



IX Oktoberfórum – PPGEQ

19, 20 e 21 de outubro de 2010

DESFOSFORAÇÃO DAS CINZAS DO TRATAMENTO TÉRMICO DE RESÍDUOS DE COURO VISANDO A OBTENÇÃO DE CROMITA SINTÉTICA PARA USO METALÚRGICO

Denizia Padilha*, Nilson Romeu Marcílio*, Bruno München Wenzel, Arthur Dal Bó Silva, Lucas Pereira Cavalcanti, Gabriela Stoll

Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR)
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
* E-MAIL: denizia.padilha@ufrgs.com.br (D. Padilha), nilson@enq.ufrgs.br (N. R. Marcilio)

Resumo: As cinzas oriundas do tratamento térmico dos resíduos gerados pela indústria do couro são ricas em óxido de cromo. Uma possível destinação para essas cinzas seria a produção de ligas ferrocromo. No entanto, a presença de fósforo em quantidades acima dos limites especificados para as ligas torna necessária a desfosforação. Alguns ácidos promovem a formação de compostos fosfatados (que ficam em solução) através da lixiviação, possibilitando a remoção do fósforo das cinzas. Foram realizados experimentos para verificar a influência dos parâmetros envolvidos na desfosforação e definir quais são significativos, buscando as condições mais favoráveis para que seja atingida a máxima remoção do fósforo. Foi utilizado o ácido sulfúrico e os parâmetros estudados foram: a concentração das soluções de ácido, a quantidade deste ácido, a granulometria das partículas das cinzas e a temperatura. Os experimentos seguiram um planejamento fatorial completo 2^4 e a partir dos resultados obtidos, foi realizada a análise de variância a fim de testar a significância de cada um dos efeitos. Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade do processo de desfosforação por lixiviação ácida com ácido sulfúrico. Os efeitos da temperatura, concentração de ácido, granulometria e a interação entre a temperatura e a granulometria foram significativos. A razão ácido/cinza não foi significativa. Foi ajustado um modelo linear que considerou apenas os efeitos significativos. O modelo apresentou um bom ajuste com os dados experimentais e permitiu encontrar as condições de máxima conversão (98,8%): 60°C, solução ácida com 15% de H_2SO_4 e partículas com granulometria inferior a 75µm.

Palavras-chave: desfosforação; óxido de cromo; ferrocromo; cinzas; tratamento térmico; resíduos de couro.

1. Introdução

Com o crescimento da produção industrial, a preocupação com os resíduos gerados pelos setores industriais é cada vez maior. No mundo todo, os órgãos ambientais têm criado leis mais severas para reduzir os impactos ao meio ambiente, levando as indústrias a buscarem novas soluções para o tratamento e destinação desses resíduos.

No setor coureiro-calçadista a grande preocupação é em razão dos resíduos gerados serem altamente nocivos e tóxicos, ou seja, possuem um grande poder de contaminação, devido à presença de cromo oriundo dos processos de curtimento. No Brasil, assim como no mundo todo, o curtimento das peles é feito principalmente a partir de sais de cromo em virtude de suas qualidades curtentes. O sulfato básico de cromo é o mais utilizado (DETTMER, 2008 e PEREIRA, 2006).

Apesar de a maior parte do cromo estar na forma trivalente, há risco de oxidação à forma hexavalente, altamente tóxica e cancerígena.

Os resíduos sólidos da indústria do couro, de acordo

com a NBR 10004 (ABNT, 2004), são classificados como resíduos de classe 1 – perigosos. As disposições dos mesmos devem feitas em ARIP (Aterro de Resíduos Industriais Perigosos), o que implica em um problema de gerenciamento e logística e em uma série de inconvenientes ambientais. Desta forma a preocupação do setor vem aumentando, pois atualmente é um dos maiores geradores de resíduos industriais, especialmente resíduos classe 1. Segundo o Relatório sobre a Geração de Resíduos Sólidos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul referente ao ano de 2002 (FEPAM, 2003), a indústria do couro foi responsável pela geração de 62% de resíduos de Classe I.

Uma alternativa aos aterros é o tratamento térmico – incineração – utilizado em muitos países. Uma das vantagens deste processo é a diminuição em cerca de 90% do volume dos resíduos. No Rio Grande do Sul, pesquisas realizadas pelo Laboratório de Processamento de Resíduos (UFRGS) conduziram a instalação e aperfeiçoamento de uma unidade piloto para o tratamento térmico de resíduos do setor calçadista. A unidade está localizada junto a Empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos

LTDA, no município de Dois Irmãos – RS (WENZEL, 2008). Trata-se de um incinerador de leito fixo, com tecnologia de combustão e gaseificação combinadas (GCC) projetado especificamente para este tipo de resíduo. (GODINHO, 2006). Atualmente a planta foi duplicada e opera com potência térmica de 600 kWth (cerca de 200 kg de resíduo por hora).

