

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

**DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES DE CROMO NAS CINZAS
DA INCINERAÇÃO DE COURO *WET-BLUE* EM REATORES
DE LEITO FIXO E LEITO FLUIDIZADO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Clauren Moura Martins

Engenheira Química

Porto Alegre

2001

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

**DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES DE CROMO NAS CINZAS
DA INCINERAÇÃO DE COURO *WET-BLUE* EM REATORES
DE LEITO FIXO E LEITO FLUIDIZADO**

Clauren Moura Martins

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

Orientador:

Prof. Dr. Celso Camilo Moro

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 **Determinação das Espécies de Cromo nas Cinzas da Incineração de Couro *Wet-Blue* em Reatores de Leito Fixo e Leito Fluidizado**, elaborada por Clauren Moura Martins, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Dirce Pozebon

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Prof.^a. Dr.^a. Talita Furlanetto Mendes

A minha mãe, **Mauren**, pela
compreensão, incentivo, sem os
quais não seria possível esta
dissertação.

Agradecimentos

- A minha família pelo apoio, carinho e auxílio que fizeram com que chegasse ao término deste curso de pós-graduação.
- Ao Prof. Dr. Celso Camilo Moro, pelas orientações fornecidas, pelo apoio e, principalmente, pelo incentivo e oportunidade de realização deste trabalho.
- À Prof^ª. Dr^ª. Lígia Damasceno Ferreira Marczak pela compreensão e atenção dispensadas.
- Ao Prof. Dr. Antônio C. F. Vilela pela orientação fornecida e pelo tempo e atenção demonstrados.
- Às Professoras Dr^ª. Keiko Wada e Dr^ª. Isabel Cristina Tessaro, coordenadoras do Laboratório de Separação de Membranas (LASEM), por terem permitido a utilização do laboratório para a realização da parte experimental e, em especial, à Química Sirley Garcia Secchi pela disponibilidade e atenção.
- Ao Prof. Dr. Leandro Dalla Zen, pelas amostras de cinzas do reator de leito fluidizado, pelas informações recebidas sobre este assunto e pela ajuda e atenção dispensadas.
- Ao Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler pela atenção e disponibilidade demonstradas durante a realização deste trabalho.
- À Prof^ª. Dr^ª. Jane Z. Ferreira, coordenadora do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), por ter cedido o laboratório tornando possível a parte experimental e em especial à Eng^ª Quím. Virginia R. Dihl pelas trocas de conhecimento teórico-práticos, incentivo, compreensão e carinho dispensados, que foram de suma importância na realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. André Jablonski, coordenador do Laboratório (DEMIN) por ter cedido o laboratório para a realização da parte experimental e seus colaboradores Silvia, Lourival e Plínio pelo incentivo e compreensão.
- Ao Prof. Dr. Cezar Wagner de Almeida Thober, por ter oportunizado a realização deste trabalho.
- À Tânia Basegio, pelas bibliografias, informações fornecidas sobre o assunto e pela atenção.

- Aos colegas e amigos Bianca Hartwig Seyffert, Cristina Stein Hoff, Eduardo Gaspar Franzen Ferreira, Flávia Molardi de Filippis, Karina Moita de Almeida, Laura Berasain Gonella, Leandro Porto Lusa, Luciano André Farina, Maria Fernanda de Laquila Tartoni, Maurício Posser, Rodrigo Gobbo, Ricardo Guilherme Duraisk, Roger Godolphim, pela amizade, apoio e incentivo, muito importantes durante todo este período.
- Aos funcionários Clédia Fernandes Pimentel, José Adair Moteiro Porto, Maria Noeci Moreira e Patrício José da Silva Freitas, pela atenção e carinho recebidos durante a elaboração deste trabalho.
- À CIENTEC pelo apoio na parte experimental, fornecendo as amostras para análise.
- À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.
- À FAPERGS e CNPq, pelo apoio financeiro à pesquisa.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo a determinação quantitativa da concentração de cromo (III, VI e total) nas cinzas de serragem de couro *wet-blue*, incineradas em reatores de leito fixo nas temperaturas de 450, 550 e 650 °C e reator de leito fluidizado nas temperaturas de 730, 780, 830 e 850 °C, verificando se estes resultados estão dentro dos limites permitidos pelas normas ambientais brasileiras e, conseqüentemente, se em relação à concentração de cromo, os processos de incineração utilizados são uma maneira adequada de promover a eliminação ambientalmente aceitável da serragem de couro *wet-blue*.

Realizou-se, neste trabalho, o estudo dos procedimentos para digestão da amostra, dos métodos analíticos quantitativos para a determinação da concentração de cromo que constatou-se depender da valência a ser analisada.

As determinações de cromo total e cromo hexavalente contido nas cinzas foram realizadas após digestão ácida e digestão alcalina da amostra, respectivamente. Após o processo de digestão o cromo total (na forma de Cr (VI)) e o cromo hexavalente foram determinados por dois métodos espectrofotométricos na forma de Cr (VI) em meio ácido com difenilcarbazida (DPC) e após redução na forma de Cr (III), complexado com EDTA. O cromo total também foi determinado por volumetria empregando o método titulométrico. Este método não foi empregado na determinação de cromo hexavalente devido aos baixos teores deste nas cinzas. O teor de Cr (III) foi obtido pela diferença entre o cromo total e cromo hexavalente.

Procedendo-se a análise estatística dos resultados de cromo hexavalente e total nas cinzas pelos diferentes técnicas analíticas, independente do tipo de incinerador, verificou-se que não há diferenças significativas entre os mesmos. Podendo, portanto, utilizar quaisquer uma das técnicas para avaliá-los.

Comparando-se os resultados das análises obtidos na incineração da serragem de couro *wet-blue* em reator de leito fixo e reator de leito fluidizado em diferentes temperaturas, verificou-se que no reator de leito fixo o teor de Cr (VI) nas cinzas geradas foi muito baixa, praticamente inexistente; enquanto que no reator de leito fluidizado se a temperatura de combustão não for muito alta o teor de Cr (VI) ficará dentro dos limites aceitáveis.

As cinzas provenientes de qualquer um dos processos de incineração analisadas, neste trabalho, tanto do reator de leito fixo como de leito fluidizado não é conveniente que seja descartada diretamente no solo. As mesmas devem ser aproveitadas na indústria de cerâmicos, ou mesmo em algum processo que visa recuperar o cromo.

Abstract

This work aims to analyze the quantitative results obtained out of the concentration of chromium (III), chromium (VI) and total chromium in the ashes of sawdust of wet-blue leather, incinerated in fix bed reactor under the temperature of 450°, 550°, and 650° C and fluidized bed reactor under the temperature of 730°, 780°, 830° and 850° C, by checking whether these results are within the limits allowed by the Brazilian environmental regulations or not. Consequently, in relation to the concentration of chromium, whether the processes of incineration applied are a proper manner to promote the environmentally acceptable elimination of the sawdust of wet-blue leather.

The bibliography employed approaches the processes of incineration, types of tannery effluents, main existing treatments for these effluents, presence of chromium, its behavior, tolerance and analyses.

In the chapter III of this work the material and equipment used in the characterization are presented as well as the description of analytical, qualitative and quantitative methods and techniques employed for the determination of chromium concentration, which has been assumed to depend on the valency of the element.

The analyses of total and hexavalent chromium contained in the ashes were made after acid and alkaline digestion of the sample, respectively. After the process of digestion the total chromium diphenylcarbazide and hexavalent chromium were determined by two spectrophotometric methods in the form of Cr (VI) in acid with diphenylcarbazide (DPC) and, in the form of Cr (III), after redution complexed with EDTA. The total chromium was also determined by volumetry by the use of the titulometric method, but it has not been applied to determine the Cr (VI) due to its low content in the ashes. The content of Cr (III) has been obtained by the difference between the total chromium and the Cr (VI).

Proceeding to the statistic analysis of the hexavalent and total chromium results by different analytic techniques, in both reactors, it has been verified that there is no significant distinctions between them. Being possible, therefore, to utilize anyone of the techniques to evaluate them.

Comparing the results of the analyses obtained in the incineration of the sawdust of wet-blue leather in fix bed reactor to the one in fluidized bed reactor under different temperatures, we have verified that the content of Cr (VI) in the sawdust generated was very low in fix bed

reactor, practically inexistent; while, it is found within the acceptable limits in fluidized bed reactor, even though the results indicate a bigger concentration of Cr (VI) in the effluents.

Sumário

Resumo.....	vii
Abstract	viii
Sumário	x
Índice de figuras	xiii
Índice de tabelas	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Incineração	3
2.1.1 Introdução.....	3
2.1.2 Características do incinerador	5
2.1.3 Problemas de incineração	6
2.1.4 Vantagens e desvantagens da incineração.....	6
2.1.5 Pirólise.....	8
2.1.6 Tipos de incineradores	9
2.1.6.1 Incinerador de injeção líquida	9
2.1.6.2 Incinerador de forno rotativo.....	11
2.1.6.3 Forno de grelha ou de leito fixo	13
2.1.6.4 Incineradores de leito fluidizado	15
2.1.7 Tecnologias de incineração	17
2.1.7.1 Tecnologia de gaseificação e combustão combinados (GCC).....	17
2.2 Resíduos de curtumes.....	18
2.2.1 Tipos de resíduos de curtume.....	18
2.2.2 Tratamento de resíduos de curtume	19
2.2.2.1 Separação e recuperação de cromo e proteína.....	20
2.2.2.2 Incineração	22
2.2.2.3 Disposição no solo	23
2.2.2.4 Outras aplicações.....	25
2.2.3 Cromo em resíduos de curtumes	27
2.2.4 Comportamento do cromo.....	29

2.3 Tolerância do cromo.....	31
2.4 Determinação de cromo	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 Reagentes e soluções.....	34
3.1.1 Digestão das amostras	34
3.1.2 Determinação de cromo	35
3.1.2.1 Cromo total.....	35
3.1.2.2 Cromo hexavalente.....	35
3.2 Equipamentos	36
3.2.1 Incinerador de leito fixo	36
3.2.2 Incinerador de leito fluidizado	37
3.2.3 Equipamentos para preparação e análises das amostras.....	38
3.3 Metodologia	38
3.3.1 Coleta e preparação das amostras.....	41
3.3.1.1 Serragem.....	41
3.3.1.2 Cinzas	41
3.3.2 Análises de caracterização física.....	43
3.3.3 Análises de caracterização química.....	43
3.3.3.1 Teor de umidade.....	44
3.3.3.2 Teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, e enxofre.....	44
3.3.3.3 pH das amostras	44
3.3.4 Digestão da amostra	45
3.3.5 Determinação de cromo	45
3.3.5.1 Cromo total.....	45
3.3.5.2 Cromo hexavalente.....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1 Análises do resíduo <i>wet-blue</i>	48
4.1.1 Granulometria e massa específica	48
4.1.2 Análise elementar	49
4.1.3 Análises de cromo	50
4.1.4 pH.....	51
4.2 Avaliação das cinzas do reator de leito fixo.....	51

4.2.1 Granulométrica.....	51
4.2.2 Determinação do pH e teor de umidade	51
4.2.3 Determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio	52
4.2.4 Avaliação do cromo	53
4.2.4.1 Cromo total.....	53
4.2.4.2 Avaliação de cromo hexavalente.....	54
4.2.4.3 Avaliação de cromo trivalente.....	55
4.2.5 Análise dos resultados	55
4.3 Análises das cinzas do reator de leito fluidizado	56
4.3.1 Granulometria.....	56
4.3.2 Avaliação do pH e teor de umidade	56
4.3.3 Avaliação dos principais componentes	57
4.3.4 Avaliação de cromo.....	57
4.3.4.1Cromo total.....	57
4.3.4.2 Avaliação de cromo hexavalente.....	59
4.3.4.3 Avaliação de cromo trivalente.....	61
4.3.5 Análise dos resultados	61
5. CONCLUSÕES.....	63
5.1 Sugestões para futuros trabalhos	65
5.1.1 Métodos e técnicas analíticas	65
5.1.2 Sistemas de incineração	66
5.1.2 Cinzas	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
ANEXO 1	72
ANEXO 2	73
ANEXO 3	75
ANEXO 4	76

Índice de figuras

Figura 2.1: Incinerador de injeção líquida	10
Figura 2.2: Incinerador de forno rotativo	12
Figura 2.3: Incinerador de leito fixo da LUFTECH Ambiental Ltda.....	14
Figura 2.4: Incinerador de leito fluidizado.....	17
Figura 3.1: Fluxograma operacional do sistema de incineração com reator de leito fixo..	36
Figura 3.2: Fluxograma operacional do reator de leito fluidizado.....	37
Figura 3.3: Fluxograma metodológico	39
Figura 3.4: Fluxograma de determinação cromo (III), cromo (VI) e cromo total.....	40
Figura 4.1: Comparação das concentrações de cromo total nas cinzas em relação às diferentes técnicas de determinação e nas diferentes temperaturas de incineração em reator de leito fixo.	54
Figura 4.2: Comparação das concentrações de cromo total em relação a diferentes técnicas de determinação nas diferentes temperaturas de incineração em reator de leito fluidizado.....	58
Figura 4.3: Comparação das concentrações de cromo (VI) nas cinzas, em relação a diferentes técnicas de determinação nas diferentes temperaturas de incineração em reator de leito fluidizado.....	60

Índice de tabelas

Tabela 4.1: Análise granulométrica da serragem de rebaixadeira do couro.	49
Tabela 4.2: Quadro comparativo de análises das serragens de couro <i>wet-blue</i> obtidas em referências bibliográficas.	50
Tabela 4.3: Teor de pH e umidade obtidos.	52
Tabela 4.4: Concentrações de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas cinzas do reator de leito fixo à temperatura de 450 e 650°C, resultados em base úmida.....	52
Tabela 4.5: Médias e desvios padrão da concentração de Cr total nas cinzas de reator de leito fixo, conforme valência e técnica empregada.	54
Tabela 4.6: Teores de umidade e pH das cinzas geradas em reator de leito fluidizado.	57
Tabela 4.7: Análise dos principais componentes das cinzas geradas na incineração em reator de leito fluidizado a 850°C.....	57
Tabela 4.8: Médias e desvios padrão da concentração de cromo total nas cinzas de reator de leito fluidizado conforme valência do elemento e técnica empregada para determinação.	59
Tabela 4.9: Médias e desvios padrão da concentração de Cr (VI) nas cinzas do reator de leito fluidizado.....	60

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente e o bem estar social tornam-se cada vez mais prioritárias para o ser humano, o que pode ser constatado através do desenvolvimento de tecnologias para o processamento e tratamento de resíduos, provando a conscientização da importância de evitar, reciclar, diminuir, ou eliminar substâncias que produzem efeitos tóxicos sobre o homem e o meio ambiente.

As indústrias de curtumes nas plantas de processamento de couros *wet-blue* produzem resíduos contaminados com o metal pesado cromo, resultantes das atividades de curtimento e pré tratamento de couros. Essa problemática decorre da frequência e necessária utilização de compostos de cromo, visando à melhoria da qualidade do couro.

A toxicidade do cromo depende do estado de oxidação em que o elemento é encontrado no meio. Existem referências sobre os efeitos cancerígenos do Cr (VI), porém o Cr (III), entretanto, não parece ter diretamente implicações tóxicas. Embora, nos resíduos de curtumes predominem os compostos de cromo trivalente, dependendo de alguns parâmetros, pode ocorrer a oxidação do Cr (III) a Cr (VI). Reações químicas que convertem o Cr (III) a Cr (VI) e vice-versa poderão ocorrer naturalmente no meio ambiente. Assim, deve-se considerar a possibilidade de despejos de íons Cr (III), que mesmo não sendo nocivos a baixas concentrações, podem causar efeitos maléficos quando em elevadas concentrações.

Essas considerações fornecem à indústria de curtumes o título de uma das mais poluidoras, mesmo com o surgimento de uma preocupação ambiental sobre o destino dos resíduos provenientes do tratamento de couros. Verifica-se, entretanto, que as técnicas desenvolvidas para minimizar estes resíduos podem ser consideradas insignificantes, até as últimas décadas, ficando evidente a necessidade de reverter esta situação, através do desenvolvimento de tecnologias limpas para o processamento e tratamento de resíduos sólidos gerados pela indústria coureira.

No Brasil, os resíduos que contém cromo podem ser colocados em aterros sanitários dependendo da concentração do elemento, mas a quantidade de resíduos geradas é grande, tornando o espaço físico disponível insuficiente ao decorrer do tempo. A questão da utilização ou disposição do resíduo contendo cromo é sempre discutido em relação à legislação e no diálogo com as autoridades. Tecnicamente, a correta avaliação somente é possível quando baseada no conhecimento científico.

Assim, consciente da complexidade do problema e da importância atual dos estudos ambientais, necessita-se urgentemente pensar-se em alternativas. As mais promissoras são o estudo da viabilidade técnica da incineração, novas tecnologias limpas para o tratamento de resíduos sólidos da indústria de couro, já que é fundamental para a empresa o cumprimento das normas ambientais que visam a preservação do patrimônio ambiental. Além disso, a preservação do meio ambiente como um todo, é fundamental.

Em vista do que foi exposto, este trabalho tem como objetivo o estudo da viabilidade técnica do emprego da incineração dos resíduos de couro. Para avaliar esta técnica, pretende-se analisar o teor de cromo VI e cromo total nas cinzas geradas pela incineração de serragem de couro *wet-blue* num reator de leito fixo às temperaturas de 450, 550 e 650°C e num reator de leito fluidizado às temperaturas de 700, 780, 830 e 850°C.

No Capítulo 2 será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os fundamentos teóricos da incineração, da utilização de cromo em curtumes e das análises de cromo. Neste capítulo, os processos a que são submetidas as peles para manufatura do couro não serão comentados, em vista de terem sido exaustivamente relatadas pelas dissertações de Godolphim (2000), Viero (2000), Máhler (1999), Oliveira (1997) e Basegio (1997).

No Capítulo 3 será apresentada a parte experimental da dissertação, onde será listado o material utilizado e descritos os procedimentos e técnicas empregados para analisar o cromo presente nas cinzas.

No Capítulo 4, serão abordados os resultados das análises de cromo trivalente, hexavalente e total nas cinzas do reator leito fixo e leito fluidizado e sua discussão. As conclusões obtidas bem como as sugestões para futuros trabalhos serão apresentados no Capítulo 5.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Incineração

Nesta seção será comentado em que consiste a incineração, as características dos incineradores, os problemas, vantagens e desvantagens da incineração bem como os tipos de incineradores e a tecnologia de incineração denominada tecnologia de gaseificação e combustão combinados (GCC).

2.1.1 Introdução

É um processo químico utilizado como um método de tratamento de resíduos, que consiste na utilização da decomposição térmica via oxidação com o objetivo de tornar o resíduo menos volumoso, menos tóxico ou atóxico, ou ainda eliminá-lo, em alguns casos. A incineração é provavelmente a melhor solução para os problemas ambientais ocasionados pela deposição inadequada no solo de materiais tóxicos não degradáveis, altamente persistentes e daqueles não passíveis de disposição no solo. (Rocca et al., 1993)

De acordo com Davis e Cornwell (1991) a incineração é um método utilizado quando não existem grandes quantidades de terras disponíveis e as considerações ambientais limitam o uso de aterros sanitários.

Conforme Benn (1981), os resíduos apropriadamente queimados se transformam em cinzas, com conteúdo mínimo de carbono ou de gorduras, podendo assim serem dispostos em aterros de modo seguro. A maior vantagem da incineração é, sem dúvida, a substancial redução de volume frente ao original, que é da ordem de 90%.

Segundo Dempsey e Oppelt (1993) a incineração como é conhecida hoje começou, a ser usada há aproximadamente, 100 anos atrás quando o primeiro “destruidor” de resíduos foi

instalado em Nottingham, Inglaterra. Nos Estados Unidos as primeiras instalações ocorreram em Nova York em 1921 com aproximadamente 200 unidades.

Nos anos 50, os incineradores, geralmente, apresentavam baixo custo econômico e sua operação produzia fumaças e odores que eram considerados um mal necessário. Em função da poluição gerada os incineradores se tornavam cada vez menos símbolos do avanço tecnológico e a regulamentação da poluição do ar tornava-se necessária. Em vista disto os sistemas de incineração exigiam melhorias urgentes. Essas melhorias incluíam abastecimento contínuo, melhor controle de combustão, o uso de câmaras múltiplas de combustão, projetos para recuperação de energia e a aplicação de sistemas de controle de poluição.

Conforme Davis e Cornwell (1991) no decorrer dos anos 50 muitos incineradores foram instalados, porém no fim dos anos 60 e no início dos anos 70 foram fechados em função da implementação de severas regulamentações que exigiam equipamentos de alto custo econômico para controle de poluição. Nesta ocasião foi buscada uma disposição mais econômica que foram os aterros sanitários. Em 1978 somente 56 incineradores permaneceram em atividade nos Estados Unidos. Nos anos 80 esta tendência foi significativamente revertida, existindo agora mais de 100 plantas em operação. A razão desta mudança é que cerca de 3.000 aterros sanitários foram sendo paulatinamente fechados desde 1982 porque estavam totalmente cheios, ou contaminando o meio ambiente.

De acordo com Coronado (1994), o primeiro incinerador instalado no Brasil foi construído por ingleses em 1896 no Bairro dos Tocos, em Manaus. Em São Paulo, em 1913, foi instalado um incinerador especial, com capacidade para processar 40 toneladas de lixo por dia. Hoje, existem importantes sistemas de incineração industrial atuando de forma correta. Segundo o mesmo autor, podem-se citar os incineradores da Basf, Hoestch, Ciba e Bayer. De acordo com Gomide (1994), cita-se o sistema de incineração de tratamento de resíduos no pólo petroquímico de Camaçari (BA).

Conforme Rocca et al. (1993), esse método de tratamento, a incineração, pode ser utilizado para destruir grande parte de resíduos líquidos e sólidos perigosos. No Brasil, tem maior aplicação para resíduos domiciliares, sendo ainda pouco utilizado para resíduos perigosos.

Segundo Davis e Cornwell (1991) no projeto de um incinerador são importantes as características do resíduo: composição elementar (carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio), poder calorífico inferior (PCI) e teor de cloro (que deverá ser inferior a 30 % em massa em função deste componente e especialmente do ácido clorídrico formado ser agressivo). A concentração deste halogênio deverá ser baixa também em função da dificuldade em destruí-lo. Os parâmetros citados são importantes para a determinação do tempo e temperatura requeridos pelo incinerador para a destruição do resíduo. Foi constatado

que resíduos sólidos, mesmo aqueles que possuem PCI acima de 4700 kcal/kg, geralmente apresentam alto teor de umidade e não são autógenos (combustão autosustentável) até serem secos. Por isso, é utilizado inicialmente um combustível auxiliar para a secagem do resíduo.

Segundo Rocca et al. (1993), a verificação da possibilidade de incinerar um resíduo, bem como das condições operacionais para sua destruição, é feita com base em uma caracterização efetiva desse resíduo. Desta caracterização resulta a definição do tipo de incinerador e do sistema de controle da poluição do ar a serem utilizados. As informações necessárias para a caracterização dos resíduos são: quantidade, estado físico, poder calorífico, viscosidade (para líquidos), densidade (para gases), corrosividade, composição química e composição elementar.

De acordo com o mesmo autor o processo de incineração, deve ser visto como um conjunto de cinco sistemas, os quais têm como função: preparação do resíduo para a queima, combustão do resíduo, tratamento dos gases de saída, tratamento dos efluentes líquidos e acondicionamento e disposição dos resíduos sólidos gerados no processo de queima e nos equipamentos de controle de poluição do ar.

