MÍRIAM ANTONIO DE ABREU

# RECICLAGEM DO RESÍDUO DE CROMO DA INDÚSTRIA DO CURTUME COMO PIGMENTOS CERÂMICOS

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

São Paulo

2006

MÍRIAM ANTONIO DE ABREU

# RECICLAGEM DO RESÍDUO DE CROMO DA INDÚSTRIA DO CURTUME COMO PIGMENTOS CERÂMICOS

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Engenharia de Materiais

Orientador: Professor Dr. Samuel Márcio Toffoli

São Paulo

2006

***A Deus por seu amor e forças a cada dia.***

***A minha mãe Darci, avós Carlos e Miquelina (in memória), padrinhos Sueli e Manoel, por minha formação e apoio nesta longa jornada.***

***Ao meu filho Victor, Pedro, meu irmão Sidney, primos e família pelo apoio e dedicação sempre presentes.***

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Samuel Márcio Toffoli pela oportunidade, incentivo e amizade para a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Francisco R. Valenzuela Díaz, LMPSol (USP), pela amizade profissional e pessoal sempre constante a todos os alunos, e ajuda à correção de diversos tópicos desta pesquisa.

À indústria de beneficiamento de curtumes, De La Torre e Eng. Luiz Pansani, pelo material resíduo de cromo e informações técnicas importantes para a realização deste trabalho.

À empresa Johnson Matthey pela grande ajuda nos experimentos práticos, ajuda profissional e amiga de seus integrantes, diretor Amândio Araújo, Edésio de Oliveira Rangel, Márcio L. V. Carvalho, João Luiz Souza, Antônio Carlos, Luciano e Victor.

À amiga Dra. Shirley Cosin a qual por este trabalho vim a conhecer, agradeço pelo apoio experimental junto à indústria, sua grande amizade e dedicação técnica.

À amiga Nelma Elisa K. Albanez que brilha em meu coração com sua amizade e incentivo, nos unindo a cada momento de nossas vidas.

Ao Professor Dr. Jô Dweck (UFRJ) pelo incentivo amigo na escolha do tema deste trabalho e apoio técnico às análises térmicas.

À empresa QUIMLAB – Química e Metrologia Ltda. representada pelo diretor Nilton Pereira Alves pelos ensaios realizados e apoio técnico de seu grupo que muito ajudaram à essa pesquisa.

Às empresa Saint-Gobain Vidros S.A. (Brasil) e Laboratórios BASF S.A. (Guaratinguetá-SP) pelas análises Espectrometria por Fluorescência de raios X e Absorção Atômica.

Ao Dr. Eduardo Quintero e Marcelo Dias (CCB) pelas matérias-primas e apoio técnico.

Ao Professor Dr. Walter M. Pontuschka (Instituto de Física da USP) e Professor Dr. Paulo Bergo pelos ensaios realizados por EPR.

À Professora Dra. Sônia Regina Homem de Mello Castanho e Antonio Carlos da Silva (IPEN) pelo apoio técnico às análises de fusão de vidros.

Ao Professor Titular Pérsio Souza Santos (Engenharia Química da USP) pelas conversas técnicas e incentivo amigo que me ajudaram neste trabalho.

Aos professores Dr. Hélio Wiebeck **(**LMPSol), Dr. Antonio Carlos V. Coelho, **(**LMPSol), Dr. Pedro M. Büchler (Engenharia Química), Dr. Douglas Gouvêa (PMT), Dr. Jorge Tenório e Dr. Pedro Nolasco (PMT) , Dra. Marina Tavareze e Dr. Gustavo (Instituto de Química), Dra. Clarice T. Kunioshi e Vinícius Freire Elias (PMT), Dr. Michel (Oceanografia), Dr. José Roberto Martinelli e Dra. Luciana Ghussn (IPEN), pela oportunidade da realização de ensaios em seus respectivos laboratórios, colaborando para a conclusão desta pesquisa.

À técnica Valquíria J. Kozievitch (LMPSol – PMT) pela amizade e apoio técnico às análises de DRX. Aos técnicos Rubens e Lívio (PMT) pelos ensaios mecânicos e amizade que concretizamos durante esta pesquisa.

À Maria Lúcia Adamo Attar, Fátima e Mariazinha da Biblioteca da Engenharia Química (USP), pela amizade e ajuda às correções técnicas.

Ao amigos Aline, Adriana, Carolina, Denise, Kelly, Kleberson, Marilda, Marina, Martinha, Nícolas, Nelson, Paulo, Ricardo, Rômolo, Rosa, Rosângela, Sérgio, Valquíria de Campos, Wilson, pela amizade e troca de experiências que concretizamos em nosso dia a dia.

A todos que mesmo indiretamente tiveram participação neste trabalho.

*O dia mais belo? Hoje.*
*A coisa mais fácil? Errar.*
*O maior obstáculo? O medo.*
*O maior erro? O abandono.*
*A raiz de todos os males? O egoísmo.*
*A distração mais bela? O trabalho.*
*A pior derrota? O desânimo.*
*Os melhores professores? As crianças.*
*A primeira necessidade? Comunicar-se.*
*O que mais lhe faz feliz? Ser útil aos demais.*
*O maior mistério? A morte.*
*O pior defeito? O mau humor.*
*A pessoa mais perigosa? A mentirosa.*
*O sentimento mais ruim? O rancor.*
*O mais imprescindível? O lar.*
*A rota mais rápida? O caminho certo.*
*A sensação mais agradável? A paz interior.*
*A proteção efetiva? O sorriso.*
*O melhor remédio? O otimismo.*
*A maior satisfação? O dever cumprido.*
*As pessoas mais necessárias? Os pais.*
*A mais bela de todas as coisas? O amor.*

***Madre Tereza De Calcutá***

# RESUMO

Este trabalho apresenta uma alternativa para a reciclagem dos resíduos de cromo da Indústria do Curtume incorporando-os na formulação de pigmentos cerâmicos. Inicialmente o resíduo de cromo foi tratado sendo realizada a extração de sais solúveis, cloretos, sulfatos, carbonatos e posterior calcinação para a eliminação de matéria-orgânica, tornando assim, viável sua utilização como pigmentos. Os ensaios realizados utilizaram as seguintes técnicas: fluorescência de raios X, espectroscopia por emissão de plasma atômico, espectrofotometria com difenilcarbazida, análises termodiferencial e termogravimétrica, difração de raios X, eletroforese capilar e microscopia eletrônica de varredura. Através destas análises foram feitos estudos das composições de pigmentos que favoreçam a incorporação do cromo a vidrados cerâmicos. A incorporação foi avaliada por testes de lixiviação ácida e identificação por eletroforese capilar e absorção atômica, confirmando teores abaixo dos limites especificados pela norma NBR10004. Foi possível incorporar até 10% do resíduo de cromo na produção de vidrados cerâmicos, resultando em boas características de cor e textura no vidrado final, mostrando o grande potencial de reciclagem dos resíduos de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos.

