de iodeto de potássio (KI) 10%. Preparação: dissolver 10 g de KI e avolumar com água destilada à 100 ml.
- Solução indicadora de amido 2%, preparada conforme procedimento de manual de laboratório.
- Solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1 N ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Preparação: Dissolver 24,85g de tiosulfato de sódio em água deionizada, adicionar 1g de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), e diluir a 1L. Padronização: Secar dicromato de potássio à 130°C por 2 horas e deixar resfriar em dessecador. Pesem em erlenmeyer de 250 ml 0,200 g de ...com precisão de 0,0001 g. Dissolver em 50 ml de água; adicionar 4 ml de ácido clorídrico (HCl) 1:1, 20 ml de solução de iodeto de potássio (KI) colocada em local escuro por 5 min. Titular com a

solução de tiosulfato para padronizar. Quando a coloração da solução ficar enfraquecida a castanho-esverdeada, adicionar 2 ml de solução de amido 2% e continuar a titulação até que a solução azul escura passe a azul claro. Anotar este volume. Calcular a normalidade da solução:  $\text{Normalidade} = A / (0,04903 \cdot B)$ ; onde A é a massa, em gramas, de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  utilizados, B é o volume, em ml requeridos para a titulação. A normalidade deve ser expressa em “N”.

A solução é totalmente estável, mas necessita de uma repadronização após um mês.

## B.2 Procedimento

O procedimento foi realizado de acordo com Wenzel (2008).

- Pesar aproximadamente 0,1 g de amostra em um erlenmeyer de 250 ml e anotar o valor em gramas expresso como M.
- Adicionar nesta ordem seqüencial: 20 ml de ácido nítrico, 15 ml de ácido perclórico e 10 ml de ácido sulfúrico (observa-se uma coloração marrom).
- Iniciar o aquecimento da solução em uma chapa quente – colocar um funil sobre o erlenmeyer com finalidade de realizar aquecimento sobre refluxo. A cor marrom inicial da amostra passa a uma coloração verde, e após a vermelholaranjado. Quando a amostra adquire tal coloração, deve permanecer por mais 2 minutos em ebulição.
- Retirar o erlenmeyer da chapa quente e o funil do erlenmeyer e a amostra é posta em repouso até atingir a temperatura ambiente. Completar o volume até 125 ml com água destilada.
- A amostra é novamente posta sobre a chapa de aquecimento até 7 minutos após a ebulição da amostra.
- Retirar a amostra da chapa de aquecimento e novamente ela é resfriada até a temperatura ambiente.
- A amostra solubilizada é avolumada até 200 ml, e transferida para frascos adequados e conservadas sob refrigeração até procederem-se às determinações de cromo total.

Para a determinação de cromo total realizado pelo método titulométrico do tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), conforme descrito na norma ASTM D 2807 (1993):

- Retirar uma alíquota de 20 a 50 ml da solução obtida da etapa de digestão ácida da cinza. Expressar como sendo A.
- Adicionar 30 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (40%) e 20 ml de solução KI (10%) à solução anterior.
- A amostra é colocada no escuro por 5 min.

Titular com a solução padrão de tiosulfato de sódio (0,1N). A partir do momento que a cor se tornar castanho-esverdeado adicionar 2 ml de solução de amido a 2% e prosseguir a titulação até obter a coloração verde claro. Anotar o volume V em ml.

### B.3 Cálculos

Foi utilizada a equação adaptada por Wenzel (2008) da norma ASTM D 2807 (1993).

$$C = \left( \frac{0,02533 \times 200 \times V \times N}{A \times M} \right) \times 100 \quad (\text{B.1})$$

Onde C é a porcentagem mássica de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na amostra sólida inicial; V é o volume em ml de solução de tiosulfato utilizada; N é a normalidade da solução; A é a alíquota da solução obtida da etapa de digestão da amostra utilizada, e M é a massa de cinzas utilizada, em gramas.