2.1.2 Características do incinerador

Na caracterização do incinerador, segundo Rocca et al. (1993), o fator mais importante é a combustão, onde através da oxidação térmica ocorre a destoxificação dos resíduos. O oxidante é o ar atmosférico e o processo de combustão é controlado por meio de três variáveis principais que são a temperatura, a turbulência e o tempo de residência. A temperatura representa a quantidade de energia fornecida ao resíduo para que ocorra quebra e recombinação de moléculas existentes. A turbulência indica o grau de mistura do resíduo com o oxigênio. O tempo de residência é o tempo no qual as substâncias permanecem na temperatura adequada, tempo este disponível para que as reações de oxidação aconteçam.

Conforme Davis e Cornwell (1991), o incinerador deverá ser projetado para alcançar 99,99% de destruição e eficiência de remoção (DRE) dos principais componentes orgânicos perigosos (POHCs). Para obter-se o DRE de 99% no projeto de um incinerador os fatores a serem estudados são a temperatura de combustão, o tempo de residência do gás e a eficiência da mistura do resíduo com o ar e o combustível auxiliar (se necessário). Em função da complexidade do material incinerado, dificuldades têm sido encontradas para determinar estes fatores.

Atualmente, os incineradores requerem excesso de ar para maximizar a formação de produtos da combustão completa (POCs) e minimizar a formação de produtos da combustão incompleta (PICs) que são indesejáveis em função de gerarem monóxido de carbono,

hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas, aminas e ácidos orgânicos. Em um incinerador bem projetado a quantidade destes produtos é insignificante.

2.1.3 Problemas de incineração

Segundo Aloy e Vulliermet (1981), os novos incineradores continuam com seus problemas sendo os mais freqüentes a alimentação, a corrosão e os gradientes heterogêneos de temperatura no processo de queima de resíduos industriais.

Conforme Davis e Cornwell (1991), verificam-se também outros problemas como a emissões de dioxinas e as cinzas originadas do processo de combustão que podem apresentar altos níveis de contaminação como metais não voláteis e substâncias orgânicas não queimadas. Quando o problema é a quantidade significativa de matéria orgânica, as cinzas podem ser reincineradas, porém em se tratando de metais as cinzas originadas do processo de incineração deverão ter um tratamento como resíduo perigoso antes de serem dispostas em aterros sanitários.

De acordo com Godolphim (2000), em função do exposto acima, atualmente os projetos de sistemas de incineração devem levar em conta a questão ambiental prevendo subsistemas para tratamento de águas, para controle de emissões em níveis regulamentados e para o destino adequado das cinzas geradas no processo.

Segundo Schaefer e Camargo (1985), um outro problema encontrado nos países industrializados, com o acréscimo do volume de resíduos e o conseqüente aumento do número de usinas de incineração, aliado ao aumento dos preços do combustível que suporta a queima, é a procura de meios para reduzir os custos operacionais das usinas de incineração de resíduos. Um dos meios encontrados foi utilizar o calor gerado pela queima para, através de caldeiras de recuperação de calor e turbogeradores, produzir energia elétrica. Esse binômio, incinerar e produzir energia elétrica, já é praticado na maioria dos países. Uma usina termelétrica alimentada por resíduos sólidos urbanos, pouco difere, em sua estrutura básica, de uma usina termelétrica convencional a carvão mineral ou óleo.

2.1.4 Vantagens e desvantagens da incineração

Conforme Bruner (1986), o método de incineração pode ser atrativo como disposição final de resíduos em vista do exposto a seguir:

- os componentes perigosos do resíduo são destruídos;
- o volume e a massa do resíduo são reduzidos para uma fração do tamanho original;

- a redução do resíduo é imediata; isto é, não requer longo tempo de residência no tanque de tratamento biológico ou em outro sistema de disposição na terra;
- o resíduo pode ser incinerado no local, sem ser transportado para uma área distante;
- a descarga no ar pode ser efetivamente controlada para dar um impacto mínimo na atmosfera;
- as cinzas do resíduo podem estar sujeitas a desclassificação como resíduo perigoso, neste caso, a incineração torna-se essencialmente um método final de disposição bem como um método para resíduos perigosos;
- a incineração requer uma área de disposição relativamente pequena;
- através de técnicas de recuperação do calor, o custo de operação pode ser reduzido ou compensado por uso ou venda de energia.

O método de incineração não é universalmente aplicado devido as considerações descritas a seguir:

- alguns materiais, tais como resíduos altamente aquosos ou solos não combustíveis, não são incineráveis;
- o controle de metais originados do processo de incineração pode ser difícil para resíduos inorgânicos que contêm metais pesados (Pb, Cr, Cd, Hg, Ni, As, etc);
- incineração representa alto custo;
- requer operadores treinados;
- combustível suplementar é requerido para trazer o incinerador para a temperatura de operação e, com alguns materiais, para manter as temperaturas de combustão.

Segundo Bruner (1986), a tendência atual é o aumento do uso da incineração. Esta é uma opção atraente para o crescente número de tipos de resíduos, tendo em vista que os aterros sanitários determinados para sua disposição estão no máximo de sua capacidade, particularmente na área de resíduos perigosos. Portanto, a incineração está se tornando o método mais atrativo para a disposição de resíduos.

Schaefer e Camargo (1985), comentam que a incineração, embora também apresente alguns problemas, como, por exemplo, a possibilidade de emissão de substâncias poluentes e o alto custo de investimento, mostra-se como a solução mais adequada em regiões de alta

densidade populacional, dada a sua grande capacidade de processamento e localização central.

2.1.5 Pirólise

A pirólise de acordo com Schaefer e Camargo (1985) - também conhecida por destilação a seco, desgaseificação ou carbonização à baixa temperatura - processa-se a uma temperatura bem mais baixa que a incineração. O processo de pirólise utiliza temperaturas entre 450°C e 500°C e insuficiência de ar, reduzindo drasticamente ou mesmo eliminando os fatores que possibilitam a oxidação dos metais pesados presentes. Esses metais permanecem no resíduo da pirólise, absorvidos pela matéria carbonosa não reagida, que age como uma espécie de carvão ativo retendo os metais. Nessas condições, esses metais podem ser depositados em aterros normais, sem perigo de posterior decomposição ou dissolução enquanto que na incineração a decomposição térmica via oxidação a altas temperaturas (maiores de 800°C) com fluxo de ar, muitos óxidos são formados durante a queima pela reação dos metais com o oxigênio do ar. Com o intuito de eliminar ou de minimizar a formação de tais óxidos é que o princípio da pirólise vem sendo aplicado no tratamento de resíduos com excelentes resultados.

De acordo com esses autores após a pirólise há redução de 90% do volume do resíduo, o mesmo apresentado pela incineração. Com isso a área disponível para o aterro terá um tempo de utilização muito superior, já que os resíduos a serem depositados representarão apenas 10% do volume inicial. Além disso, os depósitos de resíduos de pirólise, por estes terem alta densidade, podem ser recobertos com terra e plantados, sem necessidade de compactação. Mesmo sob a ação das águas da chuva não há riscos de fermentação ou de decomposição dos resíduos pirolisados, com conseqüente emissão de gases e odores ou contaminação das águas do subsolo.

Assim como a incineração, a pirólise aproveita também o potencial energético contido no resíduo. Uma parte dos gases produzidos durante a pirólise serve como combustível para o aquecimento do próprio processo, enquanto a outra parte é utilizada para geração de energia elétrica tanto para o consumo próprio como para o fornecimento à rede. A fração dos gases expelidos à atmosfera é bastante inferior a de outros processos e é mínima, ou mesmo nula, a percentagem de substâncias nocivas nela contida.

Segundo os mesmos autores e Horster (1997), além dessa autogeração de combustível e de energia elétrica, há também, durante o processo de pirólise, obtenção de razoável quantidade de energia sob forma de calor, que pode ser utilizada no próprio processo ou fornecida às indústrias próximas, para utilização como calor de processo ou para geração de vapor.

2.1.6 Tipos de incineradores

Diferentes tecnologias de incineração, segundo Dempsey e Oppelt (1993), têm sido desenvolvidas para manusear os vários tipos e estados físicos dos resíduos perigosos. Os quatro mais comuns projetos de incineradores são injeção líquida, forno rotativo, forno de grelha (leito fixo) e leito fluidizado.

Conforme Davis e Cornwell (1991), dois tipos de tecnologias são mais utilizadas para incineração: a de injeção líquida e forno rotativo. Aproximadamente 90% dos incineradores utilizam umas destas tecnologias. Destes, mais de 90 % são unidades de injeção líquida. Os outros incineradores são de leito fluidizado ou de deficiência de ar/sistema de pirólise.

De acordo com Dempsey e Oppelt (1993), o processo de seleção e projeto do sistema de incineração pode ser bem complexo. Felizmente, muitas indústrias realizam experiências que são publicadas, as quais orientam o projeto do incinerador.

Num incinerador existem quatro subsistemas que devem ser incluídos no sistema de incineração de resíduos perigosos, estes são: (1) preparação e abastecimento dos resíduos, (2) câmara de combustão, (3) controle da poluição do ar, (4) controle do efluente líquido e (5) manuseio de resíduos/cinzas. A seleção e combinação apropriada destes é função das propriedades físicas e químicas do resíduo a ser incinerado.

2.1.6.1 Incinerador de injeção líquida

Segundo Dempsey e Oppelt (1993), no incinerador de injeção líquida as câmaras de combustão são projetadas exclusivamente para resíduos líquidos. Este sistema, que pode ser visto na Figura 2.1, é relativamente simples. Consiste de um cilindro refratário (alinhado verticalmente ou horizontalmente) equipado com uma ou mais aberturas para o resíduo. Os resíduos líquidos são injetados através das aberturas, reduzidos a finas partículas e queimados em suspensão.

Os incineradores de injeção líquida verticais são utilizados quando o resíduo apresenta alto teor de sais orgânicos e fusibilidade das cinzas, enquanto que os de injeção líquida horizontal devem ser utilizados para resíduos que gerem poucas cinzas.

Conforme Davis e Cornwell (1991), a maioria dos incineradores de injeção líquida para resíduos perigosos injetam o resíduo apenas de 350 a 700 kPa através de um atomizador de bocal, dentro da câmara de combustão. O tamanho das partículas é de extrema importância, pois estes atomizadores são projetados em função destas.

Os incineradores de injeção líquida, geralmente, utilizam temperaturas entre 800 e 1600°C, alto grau de turbulência para atingir a efetiva destruição dos compostos orgânicos e tempo de residência de 0,5 a 2 segundos. A temperatura, a turbulência e o tempo de residência

devem ser sempre otimizados para aumentar a eficiência de destruição dos resíduos perigosos. Os incineradores de injeção líquida, conforme Rocca et al. (1993), apresentam vantagens e desvantagens descritas a seguir:

Vantagens:

- dispensam o uso de sistema contínuo de remoção de cinzas;
- apresentam baixo custo de manutenção;
- são destituídos de partes móveis e
- apresentam uma resposta rápida às mudanças das características do resíduo, pela variação imediata da temperatura.

Desvantagens:

- incineram apenas resíduos que podem ser atomizados através de bico do queimador;
- caso o resíduo não apresente poder energético suficiente para manter a temperatura (PCI maior que 2500 kcal/kg), haverá necessidade de combustível auxiliar;
- os queimadores estão sujeitos a entupimentos e
- o tamanho das partículas do resíduo é um parâmetro crítico para a operação.

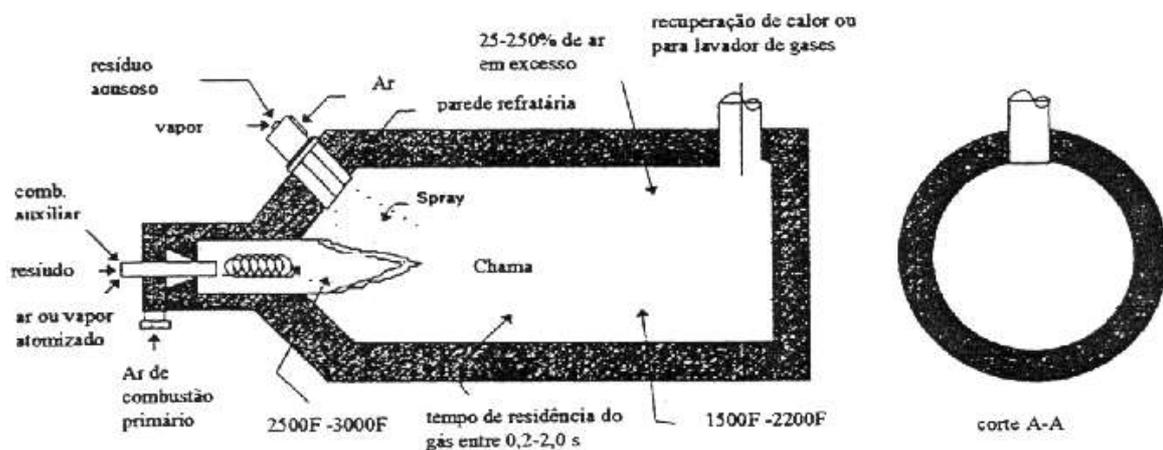


Figura 2.1: Incinerador de injeção líquida

Fonte: Godolphim (2000)

2.1.6.2 Incinerador de forno rotativo

Os incineradores de forno rotativo, conforme Davis e Cornwell (1991), cujo o esquema é mostrado Figura 2.2, são mais versáteis do que os incineradores de injeção líquida pois estes podem ser aplicados para a destruição de resíduos sólidos, lamas e líquidos.

Segundo Dempsey e Oppelt (1993), o forno rotativo consiste de uma câmara cilíndrica, revestida de material refratário que apresenta uma leve inclinação em relação ao plano horizontal. A rotação da carcaça auxilia o transporte do resíduo através do forno e favorece a mistura do resíduo com o ar de combustão. O fluxo de gás pode ser concorrente ou contracorrente ao resíduo. O tempo de residência do resíduo sólido no forno é geralmente de 0,5 a 1,5 horas. Davis e Cornwell (1991), enfatizam que o tempo de residência necessário para volatilizar o resíduo é controlado pela velocidade do gás, que, por sua vez, é baseada na velocidade rotacional do forno e no ângulo deste. De acordo com Dempsey e Oppelt (1993), a função do forno é converter resíduo sólido a gases, o que ocorre através da volatilização, destilação destrutiva e reações parciais de combustão.

Os sistemas de fornos rotativos típicos, de acordo com Davis e Cornwell (1991), incluem câmara de combustão secundária ou câmaras de pós-combustão para assegurar a completa destruição do resíduo perigoso. Os fornos operam a temperaturas de 800 a 1600°C. As câmaras de pós-combustão operam a temperaturas de 1000°C a 1600°C. Os resíduos líquidos são freqüentemente injetados no interior da câmara secundária. Após a volatilização e combustão, o resíduo deixa o forno e entra na câmara secundária, onde oxigênio adicional está disponível ou pode-se introduzir combustível auxiliar. Ambos, a câmara de combustão secundária e o forno são, geralmente, equipados com combustível auxiliar para dar início à incineração.

O incinerador de forno rotativo, de acordo com Rocca et al. (1993), apresenta vantagens e desvantagens. As vantagens são:

- apresenta grande flexibilidade operacional, pois permite incinerar resíduos sólidos, líquidos e semi-sólidos, além de resíduos relativamente volumosos, com a adaptação de diversos tipos de mecanismos de alimentação;
- possibilita a incineração de resíduos sólidos que se fundem no interior do forno;
- proporciona boa turbulência e grande quantidade de ar a ser misturado com o resíduo sólido;
- permite a remoção contínua das cinzas sem interferir com a combustão;
- é destituído de partes internas móveis;

- permite o controle do tempo de residência dos componentes não-voláteis por meio do ajuste da velocidade de rotação;
- permite o uso de equipamento de tratamento de gases por via úmida;
- minimiza a necessidade de preparação do resíduo, tal como mistura ou pré-aquecimento e
- pode ser operado a temperatura superiores a 1400 °C, o que é muito útil para a destruição de compostos termicamente estáveis.

As principais desvantagens segundo o mesmo autor são:

- requer altos investimentos para instalação;
- necessita de cuidados na operação para impedir danos aos componentes refratários do forno principalmente por choque térmico;
- pode promover a emissão de partículas de material antes da combustão completa;
- necessita freqüentemente de adição de ar devido aos vazamentos que ocorrem nas extremidades;
- promove uma elevada emissão de particulados e
- possui uma eficiência térmica relativamente baixa.

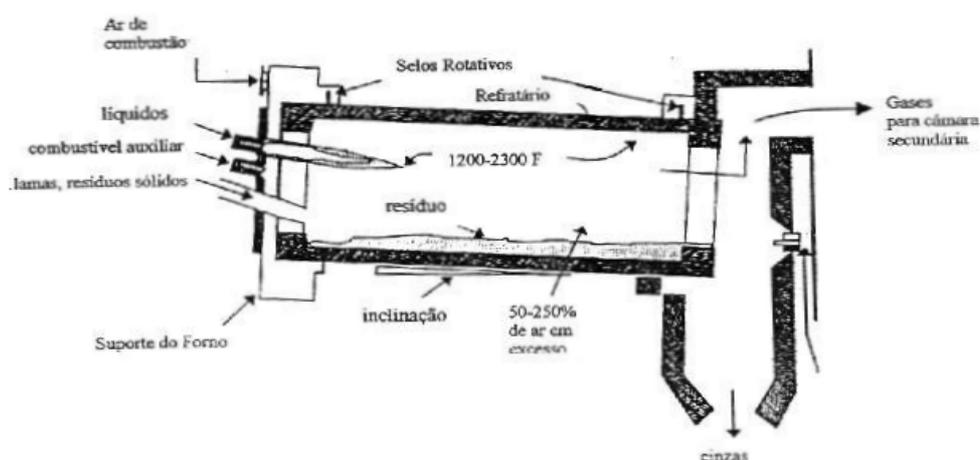


Figura 2.2: Incinerador de forno rotativo

Fonte: Godolphim (2000)

2.1.6.3 Forno de grelha ou de leito fixo

Os incineradores de leito fixo, segundo Dempsey e Oppelt (1993), são chamados de controladores de ar, deficientes de ar ou pirolíticos, sendo esta, atualmente, a terceira tecnologia usada para a incineração de resíduos perigosos. Estas unidades empregam dois estágios no processo de combustão. O resíduo é inserido dentro do primeiro estágio ou câmara primária, e queimado com 50 a 80% do ar requerido estequiometricamente. Estas condições de deficiência de ar proporcionam um aumento da fração volátil do resíduo a ser vaporizado pela oxidação da fração de carbono fixo. A fumaça e os produtos resultantes consistem principalmente de metano, etano e outros hidrocarbonetos, além de monóxido de carbono. O monóxido de carbono e os produtos obtidos na primeira câmara passam para o segundo estágio ou segunda câmara. Nesta câmara, ar adicional é injetado para completar a combustão, que pode ser auto sustentada ou mantida com a injeção de combustível auxiliar. Na câmara primária, as reações de combustão e a velocidade são mantidas em níveis baixos devido às condições de deficiência de ar para diminuir a entrada e saída de partículas.

As unidades de leito fixo tendem a ter menor capacidade de processamento de resíduos do que as de injeção líquida e fornos rotativos, em função das limitações físicas no abastecimento e no transporte de grandes quantidades de resíduos através da câmara de combustão. Porém o incinerador de leito fixo apresenta menor custo e potencialmente reduz o controle requerido para operação, tornando-o mais atrativo do que os fornos rotativos.

Conforme Ponte Filho (1988), a denominação de leito fixo originou-se do fato de que a camada de resíduo, que está sendo convertida dentro do gaseificador, mantém-se com espessura constante. Assim, os níveis superior e inferior do leito de combustível são, aproximadamente fixos. Dentro desse leito, o combustível move-se vagarosamente, de cima para baixo, passando por várias zonas distintas, saindo o resíduo e as cinzas pelo fundo. Os agentes de gaseificação, que podem ser diversos, como o ar, vapor d'água, oxigênio e outros, circulam, geralmente, em contracorrente, de baixo para cima.

Segundo o mesmo autor, os gaseificadores de leito fixo foram os primeiros a serem construídos e a sua tecnologia tem evoluído ao longo de várias décadas. Apresentam várias características que são vantajosas para o processo de gaseificação. O deslocamento do resíduo é em contracorrente em relação aos agentes gaseificantes e produtos de gaseificação, elevando o rendimento térmico. O contato em contracorrente permite que, tanto o resíduo, como os agentes gasosos, sejam pré-aquecidos, antes da gaseificação, aumentando a eficiência global dessas reações e, em consequência, a eficiência do processo. O longo tempo de residência do combustível, dentro do reator, possibilita conversão elevada da matéria carbonosa, contida no resíduo. A temperatura, relativamente baixa, de saída dos gases permitem um menor consumo de oxigênio ou ar, na zona de combustão, sendo necessária menor quantidade de gás de

combustão para pré-aquecer o resíduo, a fim de ocorrer as reações de gaseificação com vapor d'água. A Figura 2.3 mostra um esquema de incinerador de leito fixo.

Godolphim (2000) comenta que, entre as vantagens apresentadas pelo reator de leito fixo pode-se citar: o projeto conceitual é simples; a tecnologia é bastante conhecida, o que torna os custos com a manutenção e operação mais acessíveis, e a vida útil de incineração é longa. Este reator, no entanto, apresenta algumas desvantagens, tais como: na alimentação deve-se ter o cuidado de controlar o nível de umidade dos resíduos (para resíduos com alto teor de umidade o tempo na etapa de secagem ou volatilização deve ser maior); a grelha suporte do leito fixo tem vida útil curta devido às altas temperaturas de reação; é suscetível a problemas de operação quando materiais com alto teor de umidade são processados; o controle das camadas do leito pode ser difícil para operadores inexperientes e pode haver a formação de alcatrões em grande quantidade, ocasionando entupimentos indesejáveis.

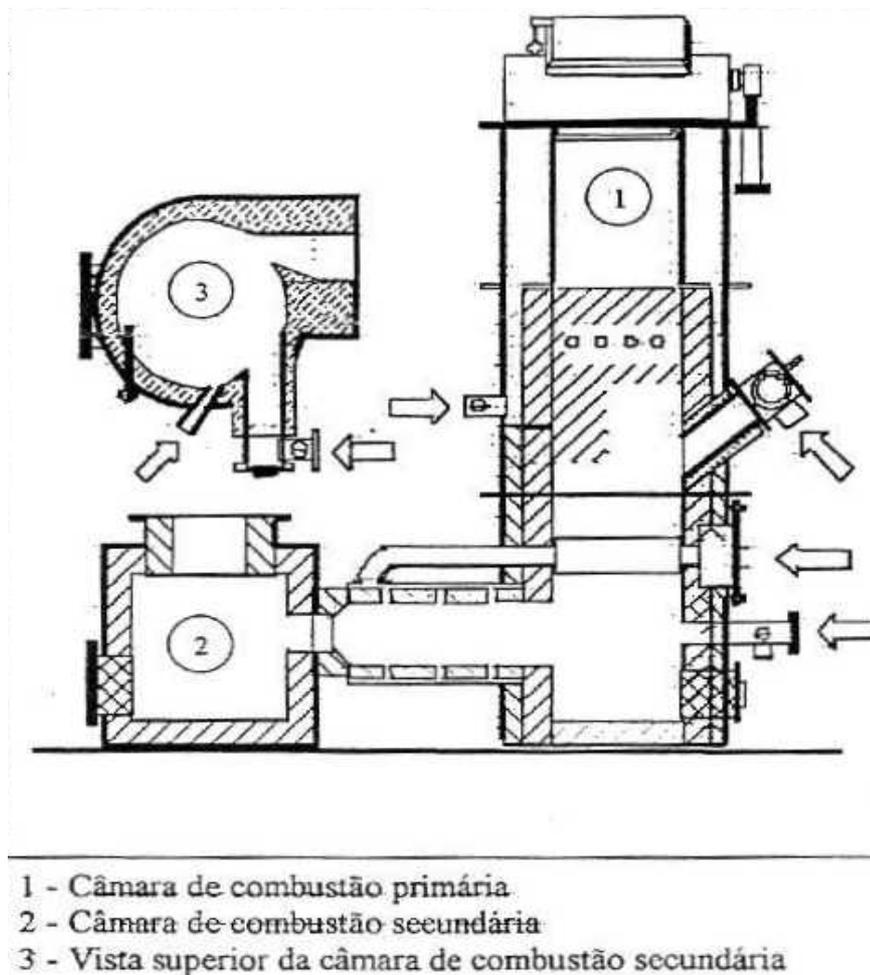


Figura 2.3: Incinerador de leito fixo da LUFTECH Ambiental Ltda

Fonte: Godolphim (2000)

2.1.6.4 Incineradores de leito fluidizado

De acordo com Geldart (1986), as pesquisas sobre leitos fluidizados são bastante animadoras e cheias de surpresas; novas técnicas de aplicações e melhorias do processo estão continuamente sendo feitas, particularmente na indústria, de forma que se pode dizer que, em relação a este tipo de pesquisa, os próximos 20 anos serão provavelmente tão interessantes como os últimos.