# ABSTRACT


**Recycling of chromium waste of leather industry as ceramic pigments**

In this work, an alternative for recycling the chromium waste from the leather industry, incorporating it to formulations of ceramic pigments was studied. Firstly, the characterization of chromium waste was performed, as well as the extraction of soluble salts, chlorides, sulfates, ad carbonates. After that, the calcination, for the elimination of the organic matter to turn viable the use of the waste as ceramic pigments was performed. The various stages were evaluated by: X-ray Fluorescence, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, Atomic Absorption, Spectroscopy with Dyphenylcarbazide, Differential Thermal Analysis and Thermogravimetry, X-ray Diffraction, Capillary Electrophoresis and Scanning Electron Microscopy. The results indicated that it is possible the incorporation of the waste into the ceramic glazes. Leaching tests were performed with the developed glazes and the chemical compositions of the leachates were determined by capillary electrophoresis and atomic absorption, confirming amounts lower than the ones specified by the Brazilian standard NBR10004. It was possible to incorporate 10wt.% of chromium residue in the production of inorganic pigments, resulting in glazes with good characteristics of color and texture, showing the great potential of recycling chromium waste from the tannery industry in the fabrication of pigments for the Ceramic Tile Industry.


Key words: recycling, waste treatment, chromium waste, leather, ceramic pigments.

# SUMÁRIO

1. **INTRODUÇÃO** 1

2. **REVISÃO DA LITERATURA** 3
- 2.1. A Indústria do Couro 3
- 2.2. Processo de Tratamento e Curtimento do Couro 6
- 2.3. Tratamento de Águas e Resíduos Sólidos da Indústria do Curtume 9
- 2.4. Toxicologia do Cromo 12
- 2.5. Processos de Oxidação e Redução do Cromo 14
- 2.6. Medidas para o Combate à Poluição por Cromo 16
- 2.7. Pigmentos Cerâmicos e a Reciclagem de Resíduos 28
- 2.8. Fritas e Vidrados 38
- 2.9. Normalização 41

3. **MATERIAIS E MÉTODOS** 44
- **ETAPA I: CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE CROMO** 47
- 3.1. MATERIAIS 47
  - 3.1.1. Resíduo de Cromo 47
  - 3.1.2. Fritas 48
  - 3.1.3. Massas Cerâmicas 48
  - 3.1.4. Outros materiais 49
- 3.2. MÉTODOS 50
  - 3.2.1. Preparação e Homogeneização dos Resíduos de Cromo 50
  - 3.2.2. Umidade e Perda ao Fogo 50
  - 3.2.3. Análise Química 50
  - 3.2.4. Identificação de Fases Cristalinas 50
  - 3.2.5. Colorimetria por difenilcarbazida 51
  - 3.2.6. Carbono Orgânico Total (COT) 53
  - 3.2.7. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica 53
  - 3.2.8. Eletroforese Capilar 54
- **ETAPA II: EXTRAÇÃO DE SAIS / FORMULAÇÕES** 56
  - 3.2.9. Extração de Sais do resíduo de cromo 56
  - 3.2.10. Secagem 59
  - 3.2.11. Calcinação 59
  - 3.2.12. Avaliação preliminar 63
  - 3.2.13. Formulações dos pigmentos e vidrados cerâmicos 63

3.2.14. Incorporação do resíduo de cromo em vidro comercial 64
**ETAPA III: TESTE SEMI-INDUSTRIAL** 65
3.2.15. Análise por Colorimetria 68
3.2.16. Lixiviação 69
3.2.17. Absorção Atômica 71
3.2.18. Microscopia Eletrônica de Varredura /EDS 71
3.2.19. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) 72

**4. RESULTADOS E DISCUSSÕES** 74
**4.1. RESULTADOS DA ETAPA I** 74
4.1.1. Caracterização química dos resíduos, fritas e massas 74
4.1.2. Identificação de fases cristalinas 79
4.1.3. Análises Térmicas 84
4.1.4. Análise do cromo hexavalente Cr(VI) 88
4.1.5. Identificação do teor do carbono orgânico 90
**4.2. RESULTADOS DA ETAPA II** 90
4.2.1. Avaliação da Extração de Sais dos Resíduos de Cromo 90
4.2.2. Resultados das fases cristalinas presentes no resíduo 94
4.2.3. Resultados do processo de oxidação dos resíduos 96
4.2.4. Resultados preliminares das formulações dos pigmentos 104
4.2.5. Resultados preliminares da incorporação do resíduo em vidro 107
**4.3. RESULTADOS DA ETAPA III** 109
4.3.1. Ensaios Colorimétricos 109
4.3.2. Resultados dos ensaios de lixiviação 123
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura 126
4.3.4. Difração de raios X nos botões de fusão após queima 133
4.3.5. Resultados dos Ensaios de Absorção Atômica 136
4.3.6. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) 136

**4.4 Considerações Finais** 138

**5. CONCLUSÕES** 142

**6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS** 143

**7. REFERÊNCIAS** 144

# LISTA DE FIGURAS


Figura 1. Fluxograma do Processo de Tratamento do Couro 7

Figura 2. Processo de Fabricação de Pigmentos Cerâmicos 31

Figura 3. Fluxograma dos principais procedimentos de análises da Etapa I - Caracterização dos resíduos de cromo 44

Figura 4. Fluxograma dos principais procedimentos de análises da Etapa II – Extração de Sais e Formulações de pigmentos / vidrados 45

Figura 5. Fluxograma dos principais procedimentos de análises da Etapa III – Teste semi-industrial e caracterização final 46

Figura 6. Processo de precipitação química dos resíduos de cromo 47

Figura 7. Processo de extração a frio (**F**) e a quente (**Q**) do resíduo de cromo seco ao ar, precipitado por hidróxido de cálcio (↓Ca), seguido de filtração a vácuo e lavagens para identificação dos íons $Cl^-$, $(SO_4)^{2-}$, $Na^+$, $Cr^{3+}$ e $Cr^{6+}$ por Eletroforese Capilar 58

Figura 8. Fluxograma do procedimento experimental para a determinação de Cr(VI) do resíduo de cromo precipitado por hidróxido de cálcio, após extração dos sais (Cr LAV), quando submetido a calcinação 60

Figura 9. Fluxograma do procedimento experimental para a determinação de Cr(VI) do resíduo de cromo precipitado por hidróxido de cálcio (Cr LAV), quando misturados a agentes redutores e calcinados a 700°C/patamar de 1h. 62

Figura 10. Composições dos vidrados utilizando diferentes teores dos pigmentos cerâmicos formulados, junto a algumas fritas comerciais 64

Figura 11. Processamento dos vidrados cerâmicos e ensaios de caracterização final 67

Figura 12. Curva de difração de raios X do resíduo de cromo, precipitado por $Ca(OH)_2$ 80

Figura 13. Curva de difração de raios X do resíduo de cromo precipitado por soda. 80

Figura 14. Curvas de difração de raios X do óxido de cromo comercial (Polissinter),resíduo de cromo seco (Cr NLAV) e frita transparente monoporosa 83

Figura 15. ATD, TG e DTG do resíduo de cromo precipitado por $Ca(OH)_2$ 86

Figura 16. ATD, TG e DTG do resíduo de cromo precipitado por NaOH 87

Figura 17. Curvas de difração de raios-X os resíduos de cromo após extração a frio, a quente e sais de cloreto de sódio obtidos por evaporação das águas de lavagens 95