Conforme GODINHO (2007), a planta entrou em operação em agosto de 2003, tendo sido processados cerca de 200 toneladas de resíduos em mais de 2.500 horas de operação. Devido ao seu poder calorífico, a incineração dos resíduos (biomassa) apresenta-se como alternativa para a geração de energia. O processo de gaseificação diminui a formação de dioxinas e furanos, devido às condições redutoras envolvidas no processo, o que o torna atrativo (GODINHO, 2007). O autor analisou as emissões de gases atmosféricos do processo e constatou que estão abaixo dos limites máximos especificados na resolução do CONAMA 316/02.

De acordo com WENZEL (2008), as cinzas oriundas do tratamento térmico dos resíduos gerados pelo setor coureiro-calçadista processados na planta piloto são ricas em óxido de cromo, possuem entre 50 a 62% de Cr₂O₃. Sendo assim, torna-se interessante a recuperação do cromo contido nas cinzas para a produção de ligas ferrocromo (Fe-Cr).

O teor de Cr₂O₃ das cinzas encontrado por WENZEL (2008) foi de 62,29%, enquanto o teor encontrado por GODINHO (2006) foi de 55,91%, ambos utilizando a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). PEREIRA (2006) caracterizou as cinzas através de espectrofotometria de absorção atômica e espectrofotometria de emissão atômica, encontrando 55,01% de Cr₂O₃. Para o fósforo, através de determinações semi-quantitativas, os valores variaram para cada autor, 2,58% (WENZEL, 2008), 1,59% (GODINHO, 2006) e 0,95% (PEREIRA, 2006).

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

As indústrias que se utilizam de minérios de cromo (Cromita) como matéria prima, necessitam produtos com baixo teor de fósforo. Para a liga ferrocromo, segundo as especificações da NBR 6837 (ABNT, 1989), o percentual máximo de fósforo admitido nas ligas é de 0,035%. O teor de cromo está entre 50,0 – 56,0%.

De acordo com CHIAVERINI (2005), a presença de fósforo é considerada deletéria à qualidade dos metais, pois reações que se dão entre si ou com o oxigênio e/ou nitrogênio dão origem a inclusões não metálicas. Metais com estas inclusões, segundo o autor, quando submetidos a esforços cíclicos e alternados, dão origem a possíveis rupturas. Além disso, o fósforo é um elemento nocivo devido à fragilidade a frio que confere aos aços (reflete-se em baixa tenacidade ou baixa resistência ao choque), principalmente em aços duros e de alto carbono, quando seu teor atinge certo limite (CHIAVERINI, 2005).

O pentóxido de fósforo (P₂O₅) é um óxido de reconhecida facilidade de redução à forma metálica. Este aspecto foi demonstrado por WENZEL (2008) quando da utilização de um processo de redução carbotérmica

(redução pelo monóxido de carbono). Assim, espera-se que os compostos deste elemento sejam totalmente reduzidos à forma metálica. A quantidade de fósforo presente nas cinzas (cerca de 2,5%, expresso como P₂O₅) está bastante acima do limite admitido para as ligas ferrocromo, admitindo máxima redução dos compostos de fósforo.

Existem estudos que tratam da remoção de fósforo em minérios de ferro com alto teor de fósforo, os quais envolvem tratamentos físicos como a flotação com separação magnética (ZHANG e MUHAMMED, 1989). O princípio do método por flotação é concentrar o fósforo em solução, sob forma de fosfato, e separá-lo do minério de ferro. É um dos métodos mais utilizados (HERNAINZ *et al.*, 2005).

Um método químico pouco estudado e que seria uma alternativa aos métodos físicos é a desfosforação por lixiviação ácida. O fósforo em contato com a solução ácida lixiviante migra para a solução, formando compostos fosfatados com o ácido. Assim, pode-se remover o fósforo em solução por meio de filtração (OHLWEILER, 1974). Alguns estudos publicados sobre o método citam como vantagem a possibilidade do uso de partículas menores, o que garante uma maior homogeneidade da amostra e, além disso, trata-se de um método mais simples quando comparado a flotação (ZHANG e MUHAMMED, 1989). Trata-se de um método que possibilita também, a remoção de compostos ligados quimicamente e que não são possíveis de serem removidos utilizando-se métodos físicos de separação.