A fluidização, conforme Kuni e Levenspiel (1969), é uma operação na qual sólidos parecem estar num estado de fluido, através do contato com gás ou líquido. O método de contato tem um número não usual de características, e a engenharia de fluidização preocupa-se em verificar o que pode ser alterado no processo, tornando-o cada vez mais vantajoso à indústria.

Os incineradores de leito fluidizado, segundo Dempsey e Oppelt (1993), têm servido por um longo tempo aos processos da indústria química e têm sido usados para queimar lamas, geralmente de resíduos municipais provenientes de plantas de tratamento de resíduos. Este tipo de sistema de combustão somente a pouco tempo começou a ser aplicado na incineração de resíduos perigosos. O incinerador de leito fluidizado deve apresentar um leito circulante ou borbulhante. Ambos os tipos, conforme Figura 2.4, consistem de um vaso de combustão parcialmente cheio com partículas de areia, alumina, carbonato de cálcio ou outro material. O ar de combustão é fornecido através de uma placa distribuidora na base do combustor a uma taxa suficiente para fluidizar o leito. As temperaturas de operação são normalmente mantidas entre 760 e 871°C e o excesso de ar requerido é aproximadamente de 25% a 150% .

Os incineradores de leito fluidizado podem ser utilizados para líquidos, lamas ou materiais sólidos incluindo o solo. Por permitir uma boa distribuição do resíduo dentro do leito e remover os sólidos residuais originados, os incineradores de leito fluidizado oferecem alta eficiência de transferência de calor, alta turbulência e temperatura uniforme ao longo do leito.

A dimensão da câmara de combustão, as condições de operação (temperatura de combustão, tempo de residência, eficiência da mistura do resíduo/combustível/ar) e a natureza do sistema de controle da poluição do ar e cinzas/resíduos manuseados são determinadas pelas propriedades físicas, químicas e termodinâmicas dos resíduos. Entre as propriedades químicas citam-se a composição elementar e entre as propriedades físicas o teor de umidade. Estas são necessárias para a determinação da quantidade de ar estequiometricamente necessário para combustão e do fluxo de gás requerido. É importante entender que as variações das temperaturas típicas de operação, do tempo de residência do gás e sólido e das taxas de

excesso de ar para cada incinerador podem diminuir a eficiência de remoção e destruição do resíduo.

Segundo Kuni e Levenspiel (1969), da mesma forma que os demais tipos de incineradores o de leito fluidizado apresenta vantagens e desvantagens. As vantagens do leito fluidizado são:

- a sua operação é simples e o seu controle é automático;
- é um equipamento adequado a processos contínuos em grande escala industrial;
- permite altas taxas de transferência de calor e massa fluido-partícula, quando comparado com outros modelos;
- permite alta taxa de transferência de calor do leito fluidizado e de objetos submersos neste e do leito com as paredes do equipamento e
- possibilita rápida mistura entre os sólidos proporcionando condições isotérmicas ao longo do reator .

Por outro lado as desvantagens do leito fluidizado são:

- proporciona atrito entre as partículas e as paredes do equipamento;
- os custos de operação são relativamente altos, principalmente, com energia;
- em caso de altas temperaturas, havendo um pequeno descontrole na fluidização, pode acarretar a formação de aglomerados que crescem e obstruem completamente partes do equipamento ou o próprio distribuidor, interrompendo a distribuição;
- não são recomendáveis em processos onde as partículas não permitem uma fluidização adequada, e com partículas frágeis porque se pulverizam. Em caso de operações catalíticas à alta temperatura, a aglomeração e a sinterização de partículas finas podem requerer a diminuição da temperatura, reduzindo assim a performance do sistema.

Segundo os mesmos autores apesar da série de desvantagens, as vantagens são maiores e favorecem o uso do leito fluidizado nas operações industriais, mas por causa destas desvantagens nem sempre foi obtido sucesso, mas foi verificado que as vantagens deste processo prevalecem e é possível o uso do leito fluidizado em diversas operações industriais.

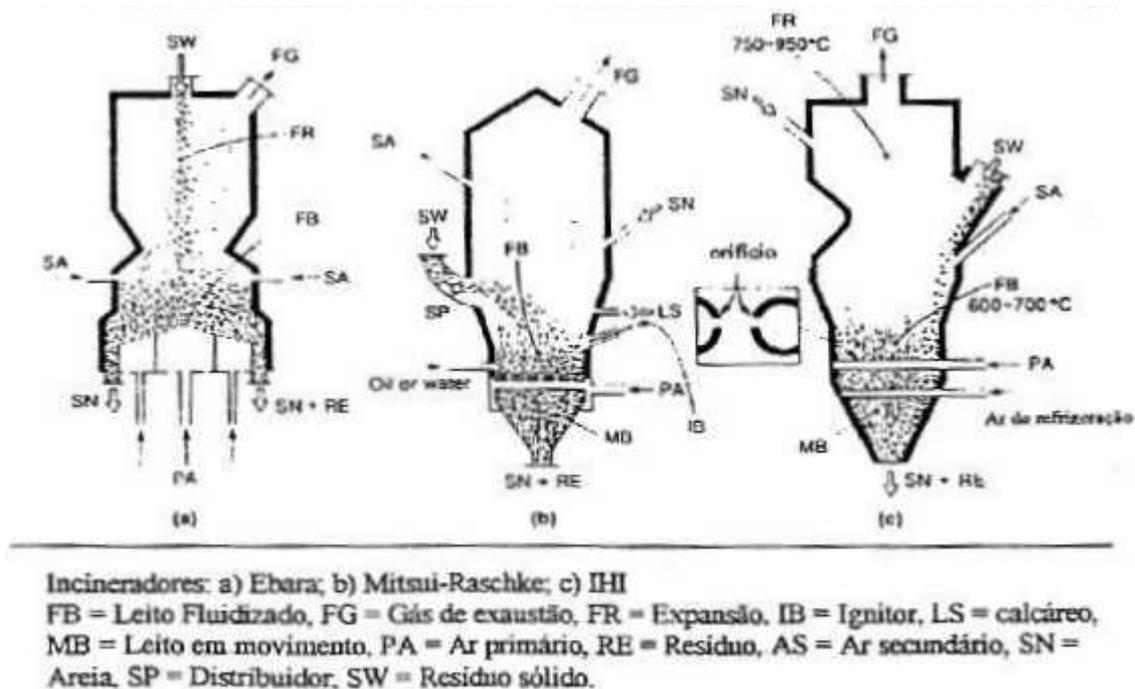


Figura 2.4: Incinerador de leito fluidizado

Fonte: Godolphim (2000)

2.1.7 Tecnologias de incineração

Nesta seção será comentada a nova tecnologia que está sendo empregada nos processos de incineração de resíduos.

2.1.7.1 Tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC)

Conforme Moura (1998), o processo de Gaseificação e Combustão Combinadas (GCC) é um procedimento térmico, não poluente e adequado para destruir resíduos sólidos e líquidos em instalações da indústria química. No processo, a mistura de resíduos é inicialmente gaseificada em um gaseificador de fluxo cruzado, passando através de um leito incandescente, seguindo-se a combustão dos gases formados a temperaturas acima de 1.100 °C. Os efluentes das instalações GCC são essencialmente gases e cinzas, ambos inertes.

Segundo Godolphim (2000), esta tecnologia é baseada na gaseificação termoquímica, isto é, na transformação de resíduos orgânicos, sólidos e/ou líquidos, em gás combustível, envolvendo reações de pirólise, oxidação e redução. A utilização de combustível auxiliar está associada ao poder calorífico e à constituição do resíduo a ser incinerado. De qualquer forma, o resíduo dentro do reator de gaseificação é transformado em uma mistura gasosa combustível. Tipicamente a mistura poderá conter os gases leves, tais como, monóxido de

carbono, hidrogênio, hidrocarbonetos, vapor d'água, nitrogênio e um pouco de oxigênio; os dois últimos provenientes principalmente do ar de gaseificação.

De acordo com o mesmo autor a decomposição termoquímica da matéria no sistema GCC dá-se em quatro etapas. A primeira etapa consiste na secagem dos materiais sólidos e na evaporação de substâncias voláteis presentes no resíduo e no combustível auxiliar. A etapa seguinte recebe o nome de craqueamento térmico, onde os sólidos e a mistura de vapor d'água e de compostos voláteis são decompostos por ação do calor, em carbono, gases e vapores combustíveis. Na terceira etapa, que se constitui em uma etapa de combustão completa (oxidação), é fornecida a energia necessária para a gaseificação, visto que as reações são endotérmicas. Na quarta etapa, denominada de etapa de redução, os gases e vapores produzidos são forçados a passar através de um leito de carvão incandescente, onde é formada a mistura gasosa combustível.

2.2 Resíduos de curtumes

Conforme Springer (1985), os resíduos das indústrias de peles e couros, sob o ponto de vista de sua valorização econômica, adequação ao meio ambiente e outros, têm recebido especial atenção, em nosso país.

Em princípio, esta maior atenção deve-se à necessidade de atingir níveis de emissão de poluentes inferiores aos fixados pelas autoridades competentes.

2.2.1 Tipos de resíduos de curtume

Comte (1982) enfatiza que, da mesma forma que outros resíduos industriais, a natureza dos resíduos de curtumes é extremamente variada. Trata-se tanto de embalagens sem utilização como, por exemplo, tonéis metálicos, caixas de papelão, caixotes e "pallets" de madeira, como de resíduos de pele com grau de umidade variável e provenientes dos diversos estágios da elaboração do couro.

Segundo Springer e Lucchese (1982), durante o ciclo produtivo de um curtume, 50% das substâncias da pele inicial são transformadas em resíduos. Este dado permite verificar a necessidade de serem desenvolvidas tecnologias que possibilitem dar um aproveitamento econômico a tais rejeitos industriais, pela alta participação deles no valor da matéria - prima (pele).

De acordo com Springer (1985), durante o processo de elaboração de um couro são produzidos resíduos que podem ser removidos como sólidos ou serem veiculados nos despejos líquidos dos curtumes.

Os resíduos presentes nos efluentes líquidos podem apresentar-se flutuando, suspensos ou dissolvidos, podendo ser removidos durante os processos de tratamento depurador dos despejos líquidos.

Os tipos de resíduos sólidos, conforme Springer e Lucchese (1982) e Springer (1981), produzidos em indústrias de peles e couro, e que não estava presente no efluente líquido podem ser basicamente classificados em dois grandes grupos que são descritos a seguir.

1. Resíduos sólidos não curtidos

carneça: obtida na operação de descarte, compreendendo tecidos adiposo, conjuntivo e muscular;

aparas não caleadas: são fragmentos de couro ainda não submetidos ainda à depilação pelo caleiro;

aparas caleadas de segunda: são fragmentos de couro submetido à depilação e caleiro, mas não divididos, e

aparas caleadas de primeira: são fragmentos de couro caleirados e divididos.

2. Resíduos sólidos curtidos:

aparas de couro curtido: compreendem o pó de lixadeira, a serragem da operação de rebaixamento e as aparas de rebaixadeira.

No processamento do couro, de acordo com Basegio (1997), o resíduo que maior problema acarreta é a serragem, oriunda da operação de rebaixamento que tem a função de uniformizar a espessura do couro.

O destino final destes resíduos envolve aspectos ecológicos e econômicos e de acordo com Comte (1982), os resíduos sólidos curtidos são os de maior interesse, pois os resíduos de peles e couros constituem, incontestavelmente, a maior tonelagem existente e sua eliminação torna-se, por isso, um problema cada vez mais delicado.

2.2.2 Tratamento de resíduos de curtume

Segundo Springer (1985), a temática do tratamento e aproveitamento de resíduos industriais, envolve inúmeros aspectos, em relação a parâmetros que caracterizam as cargas poluidoras e que são avaliados através de análises físico-químicas. As análises físico-químicas que permitem avaliar os parâmetros que caracterizam os resíduos sólidos e as outras cargas poluidoras são inúmeras. Entre estas destacam-se: demanda química de oxigênio (DQO), oxigênio dissolvido, teor de cromo, pH, temperatura, cor e outros.

Vários trabalhos, conforme Dalla Zen e Becerra (1998), são realizados, seguindo a orientação atualmente aceita para o tratamento de resíduos sólidos perigosos que, em ordem de importância, indicam:

- não geração ou diminuição de sua produção;
- reciclagem ou reaproveitamento em outros processos, e
- tratamento físico, químico ou biológico para sua inertização.

Em vista disto, no setor de processamento de couro, há uma crescente preocupação, mais precisamente das indústrias que produzem couro curtido ao cromo, em adequar-se às normas internacionais de gestão ambiental, tal como a série ISO 14000. Estas normas vem estimulando a realização de diversos trabalhos que tem por finalidade promover uma destinação adequada dos resíduos sólidos, considerados perigosos em função da presença de compostos de cromo resultantes do processo de tratamento do couro.

A indústria do couro, conforme Comte (1982), enfrenta o problema sério: a eliminação de seus resíduos sólidos, além da depuração de seus efluentes.

Em função deste problema, o artigo da Fundacouro (1994), entidade mantida pelas indústrias de curtumes brasileiras, salienta que está encaminhando projetos na área ambiental. As pesquisas previstas estão relacionadas aproveitamento de lodo, contendo cromo, em solo agrícola, a queima de aparas e farelo das indústrias de curtume e calçados e a separação e reaproveitamento do cromo e da proteína da serragem de rebaixadeira.

Segundo Compassi (1994), no gerenciamento de resíduos sólidos gerados pelas indústrias curtidoras, um dos problemas que persiste é a serragem de rebaixadeiras, ou seja, resíduos de couro *wet-blue*. Os couros denominados *wet-blue* são couros em estado de curtidos – úmidos. Seu volume e sua classificação pela NBR10.004 causam gastos consideráveis para o seu descarte.

O que será apresentado, a seguir, são diferentes soluções propostas para utilização dos resíduos de couro *wet blue*.

2.2.2.1 Separação e recuperação de cromo e proteína

Segundo Reis e Beleza (1989), a hidrólise de proteínas pode ser obtida por aquecimento em presença de ácidos concentrados, soluções alcalinas ou processos enzimáticos.

De acordo com Heidemann (1992), o material curtido ao cromo pode ser descurtido, com o uso de fortes agentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio ou o cloro, em condições

levemente alcalinas. A remoção do cromo, no entanto, nunca é completa e requer várias repetições, o que é muito dispendioso e demorado; quanto mais se repetir o procedimento, mais o colágeno decompõe-se, e fica na solução, resultando numa mistura de cromo (VI) e proteína. Mesmo assim este processo não possibilita uma separação completa. Além do mais, o descurtimento oxidativo e a decomposição tornam-se mais difíceis e incompletos quanto mais neutro ou velho for o material curtido.

Pode-se utilizar outro processo de descurtimento, por tratamento com ácido, menos dispendioso. Porém neste caso, só é possível dissolver frações limitadas do cromo presente no material curtido. Em qualquer caso tanto processo de descurtimento ácido como o oxidante não são recomendados para a separação do cromo da proteína.

O processo de hidrólise alcalina consiste na destruição das serragens, fervendo-as com hidróxido de cálcio. Este processo é muito mais eficiente e produz um lodo de hidróxido de cromo contendo cal não dissolvido e gesso, além de uma solução de hidrolisado de proteína que pode ser dessalinizada por um tratamento com dióxido de carbono. Estes hidrolisados são produtos úteis no mercado e os benefícios são a força motriz para começar este processo, desde que o depósito do lodo cromado possa ser administrado ecológica e economicamente. Em geral a proteína extraível mantém-se mais intacta quanto mais cuidadosamente tiver sido feita a hidrólise alcalina.

A proteína descromada é tratada com água quente, para extração da gelatina, porém quantidade extraída é muito limitada, ficando a maior parte da proteína no lodo. Nesse particular, existe, portanto, uma relação mútua entre a força da hidrólise e da proteína. O tempo de hidrólise e a temperatura são duas das condições a serem controladas.

Para uma melhor decomposição das serragens cromadas utilizam-se enzimas proteolíticas. No entanto, o material curtido ao cromo somente pode ser atacado pelas enzimas proteolíticas, se a estrutura do couro for antes desnaturada. Assim é preciso ferver o couro previamente, com água pura e hidróxido de cálcio.

Cantera (1997) enfatiza que a tecnologia da hidrólise alcalina auxiliada pela ação de enzimas proteolíticas à temperatura de 55°C e pH entre 10 e 11, origina dois produtos: o colágeno hidrolisado e hidróxido de cromo insolúvel. A proteína obtida pelo método da hidrólise alcalina pode ser utilizada para rações animais, produtos químicos, colas, aditivos, pesticidas, fertilizantes e outros.

O trabalho da Utresa (1999) relata que o processo de hidrólise das cadeias protéicas do couro, cuja estrutura colágena pode ser decomposto por hidrólise ácida, alcalina ou enzimática é uma alternativa para o destino final do farelo de rebaixadeira, processo este que não envolve alta tecnologia tampouco investimentos vultosos.

2.2.2.2 Incineração

De acordo com Dalla Zen e Becerra (1998) e Brunner (1988) em função da análise química dos resíduos de couro *wet-blue*, ser possível classificá-los, como resíduo combustível, ou seja, um resíduo cujo poder calorífico é suficiente para manter uma combustão auto-sustentável sem a necessidade de outra fonte de calor. Assim é importante que sejam estudadas alternativas que visem aproveitá-los como combustível.

Dexheimer (1992) enfatiza que a incineração é uma alternativa, quando se tem resíduos com alto teor de matéria orgânica e que possibilitam a utilização da energia gerada.

Conforme Compassi (1994), em função do poder, calorífico apresentado pelo resíduo de couro *wet-blue*, e de acordo Jones (1979) se a “Environmental Protection Agency” (EPA) não retirar o cromo (III) da lista tóxica, ou se o manganês apresentar-se em concentrações suficientes para oxidar o cromo, quando este for disposto em aterros, a solução parece ser mesmo a incineração.

A viabilidade, de acordo Dalla Zen e Becerra (1998), de utilização dos resíduos de couro em equipamentos térmicos tradicionais, tais como fornalha e geradores de vapor, está diretamente ligada à obtenção de uma combustão com alta eficiência que garante uma liberação de produtos provenientes da combustão incompleta (PCIns), juntamente com emissões sólidas, em concentrações compatíveis com os valores limites impostos pelas normas de controle ambiental.

O processo de combustão em leito fluidizado pode ser uma solução adequada para promover uma eliminação segura e ambientalmente aceitável dos resíduos de couro ao cromo provenientes de curtumes e indústria de calçados.

A utilização do processo de incineração em leito fluidizado, entre os diversos processos empregados para a combustão adequada de resíduos sólidos, é uma das principais alternativas, pois conforme Anthony, citado por Dalla Zen e Becerra (1998), no processo de combustão todos os compostos orgânicos presentes no combustível, reagem, mesmo em baixas temperaturas, devido principalmente a isothermicidade, qualidade de mistura e tempo de residência adequados.

Os resultados relativos à liberação de gases isentos de PCIns e emissão de particulados dentro do limite permitido pelas normas ambientais brasileiras e européia comprovam a adequação do processo de combustão em leito fluidizado.

A combustão em leito fluidizado, de acordo com Basegio et al. (1997), desde que devidamente otimizada e controlada, vem sendo apontada como uma rota para o tratamento e reciclagem desse tipo de resíduo, pois além de reduzir significativamente a quantidade do

mesmo, fornece uma cinza rica em óxido de cromo que pode ser utilizada como matéria-prima por diferentes segmentos industriais.

De acordo com Jones (1979), os resíduos de couro *wet-blue*, que são considerados tóxicos ou reativos devido ao teor de cromo, devem ser incinerados de uma maneira segura para o meio ambiente. O cromo existente nas cinzas poderá ser recuperado em forma de solução de dicromato (Cr (VI)) ou como uma pasta de hidróxido de cromo (III) de consistência uniforme.

Conforme Comte (1982), independentemente do tipo de equipamento utilizado, (incineradores de placa fixa, com leito fluidizado ou rotativo), dependendo da quantidade de resíduos, é indispensável prever uma combustão posterior a 800°C, a fim de eliminar qualquer risco de odor. A destruição provocada por incineração do couro *wet-blue* pode permitir, por seu poder calorífico elevado (4000 a 5000 kcal/kg), a recuperação de energia bem como a recuperação do óxido de cromo que pode ser reciclado a partir das cinzas.

Segundo Germann (2000-a), a incineração de dejetos dos restos de rebaixamento do couro e recortes, artigos “velhos” de couro e lodos de cromo, necessitam de condições de controle para evitar a formação de cromo hexavalente. A combustão com excesso de ar forma cromo hexavalente, porém é possível, usando aditivos a base de silicato, fundir esta cinza em grânulos insolúveis, evitando desta forma a lixívia. Alternativamente, é possível a extração do dicromato solúvel, regenerando o cromo. A recuperação de energia, seja como gás combustível ou como calor, é uma opção praticável.

2.2.2.3 Disposição no solo

O aterro de resíduos sólidos industriais, conforme Bugin (1994), é definido como a técnica de disposição de resíduos industriais perigosos ou não, no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública e a segurança da população minimizando o impacto ambiental. Este método utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos numa menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível. Para isso é necessário cobri-los com uma camada de terra, na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores se possível.

De acordo com Claas e Maia (1994), e com a NBR 1004 da ABNT, quando um resíduo contiver substâncias classificadas como perigosas, deverá ser previsto o seu confinamento em um aterro sanitário para resíduos industriais perigosos (ARIP).

Segundo Bugin (1994), a disposição de resíduos sólidos no solo, quer pelo simples descarte de forma ilegal, ou através de aterros sanitários é a prática mais utilizada para destinação final, apesar de que as técnicas atuais de gerenciamento ambiental recomendam que esta deva ser a última opção escolhida. Segundo o mesmo autor, apresentando os dados

técnicos obtidos por Jair Rosa Cláudio, nos países de primeiro mundo a porcentagem de resíduos destinados a aterros é muito alta. Nos Estados Unidos é de, aproximadamente 80%; na Inglaterra, 100%; na Alemanha, 70%. Na América Latina esta taxa é de cerca de, 98% sendo que na maioria das áreas de disposição não há nenhum tipo de controle, o que é alarmante.

De acordo com Springer e Lucchese (1982), a área destinada para aterro deve levar em conta fatores ambientais e efeitos sobre a saúde. Não deve existir a possibilidade de contaminação do lençol freático ou de cursos d'água superficiais. A localização deve ser distante de aglomerações humanas e cercada de vegetação abundante. Após alguns anos, aquele local poderá ser usado para implantação de áreas de esporte, lazer ou equivalente.

Dexheimer (1992) enfatiza que em função do solo possuir a capacidade de absorção, deve-se caracterizar o corpo receptor do efluente, resultante da lixívia, verificando se mesmo tem a capacidade de auto depuração e de diluição do efluente que será oriundo do solo. O solo é um suporte do resíduo sólido e, como tal, terá reflexo a longo prazo sobre o corpo receptor dos efluentes.