Figura 18. Curvas de difração de raios X dos resíduos de cromo após extração a frio e a quente, posterior calcinação a 700°C/1h respectivamente, mostrando a presença de óxido de cromo e sulfato de cálcio 96

Figura 19. Resíduo de cromo após extração a frio calcinado a 700°C/patamar de 1h 97

Figura 20. Gráficos da oxidação do cromo Cr(III) a Cr(VI) no processo de calcinação (temperatura e tempo de patamar) 99

Figura 21. Curva de difração de raios X do pigmento Fe-Cr NLAV calcinado a 700°C/ 1h 103

Figura 22. Ensaios preliminares de composições de pigmentos formulados com os resíduos de cromo adicionados as fritas e vidro 105

Figura 23. Resíduo de cromo não calcinado (seco) lavado e incorporado à frita FMTM 105

Figura 24. Fusão da frita monoporosa transparente (FMTM) com adição do resíduo de cromo Cr LAV (15%) a 1500ºC/patamar de 2h. 107

Figura 25. Resultados da representação CIEL*a*b* da frita monoporosa transparente FMTM com adições de (0,5-2-5-8-10-15%) do resíduo de cromo Cr LAV Δ700°/ patamar de 2h, aplicadas à massa cerâmica biqueima. Seqüência de placas cerâmicas esmaltadas no forno semi-industrial à 1100ºC/3min., ciclo de 35 min. 110

Figura 26. Resultados da representação CIEL*a*b* da frita monoporosa transparente FMTM com adições de (0,5-2-5-8-10-15%) do resíduo de cromo Cr LAV Δ700°/ patamar de 2h, aplicadas à massa cerâmica monoqueima. Seqüência de placas cerâmicas esmaltadas no forno semi-industrial à 1100ºC/ patamar de 3min., ciclo total de 35 minutos. 111

Figura 27. Resultados da representação CIEL*a*b* da frita monoporosa transparente FMTF com adições de (0,5-2-5-8-10-15%) do resíduo de cromo Cr LAV Δ700°/ patamar de 2h, aplicadas à massa cerâmica biqueima. Seqüência de placas cerâmicas esmaltadas no forno semi-industrial à 1100ºC/ 3min., ciclo 35 min. 113
Figura 28. Resultados da representação CIEL*a*b* da frita monoporosa transparente FMTF com adições de (0,5-2-5-8-10-15%) do resíduo de cromo Cr LAV Δ700°/ patamar de 2h, aplicadas à massa cerâmica monoqueima. Seqüência de placas cerâmicas esmaltadas no forno semi-industrial à 1100ºC/ patamar de 3min., ciclo total de 35 minutos. 114
Figura 29. Resultados da representação CIEL*a*b* das fritas FT, FTPb e FTPbLi com adições de 5% do resíduo de cromo Cr LAV Δ700°/patamar de 2h, aplicadas à massa cerâmica para biqueima. Seqüência de placas cerâmicas queimadas no forno semi-industrial a 1100ºC/ciclo 35min. 116
Figura 30. Resultados da representação CIEL*a*b* das fritas FT, FTPb e FTPbLi com adições de 5% do resíduo de cromo Cr LAV Δ700°/patamar de 2h, aplicadas à massa cerâmica para monoqueima. Seqüência de placas cerâmicas queimadas no forno semi-industrial a 1100ºC/ciclo 35min. 117
Figura 31. Resultados da representação CIE L*a*b* da incorporação dos resíduos de cromo Cr LAV seco ou calcinado Δ700°/ 2h ao vidro de janela e à frita FMTM, aplicadas à massa cerâmica para biqueima e monoqueima. Seqüência de placas cerâmicas esmaltadas no forno semi-industrial a 1100ºC/patamar 3 min., ciclo 35 minutos 122
Figura 32. Botões de fusão queimados em forno piloto semi-industrial à temperatura de 1100ºC/ciclo de 35min., com patamar de 3 minutos. 124
Figura 33. Fração retida na peneira ABNT 16 (abertura de 1mm) para Ensaio de Lixiviação, utilizando botões de fusão de vidrados, frita e vidro 124
Figura 34. Micrografia do resíduo de cromo lavado e calcinado (Cr LAV/ 700ºC / patamar de 2h). (a) 50X e (b) 15000X, e espectros EDS do resíduo de cromo lavado e calcinado 127
Figura 35. Micrografias da frita FMTM + 15% resíduo de cromo (Cr LAV) e calcinado a 700ºC / patamar de 2h (a) secção transversal mostrando a matriz do vidrado contendo bolhas gasosas e abaixo a massa cerâmica; (b) incorporação do vidrado à massa durante o processo de queima; (c) distribuição aleatória de uma segunda fase (cinza claro); (d) matriz do vidrado contendo bolhas gasosas (cinza escuro) 129
Figura 36. Espectros de EDS do vidrado composto pela frita FMTM com adição de 15% Cr LAV/ calcinado a 700ºC/ patamar de 2h, mostrando os elementos presentes na 2.fase (c) e matriz contendo a 2.fase (d) 130
Figura 37. Micrografias e espectros EDS do botão de fusão composto pelo vidrado (frita MTM com adição com adição de 15% Cr LAV calcinado a 700ºC/ patamar de 2h) 132
Figura 38. Curva de difração de raios X da frita FMTM após queima a 1100ºC/ ciclo total 35 minutos e patamar de 3 minutos, ensaio realizado no botão de fusão 133
Figura 39. Curva de difração de raios X da frita FMTM com 15% do resíduo de cromo calcinado a 700ºC/ 2h , ensaio realizado no botão de fusão 134
Figura 40. Curva de difração de raios X da frita FMTM com 15% do pigmento formado pelo resíduo de cromo calcinado a 700ºC/ 2h + hidróxido de alumínio e ácido bórico, ensaio realizado no botão de fusão 135
Figura 41. Espectros de RPE das amostras Cr LAV e Cr LAV calcinado a 700°C/ patamare 1 hora 137