ZHANG e MUHAMMED (1989) estudaram a remoção de fósforo de minério de ferro (apatita) contendo cerca de 1% de P (2,24% de P₂O₅) por lixiviação com ácido nítrico, em uma coluna de percolação contendo o minério em fase estacionária, em dois modos de operação – de circulação e *single-pass*. A operação de circulação permite o reciclo da solução de ácido nítrico continuamente, o que garante, segundo os autores, uma economia do consumo de ácido e ganho em velocidade. No caso do *single-pass*, a solução de lixiviação fresca é bombeada através da base da coluna e o lixiviado é coletado no topo, proporcionando uma redução da precipitação de fosfatos.

Nos dois modos de operação, os autores estudaram a variação da concentração de ácido de 5 a 6M, o tempo de contato entre 20 e 30 horas, a razão líquido/sólido (0,3 a 0,35 L.kg⁻¹) e a velocidade (0,5 a 1 cm.min⁻¹); mantendo fixos a temperatura (ambiente) e o tamanho das partículas (1 mm). Segundo ZHANG e MUHAMMED (1989), o teor de fósforo presente pode ser reduzido, sendo a extensão da remoção de fósforo de 95%.

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

CHENG *et al.* (1980) estudaram o efeito da lixiviação com ácido sulfúrico em minérios de ferro do oeste australiano. Foram estudados os efeitos da concentração de ácido e do tempo de lixiviação em amostras peletizadas. Os experimentos foram realizados mediante agitação e aquecimento controlados num processo em batelada. O tamanho das partículas utilizadas pelo autor foi em torno de 10 mm, e a temperatura 60°C e a razão de sólidos de 40% em peso.

Em termos econômicos, devido a um menor consumo de ácido, os melhores resultados encontrados pelo autor foram para o ácido sulfúrico 0,1M, onde o melhor tempo foi de 5 horas, (60 a 70% do fósforo extraído). Porém, para 0,5 M a extração foi maior (70-80%).

JIN *et al.* (2006) estudaram a lixiviação utilizando hidróxido de sódio, ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico. Foram investigados tempo, concentração da solução lixiviante e a velocidade de agitação rotacional, à temperatura ambiente. A separação do lixiviado se deu por filtração. Para o hidróxido de sódio o autor não obteve resultados satisfatórios. Os melhores resultados foram encontrados para o ácido sulfúrico a 1% durante 20 minutos na temperatura ambiente – em torno de 91%.

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

Sendo o fósforo o grande inconveniente para a utilização das cinzas como matéria-prima na produção de liga ferrocromo, este trabalho tem como objetivo remover o fósforo das cinzas oriundas do tratamento térmico dos resíduos de couro a fim de viabilizá-las para a produção de ferroligas de cromo através de um processo batelada de lixiviação com ácido sulfúrico.

Foram investigados os efeitos da temperatura, concentração de ácido sulfúrico, razão sólido/líquido e granulometria das partículas de cinzas na remoção percentual de fósforo das cinzas. Foi utilizada a técnica de planejamento fatorial completo em dois níveis (2^{k-4}) para determinar os efeitos significativos deste processo. Foram buscadas as condições que favoreçam a máxima remoção de fósforo.

2. Metodologia

2.1 Cinzas e outros materiais utilizados

Os experimentos foram realizados utilizando como matéria-prima principal cinzas provenientes do processo de tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista. Uma amostra representativa foi coletada no cinzeiro do reator de gaseificação da planta piloto, localizada na empresa Preservar Tratamento de Resíduos Ltda. A cinza coletada possui coloração esverdeada, típico de compostos de cromo trivalente.

De uma amostra de 10 kg, foram retirados aproximadamente 2 kg através de sucessivas quarteações manuais. As cinzas foram cominuadas em moinho de bolas por 2 h, com o objetivo de homogeneizar a amostra e diminuir o tamanho das partículas. Após, foi realizado um

ensaio para determinação da distribuição granulométrica, em uma série de peneiras Tyler. Para caracterização das cinzas, foram utilizadas partículas com granulometria menor que 0,075 mm (<200 mesh). A Figura 1 mostra uma amostra de cinzas utilizadas neste trabalho.



Figura 1. Cinzas de resíduos da indústria calçadista utilizadas neste trabalho.

O teor de cromo presente nas cinzas foi determinado quantitativamente através do método volumétrico do tiosulfato de sódio relatado na norma D 2807 (ASTM, 1993). Para este fim, a amostra de cinzas foi digerida com uma mistura de ácidos (nítrico, perclórico e sulfúrico), onde há a destruição da matéria orgânica remanescente e o cromo é oxidado ao estado hexavalente, de acordo com a norma. Depois da devida diluição, o cromo foi titulado volumetricamente com tiosulfato de sódio.