Segundo Mason et al. (1990), quando a disposição final dos resíduos perigosos é feita em aterros, a mobilidade dos constituintes químicos é de maior interesse. Os resíduos sólidos dos curtumes, considerando-se que as aparas são materiais que apresentam alto teor de cromo, e de acordo com Maioli e Silva (2000), de baixo peso específico, ocupando muito espaço, tornam-se um problema quando seu destino são células de confinamento

Atualmente, enfatiza Mailoi e Silva (2000), a disposição destes resíduos no solo; através de descarte aleatório ou através de aterros sanitários, é muito utilizada para a destinação final, alcançando a porcentagem de 98%, sem qualquer método de controle ambiental.

Conforme Porst (1994), devido ao um grande número de depósitos de resíduos da indústria coureira sem controle, originaram-se lençóis de água contaminados nas zonas metropolitanas não se podendo utilizar como fonte de água potável, devido a poluentes como hidrocarbonetos clorados, metais pesados e outros.

Segundo o mesmo autor, os resíduos sólidos, serragens cromadas, retalhos de *wet-blue*, recortes de couro curtido ao cromo são considerados resíduos perigosos e, por isso, devem sujeitar-se a um tratamento e a um sistema de depósitos especiais. O depósito de serragens cromadas é particularmente dispendioso, já que deve ser manipulado como resíduo perigoso.

Em serragens cromadas, ao realizar-se o ensaio de lixiviação (NBR 10005), que de acordo com Dexheimer (1992), representa o efeito da chuva sobre o resíduo, a preocupação

principal é com os metais pesados, sulfato, sulfito, cloro e compostos orgânicos. Entre os metais pesados encontrados em resíduos de curtumes, somente o cromo está presente em concentração significativa, enquanto que, o teor dos demais é geralmente, inferior ao máximo permitido pelas normas de controle ambiental.

Apesar dos problemas que existem, o aterro, Compassi (1994), enfatiza que os aterros são uma solução tecnicamente aceitável, quando bem conduzida, mas requer uma área física que pode não estar disponível nas imediações dos geradores de resíduos.

2.2.2.4 Outras aplicações

De acordo com Spier e Westhauser (1994), os resíduos sólidos produzidos em curtumes, constituídos de restos de rebaixadeira, pó de lixadeira e aparas curtidas ao cromo, podem ser utilizados para a confecção de materiais alternativos.

Os autores citados anteriormente realizaram estudos de aproveitamento de resíduos de couro. Os resultados alcançados são os seguintes:

- estudaram a utilização da serragem de couro curtido ao cromo como material composto com borracha sintética e fibra de colágeno. Os resultados indicaram que o material pode ser utilizado em divisórias e tem qualidades especiais de isolamento acústico;

- utilizaram fibras de couro aglomeradas e placas de vermiculita para a fabricação de placas conjugadas. As placas de vermiculita (silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro, entre outros elementos) são isolantes e de grande aplicação comercial. Porém, o seu acabamento superficial e sua baixa resistência mecânica, vem restringindo seu uso. Mas, mesmo assim, estas placas compostas estão sendo utilizadas em paredes, divisórias e forros;

- descreveram as aplicações dos resíduos sólidos curtidos aglomerados com misturas de elastômeros e interpretaram os efeitos da adição desses resíduos. Estes aglomerados com elastômeros podem ser aplicados industrialmente como carga na fabricação de tapetes de borracha para carros, laminados duplos para piso além de componentes para calçados;

- utilizaram os resíduos sólidos curtidos como componentes em mistura betuminosas para isolamento acústico. A adição de fibras de couro curtido à mistura betuminosa modifica positivamente as características reológicas da mistura base e permite a sua aplicação em condições ambiente na forma de placas acústicas isolantes. A utilização das fibras de couro curtido ao cromo com laminados acústicos assegura um isolamento eficaz e ação acústica dissipativa múltipla (amortizante, isolante e absorvente);

- realizaram um trabalho relacionado com a produção de couro regenerado a partir de resíduos curtidos e retalhados das fábricas de calçados, segundo a técnica papeleira. Os couros

regenerados são considerados substitutos inferiores ao couro, mas são novas alternativas para as fábricas de calçados. Estes podem ser mais convenientes que o couro convencional porque pela composição pode-se regular as propriedades do produto e ajustá-lo para uso adequado em contrafortes, palmilhas, solas, etc.

Oliveira Júnior e Topper (1982) fabricaram couro aglomerado para ser utilizado no desenvolvimento de placas aglomeradas de fibras de couro para aplicação como revestimento na construção civil. O aglomerado de fibras de couro mostrou-se viável, e apresentou bom acabamento superficial, estabilidade dimensional, além de boas propriedades mecânicas.

Basegio (1997) estudou o uso das cinzas proveniente da queima de resíduos de curtume em leito fluidizado à temperatura de 700°C na produção de material refratário, em vista destas cinzas oriundas da combustão apresentarem um grande percentual de óxido de cromo que apresenta caráter refratário. O autor realizou experimentos com a mistura destas cinzas e óxido de magnésio e alumina. Pelos resultados obtidos ficou comprovado que é possível obter um material com composição típica de materiais refratários, empregando cinza da serragem de couro curtido ao cromo na sua formulação, em percentual de 30% em peso. Através dos ensaios de lixiviação dos materiais obtidos a partir da reutilização do resíduo contendo óxido de cromo foi possível classificá-lo como material inerte.

Comte (1982) descreveu várias utilizações para os resíduos sólidos curtidos ao cromo. Estes, segundo o autor, podem ser destinados à fabricação de:

- materiais compostos à base de fibras de couro secas para obter produtos de caráter têxtil. Os materiais obtidos possuem grande parte das propriedades mecânicas e higiênicas das fibras sintéticas de couro exigidas para as seguintes utilizações: palmilhas, forros, cabedais de calçados, artigos de couro, móveis e revestimento de mural.

- couros reconstituídos (“synderm”), elaborados com a finalidade de obter-se um novo material com boa performance física, utilizando a técnica papelreira de fabricação e os equipamentos correspondentes. Esta técnica consiste na mistura das fibras de couro úmidas e sua compactação térmica por fusão. O material obtido apresenta capacidade de absorção, estabilidade dimensional, aptidão à termoconformação e à termossoldagem. Este material está sendo utilizado como palmilha, contrafortes pré-conformados, e em artigos de couro, onde pode ser usado como reforço, forro ou material de separação.

- produtos de limpeza para solos industriais a partir de resíduos de rebaxe, úmidos, que apresentassem as características de absorção, polivalência de uso, não tóxico, não abrasivo, não escorregadio, dificilmente inflamável, mas podendo ser destruído por incineração após saturação. O produto obtido é utilizado para absorver o óleo combustível ou a gasolina nos depósitos, nas garagens e nos postos de gasolina. Este produto ao ser destruído

por incineração após o uso pode permitir, por seu poder calorífico elevado (> 5000 kcal/kg seco), a recuperação do óxido de cromo reciclado a partir das cinzas.

- substituição de cargas fibrosas (fibras de amianto ou celulose) para a obtenção de materiais mais resistentes e abrasivos e com propriedades melhores e de custo inferior podendo ser utilizado em plaquetas de freio.

Jones (1979) estudou a ação do cromo como coagulante, que em concentrações de aproximadamente 150 mg/l, age independentemente como um coagulante e precipita resíduo líquido de curtume em um pH ótimo de 8,5. A concentração de cromo residual pode variar de 20 a 25 mg/l (dependendo da percentagem de gordura, óleo e proteínas presentes). Se as aparas são previamente adicionadas para precipitação, a gordura e o óleo são absorvidos e o nível de cromo fica entre 1 e 3 mg/l. As aparas de couro podem também adsorver 50 a 75% da cor e das substâncias tóxicas.

Segundo o mesmo autor, o uso das aparas de couro curtido ao cromo utilizando o cromo como coagulante pode eliminar a necessidade de construir uma estação de tratamento secundário, que é muito cara, para tratar o efluente a fim de que possa ser liberado para o rio ou oceano.

Okamura e Shirai (1973) estudaram a utilização das fibras de colágeno com cromo em partes de um equipamento de som, e constataram que a taxa de absorção do som pelas fibras de colágeno com cromo foi 20% mais alta do que as de fibras de vidro. Portanto, estas fibras de colágeno podem ser úteis para o uso em equipamentos de som.

Sob o ponto de vista econômico, segundo Springer e Lucchese (1982), algumas aplicações só apresentam viabilidade a partir de determinada escala de produção, o que torna interessante a associação de interesses de vários curtumes num empreendimento.

2.2.3 Cromo em resíduos de curtumes

De acordo com Rutland (1991), o sulfato básico de cromo trivalente $[(H_2O)_5CrOHSO_4]$ é o agente curtente usado por aproximadamente 90% das indústrias de couro, apesar de, conforme Torres (1999), seu emprego ser questionado por ambientalistas que o qualificam como um produto cujo uso põe em perigo a saúde humana e o meio ambiente. Mas, apesar dos esforços das pesquisas mundiais em substituí-lo, não foi encontrada alternativa melhor.

Este agente curtente usado no processo de curtimento, de acordo com Texeira et al. (1999), utilizado nas indústrias de processamento de couros produz resíduos com a presença de cromo. Este resíduo é volumoso e impregnado de sais curtentes altamente tóxicos que,

segundo a norma brasileira NBR-10004 da ABNT, são classificados como Resíduos Classe I, perigosos, necessitando portanto, de tratamento e disposição específicos.

Conforme Jones (1979), para curtir a pele pelo processo de curtimento típico, mais de 2/3 do cromo não chega ao produto final. Cerca de 10 a 40 % do cromo permanece no resíduo líquido, dependendo da quantidade de cromo usado e do uso de vários aditivos. A outra parte, (1/3) do cromo, fica nos resíduos sólidos na forma de aparas. Este resíduo de couro usualmente contém 3 a 4% de cromo. De acordo com Milacic (1992), as pesquisas indicam que mais de 90% do total do cromo na aparas de couro está na forma quimicamente inerte e menos de 0,003 % existe na forma de cromato, que é tóxico. O resíduo sólido, enfatizam Brandini e Alencar, citados por Maioli (2000), impregnado de sais de cromo, produzido na operação de rebaixe é considerado um problema, uma vez que é altamente tóxico, apresentando 50 % de umidade e aproximadamente 3 a 5 % de cromo.

O cromo, de acordo com Mello (1992), constitui o principal problema de poluição para a maioria dos curtidores. Este é considerado um perigoso contaminante que é difícil de tratar.

Apesar dos problemas apresentados, o curtimento ao cromo é indispensável e, de acordo com Slaats (2000), pode ser definido como o tratamento de peles, com e sem pêlo, para produzir um substrato com as seguintes características: não gelatinizar durante a secagem ou a temperaturas mais elevadas; ser resistente a produtos químicos e bactérias (putrefação); permanecer macio após secagem; ser resistente à luz e possuir excelente capacidade de tingimento.

Para atingir técnica e comercialmente estas exigências, segundo o mesmo autor, o curtimento com sais de cromo trivalente é atualmente a única maneira. Muitos projetos de pesquisa têm estudado e investigado processos de curtimento e têm sido dadas razões para acreditar que a substituição por novos métodos de curtimento em escala comercial (baseados em sais complexantes, compostos orgânicos reativos ou agentes de reticulação) é improvável, particularmente para o couro *wet-blue*.

Germann (2000-a), enfatiza que o couro curtido ao cromo é muito estável à temperatura e virtualmente resistente à degradação bacteriana. A simples decomposição biológica não é possível, por isso a substituição do curtimento ao cromo não parece ser uma opção viável. Apesar dos couros curtidos ao vegetal e couros especiais poderem biodegradar, estes não provêm as propriedades que são requeridas no espectro coureiro. Portanto, é necessária séria consideração no reprocessamento de artigos de couro no final da sua vida útil.

Em vista dos problemas ocasionados pelo curtimento ao cromo, de acordo com Heidemann (1992), muitos grupos de pesquisa de curtidores vêm realizando novas propostas

para substituir e também economizar cromo, mas, infelizmente, nada que tenha ainda sido aceito na prática. Tudo o que foi feito leva à conclusão de que, como agente curtente, nada é melhor do que o cromo. Mello (1992) enfatiza que o roteiro de substituição do cromo como curtente foi exaustivamente tentado e testado, no entanto, não se desenvolveu nenhuma alternativa de curtimento que igualasse a sua eficiência de desempenho e de custos.

Slaats (2000) comenta que aproximadamente 85 % a 90 % de todos os couros são curtidos ao cromo e existe a experiência de mais de 100 anos de exposição humana a artigos de couro curtidos ao cromo. Levando em consideração as características do couro e da situação de custo, é improvável que o processo de curtimento ao cromo venha a perder sua posição dominante num futuro próximo.

Mas mesmo assim, segundo o mesmo autor, as indústrias do couro definem os sistemas de curtimento sem cromo como preferidos ambientalmente, verificando-se a utilização de curtentes sintético/vegetal. Devido a esta perspectiva criaram-se termos como couro *eco*, *bio* ou *wet-white*, mas parece que este tipo de curtimento é muito improvável que possa ser usado no futuro. Não se pode utilizar sistemas de curtimento alternativos sem avaliar o impacto total que poderá ser ambientalmente caro em termos de manufatura do agente curtente e do descarte do efluente do curtimento.

2.2.4 Comportamento do cromo

Os resíduos sólidos curtidos ao cromo, conforme Milacic (1992), apresentam alta concentração de cromo (III), proteínas e polímeros orgânicos. Se estes resíduos, de acordo com Jones (1979), são dispostos no solo a um pH baixo (<4,0), estes permanecem estáveis e o cromo (III) não se oxida a cromo (VI) sob condições aeróbicas.

Segundo o mesmo autor existe a possibilidade de ocorrer a mobilidade do cromo (VI) se a concentração deste exceder a capacidade de redução e adsorção e o solo apresentar a presença de manganês, que é facilmente encontrado em muitos tipos de solo. Isto ocorrendo provocará a oxidação do cromo (III) a cromo (VI).

O autor comenta que a indústria de curtimento, que produz resíduos contendo cromo no estado trivalente não deveria considerar este metal nocivo ao meio ambiente, porque o problema é na realidade o cromo hexavalente.

Segundo Rutland (1991), a distinção da valência do cromo é de suma importância em vista da diferença entre os resíduos de cromo (III) e cromo (VI) em termos de mobilidade e toxicidade. A distinção entre as propriedades químicas, toxicidade e efeito ambiental dos compostos de cromo trivalente e hexavalente é de suma importância para a indústria do couro,

em função dos compostos de cromo (III) apresentarem baixa solubilidade, mobilidade e toxicidade, comparado com cromo (VI).

O cromo (VI) no solo, de acordo com Davy (1995), é rapidamente reduzido pela matéria orgânica. Este relata que as forças da natureza não favorecem a existência da forma hexavalente no meio ambiente. O solo o reduz a cromo trivalente na forma de hidróxido ou óxido insolúvel. Nestas formas, o metal é tanto não tóxico quanto estável.

O autor enfatiza que lamentavelmente, muitos países têm uma concepção errada de que cromo (III), que é usado no processo de curtimento, é tóxico e prejudicial. Tem-se evidências científicas de que a toxicidade do Cr (III) não confirma esta afirmação.

Os compostos de cromo (III) são não tóxicos, não irritantes e incapazes de penetrar na membrana das células, além de não existir limite à exposição ambiental. O problema é a toxicidade do cromo (VI) que excede à do cromo (III) num fator de 600 enquanto a toxicidade do cromo (III) é relativamente baixa e se iguala à do sal comum de cozinha. Enviromental (1988) enfatiza que o cromo trivalente não é considerado tóxico e nem cancerígeno em função de não existirem evidências de câncer em trabalhadores das indústrias onde se utilizavam cromo trivalente, e de não existirem comprovações de mutações em animais usados em testes com cromo (III).

Shivas (1978) comenta que em virtude do cromo (III) oxidar-se a cromo (VI) e este apresentar elevada toxicidade em pequenas quantidades, torna-se importante o estudo da possibilidade desta oxidação. A oxidação do cromo (III) é viável em pH inferior a 4. Em pH entre 5 e 12 o hidróxido de cromo precipita e por causa de seu baixo produto de solubilidade ($2,9 \cdot 10^{-29}$) não há cromo (III) disponível e assim nenhuma oxidação de cromo irá ocorrer. Em valores de pH superiores a 12 o íon cromato solúvel é formado, e se o manganês estiver presente, pode ocorrer a oxidação do cromo ao estado hexavalente. Os solos apresentam valores de pH entre 5 e 9 e nunca são caracterizados por alta alcalinidade, não possibilitando assim a oxidação do cromo (III) a cromo (VI).

O mesmo autor enfatiza que o cromo (III) não é tóxico, ao contrário do cromo (VI) que é muito tóxico, podendo causar a perfuração no septo nasal, renites e pneumonia. Exposições prolongadas ao cromo VI podem originar câncer nos pulmões, nas narinas e na faringe.

De acordo com Torres (1999), deve-se fazer sempre, em primeiro lugar, uma distinção entre o cromo trivalente e cromo hexavalente, pois somente assim pode-se saber se existe perigo à saúde humana e ao meio ambiente.

2.3 Tolerância ao cromo

As regulamentações e o limite de tolerância a respeito do cromo dependem da concentração do cromo (VI).

Larini, citado por Oliveira (1997), comenta que a absorção do cromo pelo homem acontece por via oral, dérmica ou pulmonar, dependendo do estado de oxidação do elemento. Com respeito à absorção de cromo (VI) tem-se índices de 2 a 6 % e na forma de cromo (III) a absorção é cerca de 1 %. A excreção do cromo pode ocorrer pela urina e pelas fezes (somente a fração não absorvida).

De acordo com Shivas (1978), conforme citado anteriormente, o cromo (VI) é muito tóxico, uma vez que concentração, $0,2 \text{ mg l}^{-1}$ retarda o crescimento de peixes, enquanto que concentrações menos de 5 mg.kg^{-1} no solo pode impedir o crescimento do tabaco, aveia e soja. Portanto é tóxico para animais e plantas.

Serrano, citado por Oliveira (1997), diz que cada país ou estado admite diferentes quantidades máximas de cromo (III) no solo. Em Ontário, no Canadá são permitidas 196 lb por acre ($1,968 \text{ g/m}^2$); a Tchecoslováquia sugere para lodos de curtume no máximo 3% de cromo, podendo ser adicionado ao solo 3 a $5 \text{ kg/m}^2/\text{ano}$ (de material seco), sendo que a concentração máxima de cromo no solo não pode ser superior a 500 mg/kg. Nos rios da Tchecoslováquia são permitidos 0,5 mg/l de cromo (III) e 0,1 mg/l de cromo (VI); a Dinamarca e a Suécia permitem, respectivamente, a deposição de 380 e 1300 mg/kg de material seco.

No Rio Grande do Sul, segundo legislação específica e de acordo com Maioli e Silva (2000), a concentração máxima de cromo em efluentes de curtumes deve ser de 0,1 mg/l de cromo (VI) e 0,5 mg/l de cromo total.

2.4 Determinação de cromo

Conforme Nazario e Menden (1990), com o crescente clima de conscientização ambiental, existem debates sobre a conversão do cromo trivalente ao estado hexavalente, que traria prejuízos ao meio ambiente. A capacidade de determinar cromo e quantificar cromo (VI) em substratos de cromo (III) é muito importante, principalmente para a indústria de couro.

A determinação do cromo total em resíduos sólidos de cinzas de couro curtido ao cromo necessita pré-digestão. Esta poderá ser realizada de acordo com norma americana ASTM-D2807, que consiste na oxidação do cromo com ácido perclórico ou conforme a

norma brasileira NBR 11054, que especifica três métodos de digestão: o do ácido perclórico, a fusão alcalina e a digestão com ácido sulfúrico e ácido nítrico concentrados.

A determinação da concentração de cromo total após digestão poderá ser realizada na forma trivalente ou hexavalente. Na forma hexavalente poderá ser determinado por titulometria conforme norma ASTM D-2807 ou por espectrofotometria de acordo com Standard Methods (1985). Na forma trivalente, segundo Costa et al. (1999), Patnaik e Muralidhar (1995) e Boef et al. (1960), poderá ser determinado por espectrofotometria, mediante a formação do complexo Cr (III)-EDTA.

Conhecer o teor de cromo hexavalente, de acordo com Nazario e Menden (1990), é essencial para a disposição de resíduos contendo cromo no meio ambiente, mas os métodos e procedimentos usados para determinação de cromo hexavalente fornecem resultados ambíguos. As informações indicam limitações na quantificação de cromo (VI) em matrizes de cromo (III). Jones (1979) comenta que um dos problemas do teste para avaliar a toxidez do cromo (VI) é a falta de um método quantitativo para a determinação de ambas as espécies, cromo (III) e cromo (VI).

A agência de proteção ambiental americana, EPA (1996), recomenda o método 3060A que consiste na digestão alcalina de solos, lamas ou resíduos sólidos para extração de cromo hexavalente. Para sua determinação comentam Nazario e Menden (1990), a EPA apresenta técnicas para avaliar a capacidade de determinar cromo (VI) em extratos de resíduos potencialmente perigosos. Os métodos são 7195 (coprecipitação), 7196 (colorimétrico-difenilcarbazida-DPC), 7197 (quelação-extração). Pelos estudos realizados estes pesquisadores mostraram que a coprecipitação e a quelação-extração são métodos vulneráveis que fornecem alguns resultados, cuja qualidade é questionável. As pesquisas realizadas demonstram claramente que o método colorimétrico é o mais adequado e preciso dos métodos para quantificar cromo (VI) em matrizes de cromo (III). Rutland (1991) enfatiza que o método colorimétrico (Método 7196) é, talvez, o mais confiável e sensível.

Milacic (1992) relatou que a determinação de cromo hexavalente em aparas de couro curtidas ao cromo é difícil devido a sua concentração ser extremamente baixa. Este autor estudou as determinações análises de cromo total e cromo (VI), fazendo a extração com soluções tampão de fosfato de pH 4,5 a 8,3 em água, em aparas de couro curtidas ao cromo. Os métodos utilizados para determinação de cromo (VI) foram:

- quelação - troca iônica – FAAS (Flame Absorption Atomic Spectroscopy): o método foi desenvolvido para separar cromo (VI) do cromo (III), empregando uma resina de troca iônica na forma de NH_4^+ . O cromo (III) é retido na resina enquanto o cromo (VI) e a certos complexos de cromo (III), que não ficaram retidos, passam através desta; a determinação do cromo (VI) é feita por FAAS.

- troca catiônica – FAAS: o procedimento é semelhante ao descrito para quelação troca iônica. A diferença consiste na resina que é na forma de H^+ ;
- cromatografia iônica de fase reversa – HLPC (High Performance Liquid Chromatography): o cromo (VI) é separado pela formação de um par iônico;
- espectrofotométrico (DPC): neste procedimento foi utilizada difenilcarbazida (DPC) em meio ácido e após procedeu-se a comparação da cor com o padrão de cromo (VI) em um comprimento de onda de 540 nm;
- extração do cromo (VI) com MIBK (metil isobutil cetona): o cromo (VI) forma com ácido clorídrico o complexo $HCrO_3Cl$, que é extraído com MIBK. O cromo (VI) é determinado por FAAS.

Segundo o mesmo autor, através da análise dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas analíticas na determinação de cromo (VI) em aparas de couro curtidas ao cromo, verificou que estas apresentam limitações. O método por HLPC é afetado por efeitos dos polímeros orgânicos presentes nas aparas de couro, pelas altas concentrações de sais na solução tampão de extração, e além da sobreposição dos baixos sinais de cromo (VI) pela multiplicidade de sinais produzidos pelos complexos orgânicos de cromo (III). O método de quelação-extração pode apresentar resultados superestimados, devido à ineficiência de retenção dos complexos inertes de cromo (III). O método espectrofotométrico (adição de difenilcarbazida em meio ácido) e a extração do cromo (VI) com MIBK não estão sujeitos a muitos tipos de interferentes. Assim sendo considera que entre os métodos apresentados, o espectrofotométrico é o mais confiável.