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Limites especificados para cromo total, Cr(III) e Cr(VI) segundo legislações..... 43
Tabela 2. Codificação das Fritas Transparentes. ..... 48
Tabela 3. Análises Químicas do resíduo de cromo precipitado por cal hidróxido de cálcio, utilizando métodos comparativos de análise ..... 75
Tabela 4. Análises Químicas do resíduo de cromo precipitado por solução de soda, utilizando métodos comparativos de análise.....76
Tabela 5. Análise química das fritas, engobe e massa cerâmica (%) por FRX ..... 78
Tabela 6. Resultados das fases cristalinas dos resíduos de cromo (Cr NLAV), secos e calcinados,precipitados por hidróxido de cálcio e soda cáustica, comparativamente ao óxido de cromo comercial (Polissinter) ..... 82
Tabela 7. Resultados comparativos da determinação do cromo hexavalente no resíduo de cromo não lavado (Cr NLAV) e óxido de cromo comercial ..... 88
Tabela 8. Ensaio Químico por Eletroforese Capilar das águas de lavagens para a identificação de sais, Cr(III) e Cr(VI) ..... 91
Tabela 9. Determinação do teor de cromo hexavalente Cr(VI) por Eletroforese Capilar em mg/g (relativo a massa do resíduo calcinado), influência da T e tempo de calcinação..... 98
Tabela 10. Resultados da concentração do Cr(VI) por Eletroforese Capilar em mg/g (relativo a massa do resíduo calcinado) quando da calcinação com agentes redutores ..... 101
Tabela 11. Resultados da concentração do Cr(VI) por Eletroforese Capilar em mg/g (relativo a massa do resíduo calcinado) quando da calcinação com as matérias-primas hidróxido de alumínio e ácido bórico ..... 103
Tabela 12. Ensaios preliminares das formulações dos pigmentos dos resíduos de cromo junto às fritas..... 105
Tabela 13. Ensaios preliminares da incorporação do resíduo de cromo como pigmento no vidro e / ou frita. ..... 107
Tabela 14. Resultados comparativos da representação CIE L*a*b* entre pigmento verde de um colorifício e composições com o resíduo de cromo Cr LAV..... 118
Tabela 15. Resultados da identificação do cromo hexavalente por Eletroforese Capilar, no líquido lixiviado em (mg/L) e (mg/g) relativo a massa do resíduo calcinado (pigmento) ..... 123
Tabela 16. Resultados semi-quantitativos por EDS em % peso dos elementos presentes na segunda fase (Figura 33c) e matriz contendo vidrado e segunda fases (Figura 33d)..... 129
Tabela 17.Concentração do cromo total presente nas amostras de líquidos lixiviados em mg/L, realizados por Absorção Atômica..... 134

# ABREVIAÇÕES

| Abreviatura | Significado |
|---|---|
| DTA | Análise Térmica Diferencial |
| TG | Análise Termogravimétrica |
| DRX | Difração de raios X |
| MEV/EDS | Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a um microanalisador |
| U.S. EPA | United States Environmental Protection Agency |
| BCS | Sulfato Básico de Cromo |
| ICP | *Inductively Coupled Plasma* |
| FRX | Espectrometria por Fluorescência de raios X |
| EPR | Ressonância Paramagnética Eletrônica |
| FMTM | Frita monoporosa cristalina transparente fornecedor 1 |
| FMTF | Frita monoporosa cristalina transparente fornecedor 2 |
| FT | Frita transparente com chumbo |
| FTLiPb | Frita transparente Lítio-Chumbo |
| Cr LAV | Resíduo de Cromo após extração e lavagem |
| Cr NLAV | Resíduo de Cromo não lavado (matéria-prima seca da fábrica) |
| $Cr_2O_3$ (P) | Óxido de Cromo comercial fornecedor Polissinter |
| ↓Ca | Precipitação com hidróxido de cálcio |
| ↓Na | Precipitação com soda cáustica |
| Δ700°C/1h | Calcinação a 700°C com patamar de 1 hora |
| Fe.Cr.Zn | Sistema do pigmento cerâmico constituído dos óxidos respectivos |
| S.M.W.W. | *Standard Methods Water and Wastewater* |
| CMC | Carboxi-metil-celulose |
| TPF | Tripoli-fosfato de sódio |
| CIE | Comissão Internacional de Iluminação |
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| (m) | Massa cerâmica para monoqueima |
| (b) | Massa cerâmica para biqueima |

# 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico e o progresso produtivo trazem agressões ao meio ambiente, transformam a natureza, afetando a saúde das pessoas e do meio que elas habitam. As indústrias vêm assumindo uma posição mais proativa, reconhecendo que uma gestão ambiental sensata pode melhorar a imagem da empresa, aumentar seus lucros e sua competitividade, além de eliminar possíveis problemas futuros com a poluição por resíduos industriais, os quais necessitariam de grandes investimentos para o caso de descontaminações posteriores.

Um dos principais problemas da indústria do curtume de couros é a disposição de resíduos provenientes do tratamento de curtimento dos couros, resíduos ricos principalmente em sais de cromo. Geralmente, o cromo apresenta-se no estado trivalente, podendo ser potencialmente oxidado a cromo hexavalente, facilmente solúvel e tóxico.

Cerca de 90% da produção global de couros leves[(1)] é realizada através do processo de curtimento ao cromo. Após a operação de curtimento, o extrato líquido de cromo é filtrado e precipitado com solução alcalina, produzindo grandes quantidades de lodos contendo cromo.

A utilização de resíduos industriais como pigmentos para a Indústria de Revestimentos Cerâmicos (pisos, azulejos, etc.) pode produzir materiais com propriedades atraentes e de baixo custo. Os pigmentos e vidrados representam elevados custos para a produção de artefatos cerâmicos esmaltados. Desse modo, a minimização de custos é de grande interesse comercial para a Indústria de Revestimentos, a qual correspondeu, no ano de 2005, a uma produção de 680 milhões de $m^2$, sendo que uma parte expressiva desse total é destinada à exportação. Outro aspecto importante da reciclagem desse resíduo industrial da Indústria do Couro está na possibilidade da minimização dos impactos provocados ao meio ambiente.

Este trabalho apresenta o estudo de reciclagem do resíduo de cromo do processo químico de precipitação primária de uma Indústria de Curtume, visando sua utilização como pigmentos cerâmicos.

**OBJETIVOS**

O objetivo geral desta pesquisa foi o desenvolvimento de formulações de pigmentos cerâmicos a partir do resíduo de cromo, incorporando o resíduo, após beneficiamento, a matrizes de vidrados cerâmicos. Dessa maneira, além de propor um procedimento para a imobilização do cromo, desenvolve-se um produto com potencial de utilização industrial (pigmento).

Os objetivos específicos deste trabalho podem ser assim relacionados:

- Caracterização inicial do resíduo de cromo precipitado;
- Desenvolvimento de processo de beneficiamento do resíduo, envolvendo extração de sais por lavagens e posterior calcinação;
- Estudo de diferentes formulações de pigmentos cerâmicos e sua incorporação a vidrados;
- Caracterização final dos vidrados formulados: cor, textura, microscopia eletrônica de varredura e avaliação da lixiviação ácida, com destaque para a determinação dos teores de cromo hexavalente no lixiviado.

# 2 REVISÃO DA LITERATURA

## 2.1. A Indústria do Couro

Os maiores centros de produção do couro do mundo estão concentrados na China, Índia, México, Brasil, Japão, Coréa do Sul e Paquistão. Coréia, Japão e Itália importam peles dos países que têm uma grande produção de carne, isto é, E.U.A., Austrália, e os países da Europa [2,3]. Entretanto, os países da América do Sul, Brasil e Argentina, processam suas próprias peles. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) foram adquiridos pelos curtumes e indústrias de couros do Brasil, somente no terceiro trimestre de 2005, 10,2 milhões de peças, perfazendo aproximadamente, no ano, 40 milhões de unidades de couro. O principal método de curtimento foi feito ao cromo[4,5,6]. Destaca-se a produção de calçados, a qual, em 2004, produziu 775 milhões de pares (30% exportação). No ano de 2005, o Brasil exportou 26,9 milhões couros, gerando divisas para o país da ordem de US$1,5 bilhão. O principal destino dos couros brasileiros são a Itália, China, Hong Kong e Estados Unidos, representando aproximadamente 70% dos embarques[3,6] .