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

Para a realização dos experimentos foram utilizados ainda: soluções de ácido sulfúrico preparadas a partir do ácido comercial puro a 98%. Ainda, água destilada foi necessária em algumas etapas dos experimentos.

2.2 Seleção dos fatores experimentais (variáveis investigadas)

Numa primeira etapa não relatada neste trabalho, foram realizados experimentos preliminares em blocos para o estudo da influência das diversas variáveis que poderiam influenciar no processo de desfosforação. Primeiramente, os experimentos foram separados em dois blocos, onde foi investigada a influência do tipo de ácido utilizado. Ácido nítrico e sulfúrico foram utilizados. Para cada ácido, variou-se a concentração das soluções, o tempo de contato entre a solução e a cinza e a razão ácido/cinza. A partir dos resultados desses experimentos foi possível inferir que o tipo de ácido utilizado não demonstrou diferenças significativas. Adotou-se o ácido sulfúrico no estudo, com base nas observações de Jin *et al.* (2006) e também devido ao seu menor custo.

Além disso, foi observado que a partir de um determinado tempo de contato não se viam grandes mudanças nos resultados, podendo o tempo de contato ser fixado em 1h.

Em outra rodada de experimentos, observou-se que a agitação melhorou os resultados quando comparados aos experimentos sem agitação. Uma agitação constante da mistura (250rpm) foi então adotada em todos os ensaios relatados neste trabalho.

Tendo em vista as relativamente baixas remoções de fósforo das cinzas obtidas até então, foi proposto um aumento na temperatura de trabalho. Isto acarretou uma melhoria nos resultados, comparados aos processos à temperatura ambiente.

Com base nesta seqüência de experimentos preliminares e nos resultados observados na literatura, foram selecionados quatro fatores a serem investigados neste trabalho, bem como o nível destas variáveis:

Temperatura (T): os testes foram feitos em duas temperaturas: 30°C e 60°C.

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

Razão ácido/cinza (R): As razões ácido/cinza estudadas foram 2 e 5 (ml solução ácida/g cinza).

Granulometria (G): As amostras de cinza utilizadas foram as de granulometria menor que 0,075 mm (<200 mesh) e as de tamanhos entre 0,177 e 0,250 mm (<60 e >80 mesh). A faixa granulométrica das partículas de maior tamanho foi selecionada utilizando como critério a maior fração mássica obtida em um ensaio granulométrico (não apresentado neste trabalho). A moagem teve duração de 60min em um moinho de bolas convencional completo cerca de 40% do seu volume com esferas de aço e cinzas. As esferas possuíam cerca de 2cm de diâmetro.

2.3 Procedimento experimental e aparato

Os experimentos foram realizados com amostras de 10 g de cinza previamente seca em estufa a 100°C durante 1 hora.

Após secas, as amostras foram pesadas e colocadas em frascos erlenmeyers de 250 ml. Em seguida, adicionou-se a solução ácida lixiviante com a concentração desejada. Uma mistura íntima entre a cinza e o ácido deve ser promovida. Após a mistura, as amostras são colocadas em um banho termostático à temperatura controlada por 1 hora sob agitação constante de 250 rpm. Decorrido o período de contato entre a cinza e a solução lixiviante, o banho foi desligado e 100ml de água quente foram adicionados. A solução foi filtrada a vácuo. A torta do filtro foi lavada com cerca de 100 ml de água quente para garantir que todo o fósforo removido esteja em solução.

As soluções foram recolhidas em Kitassato e foram diluídas a fim de atender os limites de concentrações especificadas pelo método utilizado para a determinação da quantidade de fósforo presente em solução.

Todos os experimentos de lixiviação foram realizados em estufa de banho termostático a temperatura e agitação controlados e as filtrações utilizando-se bomba de vácuo.

2.4 Variável de resposta e metodologia analítica

Foi selecionada como variável de resposta a porcentagem de fósforo removida das cinzas, ou seja, a conversão do fósforo a um composto solúvel na solução de lixiviação.

A determinação da concentração de fósforo em solução foi feita por fotometria, tendo sido utilizado espectrofotometria em comprimento de onda 470 nm (visível), em Espectrofotômetro Cary – UV visível. As medidas de absorvância foram comparadas a uma curva de calibração feita a partir de um padrão de KH_2PO_4 (8-36 mg de P/L). Este método é descrito na norma 4500-P do SMC (Comitê de Métodos Padrão, 1999).

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

A análise colorimétrica tem como base a variação da cor de um sistema com a concentração de algum componente. Na colorimetria a cor se deve geralmente a um composto colorido formado por um agregado de um reagente apropriado, ou do mesmo componente que se determina. A intensidade da cor pode comparar-se com a obtida tratando uma quantidade conhecida de uma substância a determinar da mesma forma como a análise da amostra.