O mesmo autor também realizou um estudo comparativo das técnicas analíticas aplicando os seguintes métodos para a análise de resíduos sólidos da EPA: 7195 (Coprecipitação), 7196 (Colorimétrico difenilcarbazida) e 7197 (Extração-Quelação). Todos estes três métodos investigados indicaram limitações na determinação de cromo (VI) em matrizes de cromo (III). Menden e colaboradores, conforme Milacic (1992), obtiveram valores não confiáveis na determinação de cromo (VI) em alguns resíduos curtidos ao cromo por Quelação/Extração (EPA, método 7197). Este problema existe em função dos compostos orgânicos de cromo (III) apresentarem-se em altas concentrações e serem extraídos com MIBK juntamente com cromo (VI). Este problema não ocorre quando o procedimento emprega água como substância de extração, devido à baixa solubilidade dos compostos orgânicos em água.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo consiste na apresentação dos materiais, reagentes e equipamentos utilizados na caracterização bem como a descrição dos métodos e técnicas analíticas, qualitativas e quantitativas empregadas nas análises das amostras de serragem de couro *wet blue* e das cinzas da serragem incineradas em reatores de leito fixo a 450, 550 e 650°C e leito fluidizado a 700, 780, 830 e 850°C.

3.1 Reagentes e soluções

Nas análises químicas quantitativas, utilizou-se reagentes de pureza grau analítico. As análises, bem como os reagentes empregados são citados neste capítulo.

3.1.1 Digestão das amostras

Como agentes de digestão no processo de solubilização das amostras para análise química das cinzas, utilizou-se reagentes específicos a cada digestão. As digestões com seus respectivos reagentes são descritas a seguir.

Digestão ácida: conforme ASTM D-2807 foram usados, ácidos nítrico (HNO_3), perclórico (HClO_4) e sulfúrico (H_2SO_4) concentrados, para posterior análise do teor de cromo total.

Digestão alcalina: de acordo com o método 3060A – EPA utiliza como solução de digestão a mistura de hidróxido de sódio (NaOH) $0,28 \text{ mol.l}^{-1}$, carbonato de sódio (Na_2CO_3) $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ e uma solução tampão constituída por uma mistura equimolar ($0,5 \text{ mol.l}^{-1}$) de hidrogenofosfato de potássio (K_2HPO_4) e dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4).

3.1.2 Determinação de cromo

Os reagentes utilizados na determinação do teor de cromo nas amostras dependem da valência deste elemento e do método utilizado.

3.1.2.1 Cromo total

Para a determinação de cromo total as amostras sofreram pré-digestão ácida segundo ASTM D-2807. Os métodos utilizados para a determinação de cromo total bem como os reagentes empregados estão abaixo relacionados.

Cromo total a partir da oxidação a cromo (VI)

Método Titulométrico, de acordo com ASTM D-2807:

Solução padrão: Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) $0,400 \text{ mol.l}^{-1}$

Indicador: solução de amido 2%

Método Espectrofotométrico, conforme Standard Methods (1985):

Ácido sulfúrico 50%

Solução de azida sódica (NaN_3) $0,077 \text{ mol.l}^{-1}$

Permanganato de potássio (KMnO_4) $0,25 \text{ mol.l}^{-1}$

Indicador: difenilcarbazida [$\text{CO}(\text{NH.NHC}_6\text{H}_5)_2$] $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$

Cromo total a partir da redução a cromo (III)

Método Espectrofotométrico

Fundamenta-se na complexação do cromo (III) com EDTA. Os compostos a serem utilizados são listados a seguir.

Ácido etilenodiaminotetraacético – EDTA $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

Solução de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) $0,57 \text{ mol.l}^{-1}$

Solução tampão ácido acético/acetado de sódio 1 mol.l^{-1}

3.1.2.2 Cromo hexavalente

As amostras sofreram pré-digestão alcalina de acordo com o método 3060A da EPA e os reagentes utilizados na sua determinação, conforme Standard Methods (1985), estão indicados a seguir.

Método Espectrofotométrico

De acordo com Standard Methods (1985)

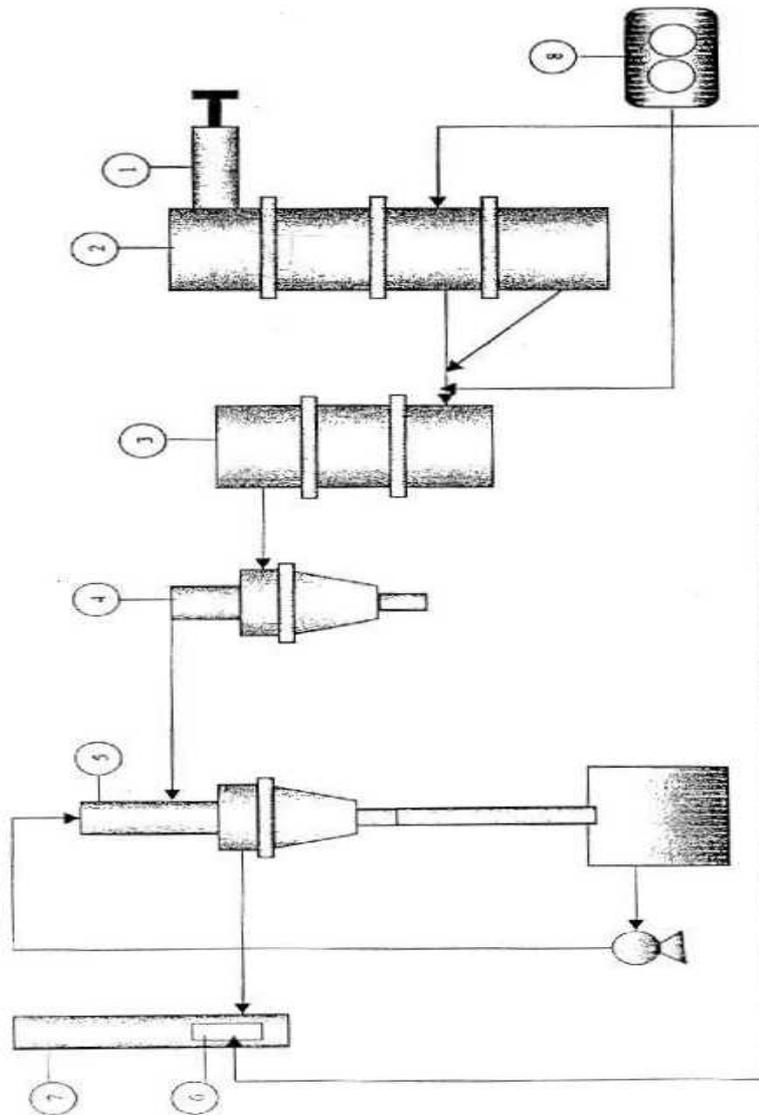
Acidificação da amostra com ácido sulfúrico $0,4 \text{ mol.l}^{-1}$

Indicador: difenilcarbazida $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$

3.2 Equipamentos

Neste item será mostrado os equipamentos onde foram produzidas as cinzas por incineração e os equipamentos utilizados para preparação e análises das amostras

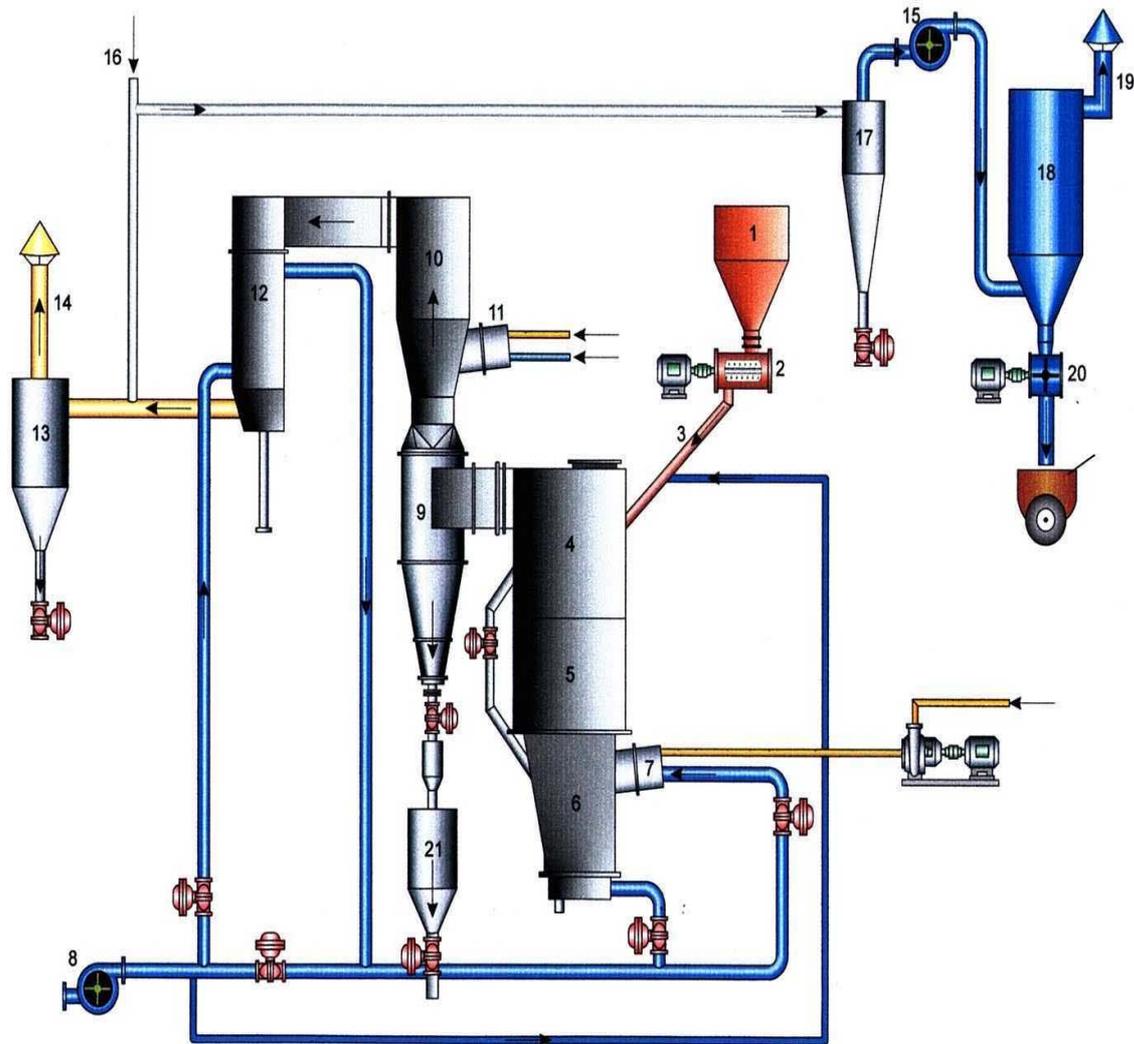
3.2.1 Incinerador de Leito Fixo



Legenda: 1-sistema de alimentação; 2 -reator de combustão; 3- reator de gaseificação; 4- câmara de expansão; 5 -lavador de gases; 6 -sistema de depressão; 7- chaminé; 8 -soprador

Figura 3.1: Fluxograma operacional do sistema de incineração com reator de leito fixo
Fonte: Godolphim (2000)

3.2.2 Incinerador de Leito Fluidizado



Legenda: 1-silo; 2-rosca dosadora; 3-duto de alimentação; 4-free board; 5-fornalha; 6-distribuidor de ar; 7-queimador a álcool; 8-compressor; 9-ciclone; 10-pós-queimador; 11-queimador a GLP; 12-trocador de calor; 13- ciclone; 14-chaminé; 15-ventilador; 16-duto de captação; 17-ciclone; 18-filtro de mangas; 19-chaminé; 20-válvula rotativa; 21-silo

Figura 3.2: Fluxograma operacional do reator de leito fluidizado

Fonte: Dalla Zen (2000)

3.2.3 Equipamentos para preparação e análises das amostras

Moinho de disco orbital MA 360, empregado para a cominuição das cinzas obtidas no reator de leito fixo;

Peneira de Teflon com malha de 60 mesh, utilizada a fim de obter-se uniformidade na granulometria das amostras analisadas;

Equipamento tipo Dean-Stark, com aquecimento por manta térmica, para determinação da umidade na serragem de rebaixadeira curtida ao cromo “in natura”.

pH – metro DMPH-2 da Digimed

Balança analítica digital com resolução de 0,0001 g, marca Sartorius

Chapa de aquecimento com capacidade para aquecimento até 300 °C.

Espectrofotometro UV –Visível, Jasco 7800.

3.3 Metodologia

Esta metodologia, conforme Figura 3.3, consiste na caracterização física da serragem de couro curtido ao cromo “in natura”, que é realizada através da análise granulométrica, densidade e análise química que consiste na determinação do pH, na determinação das concentrações de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e de cromo (total, (III) e (VI)). Outros resultados registrados nesta dissertação sobre a serragem de couro curtido ao cromo, foram obtidos de referências bibliográficas, com exceção do teor de umidade cujo valor foi encontrado experimentalmente neste trabalho.

A serragem de rebaixadeira foi incinerada em reatores de leito fixo a 450, 550 e 650°C e de leito fluidizado a 700, 780, 830 e 850°C. As cinzas geradas foram caracterizadas física e quimicamente, neste trabalho, sendo os resultados analisados estatisticamente.

Enfatiza-se neste capítulo a metodologia, (vide Figura 3.4), para as determinações quantitativas das concentrações de cromo total, cromo (III) e cromo (VI), nas cinzas provenientes da incineração. As etapas para cada determinação dependem da valência do cromo a ser determinado. Quando o objetivo é a determinação de cromo total as amostras sofrem digestão ácida e posteriormente oxidação a cromo (VI) ou redução a cromo (III). Quando o cromo é oxidado a cromo (VI) utilizam-se os métodos analíticos titulométrico e espectrofotométrico-DPC na determinação; quando este é reduzido a cromo (III), utiliza-se o método analítico espectrofotométrico-EDTA. Se a finalidade é determinar apenas o cromo hexavalente, utiliza-se a digestão alcalina e os métodos analíticos espectrofotométricos (DPC

e EDTA). A concentração de cromo (III) é obtida por diferença entre cromo total e cromo hexavalente. Os resultados são objetos de análise estatística.

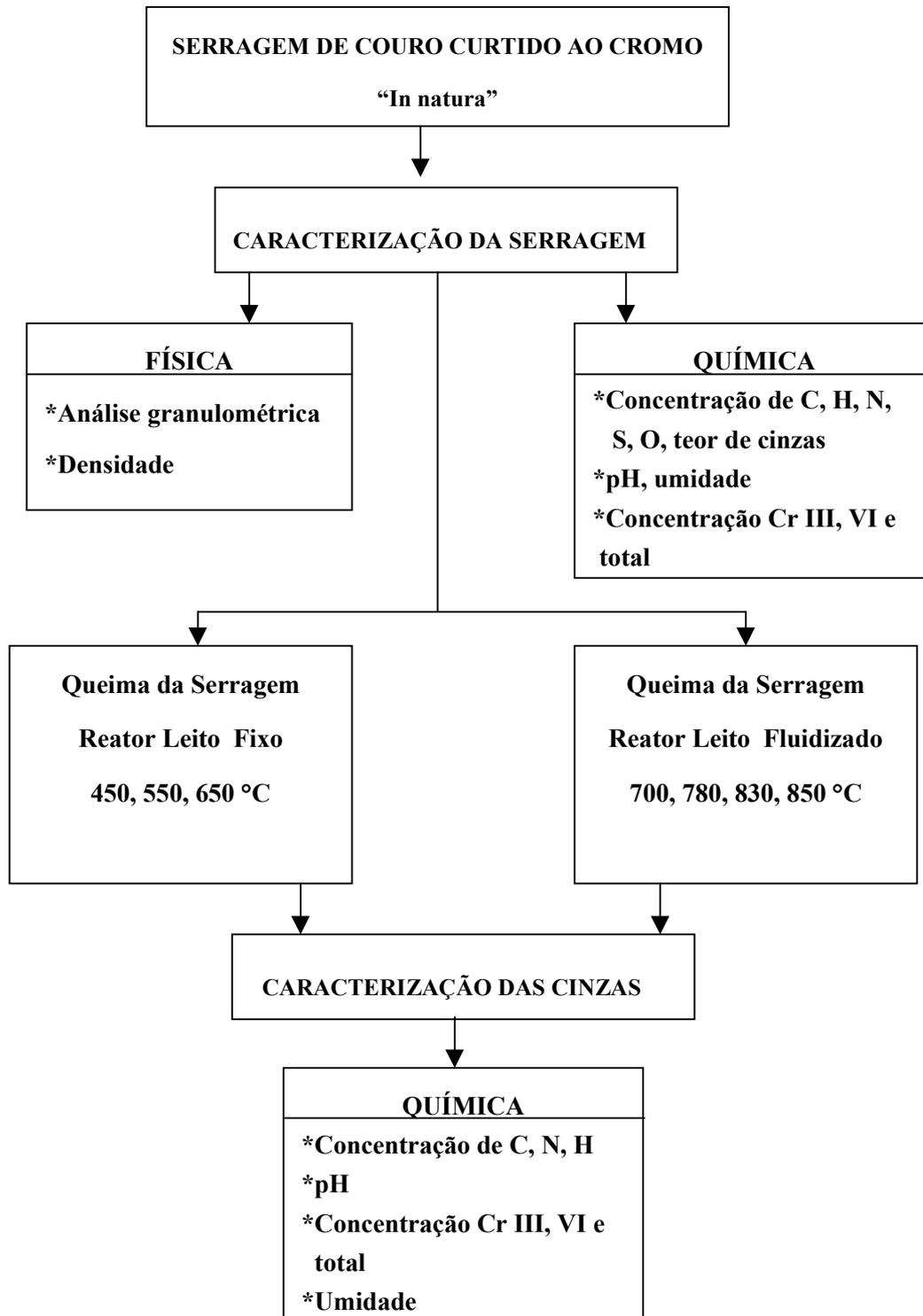


Figura 3.3: Fluxograma metodológico

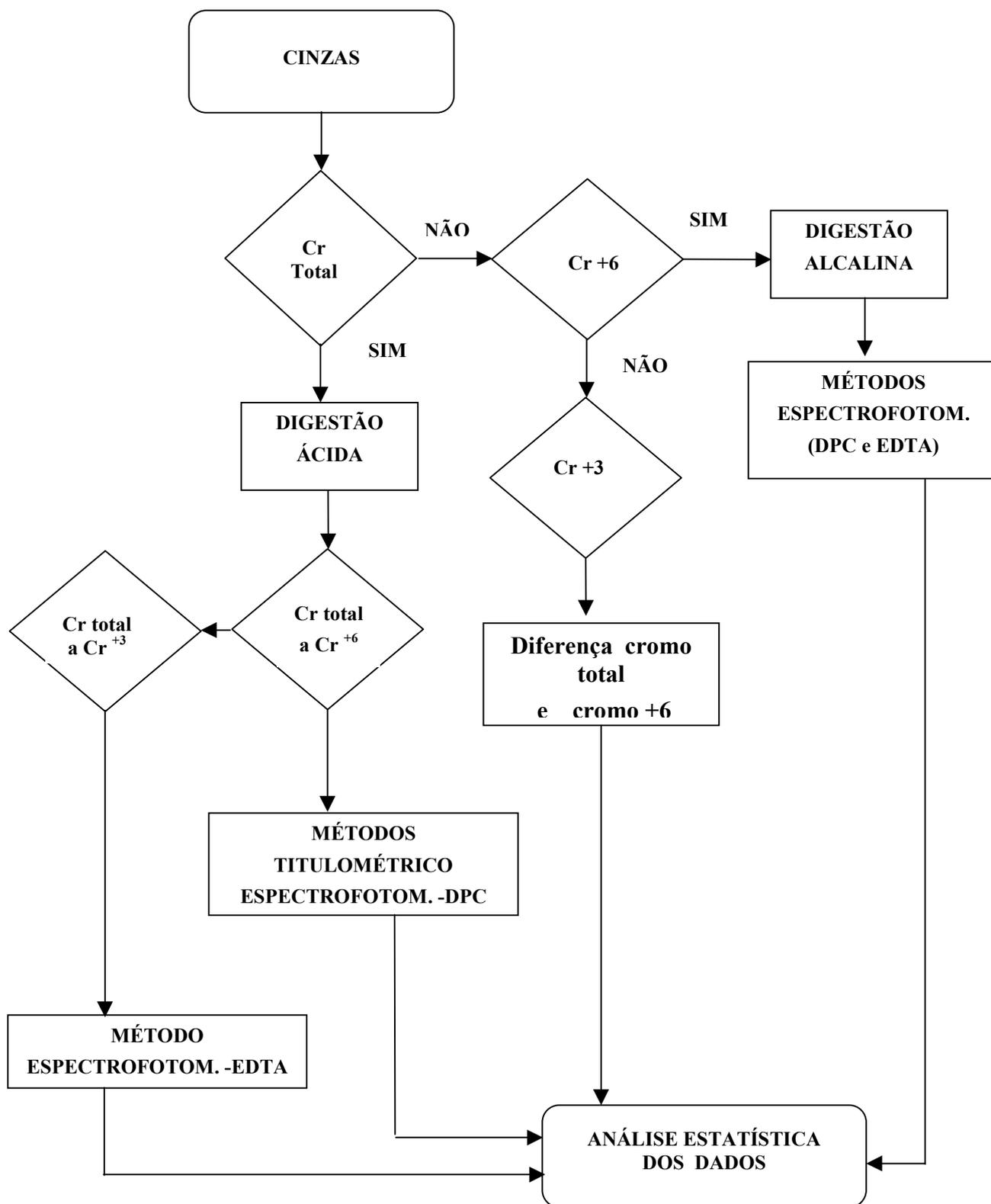


Figura 3.4: Fluxograma de determinação de cromo (III), cromo (VI) e cromo total

3.3.1 Coleta e preparação das amostras

3.3.1.1 Serragem

A amostra do resíduo sólido, denominado serragem de rebaixadeira, neste caso proveniente do couro *wet-blue* a ser incinerado no reator leito de fixo e de leito fluidizado, foi obtida na linha de produção de três curtumes da Região do Vale dos Sinos, Rio Grande do Sul: Curtume Marchini e Curtume Bracol (Novo Hamburgo) e Curtume Bender (Estância Velha).

A amostra foi retirada imediatamente após o processo de rebaixamento e acondicionada em sacos plásticos que continham aproximadamente 8 kg, totalizando uma amostra inicial de 504 kg. Esta foi quarteada, sucessivamente, até a obtenção de uma alíquota de 4 kg.

Para a queima em reator de leito fixo esta massa de serragem de couro, por conter alto teor de umidade, foi deixada em descanso, à temperatura ambiente, em uma bandeja protegida por uma tela. Este descanso visava a estabilização da umidade antes da incineração. Após, a amostra foi armazenada em recipiente de plástico hermeticamente fechado. Esta amostra foi utilizada na incineração.

Na queima em reator de leito fluidizado, de acordo com Dalla Zen (2000), a serragem de couro *wet-blue* foi preparada para incineração utilizando-se uma extrusora a vácuo, marca Bonfanti, com potência de 3 CV, Tipo PA4 -Nº 002, rotação variável, com capacidade de processar 250 kg/h de resíduos.