No Brasil, aproximadamente 4000 empresas fazem parte da Indústria do Couro, sendo 320 curtidoras, possibilitando 300.000 empregos totais. O Setor Coureiro localiza-se principalmente na região Sudeste: Franca (SP), Araçatuba (SP), região Metropolitana de São Paulo, Nova Serrana (MG), Belo Horizonte (MG), e região Sul no Vale dos Sinos (RS) e ainda, os estados do Mato Grosso do Sul e Goiás.

O segmento de curtimento e outras preparações do couro respondem por cerca de 60% do valor exportado, essencialmente “wet blue” (baixa qualidade). Se o produto brasileiro possuísse melhor qualidade seguramente o país poderia ampliar sua competitividade no cenário internacional. O tratamento adequado dos resíduos do processamento demanda o aperfeiçoamento de produtos e processos de produção visando à qualidade do produto final e a minimização dos impactos ambientais[5] .

A Indústria do Couro é hoje uma das principais fontes poluidoras por metais pesados. Cerca de 80% do couro é curtido ao cromo, sendo que 40% do volume total são perdidos pela elevada disposição do resíduo sólido rico em cromo,

potencialmente tóxico e perigoso. A degradação ambiental é muito acentuada e poucas indústrias têm seu efluente industrial tratado[1,7]. O processamento gera grandes quantidades de efluentes líquidos e sólidos, causando fortes efeitos negativos ao meio ambiente. Calcula-se que para cada tonelada de pele, tem-se a produção de 200kg de couro e 600kg de resíduo sólido (60% do peso inicial) [8]. Peles curtidas com sais de cromo têm melhor resistência mecânica, resistência hidrotérmica e extraordinária capacidade de tingimento, em comparação a peles tratadas por substâncias vegetais. Porém, somente uma fração dos sais de cromo usados para o curtimento reage com a pele, o restante permanece nos despejos do processo de curtimento, onde são transformados em lodos de cromo posteriormente. Técnicas por precipitação química são requeridas para separar o cromo antes do tratamento biológico. Essa precipitação cria o lodo de cromo, composto principalmente de hidróxido de cromo, óleos, graxas, cálcio e magnésio[9,10].

Assim, tem-se constatado elevadas concentrações de metais pesados[11], principalmente cromo, zinco, cobre, cádmio e chumbo, encontrados em águas e sedimentos de rios, em particular devido aos efluentes industriais da região de Franca e São Joaquim da Barra (SP), pertencentes à Bacia do Rio Sapucaí - Mirim. Esta região norte-nordeste do estado é integrada pelas bacias hidrográficas dos rios Pardo, Sapucaí-Mirim, Carmo e Mogi-Guaçú. Na Bacia do Rio Sapucaí-Mirim localizam-se cidades importantes como Franca e São Joaquim da Barra, onde as indústrias predominantes são as relacionadas à industrialização do couro, com cerca de 25 curtumes, 8 fábricas de acabamento de couro e 450 indústrias calçadistas. A contaminação por cromo nesta região é atribuída à Indústria do Couro para a manufatura de sapatos.

A indústria coureiro-calçadista do Rio Grande do Sul[12] é uma das mais importantes do país, com cerca de 112 mil empregos, curtiu 34,5milhões de couros no ano de 2002. Estima-se que cada pele gera em média 7,5kg de lodo de cromo, sendo quatorze milhões de peles tratadas por ano. Somente no segundo trimestre do ano de 2005, foram abatidas no Brasil 7,375 milhões de cabeças de bovinos, sendo equivalente a aproximadamente 29 milhões de peles/ano, com geração de 221000 toneladas de lodo de cromo/ano[2].

Segundo a FEPA, órgão ambiental do Rio Grande do Sul, a indústria do couro é a responsável pelo resíduo industrial de maior periculosidade na região. Os resíduos vêm sendo dispostos em aterros industriais perigosos (ARIP's), os quais, se controlados de forma inadequada, podem ocasionar contaminações ao lençol freático. O problema é extremamente mais grave quando de sua disposição clandestina nos lixões[12].

Como mostrado pelos dados coletados no projeto realizado no Estado de Minas Gerais (1996)[13] a degradação ambiental causada pela indústria do curtume é muito significativa. Existem mais do que 150 plantas industriais instaladas na região e somente 5% têm seus efluentes tratados. A análise de um grupo de seis indústrias curtidoras da região constatou a capacidade de produção máxima de 16000 peles ou 400 toneladas/dia, sendo 130 toneladas/dia sua produção de resíduo sólido e deste, 32 toneladas/dia de resíduo sólido contendo cromo.

Indústrias de Curtume nos Estados Unidos geram anualmente mais do que 100.000 toneladas (úmido) de lodos contendo cromo. As concentrações encontradas de cromo trivalente são de 1000 a 40000 mg/kg (base seca) em Berkeley, Califórnia. Sua regulamentação define como resíduo perigoso concentrações de cromo acima de 2500mg/kg como Cr(III) e 500mg/kg como Cr(VI). O autor comenta os estudos envolvidos para análise dos lodos de cromo de uma indústria de curtume[14], sua influência perante a área comercial e residencial circunvizinha, efeitos perante a saúde pública, tratamento e formas de disposição final. Observa que a solubilidade do cromo é baixa, porém sua migração em águas subterrâneas pode ocorrer como Cr(VI) solúvel nas formas $HCrO_4^-$ e $CrO_4^{2-}$, ou como Cr(III) e Cr(VI) em complexos solúveis com substâncias orgânicas e inorgânicas.

Dados observados pelo documento da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (1973)[15] do projeto de Prevenção à Poluição Ambiental, mostram a composição típica do processamento de uma pequena indústria do couro com produção de 200 peles (4000kg). O consumo de água é de $100m^3$/ 1000kg de peles. O processo gasta para cada metro cúbico, 1000L de água, 80kg (8%) de NaCl e 80kg (8%) de agente curtiente (sulfato básico de cromo). O autor observa a grande necessidade de reciclar a solução de cromo para o curtimento.

A Índia, um dos maiores produtores de couros do mundo, possui 500 grandes fábricas de calçados e 3500 indústrias do setor coureiro, com uma capacidade de processamento anual de 0,7 milhões de toneladas de couros, e produção de 1848 milhões de pares de calçados/ano (2002)[3]. Cerca de 80% usam curtimento ao cromo, com uma quantidade de efluentes descarregados por dia de aproximadamente 50000m$^3$/dia, contendo alta concentração de poluentes orgânicos e sérios problemas ambientais[16]. Aparas de cromo contribuem em 10% da quantia total de peles processadas, estima-se cerca de 0,8 milhões de toneladas geradas ao ano globalmente. Em base seca, contribuem com 3,2% ± 0,5% de cromo como $Cr_2O_3$[17].

A disposição deste lodo de cromo em aterros industriais custa ao curtume em média R$160,00 (cento e sessenta reais) por metro cúbico. Considerando que um curtume médio gera 80 m$^3$ de resíduo de cromo/mês, portanto um gasto mensal para disposição de R$12800,00 (dados 2003). Para minimizar os elevados custos de disposição, é preciso estudar diferentes formas de reciclagem dos lodos de cromo. Para se ter uma idéia da possível economia, estima-se que o valor gasto com a importação do cromo para curtimento no Brasil seja cerca de US$ 20 milhões por ano[12].