Na espectrofotometria se utiliza radiação de comprimento de onda definido que pode ser de ultravioleta visível ou infravermelho, e requer o emprego de um aparato mais complicado e mais caro: o espectrofotômetro. A vantagem dos métodos colorimétricos segundo VOGEL (1961) é que eles permitem determinar quantidades pequenas de substâncias, como no caso deste trabalho na ordem de miligramas de fósforo por litro.

A fim de verificar a quantidade de cromo lixiviado juntamente com os compostos de fósforo, em algumas condições experimentais foram realizadas ainda análises de cromo na solução resultante do processo. Foi utilizado o procedimento descrito na NBR 13341 (ABNT, 1995).

2.5 Planejamento experimental e análise estatística

Para determinar a influência dos fatores investigados e suas interações, foi realizado um planejamento fatorial completo de dois níveis, 2^4 , resultando em 16 condições experimentais distintas que foram realizadas em triplicata a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados

Os quatro fatores selecionados neste trabalho estão dispostos na Tabela 1, assim como os níveis adotados.

Tabela 1. Fatores e níveis investigados.

Fatores	Níveis	
	-1	+1
T (°C)	30	60
C (%)	7	15
R (ml sol. ácida/g cinza)	2	5
G (mm)	-0,075	+0,177 - 0,250

A análise da variância (ANOVA – teste F) foi utilizada para avaliar a significância dos efeitos, ou seja, os fatores e suas interações que influenciam a remoção do fósforo das cinzas e quais as condições em que é possível obter uma maior concentração de fósforo no lixiviado.

3. Resultados e Discussões

A Tabela 2 apresenta a caracterização das cinzas realizada neste trabalho. Os compostos de interesse – fósforo e cromo foram quantificados conforme descrito na metodologia.

Para a determinação do teor de Cr_2O_3 , foram realizadas 12 réplicas para esta análise a fim de inferir seu intervalo de confiança (95% de confiança) com segurança (ver Tabela 2).

A Tabela 2 apresenta o resultado para o fósforo obtido expresso como P_2O_5 , bem como seu intervalo de confiança baseado em 4 réplicas (e 95% de confiança).

Tabela 2. Caracterização das cinzas utilizadas neste trabalho.

Composto/ elemento	Porcentagem mássica (%) (média \pm IC ^a)	
Cr_2O_3	55 \pm	4
P_2O_5	3,26 \pm	0,30

^a Intervalo de confiança (teste-t, 95% de confiança, 4 réplicas para P_2O_5 e 12 para Cr_2O_3).

A caracterização das cinzas (Tabela 2) apontou valores de teor de Cr_2O_3 semelhantes aos encontrados na literatura. Pequenas variações nos valores dos demais autores e deste trabalho com os valores encontrados por WENZEL (2008) são devidos às coletas terem sido realizadas em épocas diferentes. A comparação destes resultados aponta uma razoável heterogeneidade nas amostras obtidas.

A distinção entre os valores obtidos nas quantificações de P_2O_5 com a literatura pode ser explicada pela menor precisão do método de FRX – por ser semi-quantitativo e por ter sido executado com um padrão artificialmente preparado para este fim, enquanto neste trabalho utilizou-se um método quantitativo.

Foram executados experimentos conforme a metodologia estatística do planejamento fatorial completo 2^{k-4} (4 fatores e dois níveis) a fim de se determinar os fatores (variáveis ou parâmetros experimentais) que influenciam significativamente na remoção de fósforo das cinzas.

A Tabela 3 mostra a matriz experimental e os resultados obtidos nos experimentos. A variável de resposta é apresentada como uma média das réplicas executadas e o seu respectivo intervalo de confiança. A realização dos ensaios se deu de forma aleatória.

Os experimentos foram realizados em triplicata, com exceção dos experimentos 5 e 7 onde apenas um experimento foi realizado, e dos experimentos 6 e 8, onde foram feitas duas réplicas.

A fim de verificar a quantidade de cromo que estava sendo lixiviado juntamente com os compostos de fósforo, em algumas condições experimentais (as mais severas) foi quantificado cromo na solução resultante do processo. Estes resultados são apresentados na Tabela 4. Observa-se que pequenas quantidades do cromo presente na cinza são solubilizadas nas condições propostas – máximo de 1,1%.

Tabela 3. Matriz experimental.