3.3.1.2 Cinzas

Reator de leito fixo

No reator de leito fixo, de acordo com Godolphim (2000), utilizado para a geração das cinzas que foram analisadas neste trabalho, a partir da incineração serragem de couro *wet-blue* utilizou-se a tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC). Este equipamento possui duas câmaras de combustão: uma de combustão incompleta (gaseificação) e outra de combustão completa.

A câmara de gaseificação possui um ambiente redutor, o que implica em adição de ar em condições subestequiométricas. As reações envolvidas nesta câmara são reações de decomposição molecular, produzindo, principalmente, CO, hidrocarbonetos e os fenômenos usuais de secagem, desvolatilização, redução e oxidação do resíduo pelo fornecimento de ar. Esta câmara de gaseificação possui um sistema de aquecimento, caso as reações envolvidas (reações endotérmicas) retirem parte da energia para a manutenção da temperatura da câmara.

O aquecimento é realizado por um sistema de resistência elétrica para controlar a temperatura de gaseificação, e também para dar partida no equipamento, em função do couro entrar em ignição à temperatura próxima dos 400 °C.

O gás, rico em CO, produzido nesta etapa, este segue para a câmara de oxidação (combustão completa) onde ocorre a formação de CO₂ devido ao excesso de oxigênio presente.

Neste trabalho, as cinzas utilizadas nas análises foram obtidas da câmara de gaseificação, em função do reator de leito fixo possuir nesta etapa do processo um sistema de retirada de cinzas, que consiste numa grelha móvel de acionamento manual. Durante a operação esta deve ser movida levemente para permitir a retirada das cinzas e proporcionar o movimento descendente do leito de reação, permitindo assim a alimentação de mais resíduo.

Os parâmetros operacionais do reator leito de fixo, de acordo com o mesmo autor são: alimentação de 500 g/h de serragem de couro *wet-blue*; temperaturas de 450, 550 e 650 °C.

As amostras de cinzas provenientes da incineração no reator de leito fixo a 450, 550, e 650°C foram cominuídas separadamente em um moinho de discos, e após passadas por uma peneira de Teflon com malha de 60 mesh e armazenadas em recipientes plásticos hermeticamente fechados para posterior análise química qualitativa e quantitativa.

Reator de leito fluidizado

Conforme Dalla Zen (2000), a geração de cinzas em reator de leito fluidizado, a partir da serragem de couro *wet-blue*, segue o fluxograma operacional mostrado na Figura 3.2. Neste processo é necessário um sistema de pré-aquecimento para que seja atingida a temperatura de operação. Para isto, a fornalha (5) é pré-aquecida, via gases provenientes de um queimador a álcool (7) que penetram pela parte inferior do distribuidor de ar de fluidização (6) até a temperatura de 450°C. A combustão tem seu início com carvão mineral, proveniente do silo de consumo (1), até que seja atingida a temperatura de 700°C. A partir desta temperatura, a serragem de couro *wet-blue* proveniente do silo (1) escoar por um duto de alimentação (3), sendo anteriormente dosada por uma rosca dosadora (2), até a zona de reação da fornalha (5) onde fluidiza com o leito suporte de areia, através do ar proveniente do compressor (8), iniciando a combustão que prossegue no “free board” (4). Da fornalha, os gases seguem para o ciclone quente (9), onde é promovida uma pré-limpeza dos gases, após dirigem-se ao pós-queimador (10), utilizando o queimador de GLP (gás liquefeito de petróleo) (11) como queimador, com a finalidade de obter temperaturas mais altas. Após o pós-queimador foi instalado um trocador de calor (12) que ao mesmo tempo que resfria os gases,

pré-aquecendo o ar de combustão, permite a utilização de um ciclone intermediário metálico (13), sem a necessidade de refratários, antes de seguir para a chaminé de serviço (14), de onde é liberado para o ambiente.

Após o ciclone intermediário (13), através da atuação do ventilador de indução (15), os gases são misturados com o ar ambiente, proveniente de um duto de captação (16), provocando uma diminuição da temperatura. A mistura de ar e gases segue por uma tubulação, até outro ciclone, denominado de ciclone final (17), para depois serem convenientemente limpos em filtro de mangas (18), e liberados para atmosfera por um chaminé final (19): material particulado retido pelo filtro é retirado por uma válvula rotativa (20): antes do filtro de mangas. Uma parte do material particulado é abatido no ciclone quente e depositado no silo (21) e juntamente com os materiais abatidos nos ciclones intermediário (13) e final (17). No silo 21 é retirada as amostras para análise.

Os parâmetros operacionais do reator de leito fluidizado de acordo com o mesmo autor, são: Velocidade mínima de fluidização (V_{mf}) = 0,4 m/s; relação ar/combustível estequiométrica = 5,63 kg de ar/kg de serragem, vazão mínima de ar = 187 Nm³/h; vazão máxima de ar = 550 Nm³/h e temperaturas de 700, 780, 830 e 850 °C.

3.3.2 Análises de caracterização física

As análises de caracterização física consistiam na distribuição granulométrica da serragem de couro curtida ao cromo a ser incinerada .

Granulometria

A distribuição granulométrica das amostras de serragem de rebaixadeira incineradas em reator de leito fixo foi determinada por Viero (2000) mediante peneiramento a seco sob agitação (tamização) por tempo determinado de 40 minutos.

As amostras de cinzas provenientes da incineração em reator de leito fixo e leito fluidizado utilizadas nas análises quantitativas foram submetidas à redução granulométrica para a passagem em peneira TeflonTM com malha de 60 mesh, quando necessário.

3.3.3 Análises de caracterização química

As análises de caracterização química consistem na determinação do teor de umidade, na concentração de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre e do pH, este obtido da serragem de rebaixadeira a ser incinerada e das cinzas provenientes da incineração.

3.3.3.1 Teor de umidade

O teor de umidade da serragem de rebaixadeira foi determinado após a preparação da amostra conforme NBR 11034. De acordo com esta norma a serragem é cominuída em um moinho de facas (velocidade de 700 rpm e peneira de malha com diâmetro de 4 mm). Para a determinação do teor de umidade utiliza-se a metodologia da NBR 11029, que consiste na pesagem da amostra num balão de fundo chato, adição de xileno (C_8H_{10}), numa quantidade suficiente para a amostra ficar submersa a este, montagem da aparelhagem que consiste em condensador, extrator Dean-Stark e manta térmica e observação do nível de água no extrator. Quando este mantém-se constante durante, aproximadamente, 15 minutos, considera-se este volume de água como equivalente à massa de água em gramas. Após procederam-se os cálculos conforme NBR 11029.

Nas cinzas provenientes da incineração em reator de leito fixo, este teste foi realizado após cominuição da amostra, em um moinho de disco e passagem por peneira de Teflon™ de mesh 60, enquanto que nas cinzas do reator de leito fluidizado não foi necessária a cominuição, em função da granulometria desta apresentar-se uniforme. A determinação do teor de umidade foi realizada seguindo-se a ASTM D-3790, que consistiu em pesar aproximadamente 1g de cada amostra em cadinhos de porcelana e após colocá-los em estufa aquecida à temperatura de 100°C por 1 hora. As amostras foram retiradas da estufa e colocadas em dessecador e posteriormente pesadas.

3.3.3.2 Teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, e enxofre

As determinações das concentrações de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre na serragem do couro e nas cinzas foram realizadas pela técnica de detecção por absorção de infravermelho e por condutividade térmica, em equipamento de marca LECO CHNS 600. Esta determinação foi realizada por Oliveira (1997).

Esta técnica, de acordo com a descrição de Oliveira (1997), consiste em pesar 1 grama de cada amostra, para antes e após a queima determinar na serragem e nas cinzas, teores de :

- a) enxofre (norma da ASTM D-4239), por absorção de infravermelho;
- b) carbono e hidrogênio (norma da ASTM D- 5373) por absorção de infravermelho;
- c) nitrogênio (norma da ASTM D- 5373) por condutividade térmica.

3.3.3.3 pH das amostras

A determinação do pH das amostras de serragem de couro e das cinzas seguiu a metodologia descrita na norma ASTM D-2810, que consiste em pesar aproximadamente 2 g

de cada amostra em erlenmeyer, adicionar 40 ml de água desionizada, deixar em contínua agitação por 8 horas, filtrar, e medir o pH do filtrado de cada amostra.

3.3.4 Digestão da amostra

Na determinação química quantitativa do teor de cromo nas amostras de serragem de rebaixadeira e nas cinzas provenientes da incineração em leito fixo e leito fluidizado, é imprescindível a digestão ou solubilização das amostras sólidas, para posterior determinação da concentração deste elemento. As técnicas de pré-digestão utilizadas são a digestão ácida e a digestão alcalina, conforme ASTM D-2807 e o método 3060A da EPA que constam no anexo 1 e 2, respectivamente.

3.3.5 Determinação de cromo

Para a determinação da concentração de cromo realizou-se a solubilização das amostras sólidas para permitir avaliação química quantitativa das cinzas quanto do teor de cromo.

3.3.5.1 Cromo total

As determinações de cromo total contido nas amostras de serragem de rebaixadeira e nas cinzas são realizadas após digestão ácida. Os métodos analíticos utilizados são descritos sucintamente a seguir.

Método Espectrofotométrico

Fundamento: a análise espectrofotométrica baseia-se na variação da intensidade de absorção de radiação UV-visível por uma solução, com a modificação da concentração de um certo componente. A absorção é provocada pela formação de um composto absorvente, resultante da adição de um reagente apropriado, ou pode ser intrínseca ao constituinte analisado. A intensidade da absorção pode ser comparada com a que se obtém pelo tratamento idêntico de uma quantidade conhecida da substância, de acordo com Vogel (1992).

Equipamento: o equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Jasco 7800 e os comprimentos de onda utilizados para determinar cromo total foram: na forma hexavalente, 540 nm, e na forma trivalente, 542 nm, conforme indicado para análise de cromo hexavalente pelo Standard Methods (1985) e cromo trivalente por Costa et al. (1999), Patnaik e Muralidhar (1995), Boef et al. (1960).

Absorbância: esta foi determinada a partir de uma curva de calibração que relaciona a leitura instrumental da cor com a concentração da solução. A curva de

calibração para determinação de cromo total na forma hexavalente e trivalente foi obtida preparando-se soluções de calibração a partir de uma solução estoque de 100 mg.l⁻¹. Na construção da curva padrão utilizaram-se concentrações de cromo total de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 mg.l⁻¹. As soluções de calibração após preparadas, seguiram o mesmo tratamento dado à amostra para posterior leitura das absorvâncias.

Tratamento da amostra, branco e solução de referência para leitura de cromo total: o branco e a solução de referência são preparados paralelamente à amostra. A confecção do branco consiste em adicionar os reagentes menos a amostra, e da solução de referência consiste em adicionar a amostra e os reagentes, com exceção do indicador. Os procedimentos para o tratamento das amostras para determinar cromo total na forma trivalente e hexavalente estão descritos nos anexos 3 e 4.

-Método Titulométrico

Fundamento: fundamenta-se na determinação do volume de uma solução, cuja concentração é exatamente conhecida, que reage quantitativamente com um volume conhecido da solução que contém a substância a ser determinada. A solução de concentração exatamente conhecida é a solução padrão. A massa da substância a ser determinada é calculada a partir do volume da solução padrão que foi gasto, da equação química e das massas molares relativas dos compostos que reagem, conforme Vogel (1992).

Tratamento da amostra para leitura de cromo total

Após a solubilização das amostras, de acordo com a norma da ASTM D2807, que se baseia na oxidação do cromo ao estado hexavalente, procedeu-se a titulação do cromo. Conforme esta norma, os cálculos realizados, segundo ASTM D-2807, que considera o cromo total na forma de óxido de cromo (III) (Cr₂O₃), em base úmida, de acordo com a Equação 3.1.

$$\text{Cr}_2\text{O}_3, \% = A \times B \times 0,02533 \times 100/C \quad \text{Equação 3.1}$$

A: ml de tiosulfato gastos

B: molaridade da solução titulante (Na₂S₂O₃)

C: massa de amostra

O cálculo para determinação de cromo total foi realizado a partir de relações estequiométricas dos resultados obtidos segundo ASTM D-2807, considerando o cromo na forma de óxido de cromo (III) (Cr₂O₃). Os valores obtidos para a concentração de cromo total estão em base úmida.

3.3.5.2 Cromo hexavalente

A determinação de cromo hexavalente presente nas amostras de cinzas foi realizada após digestão alcalina da amostra. Os métodos analíticos estão descritos a seguir.

Método Espectrofotométrico

O fundamento do método espectrofotométrico foi descrito no item 3.3.5.1.

Curva de calibração: a curva de calibração foi obtida preparando-se uma série de soluções contendo 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; e 0,08 mg l^{-1} de cromo (VI). As soluções de calibração após preparadas sofreram o mesmo tratamento dado às amostras para a posterior leitura da absorbância de cada solução.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão abordadas a caracterização física, as técnicas e métodos analíticos com os respectivos resultados obtidos nas aparas de couro curtido ao cromo e nas cinzas provenientes dos reatores de leito fixo e leito fluidizado.

4.1 Análises do resíduo *wet-blue*

Serão apresentados os resultados obtidos na caracterização física e química das aparas de couro *wet-blue*.

4.1.1 Granulometria e massa específica

A análise granulométrica da serragem de rebaixadeira, como recebida dos curtumes, que se utilizou para a queima apresentava granulometria irregular, com partículas de diversos tamanhos, sendo que algumas em formas de tiras. Os resultados da análise granulométrica de outras amostras foram obtidos por Viero (2000) e constam na Tabela 4.1.

A mesma autora cita que procedeu à determinação do diâmetro médio de partícula (d_p) utilizando o cálculo citado por Geldart (1986) que o definiu como:

$$d_p = 1/(\sum x_i / d_{pi})$$

na qual;

x_i = fração mássica de partículas em cada faixa de tamanhos;

d_{pi} = abertura média das peneiras adjacentes

O valor do diâmetro médio de partícula (d_p) calculado por Viero (2000), a partir dos dados obtidos da classificação granulométrica, mostrados na Tabela 4.1, é 1,946 mm.

Tabela 4.1: Análise granulométrica da serragem de rebaixadeira do couro.

Faixa granulométrica (mm)	Fração mássica retida (%)
> 4,760	63,97
4,760 – 3,360	6,26
3,360 – 2,380	3,90
2,380 – 1,410	6,26
1,410 – 1,000	3,30
1,000 – 0,841	2,44
0,841 – 0,500	5,61
0,500 – 0,354	3,13
0,354 – 0,250	2,91
<0,250	2,23

Fonte: Viero, A. F. (2000).

Oliveira (1997), Basegio (1997) e Godinho (2001) determinaram a massa específica da serragem encontrando o valor de $1,0 \text{ g/cm}^3$.

4.1.2 Análise elementar

Os resultados da análise elementar de umidade, carbono (C), nitrogênio (N), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O) e teor de cinzas nas aparas de couro *wet-blue*, citados nas referências bibliográficas são apresentados na Tabela 4.2.

Neste trabalho, além de obter dados da literatura sobre o teor de umidade, realizou-se este ensaio na serragem de couro *wet-blue* nas amostras como recebidas dos curtumes, utilizando-se quatro amostras. O valor médio obtido nestas amostras foi 52,7%, com desvio padrão de 0,2. O valor encontrado é próximo ao encontrado por Brown, citado por Oliveira (1997) e Viero (2000), conforme pode ser verificado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Quadro comparativo de análises das serragem couro *wet-blue* obtidas em referências bibliográficas.

Autores		Resultados (%)						
		Umidade	C	N	H	S	O	Cz
Dalla Zen (2000)	b.s.	-	41,46	15,12	5,91	1,9	29,26	6,35
	b.u.	20,7	32,87	11,99	4,69	1,51	23,2	5,04
Godolphim (2000)	b.s.	-	-	-	-	-	-	-
	b.u.	18,7	45,32	16,15	5,95	-	-	-
*Brown (1996)	b.s.	-	-	-	-	-	-	12,6
	b.u.	52,8	-	-	-	-	-	-
*Orgilés (1995)	b.s.	-	-	-	-	-	-	-
	b.u.	13,31	47,68	-	-	1,21	16,66	4,5
Oliveira (1997)	b.s.	-	-	-	-	-	-	-
	b.u.	18,70	45,5	16,59	6,03	1,29	-	-
Viero (2000)	b.s.	-	45,06	16,46	5,59	2,01	21,22	9,66
	b.u.	56	19,76	7,22	2,47	0,88	9,43	4,24

b.s.: base seca; b.u.: base úmida; *:citados por Oliveira (1997).

Cz.: cinzas.

Godolphim (2000) comenta que, sendo a serragem obtida diretamente das máquinas de rebaixamento, o teor de umidade é bastante alto, pois o couro antes de passar por esta vem direto de um banho de água. Portanto, a umidade da serragem de rebaixadeira pode variar bastante, dependendo das condições de armazenagem.

4.1.3 Análises de cromo

As análises de cromo nas aparas de couro *wet-blue* que foram incineradas em reator de leito fixo e leito fluidizado e cujas cinzas provenientes desta incineração foram analisadas, neste trabalho, foram realizadas por Oliveira (1997) e Maioli e Silva (2000).

Na determinação de cromo total na serragem de couro Oliveira (1997) obteve os valores de 4,53 % e 4,96 % de Cr_2O_3 , empregando as técnicas de OES (Optical Emission

Spectrometry) e AAS (Atomic Absorption Spectrometry) respectivamente, enquanto que Brandini, citado por Maioli e Silva (2000), encontrou um valor médio de 4.00%. Estes não citam a técnica empregada.

Conforme Oliveira (1997), o valor de cromo trivalente obtido, segundo a técnica titulométrica nas aparas de couro *wet-blue* é 3,14%. Fazendo-se uma comparação dos resultados de cromo total obtido pela técnica de OES e AAS que foram respectivamente 3,10 % e 3,40 % observa-se que na serragem praticamente só existe cromo (III).

Em relação à determinação de cromo hexavalente, segundo Godolphim (2000), esta não é reportada em nenhum trabalho realizado com serragem de couro, talvez por ser seu valor muito pequeno. Este valor somente foi calculado pelo autor citado utilizando uma suspensão da serragem em água e posterior análise espectrofotométrica. O resultado obtido para cromo hexavalente foi 0,0077%.

4.1.4 pH

O pH medido nas aparas de couro curtido ao cromo utilizadas na incineração foi 3,51, o que vem a concordar com os resultados de 3,57 e 3,50 obtidos por Oliveira (1997) e Maioli e Silva (2000), respectivamente.

4.2 Avaliação das cinzas do reator de leito fixo

As cinzas provenientes da incineração no reator de leito fixo foram caracterizadas quanto às propriedades físicas e químicas.

A caracterização consistiu nas determinações de pH, teor de umidade, C (carbono), H (hidrogênio), N (nitrogênio) e de cromo (III), cromo (VI) e cromo total.

4.2.1 Granulométrica

As cinzas utilizadas para as análises químicas, neste trabalho, provenientes da queima em de reator leito fixo, à determinada temperatura, foram cominuídas separadamente em moinho de discos, para passar por uma peneira de Teflon™ com malha de 60 mesh, apresentando, portanto, granulometria inferior a 0,250 mm.

4.2.2 Determinação do pH e teor de umidade

Os resultados obtidos para o pH e teor de umidade das cinzas geradas em reator de leito fixo constam na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Teor de pH e umidade obtidos.

	Cinzas geradas em cada temperatura (°C)					
	450		550		650	
	μ (%)	s	μ (%)	s	μ (%)	s
Umidade	12,79	0,077	9,84	0,050	8,50	0,029
PH	5,39		6,40		7,20	

μ :média; s: desvio padrão de 3 medidas

Observa-se na Tabela 4.3 que o pH das cinzas geradas em reator de leito fixo nas temperaturas de 450 e 550°C é ácido e a 650°C é neutro.

Em relação ao teor de umidade, verifica-se que esta diminui com a elevação da temperatura de incineração e vem acompanhada de um aumento do pH.

4.2.3 Determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio

As determinações de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas com a finalidade de avaliar o teor destes elementos remanescentes nas cinzas, principalmente o carbono, a fim de verificar se a queima foi total ou não.

As determinações foram realizadas na Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (CIENTEC), utilizando um equipamento da LECO Corporation, modelo CHN – 600. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Concentrações de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas cinzas do reator de leito fixo à temperatura de 450 e 650°C, resultados em base úmida.

	Cinzas geradas em cada temperatura (°C)	
	450	650
Carbono total (%)	42,32	42,56
Hidrogênio (%)	3,94	2,64
Nitrogênio (%)	11,72	8,64

Fonte: CIENTEC (2001).

Na Tabela 4.4 pode-se observar que a concentração de carbono total é elevada nas cinzas geradas, tanto a 450 como a em 650°C e os valores obtidos nestas temperaturas não apresentam diferenças significativas. Este elevado teor de carbono, indica que a queima acontece em atmosfera redutora o que praticamente inibe a oxidação do Cr (III) a Cr (VI).

Verificou-se também que as concentrações de hidrogênio e nitrogênio diminuíram com a elevação de temperatura, como era esperado, pois com a elevação da temperatura o hidrogênio tende a formar vapor d'água, e o nitrogênio formar óxidos de nitrogênio (NO, NO₂), diminuindo assim as concentrações de nitrogênio (N) e hidrogênio (H) nas cinzas.

4.2.4 Avaliação do cromo

As determinações de cromo foram feitas com o objetivo de avaliar a presença das duas espécies de cromo (III e VI) nas cinzas. Para isso, determinou-se o cromo total utilizando a digestão ácida e o cromo hexavalente utilizando a digestão alcalina. A concentração de cromo (III) foi obtida por diferença entre as concentrações de cromo total e cromo (VI).

Os resultados obtidos na determinação de cromo total, cromo hexavalente e cromo trivalente e a respectiva avaliação dos resultados são apresentados a seguir.

4.2.4.1 Cromo total

Na determinação do teor de cromo total utilizaram-se diferentes métodos de análise: cromo total na forma de cromo hexavalente, através do método titulométrico e espectrofotométrico e na forma trivalente através do método espectrofotométrico. Em todos os métodos as amostras foram solubilizadas pela técnica de digestão ácida conforme descrito no anexo 1. Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 4.1, podendo-se observar que os resultados são concordantes.

Os resultados das determinações de cromo total são apresentados na Tabela 4.5. Como se pode observar, há pouca diferença entre os valores encontrados pelas diferentes técnicas e analisando-se os resultados de cada uma das técnicas, separadamente, observa-se que todos apresentam boa precisão.

Como era esperado, o teor de cromo total nas cinzas aumenta com a temperatura de queima, pois à medida que esta aumenta, a combustão é mais completa e a quantidade de matéria orgânica diminui. Isto está de acordo com os dados das Tabelas 4.3 e 4.4, no que se refere ao teor da umidade, pH e CHN. À medida que diminui o teor de umidade, devem aumentar também o pH e o teor de Cr₂O₃.