## 2.2. Processo de Tratamento e Curtimento do Couro

A preparação do couro tem sido detalhadamente abordada pela literatura e envolve uma série de estágios[1,9,18,19,20,21], ditos: remolho, depilação e caleação, descarnagem, piquelagem, curtimento, secagem e acabamento, até o produto final, conforme **Figura 1**. Os principais despejos em cada etapa do processamento também são especificados.

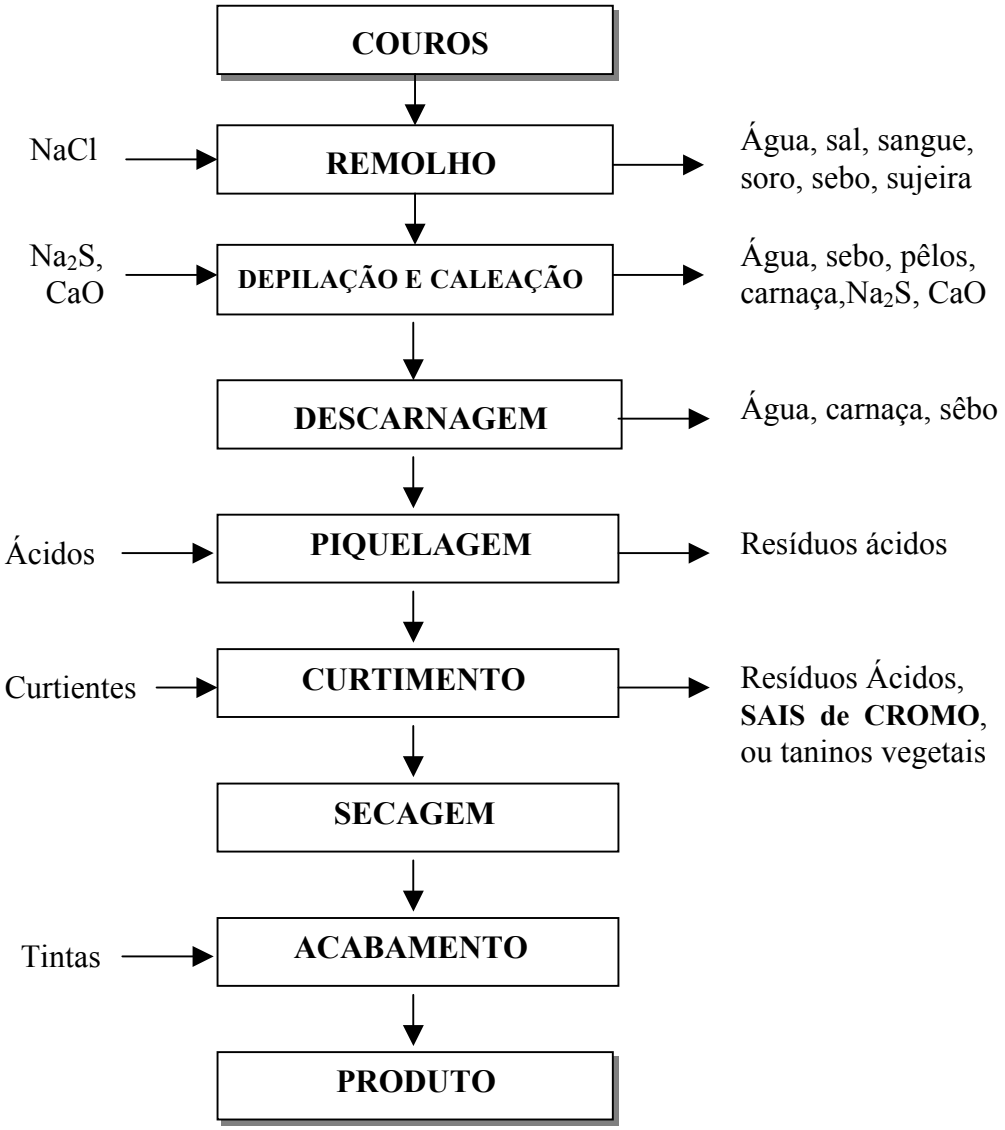



**Figura 1**. Fluxograma do Processo de Tratamento do Couro.

A preparação do couro[9] inicia-se após a esfola, as peles são lavadas em salmoura, seguindo-se a salga seca para provocar sua desidratação e eliminar proteínas solúveis. A etapa de remolho objetiva restaurar a água dos couros. Segue a retirada dos pêlos e da epiderme, com solução de sulfeto de sódio e cal, onde ocorre o inchamento da pele para o preparo das fibras colágenas e elásticas para serem curtidas. Nesta etapa também ocorre a saponificação das gorduras. A seguir, no caleiro, são adicionadas aos despejos a adição de cal (óxido de cálcio) fazendo-se necessária, a fim de que não ocorra liberação de gás sulfídrico, tóxico. Segue a

descarnagem com a remoção do tecido adiposo e sêbo. Após é realizada a preparação da pele inchada por lavagens para remover a forte alcalinidade. A etapa de piquelagem consiste na acidificação da pele para evitar o inchamento e precipitar os sais de cromo.

O processo de curtimento do couro tem por objetivo impedir sua putrefação. É nesta fase que as fibras da pele transformam-se no produto final, o couro. A invenção do processo de curtimento ao cromo se deve a Knapp em 1885, com produção do couro em escala comercial. O tratamento se dá através de agentes para curtimento minerais, tais como: sulfato básico de cromo[17,22,23], alumínio, zircônio; ou agentes orgânicos para curtimento: taninos vegetais, taninos sintéticos, aldeídos, etc.; ou ainda, combinado e ao óleo[18]. O curtimento ao cromo vem sendo utilizado para a produção de couros leves (napa, cromo, vaqueta e outros). O processo ajuda na estabilização da pele por intempéries, ataque enzimático e fadiga termo-mecânica. Confere maior resistência ao calor e ao desgaste, maior permeabilidade e leveza, o curtimento é mais rápido relativo ao vegetal. A seleção do método de curtimento depende principalmente das propriedades requeridas do couro e custo final. Estudos realizados no ano 2000[1,7], comprovaram que aproximadamente 60% total do cromo reage com a pele e o restante 40% vão para os despejos do curtume.

Pela literatura[1,9,18,21,24], o processo de curtimento ao cromo inicia-se pela piquelagem. Utiliza-se o sulfato básico de cromo $Cr(OH)SO_4$ que ioniza-se formando um complexo que penetra na pele a um pH abaixo de 3,0. Ocorre a fixação do cromo na proteína da pele pela reação com os grupos carboxílicos livres dos aminoácidos das proteínas. O couro absorve sais de cromo na proporção de 3 a 7% do seu peso. Após, com o aumento do pH para 3,5 - 4,0 ocorre à remoção do hidrogênio do complexo, formando uma estrutura estável. O acerto do pH é realizado com bórax que fixa o sal de cromo com as fibras do couro.