Exp.	Fatores				Remoção de fósforo (%) [média \pm IC ^a]
	T	C	R	G	
1	-1	1	1	-1	76.9 \pm 10.7
2	1	1	1	-1	98.6 \pm 4.2
3	-1	-1	1	-1	73.6 \pm 7.2
4	1	-1	1	-1	92.9 \pm 1.8
5	-1	1	-1	-1	77.1 \pm 2.0
6	1	1	-1	-1	97.8
7	-1	-1	-1	-1	72.6 \pm 19.5
8	1	-1	-1	-1	91.8
9	-1	1	1	1	81.8 \pm 3.6
10	1	1	1	1	96.6 \pm 2.8
11	-1	-1	1	1	78.2 \pm 0.9
12	1	-1	1	1	92.9 \pm 4.0
13	-1	1	-1	1	80.9 \pm 8.8
14	1	1	-1	1	97.6 \pm 2.9
15	-1	-1	-1	1	74.4 \pm 0.4
16	1	-1	-1	1	89.9 \pm 0.1

^a Intervalo de confiança (teste-t, 95% de confiança);

Tabela 4. Percentual de cromo lixiviado.

Experimento	Cromo lixiviado (% em massa)
2	1.1
4	0.6
5	0.2
7	0.2
14	0.6
16	0.7

A partir dos dados obtidos, foi realizada uma análise de variância, de forma a determinar os efeitos significativos. A Tabela 5 apresenta os resultados da análise de variância.

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram, com 95% de confiança, que os fatores que exercem influência sobre a desfosforação (efeitos significativos) são: a temperatura (T), a concentração de H_2SO_4 da solução (C) e a granulometria das partículas (G). A razão ácido/cinza (R) não foi significativa. O efeito de interação entre a temperatura e a granulometria também foi significativo. Os efeitos das demais interações não foram significativos. Estas conclusões baseiam-se no teste F, onde a hipótese nula considera a variância associada à mudança do nível do fator menor ou igual à variância experimental. Para p-valor menor que 0,05 a hipótese nula foi rejeitada e o efeito é considerado significativo. O efeito linear da temperatura foi o mais significativo, seguido pela concentração, interação entre temperatura e granulometria e, por último, a granulometria.

Tabela 5. Análise de variância (ANOVA) – Teste F para os efeitos dos fatores investigados e suas interações.

Fonte da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Valor de F	p-valor ^a	Decisão ^b
T	3337	1	849	<0.001	S
C	274	1	69.8	<0.001	S
R	15	1	3.7	0.06	NS
G	19.4	1	4.94	0.035	S
T C	4.3	1	1.1	0.30	NS
T R	0.30	1	0.077	0.78	NS
T G	60.3	1	15.3	<0.001	S
C R	12	1	2.9	0.10	NS
C G	0.57	1	0.15	0.71	NS
R G	2.5	1	0.64	0.43	NS
T C R	0.01	1	0.003	0.958	NS
T R G	2.6	1	0.67	0.42	NS
T C G	1.2	1	0.31	0.58	NS
C R G	4.6	1	1.2	0.29	NS
T C R G	0.75	1	0.19	0.67	NS
Erro exp.	102	26			

^a Probabilidade de se cometer um erro tipo I (erro que se comete ao rejeitar a hipótese nula quando, na realidade, a hipótese nula é verdadeira).

^b 95% de confiança; S: efeito significativo; NS: não-significativo.

Com base na interpretação dos dados, propôs-se um modelo linear com relação aos parâmetros, onde somente os parâmetros correspondentes aos efeitos (principais e de interação) significativos (do modelo linear geral) foram considerados. Este modelo foi chamado “Modelo 1”. A significância do modelo foi testada através do teste F. A hipótese nula considera a variância do modelo menor ou igual à variância experimental. A Tabela 6 mostra que o modelo proposto é adequado (hipótese nula verdadeira), já que o p-valor é maior que o valor estipulado, considerando 95% de confiança. A Equação (1) representa o “Modelo 1” proposto. A Tabela 6 também apresenta o coeficiente de determinação (R^2) e o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) que representam a qualidade de predição do modelo. Observa-se que 98,9% da variabilidade observada nos experimentos pode ser predita pelo “Modelo 1”.

$$X = 85,8 + 8,9 T + 2,6 C + 0,7 G - 1,2 T G \quad (1)$$

Na Equação (1), X é a conversão de fósforo (variável de resposta); T, C e G a temperatura, concentração e granulometria, respectivamente (variáveis codificadas).