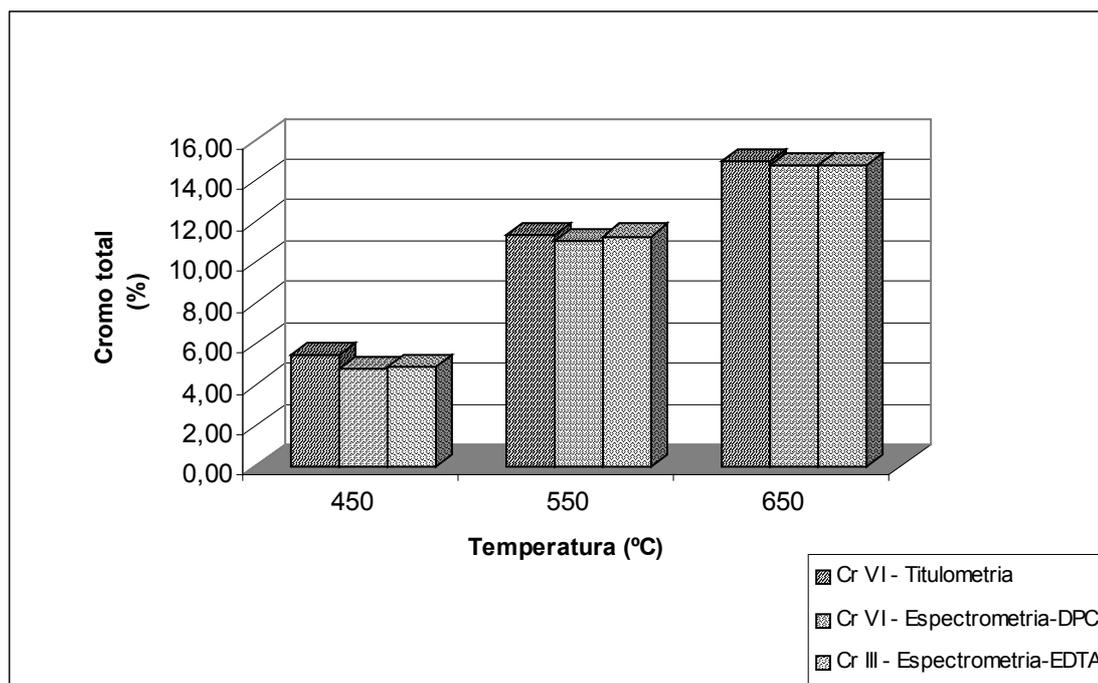


Figura 4.1: Comparação das concentrações de cromo total nas cinzas em relação às diferentes técnicas de determinação e nas diferentes temperaturas de incineração em reator de leito fixo.

A Tabela 4.5 mostra os resultados desta determinação podendo-se observar que a precisão dos três métodos é muito boa, sendo portanto, qualquer um deles adequado para este tipo de avaliação.

Tabela 4.5: Médias e desvios padrão das concentrações de cromo total nas cinzas de reator de leito fixo, conforme valência e técnica empregada.

		Concentração de Cr na cinza, de acordo com a temperatura (°C)					
		450		550		650	
Cromo total	Técnica	μ (%)	s	μ (%)	s	μ (%)	s
Cr VI	Titulom.	5,43	0,082	11,32	0,002	14,91	0,037
	Espectrof.	4,75	0,050	11,02	0,065	14,74	0,051
Cr III	Espectrof.	4,86	0,048	11,28	0,095	14,72	0,020

μ :média; s: desvio padrão de duas determinações em duplicata.

4.2.4.2 Avaliação de cromo hexavalente

A determinação de cromo hexavalente foi realizada solubilizando-se a amostra de acordo com o método 3060A da EPA. Este recomenda temperaturas de solubilização de 90 a

95 °C, diminuindo desta forma a possibilidade de oxidação do cromo (III) a cromo (VI). Após a solubilização, utilizou-se a análise espectrofotométrica para a determinação de cromo total sob a forma de cromo (VI).

Como a concentração de cromo (VI) é muito baixa, não foi possível utilizar a técnica titulométrica.

A concentração de cromo hexavalente foi determinada utilizando difenilcarbazida (DPC) e também reduzindo o cromo (VI) a cromo (III) e complexando este com EDTA. Os valores obtidos coincidiram, e através destes, verificou-se que a 450 e 550 °C não há cromo hexavalente e a 650 °C a concentração de cromo VI é de 0,0096 %.

Isto também está de acordo com o esperado, pois as cinzas resultantes da queima a 650°C apresentam pH maior que 7.00 e baixo teor de umidade. Isto, associado à alta temperatura de combustão provocou o aparecimento de uma pequena quantidade de Cr (VI). No entanto o valor encontrado ainda é muito baixo (96 mg l⁻¹).

4.2.4.3 Avaliação de cromo trivalente

As concentrações de cromo trivalente foram calculadas pela diferença entre cromo total e cromo (VI). Como as concentrações de cromo (VI) foram muito baixas, pode-se concluir que a maioria do cromo existente nas cinzas do reator de leito fixo a 450, 550 e 650 °C está na forma trivalente.

4.2.5 Análise dos resultados

Analisando-se os resultados obtidos na análise das cinzas originadas da incineração em reator de leito fixo a temperaturas de 450, 550 e 650 °C, constatou-se que o teor de umidade diminui com a elevação da temperatura enquanto que o valor de pH aumenta.

Verificou-se que as concentrações de cromo (III), cromo (VI) e cromo total medidas por diferentes técnicas não apresentam diferenças significativas, sendo portanto possível utilizar qualquer uma das técnicas utilizadas neste trabalho para a determinação de cromo hexavalente e total, com exceção para a determinação titulométrica que não pode ser aplicada para a determinação de cromo (VI) após a digestão alcalina.

Constatou-se neste trabalho que o cromo hexavalente estava presente apenas nas cinzas que apresentavam maior pH, sendo este levemente básico. Os resultados obtidos confirmam as afirmações de Makidisi, citado por Oliveira (1997), que comenta que o pH influencia no estudo da oxidação do cromo, pois quanto mais básica for a cinza maior o teor de cromo (VI) na mesma.

Verificou-se que a concentração de cromo total é a mesma do cromo (III) a 450 e 550 °C, e mesmo a 650 °C, a quantidade de Cr (VI) presente é muito pequena. Isto confirma as observações feitas por Oliveira (1997), que cita vários autores (Andres, Jones, Imai e Okamura) que afirmam existir somente cromo (III) nos resíduos de couro.

Aloy, citado por Oliveira (1997), comenta a possibilidade da transformação do cromo (III) presente nas cinzas, em cromo (VI), em temperaturas de 450 a 600 °C, dependendo das condições do meio de incineração, tais como pH alcalino, excesso de oxigênio e temperatura. Logo, segundo estes autores citados as condições de operação (pH, vazão de oxigênio e temperatura) podem influir na relação entre cromo (III) e cromo (VI) e na percentagem de cromo recuperado nas cinzas. Neste trabalho, apenas as cinzas obtidas a 650 °C tiveram baixa umidade e pH maior que 7.00, o que vem confirmar esta citação.

4.3 Análises das cinzas do reator de leito fluidizado

As cinzas provenientes da incineração no reator de leito fluidizado foram caracterizadas quanto às propriedades físicas e químicas de maneira similar às realizadas com as cinzas do reator de leito fixo.

4.3.1 Granulometria

As cinzas utilizadas para as análises químicas neste trabalho, provenientes da queima em reator de leito fluidizado em determinada temperatura, foram tratadas da mesma forma que as do reator de leito fixo, sendo moídas para passar na peneira de 60 mesh..

4.3.2 Avaliação do pH e teor de umidade

Os resultados obtidos para o pH e teor de umidade das cinzas geradas em reator de leito fluidizado constam na Tabela 4.6.

Nas temperaturas de operação de 780, 830 e 850°C, os valores obtidos para o teor de umidade são baixos e bem próximos, havendo diferença significativa somente na menor temperatura de operação, 700°C, que proporciona um teor de umidade inferior as outras temperaturas estudadas neste trabalho.

Em relação ao pH verifica-se que este diminui com o aumento de temperatura. A 700, 780 e 830°C é básico, não havendo variação significativa nestas temperaturas, a 850°C é neutro. No reator de leito fluidizado não se verifica correspondência entre pH e teor de umidade, provavelmente devido a grande diferença da natureza das cinzas dos dois reatores.

Tabela 4.6: Teores de umidade e pH das cinzas geradas em reator de leito fluidizado.

	Cinzas geradas em cada temperatura (°C)							
	700		780		830		850	
	μ (%)	s	μ (%)	s	μ (%)	s	μ (%)	s
Teor umidade	0,93	0,011	1,82	0,067	2,22	0,017	1,75	0,077
PH	8,34		8,20		8,04		7,07	

μ :média; s:desvio padrão de três medidas

4.3.3 Avaliação dos principais componentes

Os principais componentes e a composição destes nas cinzas geradas na incineração em reator de leito fluidizado são apresentados na Tabela 4.7, podendo-se verificar a grande quantidade de sílica (SiO_2) nas cinzas provenientes do leito formado por areia.

Tabela 4.7: Principais componentes das cinzas dos resíduos de curtume geradas na incineração em reator de leito fluidizado a 850°C.

Cr_2O_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3	C	S
38,1%	40,1%	8,6%	3,2%	0,9%	2%

Fonte: Dalla Zen (2000)

4.3.4 Avaliação de cromo

Os resultados obtidos na determinação de cromo trivalente, cromo hexavalente e cromo total nas cinzas do reator de leito fluidizado e suas respectivas avaliações são apresentados neste item.

4.3.4.1 Cromo total

Na determinação do teor de cromo total nas cinzas do reator de leito fluidizado utilizaram-se os mesmos métodos de análises aplicados na análise das cinzas do reator de leito fixo, comentados na seção 4.2.

A comparação entre os valores encontrados na determinação do teor de cromo total pelas diferentes valências e respectivas técnicas nas cinzas do reator de leito fluidizado são apresentados na Figura 4.2 e na Tabela 4.8.

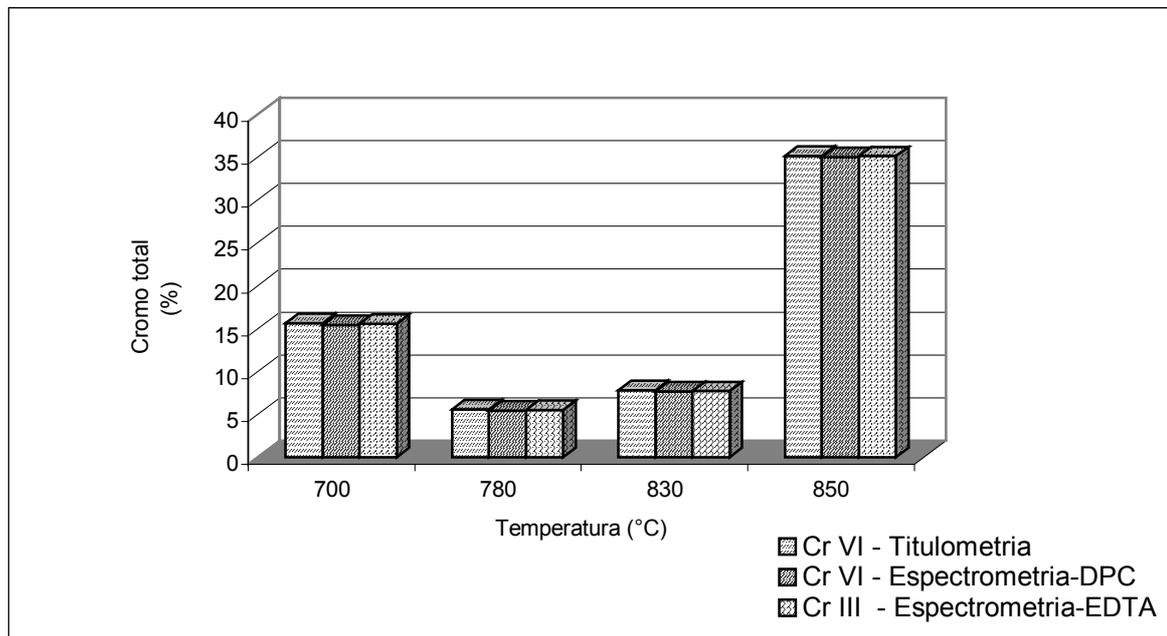


Figura 4.2: Comparação das concentrações de cromo total em relação a diferentes técnicas de determinação nas diferentes temperaturas de incineração em reator de leito fluidizado.

Na Tabela 4.8 verifica-se que os resultados obtidos pelas diferentes técnicas apresentam-se precisos, concluindo-se, através da média de três determinações e seus respectivos desvios padrão, que não há diferenças significativas entre os valores encontrados, independentemente da técnica empregada para avaliá-los.

Comparando-se as concentrações de cromo total mostradas na Tabela 4.8, em relação às temperaturas de operação em que as cinzas foram geradas, verificou-se que a 700°C a concentração de cromo total é superior ao teor de cromo encontrado nas cinzas a 780 e 830°C e é inferior a 850°C.

A combustão tem início com carvão mineral, até que a temperatura de 700°C seja atingida. A partir desta temperatura é que a serragem de couro *wet-blue* é alimentada, portanto as cinzas nesta temperatura são geradas pela serragem de couro juntamente com o carvão mineral, influenciando assim na porcentagem de resíduo de couro *wet-blue* incinerado e consequentemente na concentração de cromo total nas cinzas.

A 700°C, devido à granulometria e densidade do carvão mineral, apenas parte das cinzas do mesmo é recolhida e, portanto, o teor maior de cromo se faz presente; a 780 e

830°C predominam as cinzas do carvão mineral, o que justifica o baixo teor de cromo. A 850°C praticamente não há mais carvão mineral e, portanto, a concentração de cromo aumenta.

Tabela 4.8: Médias e desvios padrão da concentração de cromo total nas cinzas de reator de leito fluidizado conforme valência do elemento e técnica empregada para a determinação.

		Concentração de Cr na cinza, de acordo com a temperatura (°C)							
		700		780		830		850	
Cromo total	Técnica	μ (%)	s	μ (%)	s	μ (%)	s	μ (%)	s
Cr (VI)	Titulom.	15,62	0,109	5,59	0,026	7,81	0,040	35,12	0,079
	Espectrof. (DPC)	15,43	0,051	5,49	0,042	7,68	0,035	35,01	0,048
Cr (III)	Espectrof. (EDTA)	15,59	0,048	5,56	0,061	7,73	0,064	35,10	0,059

μ :média; s:desvio padrão de três medidas

4.3.4.2 Avaliações de cromo hexavalente

A determinação do cromo hexavalente foi realizada conforme descrito para o reator de leito fixo, na seção 4.2.4.2.

O cromo (VI) foi determinado da mesma forma que nas cinzas do reator de leito fixo. Os resultados obtidos pelos diferentes métodos não apresentam diferenças significativas como pode ser visto na Figura 4.3 e na Tabela 4.9, sendo que esta apresenta a média de três medidas e o desvio padrão, que foi baixo, podendo-se concluir que os métodos proporcionam boa reprodutibilidade.

Conclui-se então que o teor de cromo hexavalente pode ser determinado por qualquer um dos métodos espectrofotométricos estudados para avaliação deste metal nas cinzas originadas da incineração em reator de leito fluidizado.

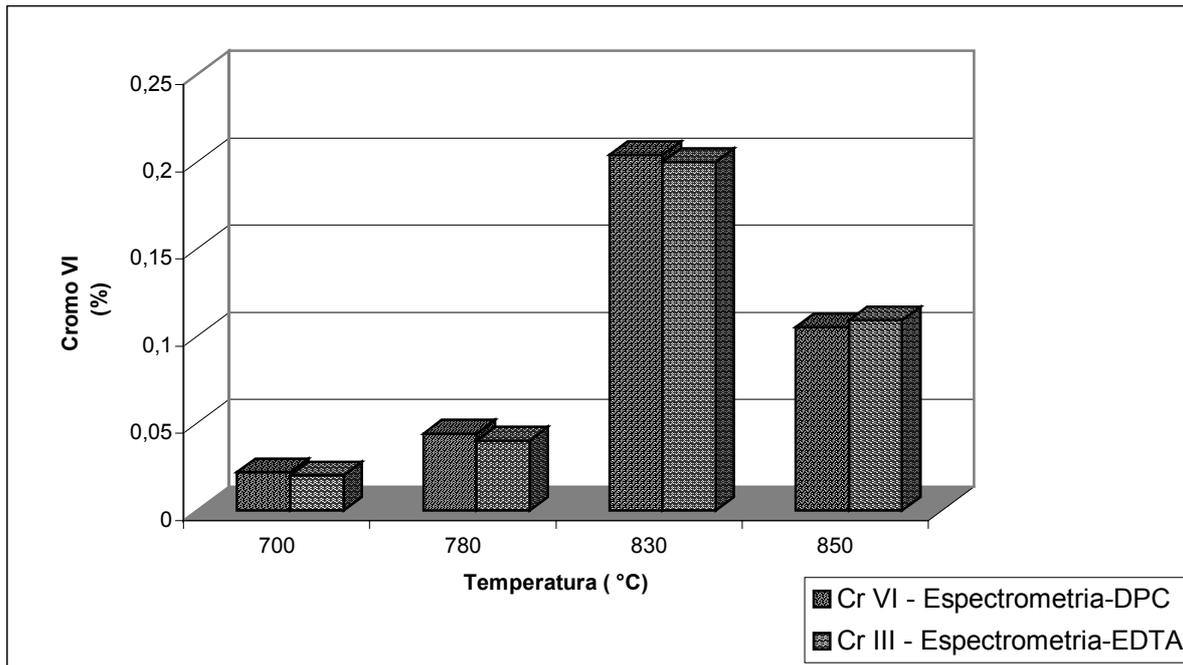


Figura 4.3: Comparação das concentrações de cromo (VI) nas cinzas, em relação a diferentes técnicas de determinação nas diferentes temperaturas de incineração em reator de leito fluidizado.

Tabela 4.9: Médias e desvios padrão da concentrações de Cr (VI) nas cinzas do reator de leito fluidizado.

	Concentração de Cr VI na cinza, de acordo com a temperatura (°C)							
	700		780		830		850	
Técnica	μ (%)	s	μ (%)	s	μ (%)	s	μ (%)	s
Espectrofotométrica (DPC)	0,022	0,003	0,044	0,004	0,204	0,011	0,105	0,002
Espectrofotométrica * (EDTA)	0,020	0,005	0,040	0,006	0,200	0,044	0,109	0,003

*Cr VI reduzido a Cr III; μ :média; s:desvio padrão de três medidas

Analisando-se o teor de cromo hexavalente nas cinzas em relação às temperaturas de operação de 700, 780, 830 e 850°C, conforme Tabela 4.9, verifica-se que com o aumento das temperatura de operação de 700, 780 e 830°C ocorre um aumento da concentração de cromo hexavalente. Constatou-se também que, das temperaturas estudadas, a de 850°C apresenta um

comportamento diferente das demais, ou seja, o teor de cromo hexavalente é inferior ao correspondente a 830°C, mas superior ao correspondentes a 700 e 780°C.

Fioretti e Vulliermet, citados por Oliveira (1997), estudaram a incineração de resíduos sólidos de couro de “vacúm”, contendo cromo, em forno vortex (ou leito fluidizado) e constataram que os teores de cromo (VI) aumentam com a elevação de temperatura até 800°C, sendo que após começam a baixar. Os autores citados não relatam o pH das cinzas. Ao avaliar a concentração de cromo (VI) verifica-se que este apresenta um comportamento semelhante, ou seja, ocorre elevação da concentração de cromo (VI) com o aumento de temperatura de 700, 780, 830°C e depois diminui a 850°C. Ao comparar o teor de Cr (VI) com o pH verifica-se que a 850°C o pH é cerca de uma unidade menor que o encontrado nas temperaturas inferiores. Sabe-se que a alcalinidade do meio juntamente com a temperatura favorecem a formação de Cr (VI).

4.3.4.3 Avaliação do cromo trivalente

A determinação do teor de cromo trivalente nas cinzas foi obtido da mesma maneira do reator de leito fixo, conforme seção 4.2.3.3.

Para a determinação do teor de cromo trivalente neste trabalho foi necessário obter antes a concentração de cromo total e cromo hexavalente. Em vista destes serem determinados, neste trabalho, por métodos diferentes e os resultados não apresentarem diferenças significativas conforme Tabela 4.8 e Tabela 4.1 optou-se, para efeito de cálculo do cromo (III), método espectrofotométrico (DPC). Os resultados obtidos para a concentração de cromo trivalente nas cinzas do reator de leito fluidizado foram 15,41%, 5,45%, 7,48%, 34,91% a 700, 780, 830 e 850°C, respectivamente. Pode-se verificar a partir dos valores obtidos que a concentração de cromo (VI) é muito baixa, podendo-se afirmar que nas cinzas tem-se predominantemente cromo (III), conforme esperado.

4.3.5 Análise dos resultados

Analisando-se os resultados das cinzas da incineração em reator de leito fixo em relação ao teor de umidade verifica-se que estes são baixos se compararmos com os obtidos no reator de leito fixo. Constata-se também que não há diferenças significativas nos valores encontrados a 780, 830 e 850°C, mas que ocorre uma pequena diminuição deste teor a 700°C.

Observando os dados relatados neste trabalho, em relação aos valores de pH obtidos a diferentes temperaturas de operação, verifica-se que estes não apresentam uma variação significativa a 700, 780 e 830°C pois a média dos valores de pH obtidos nestas três

temperaturas é 8,19 e o desvio padrão é 0,15. Constatou-se que nestas três temperaturas o pH é básico sendo os valores muito próximos e à temperatura de 850°C o pH é neutro.

Não se verificou qualquer relação entre temperatura de operação, teor de umidade e pH, possivelmente pelo fato dos teores de umidade serem baixos e não apresentarem diferenças que realmente influenciem no pH, o mesmo não ocorrendo com o reator de leito fixo que proporciona um teor de umidade elevado nas cinzas, influenciando assim no pH.

A concentração de cromo total, de acordo com Oliveira (1997), deve aumentar com elevação da temperatura o que foi verificado neste trabalho nas temperaturas de 780, 830, 850°C. Constatou-se também que, à medida que a concentração de cromo total foi aumentando o pH foi diminuindo, embora a variação tenha sido pequena.

As queimas a 700°C e 850°C proporcionaram resultados, ou seja, o teor de cromo total foi inferior à 850°C, mas em relação às temperaturas de 780 e 830 a concentração de cromo total foi superior. Isto ocorreu em função desta temperatura ser utilizada para iniciar o processo de incineração com carvão mineral.

As concentrações de cromo hexavalente nas cinzas geradas na incineração em reator de leito fluidizado apresentam um aumento a 700, 780 e 830°C, o mesmo comportamento em relação ao teor de umidade. Então, constata-se que aumentando-se a temperatura aumentam o teor de umidade e a concentração de cromo hexavalente, diminuindo depois a 850°C.

Neste trabalho verificou-se que o maior teor de cromo (VI) foi obtido a 830°C, mesmo não sendo a maior temperatura de operação. Nesta temperatura o pH é básico e o teor de umidade é mais elevado, em relação às demais temperaturas de operação.

A partir dos resultados obtidos verifica-se que nas cinzas existe cromo sob forma de cromo (III) e cromo (VI) discordando dos autores, Orgilés et al. e Aloy, citados por Oliveira (1997), que afirmam existir somente cromo (III) nas mesmas.

A presença de cromo (VI) é tanto mais pronunciada quanto maior for a temperatura da queima dos resíduos e mais elevado o pH. Portanto, em incineradores de leito fluidizado a presença de cal e carbonatos no leito pode possibilitar a oxidação do cromo, produzindo cromo (VI).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo analisar a utilização do processo de incineração como uma solução adequada para promover a eliminação segura e ambientalmente aceitável dos resíduos de serragem de couro curtido ao cromo, *wet-blue*. Foi realizada uma avaliação de dois tipos de incineradores de resíduos: reator de leito fixo e reator de leito fluidizado. Esta avaliação foi feita mantendo-se as concentrações de cromo total, cromo (VI) e cromo(III) nas cinzas, verificando se estes estão dentro dos limites permitidos pelas normas ambientais brasileiras.

A partir dos teores de cromo (III), cromo (VI) e cromo total obtidos por diferentes técnicas e métodos analíticos, nas cinzas originadas da incineração da serragem de couro *wet-blue*, em reator de leito fixo e reator de leito fluidizado, pode-se concluir o seguinte:

1. Cinzas de reator de leito fixo produzidas nas temperaturas de 450, 550 e 650°C:

- o teor de umidade diminui com elevação da temperatura de operação, enquanto que o pH aumenta;
- os teores de cromo hexavalente e cromo total obtidos por diferentes técnicas não apresentam diferenças significativas, sendo portanto possível utilizar qualquer uma das técnicas estudadas neste trabalho, para medir a concentração de cromo;
- o cromo hexavalente está presente apenas nas cinzas obtidas a 650°C, cujo pH é levemente básico e superior ao pH nas demais temperaturas estudadas;
- a concentração de cromo total é a mesma que a de cromo (III) a 450 e 550°C, e a 650°C a quantidade de cromo (VI) é muito pequena;

- o aumento de temperatura e de pH, aliado à baixa umidade, favorecem a formação de cromo hexavalente e
- as cinzas obtidas apresentam elevado teor de C (bem como certa quantidade de N e H) e, portanto, são passíveis de serem oxidadas, para diminuição de volume e aumento da concentração de Cr.