O consumo mundial de cromo na indústria do curtimento do couro foi estimada em aproximadamente 40% dos compostos químicos de cromo produzidos[10].

O processamento do couro contém elevadas quantidades de cromo trivalente, que é filtrado e precipitado com solução alcalina, responsável pela formação de grandes quantidades de lodos. A recuperação dos sais de cromo se dá por meio de

duas etapas que se baseiam na reação do cromo dos despejos com carbonato de sódio mais vapor e reação com cal[9,25].

## 2.3. Tratamento de Águas e Resíduos Sólidos da Indústria do Curtume

Os tratamentos industriais nos processos de transformação da pele animal em couro, são responsáveis pela produção de uma grande quantia de efluentes[7, 9,13,19,20,111]. Em geral os efluentes gerados são classificados como:

- **Efluentes Líquidos** suspensos ou dissolvidos

O tratamento industrial dos efluentes líquidos da Indústria do Couro[19,20,26] geralmente é realizado por tratamento biológico com a remoção de organismos biodegradáveis orgânicos, antes de sua descarga em águas, existindo a necessidade da utilização de vários produtos químicos.

As características dos despejos do processo de tratamento do couro são[9]: elevado teor de cromo total, potencialmente tóxico; alta alcalinidade, presença de amônia, cloretos, detergentes, emulsificantes, bactericidas, fungicidas, agentes corantes; carbonato de cálcio insolúvel, sulfetos livres, $Na^+$ e $K^+$ garantindo elevada salinidade (sólidos dissolvidos totais), além de sais de titânio, alumínio e silício utilizados como agentes de curtimento, matérias-orgânicas (sangue, soro, produtos de decomposição de proteínas, etc.); formações de sabões que geram um acentuado grau de espumas; presença de mercúrio (impurezas do sulfeto de sódio), sólidos em suspensão (pêlos, graxas, fibras, proteínas, sujeira), sólidos sedimentáveis que formam o lodo (a maior concentração de cromo está presente nos lodos), gases e emissões pela formação de sulfetos, sulfatos, cloretos, etc., compostos de titânio, complexos de magnésio, ácido tânico presente em curtientes e sulfato de sódio.

Portanto, é de grande importância o controle dos despejos industriais da Indústria do Curtume. O tratamento dos efluentes líquidos de curtumes engloba quatro processos: Tratamento preliminar: remoção de sólidos grosseiros, sebo e acerto do pH; Tratamento primário: remoção de sólidos sedimentáveis por decantadores; Tratamento químico: adição de cal e outros sais para a precipitação de sulfetos, remoção de cromo, sódio, potássio, sólidos totais e diminuição da DQO/

controle do pH e Tratamento secundário: são tratamentos biológicos do tipo: lodos ativados, lagoas de estabilização e filtros biológicos.

A precipitação do cromo é relativamente simples. O cromo pode ser separado do efluente a ser tratado como lodo (o qual deve ser removido tendo sua disposição controlada, mas preferencialmente deve ser reusado). Para obter um efluente praticamente livre de cromo, sugere-se um controle do pH maior do que 8, com a adição de cal, seguido da adição de sais de alumínio e polieletrólitos[19,25].

Observa-se que na França e Itália, 3% do custo do couro pode ser atribuída ao tratamento dos efluentes, na Índia 1,5%[19].

- **Resíduos Sólidos**

De acordo com Springer e Lucchese[27] cerca de 50% da pele inicial abandona o curtume como resíduo sólido, observa-se o forte impacto econômico e ambiental, devendo adaptar às condições dos curtumes brasileiros pesquisas que viabilizem alternativas para agregar valor econômico aos materiais que hoje são resíduos, além de minimizar as cargas poluidoras geradas pelo processamento das indústrias dos curtumes.

O processo de curtimento ao cromo deixa uma grande quantia de cloretos, sulfatos e cromo. São descarregados devido à ineficiência do processo de curtimento, aproximadamente 160.000 toneladas /ano de sais de cromo, com uma média global anual requisitada de agentes de cromo para curtimento de 400.000 toneladas[1]. Tal descarga leva a sérios problemas ambientais e perdas materiais. Processos de remoção de cromo produzem grandes quantidades de lodos, tendo sido designados como lodos perigosos[9,17,26,28].

O sal cloreto de sódio é usado em grande quantidade para a limpeza das peles, além de previnir o inchaço das mesmas, porém são despejados nos efluentes grandes quantidades de cloretos (30g/kg de pele processada). Estuda-se novas estratégias para reduzir as cargas poluidoras, substituindo o sulfato básico de cromo (BCS) pelo cromo sintético produzido pela sulfonação de hidrocarbonetos aromáticos e complexação de sais de cromo(III) em matriz polimérica, contendo 18,8±1% de $Cr_2O_3$, muito próximo de 24,0±1 $Cr_2O_3$ no BCS convencional. Sendo

assim, não será necessário o processo de curtimento e basificação responsáveis pela alta carga poluidora[24].

A partir dos resíduos do couro semi-processados comerciais, ditos aparas de couro, é possível isolar o lodo de cromo contendo teores de 7,13% a 9,40% de cromo na forma óxida $Cr_2O_3$, que pode ser purificado e reusado novamente no processo de curtimento [8].

O tratamento do lodo de curtume envolve basicamente dois processos: Adensamento que se caracteriza pela redução do volume do lodo, utiliza adensadores dos tipos: Gravidade, Flotação por ar dissolvido e Mecânico (esteiras ou centrífugas). E finalmente, a desidratação do lodo que tem por objetivo o aumento do teor de sólidos no lodo, por processos naturais (leitos ou lagoas de secagem); ou processos artificiais (filtros prensa de placas, de esteiras, filtros a vácuo e centrífugas).

A precipitação química de metais pesados se realiza pela adição de hidróxido de cálcio ou sódio, valendo-se da insolubilidade dos hidróxidos metálicos em determinadas faixas de pH. O cromo hexavalente necessita ser reduzido a forma trivalente, mediante o emprego de sulfato ferroso ou metabissulfito de sódio, antes da etapa de precipitação. Nos Estados Unidos foi desenvolvida a precipitação química de metais pesados na forma de sulfetos metálicos, os quais possuem menor solubilidade relativa a dos hidróxidos, além do processo ter menor suscetibilidade a efeitos negativos de agentes complexantes e da presença coletiva de diversos metais que se precipitam em faixas diferentes de pH. A tecnologia mais apropriada é à base de troca-iônica, podendo-se ter a reutilização completa dos efluentes tratados[29].

- **Efluentes atmosféricos**

O processamento do couro gera principalmente os gases sulfídricos, amônia e clorídricos[9]. Os resultados da implementação do projeto de produção de compostos de cromo a partir de resíduos de cromo de diferentes origens (Polônia), que entrou em operação no ano de 1999, identificaram um método que determina os efeitos de fumos e emissões gasosas no ar, além dos efeitos deixados pelos resíduos sólidos e líquidos. O método calcula os valores ditos: coeficiente de perigo acumulado, coeficiente tóxico, índice de perigo acumulado e coeficiente de perigo acumulado total. Com estes dados pode-se calcular o índice relativo de decréscimo de perigo

ambiental, que foram da ordem de 75% em relação a dados da antiga produção de 1995. Assim, foram comprovadas os benefícios ao impacto ambiental pela modernização de técnicas, tecnologias e soluções de engenharia ao sistema de produção de compostos de cromo[30] .