Os parâmetros deste modelo foram testados (teste-t com 95% de confiança) quanto a sua significância. A hipótese nula considerou o valor do parâmetro igual a zero. A variância associada a cada um dos parâmetros foi determinada através do cálculo da matriz de covariância dos parâmetros. Assim observou-se que o parâmetro correspondente ao efeito linear do fator G (granulometria) não foi significativamente diferente de zero. Assim, propôs-se um modelo onde o referido parâmetro foi desconsiderado. Este modelo foi chamado genericamente de “Modelo 2”. Da mesma forma como feito para o “Modelo 1”, o “Modelo 2” também representou significativamente os dados experimentais (ver Tabela 6), ou seja, o p-valor é maior que o estipulado, com 95% de confiança. O valor do coeficiente de determinação (R^2) nos remete à conclusão de que 98,3% da variabilidade observada nos experimentos pode ser predita pelo “Modelo 2”. Entretanto o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) também teve seu valor diminuído frente aos valores encontrados para o “Modelo 1”. Este pode ser considerado um indício de que o “Modelo 1” deve ser o modelo considerado na análise dos dados.

Para a decisão de qual modelo utilizar para a representação dos dados experimentais, foi realizado um teste F para a comparação entre os modelos. A hipótese nula considera que a variância observada entre o “Modelo 1” e o “Modelo 2” é menor ou igual à variância do “Modelo 1” (modelo com maior número de parâmetros). A Tabela 6 mostra que a hipótese nula pôde ser descartada, já que o p-valor foi menor/igual ao estipulado para 95% de confiança. Desta forma, conclui-se que o “Modelo 1” é significativamente melhor que o “Modelo 2”. O “Modelo 1” foi utilizado para análise e interpretação dos dados.

A Figura 2 apresenta um gráfico de distribuição dos resíduos (definido como a diferença entre o valor calculado e o valor experimental) para a variável de resposta. O modelo linear é considerado apropriado para os dados, tendo em vista a distribuição aleatória dos resíduos em torno do eixo horizontal. O valor máximo (em módulo) dos resíduos obtidos foi de 1,9%, indicando um bom ajuste do modelo. A análise da Figura 3 – remoção predita versus remoção experimental – reforça esta conclusão.

Tabela 6. ANOVA – Teste F para os modelos estudados.

Grupos		Variabilidade entre os Grupos		Variabilidade do grupo "B"		Teste F		Qualidade da predição	
A	B	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	F ₀	P-valor ^a	R ²	R ² _{adj}
Modelo 1	Erro experimental	16.4	11	102	26	0.380	0.953	0.989	0.984
Modelo 2	Erro experimental	23.8	12	102	26	0.505	0.893	0.983	0.979
Modelo 2	Modelo 1	7.4	1	16.4	11	5.0	0.05	-	-

^a Probabilidade de se cometer um erro tipo I (erro que se comete ao rejeitar a hipótese nula quando, na realidade, a hipótese nula é verdadeira).

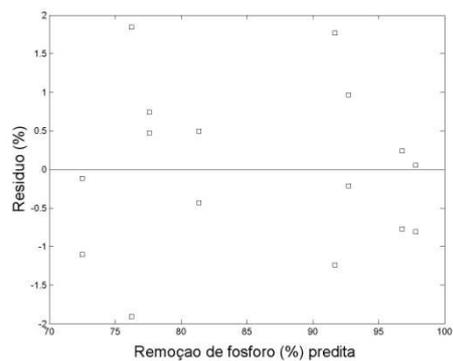


Figura 2. Distribuição dos resíduos para o modelo proposto.

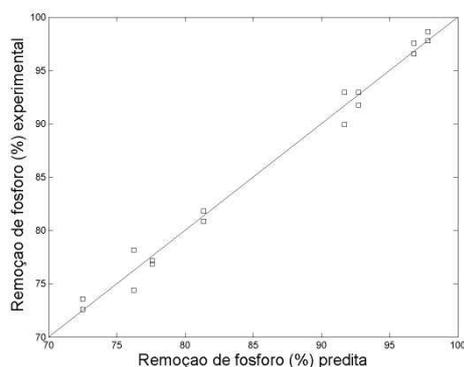


Figura 3. Resultados experimentais versus valores preditos pelo modelo para a remoção percentual de fósforo.

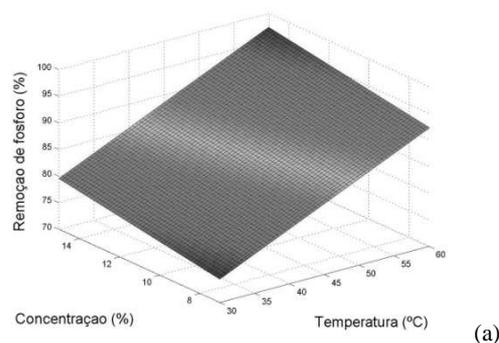
O erro de predição do modelo foi calculado através de teste t (95% de confiança), considerando a variância deste modelo como sendo a diagonal principal da matriz de covariância dos erros de predição (com variância experimental uniforme). Foi obtido um intervalo de confiança de 5,0% para a predição.