2. Cinzas de reator de leito fluidizado operando às temperaturas de 700, 780, 830 e 850°C:

- os teores de umidade obtidos são baixos e não apresentam diferenças significativas;
- o pH diminui com a elevação de temperatura, porém esta variação é significativa somente entre 830 e 850°C;
- os teores de cromo total e cromo hexavalente pelas diferentes técnicas não apresentam diferenças a serem consideradas, podendo-se utilizar qualquer uma das técnicas estudadas neste trabalho para avaliá-los;
- o aumento da concentração de cromo total é significativo apenas na temperatura de 850°C, quando seu teor nas cinzas atinge valor de 35,1%;
- a concentração de Cr (VI) aumenta a 700 e 830°C, seguindo o mesmo comportamento que a umidade, o que sugere uma relação entre os teores de Cr (VI) e de umidade nas cinzas; na temperatura de 850°C o teor de Cr (VI) diminui, e a umidade também;
- a composição das cinzas é bem diferente das obtidas no reator de leito fixo, possuindo estas elevados teores de SiO_2 e Al_2O_3 e
- o uso de carvão mineral como iniciador da combustão e a presença de areia no leito são responsáveis pela diferente composição das cinzas, pH e umidade, e também pelo aumento do teor de Cr (VI) nas mesmas.

3. Comparação entre os dois sistemas:

No incinerador de leito fixo verificou-se que o teor de cromo (VI) nas cinzas geradas foi muito baixo, praticamente inexistente, podendo-se atribuir isto ao fato de que o incinerador de leito fixo utiliza a tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC) que opera em condições subestequiométricas na câmara de gaseificação, diminuindo a formação de Cr (VI). Isto está de acordo com Germann (2000-b), que comenta que a decomposição de sólidos com quantidade mínima de ar evita a formação de Cr (VI), e Godolphim (2000), que enfatiza que havendo a presença de Cr (III) no resíduo de couro, a

utilização de um processo oxidativo direto poderia oferecer as condições necessárias para a formação de Cr (VI). Utilizando-se um ambiente redutor esta formação fica difícil de ocorrer e, desta forma, a cinza gerada na câmara de redução é, portanto, rica em óxido de cromo (III).

Por outro lado, as cinzas geradas no incinerador de leito fixo apresentam grande teor de carbono, podendo ainda serem oxidadas, o que ocasionaria uma diminuição da quantidade de sólidos, porém com a possibilidade de se formar mais Cr (VI).

É interessante observar que no incinerador de leito fluidizado a variação do pH com a temperatura segue o sentido oposto do queimador de leito fixo. Neste caso, o pH diminui com o aumento de temperatura.

No incinerador de leito fluidizado o processo de queima é bem diferente. O emprego de areia e calcário para a fluidização do leito, o uso de ar em excesso e a presença de carvão mineral como iniciador da combustão, introduz em modificações importantes na composição do ambiente onde se realiza a combustão, facilitando de certa forma (excesso de oxigênio e meio alcalino) a formação de cromo hexavalente. Assim mesmo, se a temperatura de combustão não for muito alta, o teor de Cr (VI) ficará dentro dos limites aceitáveis para o descarte das cinzas.

Neste queimador as cinzas apresentam baixo teor de carbono, porém elevado teor de SiO_2 .

Tanto no caso do reator de leito fixo como no leito fluidizado não é conveniente o descarte das cinzas diretamente no solo. As mesmas podem ser aproveitadas na indústria de construção civil ou de materiais cerâmicos, ou mesmo em algum processo que visa separar o cromo para posterior aproveitamento.

5.1 Sugestões para futuros trabalhos

Para futuros trabalhos podem-se fazer as seguintes sugestões:

5.1.1 Métodos e técnicas analíticas

-verificar outras variáveis e métodos de solubilização para determinar cromo (III), cromo (VI) e cromo total;

-verificar outras técnicas e métodos de determinação de cromo e de seus respectivos óxidos nas cinzas.

5.1.2 Sistemas de incineração

-determinar o teor de outros compostos como enxofre e dioxinas, nas temperaturas de operação dos reatores de leito fixo e leito fluidizado, que podem causar prejuízo ao meio ambiente;

-verificar a possibilidade de uma outra etapa para a oxidação das cinzas obtidas pelo processo de leito fixo, a fim de diminuir o volume das mesmas, queimando a matéria orgânica ainda presente, porém com cuidado para não produzir Cr (VI);

-no processo com leito fluidizado, introduzir outro tipo de iniciador (carvão vegetal ou gás natural) para tentar diminuir ainda mais o teor de Cr (VI) nas cinzas.

5.1.3 Cinzas

-verificar a possibilidade de aproveitamento das cinzas, com possíveis estimativas econômicas de custos, na indústria metalúrgica, na indústria de tintas, em materiais cerâmicos e refratários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALOY, M.; VULLIERMET, B. Valorisation énergétique desrésidus et sous - produits de tannerie. *Tecnicuir*, n. 6, p. 126 – 131, jun./jul. 1981.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D2807-93 (Reapproved 1998) – *Standard Test Method for Chromic Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation)*. jan. 1993. 3 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D2810-72 (Reapproved 1996) – *Standard Test Method for pH of Leather*. Apr. 1972. 2 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D3790-79 (Reapproved 1996) – *Standard Test Method for Volatile Matter (Moisture) of Leather by Oven Drying*. jun. 1979. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 11029, *Couros – Determinação do Teor de Matéria Volátil*. dez. 1988. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 11034, *Preparação de Amostras de Couro para Análise*. dez. 1988. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 11054, *Couros – Determinação de Óxido Crômico*. mar. 1989. 4 p.

BASEGIO, T. M. *Estudo da Utilização da Cinza da Serragem de Couro Curtido ao Cromo para Obtenção de Materiais Refratário*. Dissertação de Mestrado, PPGEMM, UFRGS, 1997.

BASEGIO, T. M.; VILELA, A. C. F.; BERGMANN, C. P. Utilização da Cinza da Serragem Curtida ao Cromo na Produção de Materiais Refratários, In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS, 2., 1997, São Paulo. *Anais...* São Paulo, 1997.

BENN, F., R. *Química e Poluição*. São Paulo: Livros Técnicos Científicos, 1981.

BOEF, G. D.; DE JONG, W. J.; KRIJN, G. C.; POPPE, H. Spectrophotometric Determination of Chromium (III) with EDTA. *Analytica Chimica ACTA*, n. 23, p. 557-564, jun. 1960.

BRUNER, C. R. *Hazardous Air Emissions from Incinerators*. 2. ed. New York: Chapman & Hall, 1986.

BUGIN, A. Aterro de Resíduos Sólidos Industriais. *Setor Couro*, São Leopoldo, v.9, n. 55, p. 33-37, abril 1994.

CANTERA, C. S.; GIUSTE, M.; SOFIA, A. Hidrolysis of Chrome Shavings: Application of Collagen Hydrolysate and “Acrylic – Protein” in Post Tanning Operations. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, v. 81, p. 183 – 191, 1997.

CLASS, I. C.; MAIA, R. A. M. *Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume*. Porto Alegre, SENAI/RS, 1994.

COMPASSI, M. K. Serragem de Rebaixadeiras: Livre-se deste Problema!. *Setor Couro*, São Leopoldo, v. 10, n. 59, p. 35-37, out. 1994.

COMTE, P. Valorização de Subprodutos de Curtumes. *Tecnicouro*, Novo Hamburgo, v. 4, n. 6, p.36-43, nov./dez. 1982.

CORONADO, J. Incinerador Industrial Extermina Lixo Tóxico. *Revista Química e Derivados*, v. 29, n. 317, p. 32 – 36, jun. 1994.

COSTA, A. C. S.; ASSIS, J. C. R.; TORRES, A. L. C.; FERREIRA, L. C.; KORN, M. G. A.; TEIXEIRA, L. S. G. Uso de Irradiação de Microondas na Determinação Espectrofotométrica de Cromo com EDTA. *Química Nova*, v. 22, n. 2, p. 194-196, 1999.

DALLA ZEN, L.; BECERRA, J. O. Aproveitamento Energético dos Resíduos de Couro Curtido ao Cromo Através do Processo de Combustão em Leito Fluidizado In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL – GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS E CERTIFICAÇÃO AMBIENTAL, 2., 1998, Porto Alegre. *Anais...Porto Alegre*, 1998. p. 284-288.

DALLA ZEN, L. *Aproveitamento Energético de Resíduos de Couro Curtido ao Cromo através do Processo de Combustão em Leito Fluidizado*. Tese de Doutorado, PPGEMM, UFRGS, 2000.

DAVIS, M. L.; CORNWELL, D. A. *Introduction to Environmental Engineering*. 2. ed. New York: McGraw – Hill, 1991.

DAVY, S. A Indústria do Couro obtém uma Vitória. *Revista do Couro*, Estância Velha, v. 21, n. 106, p. 30-33, maio/jun. 1995.

DEMPSEY, C. R.; OPPELT, E. T. Incineration of Hazardous Waste: a Critical Review Update. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v.43, n. 1, p. 25-73, Jan. 1993.

DEXHEIMER, M. A. Um Novo Desafio para o Setor Coureiro. *Revista do Couro*, Estância Velha, v. 18, n. 85, p. 73-74, maio 1992.

ENVIROMENTAL H. C. Genebra: World Health Organization, 1988.

EPA - ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY *Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium*. Method 3060A. dec. 1996.

FUNDACOURO. Pesquisas na Área Ambiental. *Revista do Couro*, Estância Velha, v. 20, n. 97, p. 9, jan./fev. 1994.

GELDART, D. *Gas Fluidization Technology*. Chichester: John Wiley, 1986.

GERMANN, H. P. Os Efeitos da Legislação e a Percepção do Consumidor. *Revista do Couro*, Estância Velha, v. 25, n. 139, p. 41, jan./fev. 2000-a.

GERMANN, H. P. A Incineração de Couros e Lodos contendo Cromo. *Revista do Couro*, Estância Velha, v.25, n. 139, p. 42, jan./fev. 2000-b.

GODINHO, M. *Determinação dos Parâmetros Cinéticos da Reação do Farelo de Couro com o Oxigênio e o Dióxido de Carbono*. Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRGS, 2001.

GODOLPHIM, R. R. *Incineração em Leito Fixo de Resíduos de Couro wet-blue (Projeto do Incinerador, Emissões de NO e Cromo VI)*. Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRGS, 2000.

GOMIDE, R. Mesmo com Limitações, Queima é o melhor Processo. *Revista Química e Derivados*, p. 38 – 40, jun. 1994.

HEIDEMANN, E. Depósito e Reciclagem de Materiais Curtidos ao Cromo. *Revista do Couro*, Estância Velha, v. 18, n. 86, p. 48-50, jun./julh. 1992.

HORSTER, H. Queima Pirolítica. *Tecnicouro*, Novo Hamburgo, v. 17, n. 11, p. 26, fev. 1997.

JONES, B. H. Chromium Recovery Through Incineration of Liquid and Solid Tannery Wastes –“The Ultimate Solution”. *Journal of American Leather Chemists Association (JALCA)*, Easton, Pa, v. 74, n. 11, p. 395 – 403, Nov. 1979.

KUNI, D.; LEVENSPIEL, O. *Fluidization Engineering*. New York: John Wiley, 1969.

MÄHLER, A. P. D. *Descromagem hidrometalúrgica de Resíduos Sólidos (serragem) de Couro*. Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRGS, 1999.

MAIOLI, P.; SILVA, S. A. Reaproveitamento dos Banhos Residuais do Recurtimento em Sistemas de Circuito Fechado. *Revista do Couro*, Estância Velha, v. 25, n. 139, p.43 – 60, jan./fev. 2000.

MASON, I. G.; BUDHIA, D. M.; LARKIN, R. M. Leaching Characteristics of Tannery Wastes with Respect to Landfill Co-disposal. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, v. 74, p. 46 – 50, 1990.

MELLO, A. F. O Couro e o Meio Ambiente. *Revista do Couro*, Estância Velha, v. 18, n. 84, p. 25 - 32, mar./abr. 1992.

MILACIC, R.; STUPAR, J.; KOZUH, N.; KOROSIN, J.; GLAZER, I. Fractionation of Cr and Determination of Cr (VI) in Blue Shavings. *Journal of American Leather Chemists Association (JALCA)*, Easton, Pa, v. 87 p. 221 – 232, 1992.

MOURA, J. C., D'ÁVILA, S. G., ROCHA NETO, T. Processos de Gaseificação e Combustão Combinados (GCC) para Disposição Final de Resíduos Industriais In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 12., 1998, Porto Alegre. *Anais...Porto Alegre*, 1998. p. 105.

NAZARIO, C. L.; MENDEN, E. E. Comparative Study of Analytical Methods for Hexavalent Chromium. *Journal of American Leather Chemists Association (JALCA)*, Easton, Pa, v. 85, 1990.

OKAMURA, H.; SHIRAI, K. Utilization of Chrome Collagen Fibers for Parts of Sound Equipment. *Journal of American Leather Chemists Association (JALCA)*, Easton, Pa, v. 68, n. 11, p. 485 – 518, Nov. 1973.

OLIVEIRA JÚNIOR, M. D.; TOPPER, T. H. Desenvolvimento de Placas Aglomeradas da Fibras de Couro para Aplicação como Revestimento na Construção Civil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 5., 1982, Porto Alegre. *Anais...Porto Alegre*, 1982. p. 657-666.

OLIVEIRA, N. M. Caracterização da Serragem de Couro ao Cromo Antes e Após a Queima com Ênfase nas *Concentrações de Cromo (III, VI e total)*. Dissertação de Mestrado, PPGEMM, UFRGS, 1997.

PATNAIK, U.; MURALIDHAR, J. Estimation of Chromium in Ores and Beneficiated Products: na Ultrasonic Approach. *Talanta*, v. 42, n. 4, p. 553-556, 1995.

PONTE FILHO, F. *Gaseificadores de Leito Fixo*. Brasília: Edição do Centro Gráfico do Senado Federal, 1988.

PORST, J. Resíduos e suas Conseqüências para a Indústria Coureira. *Revista do Couro*, Estância Velha, v. 20, n. 97, p. 58 - 66, jan./fev. 1994.

REIS, M. A.; BELEZA, V. Utilization of Leather Waster – Animal Feedstuff from Chrome Shavings: Part 1, Pilot Plant Study. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, v. 75, p. 15-19, jul. 1989.

ROCCA, A. C. C.; IACOVONE, A. M. M.; BARROTI, A. J.; CASARINI, D. C. P.; GLOEDEN, E.; STRAUSS, E. L.; ROMANO, J. A.; RUIZ, L.R.; SILVA, L. M.; SAITO, L. M.; PIRES, M. C.; LEÃO, M. L. G.; CASTRO, NETO, P.P.; COLLUCCI, R.; CUNHA, R. C. A. *Resíduos Sólidos Industriais*. 2. ed. São Paulo: CETESB, 1993.

RUTLAND, F. H. Enviromental Compatibility of Chromium – Containing Tannery and other Leather Product Waster at Land Disposal Sites. *Journal of the American Leather Chemists Association*, v. 86, n. 10, p. 364-375, 1991.

SCHAEFER, K.; CAMARGO, J. V. J. Pirólise – uma alternativa ambiental e descentral para a solução do problema do lixo. *Revista Siemens*, São Paulo, n. 4, p. 6–10, 1985.

SHIVAS, A. J. S. The Environmental Effects of Chromium in Tannery Effluents. *Journal of American Leather Chemists Association (JALCA)*, v. 73, p. 370 – 377, 1978.

SLAATS, B. O Processo de Curtimento. *Revista do Couro*, Estância Velha, v. 25, n. 139, p. 39, jan./fev. 2000.

SPIER, K. F.; WESTHAUSER, J. B. Aproveitamento de Resíduos Sólidos Curtidos ao Cromo. *Setor Couro*, São Leopoldo, v. 10, n. 60, p.32-37, dez.1994.

SPRINGER, H. Efluentes de Curtumes: Considerações Gerais. *Tecnicouro*, Novo Hamburgo, v. 7, n. 4, p. 41 - 44, jul./ago. 1985.

SPRINGER, H. Aproveitamento Econômico de Resíduos Industriais de Indústrias de Peles e Couros. *Escola de Curtimento*, SENAI-RS, Estância Velha, 1981.

SPRINGER, H.; LUCCHESI, F. Estágio atual do Tratamento de Efluentes Industriais Líquidos e do Aproveitamento de Resíduos de Curtumes. *Tecnicouro*, Novo Hamburgo, v. 4, n. 4, p. 28 - 34, jul./ago. 1982.

STANDARD METHODS, E. W. W. 16. ed. Washington: American Public, 1985.

TEXEIRA, R. C.; BERGMAN, C. P.; BASEGIO, T. M. Caracterização química de resíduo sólido de curtume (serragem de couro ao cromo) e sua aplicação como carga em materiais cerâmicos. *Revista do Couro*, Estância Velha, v. 24, n. 136, p. 63, ago./set. 1999.

TORRES, L. Cromo, Mitos e Realidades. *Revista do couro*, Estância Velha, v. 24, n. 136, p. 64, ago./set. 1999.

UTRESA. Dez anos trabalhando com Resíduos. *Revista do Couro*, Estância Velha, v. 24, n. 135, p. 30 - 31, jun./jul. 1999.

VIERO, A. F. *Pré – Testes de uma Unidade de Incineração de Farelo de Couro em Escala de Bancada e Estudos Teóricos da Operação do Reator de Leito Fluidizado a 600 °C*. Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRGS, 2000.

VOGEL, A. I. *Análise Química Quantitativa*, 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1992.

ANEXO 1

Digestão Ácida - ASTM D-2807

- pesam-se aproximadamente 2 g de cada amostra (serragem de rebaxadeira ou cinzas) em erlenmeyer de 250 ml;
- realiza-se paralelamente uma prova em branco que consiste em adicionar os reagentes menos a amostra, e da referência que consiste em adicionar a amostra e os reagentes com exceção do indicador;
- adicionam-se, na ordem, 20 ml de ácido nítrico, 15 ml de ácido perclórico e 10 ml de ácido sulfúrico a cada amostra; estas adquirem coloração marrom;
- coloca-se sobre cada erlenmeyers um funil, com a finalidade de realizar o aquecimento mediante refluxo;
- aquece-se as amostras sobre uma chapa, até a ebulição;
- durante o aquecimento observa-se que a cor marrom inicial da amostra adquire coloração verde e depois vermelho-alaranjado;
- quando a amostra adquire coloração vermelho-alaranjado, esta deve permanecer durante mais dois minutos em ebulição;
- após, retira-se a amostra da chapa de aquecimento e o funil que estava sobre esta;
- deixa-se a amostra em repouso à temperatura ambiente e, quando ela atinge esta temperatura, completa-se o volume de 125 ml com água desionizada;
- coloca-se a amostra, novamente, sobre a chapa de aquecimento até ebulição; após ebulir, deixa-se por mais 7 min;
- retira-se a amostra da chapa de aquecimento e deixa-se esfriar até temperatura ambiente;
- as amostras solubilizadas são avolumadas a 200 ml, e transferidas para frascos adequados e conservadas sob refrigeração até procederem-se às determinações de cromo total.

ANEXO 2

Digestão Alcalina - Método 3060A –E P A

- pesam-se aproximadamente 2,5 g de amostra, em erlenmeyer;
- adicionam-se às amostras 50 ± 1 ml de solução de digestão que é preparada dissolvendo-se $20,0 \pm 0,05$ g de NaOH e $30,0 \pm 0,05$ g de Na_2CO_3 em 1 litro de água desionizada, em balão volumétrico. O pH da solução de digestão deverá ser igual ou superior a 11,5.
- confecciona-se o branco que consiste em adicionar a solução de digestão, a um erlenmeyer, sem a amostra;
- adiciona-se à cada amostra, e ao branco, aproximadamente, 400 mg de MgCl_2 ;
- adiciona-se à cada amostra, e ao branco, 0,5 ml de solução tampão de fosfato $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$. Esta solução tampão é composta por $0,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4/0,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$;
- introduz-se no interior dos frascos que estão com as amostras e o branco, um agitador adequado;
- agita-se, continuamente, as amostras e o branco por no mínimo 5 minutos;
- aquecem-se as amostras de 90 a 95 °C por no mínimo 60 minutos, sob continua agitação;
- esfriam-se as amostras à temperatura ambiente, sob continua agitação;
- realiza-se a filtração a vácuo das amostras e do branco, utilizando-se como filtro uma membrana de acetato de celulose com tamanho de prova de $0,45 \mu\text{m}$;
- coloca-se o filtrado em becker de 200 ml;
- ajusta-se o pH do filtrado para $7,5 \pm 0,5$, através da adição gota-a-gota de ácido nítrico 5 mol.l^{-1} , sob continua agitação;
- coloca-se o filtrado, em balão volumétrico de 100 ml e ajusta-se o volume com água desionizada;

- as amostras digeridas e avolumadas são transferidas para frascos adequados e conservadas sob refrigeração até proceder-se a determinação de cromo hexavalente.

ANEXO 3

Cromo Total

- pipeta-se uma alíquota da solução da amostra digerida e diluída para um erlenmeyer de 125 ml;
- adiciona-se o indicador metilorange;
- adiciona-se ácido sulfúrico 50%, até que a solução fique ácida (coloração vermelha) e mais 1 ml (20 gotas em excesso);
- ajusta-se o volume para cerca de 40 ml, adicionam-se algumas esferas de vidro e aquece-se até a ebulição;
- esfria-se e adicionam-se gotas de solução de permanganato de potássio até persistir uma cor rósea. Se ocorrer descoramento, adicionam-se gotas de permanganato de potássio até a obtenção de cor rósea permanente. Ao adquirir esta cor, adiciona-se um excesso de 2 gotas e ferve-se durante 2 minutos;
- adiciona-se 1 ml de solução de NaN_3 e deixa-se ebulir suavemente, se a coloração rósea não desaparecer completamente após alguns minutos de ebulição, adiciona-se mais 1ml de NaN_3 . Continua-se a ebulição por mais 1 minuto após a cor rósea ter desaparecido completamente;
- esfria-se e adiciona-se 5 gotas (0,25 ml) de ácido fosfórico 85%;
- ajusta-se o pH da solução para $1,0 \pm 0,3$, usando-se um pH metro e solução de ácido sulfúrico $0,4 \text{ mol.l}^{-1}$;
- transfere-se a solução para um balão volumétrico de 100 ml;
- adiciona-se 2 ml de difenilcarbazida, mistura-se e avoluma-se;
- deixa-se em repouso por 5 minutos para desenvolvimento da cor ;
- mede-se a absorbância a 542 mm.

ANEXO 4

Determinação de cromo (III) com EDTA

- pipeta-se uma alíquota da solução da amostra digerida e diluída para um béquer de 250 ml;
- adicionam-se 20 ml da solução EDTA $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$;
- adicionam-se 2 ml da solução de ácido ascórbico $0,57 \text{ mol.l}^{-1}$;
- adicionam-se 5 ml da solução tampão;
- colocam-se 10 ml de água;
- aquece-se a solução a 150°C por 30 min
- esfria-se à temperatura ambiente;
- transfere-se a solução para um balão volumétrico de 100 ml e leva-se até a marca com água desionizada.
- procede-se a leitura em espectrofotômetro.