A Figura 4 apresenta o gráfico de superfície de resposta da equação linear proposta. A granulometria foi representada como diâmetro médio entre as aberturas das malhas subsequentes.

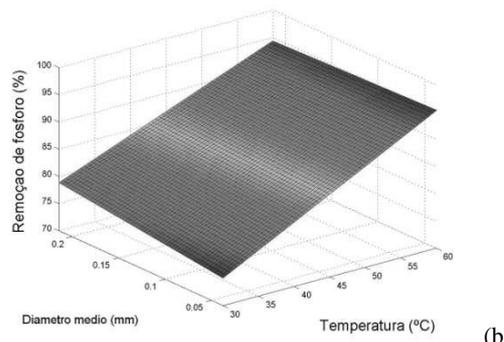
Observa-se na Figura 4 que para a região experimental investigada neste trabalho, um aumento da temperatura favorece a remoção de fósforo das cinzas. Em temperaturas baixas (e concentração de ácido sulfúrico entre 7 e 15%), o aumento da granulometria das partículas proporcionou um pequeno aumento na remoção de fósforo. A concentração de ácido apresentou efeito positivo na conversão obtida para todas as demais condições.

A máxima conversão predita pelo modelo proposto foi de $98,8 \pm 5,0\%$ para as seguintes condições: 60°C (nível +1 da variável decodificada), solução com 15% de H_2SO_4 (nível +1) e partículas com diâmetro médio de 0,038 (nível -1). Experimentalmente foi obtido $98,6 \pm 4,2\%$ de remoção de fósforo das cinzas nestas mesmas condições.

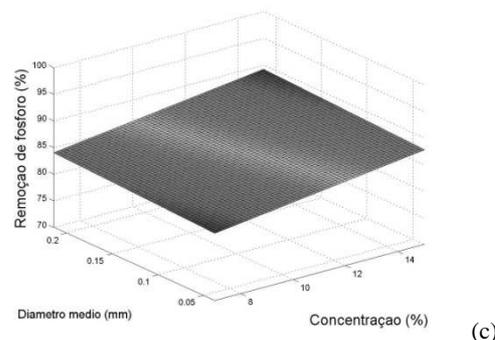
Remoções de fósforo acima de 95% fazem com que a cinza tenha as características apropriadas para utilização no processo de produção de ligas ferrocromo. Esta conclusão baseia-se na aplicação dos conceitos de balanço de massa para a situação esperada na prática.



(a)



(b)



(c)

Figura 4. Remoção de fósforo em função da: (a) temperatura e concentração de H_2SO_4 para granulometria fixa no nível zero; (b) temperatura e granulometria (diâmetro médio) e concentração de H_2SO_4 de 11%; (c) concentração de H_2SO_4 e granulometria (diâmetro médio) para temperatura fixa em 45°C .

4. Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o método proposto para a remoção do fósforo das cinzas do tratamento térmico dos resíduos de couro é eficaz.

A temperatura e a concentração das soluções são fortemente significativas, o que se observou nos experimentos realizados. Com o aumento da temperatura os resultados para a conversão do fósforo foram melhores, de um modo geral para todas as condições. O mesmo aconteceu quando se compara a concentração da solução ácida.

A análise estatística dos resultados experimentais obtidos demonstrou a influência dos parâmetros estudados. O teste F para a significância dos efeitos revelou que a temperatura, a concentração de ácido e a granulometria, bem como a interação entre a temperatura e a granulometria são significativos. A razão ácido cinza (R) não foi significativa, podendo ser descartada num estudo futuro. Este fato é positivo, pois permite um ganho econômico no consumo de solução ácida.

Foi ajustado de forma satisfatória um modelo linear

que permitiu identificar as melhores condições para condução do processo: máxima temperatura (60°C) e concentração de ácido (15%) e granulometria mínima.

5. Referências

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 5373. Standard Tests Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke. 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM E 278-01. Standard Test Method for the Determination of Phosphorus in Iron Ores by Phosphomolybdate Coprecipitation and Nitric Acid Titrimetry. 2005.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

PEREIRA, S. V. *Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas da incineração de resíduos de couro do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo*. Dissertação (Mestrado em Eng. Química - PPGEQ) – Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 2006.

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

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

WENZEL, B. M. *Redução carbotérmica do cromo contido nas cinzas do tratamento térmico de resíduos de couro visando a obtenção de liga ferrocromo e sulfato de cromo*. Dissertação (Mestrado em Eng. Química - PPGEQ) – Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre, 2008.

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