**2.4. Toxicologia do Cromo**

Em 1930 ocorreram as primeiras indicações de câncer pulmonar em trabalhadores na indústria de produção de cromatos. Mais tarde em 1948 a 1956, foram constatados grandes acréscimos de doenças epidemiológicas.

De acordo com a agência norte-americana U.S. EPA (*Environmental Protection Agency*), indústrias nos EUA descarregam 4500kg/dia de cromo no ambiente, sem tratamento adequado antes da disposição[31]. Este cromo trás sérios problemas ao meio ambiente. A mesma estabeleceu uma norma em que se o extrato de uma amostra representativa apresentar **cromo total** maior ou igual a 5,0mg/L, este será considerado perigoso. Procedimentos de ensaios foram publicados conforme *Registro Federal* de 29 março de 1990, imposto pela RCRA – *Resource Conservation and Recovery Act*, como determinado pelo método EP (Ensaios de Caracterização Tóxica e Procedimentos de Lixiviação)[32], devendo conter a caracterização de ambos Cr(III) e Cr(VI).

Os principais efeitos deletérios à saúde humana são danos renais, alergias, lesões nasais, úlceras gastroduodenais, conjuntivites crônicas, rinofaringites, além de irritação brônquica, asma e câncer pulmonar; causados por absorção cutânea, inalação, ingestão ou adsorção no trato intestinal[14,22,28,33]. A absorção, transporte, distribuição e eliminação dos compostos de cromo nos seres humanos e animais é dependente de determinados fatores, tais como, solubilidade, estado de oxidação, tamanho de partícula, e taxa de exposição. O Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional recomenda que o Cr(VI) não deve exceder 1mg/m$^3$ durante 10 horas de trabalho dia.

O cromo pode estar presente em diferentes formas, dependendo do pH e do potencial de oxi-redução. Para um pH de 4 a 9 está presente como $Cr^{+3}$ insolúvel em ambientes redutores, e como $Cr^{+6}$ em ambientes oxidantes. $Cr^{+6}$ tem sido reduzido a $Cr^{+3}$ na presença de $Mn^{+2}$, enquanto $MnO_2$ coloidal oxida $Cr^{+3}$ a $Cr^{+6}$ [28,31].

Cromo é um contaminante comumente presente em águas superficiais, águas subterrâneas e solos, por ser usado nas indústrias de galvanoplastia, siderurgia, construção e do curtume[34]. Sob condições de oxidação, o cromo é altamente solúvel e transforma-se como Cr(VI) na forma de cromato ($CrO_4^{2-}$) e bicromato ($HCrO_4^-$). Cr(VI) é suspeito de ser carcinogênico[28,33]. Sob condições de redução, Cr(VI) deve converter a Cr(III), a qual é insolúvel, fortemente adsorvido na superfície sólida, e menos tóxico. Cr(VI) pode ser reduzido da solução por redução, ou naturalmente por agentes redutores tais como Fe(II) dissolvido em ácido húmico, e minerais portadores de Fe(II).

As reações químicas que influenciam a mobilidade do cromo em solos são complexas. Cromo (VI) têm grande mobilidade no meio aqüífero, produz em solução aquosa oxiânions que se movimentam facilmente. Cromo (III) ao contrário, é relativamente imóvel, sendo seus óxidos e hidróxidos, caracterizados por produtos de baixa solubilidade. É essencial para o metabolismo glicólico dos seres humanos[35].

Em águas oxigenadas o cromo hexavalente é a espécie termodinamicamente mais estável, porém o cromo trivalente é cineticamente mais estável, podendo ser isolado como sólidos. As conversões de $Cr^{+3}$ em $Cr^{+6}$ ocorrem em águas naturais. Esgotos sanitários também carreiam consideráveis somas de cromo no ambiente. Existe grande influência do pH, alcalinidade e precipitação pluviométrica no processo de solubilização e precipitação dos metais pesados no meio.

O estado perigoso do cromo apresenta-se nas formas $CrO_3$ e derivados solúveis: cromatos e dicromatos; possui baixa periculosidade nas formas Cr°, sais de $Cr^{+3}$ e $Cr_2O_3$. O óxido de cromo $Cr_2O_3$ é um mineral estável. Compostos de cromo são convertidos no ambiente como um resultado de um processo natural. Se o $Cr^{+3}$ alcançar cursos de águas subterrâneas, este precipita como hidróxido de cromo em regiões neutras, permanecendo insolúvel, somente uma pequena porção permanece em solução. Se compostos de $Cr^{+6}$ alcançarem águas subterrâneas, estes podem ser reduzidos a $Cr^{+3}$ pela presença natural de substâncias orgânicas em soluções ácidas[14].

Resíduos de cromo representam 43% dos resíduos perigosos presentes na Lista de Prioridades Nacional nos Estados Unidos[36]. Pesquisadores observaram trabalhadores de indústrias na Alemanha[33] e constataram o desenvolvimento de

câncer pulmonar. A EPA, NIOSH (*Natyional Institute for Occupational Safety and Health*) e *International Agency for Research on Câncer* têm constatado e classificado o cromo hexavalente como cancerígeno.

O Cr(III) é um nutriente quando presente em pequenas proporções[28,37], têm sido reconhecido como elemento essencial para a nutrição humana, sendo recomendada uma dose diária de 50 a 200μg[22].

## 2.5. Processos de Oxidação e Redução do Cromo

Cromo sob condições de oxidação na forma dos ânions Cr(VI) é altamente solúvel e apresenta grande mobilidade. Apresenta-se como cromato ($CrO_4^{2-}$) a um pH acima de 8, porém a um pH entre 2 e 6 existe uma mistura em equilíbrio de $HCrO_4^-$ e $Cr_2O_4^{2-}$, quando o pH for abaixo de 1, a principal espécie é $H_2CrO_4$ [22] .

O íon cromato é muito solúvel, sendo altamente tóxico e cancerígeno, enquanto o Cr(III) é um nutriente para solos quando em baixa concentração. A redução do Cr(VI) a Cr(III) faz-se necessária a fim de limitar a concentração e mobilidade do cromo dissolvido[37].

Sob condições levemente ácidas ou neutras pode ocorrer a redução Cr(VI) a Cr(III) estável, neste estado reduzido forma precipitados insolúveis e menos tóxicos. Existem muitas pesquisas sobre processos e técnicas para o monitoramento da contaminação por cromo hexavalente[38,39]. Processos de oxi-redução podem ocorrer naturalmente pela ação de alguns tipos de sedimentos[47], lodos de esgoto[40], argilas, areias, solos contendo materiais carbonosos (turfas)[37,41,58], ácidos húmicos dissolvidos[42] , matéria orgânica[36], açúcar[22,31], óxidos de manganês[28,36,42,43,44,45]; ou através de determinadas adições, tais como: $Na_2SO_3$, $NaHSO_3$, $NaS_2O_5$(II) [46,63], sucatas de ferro, sulfato ferroso, resíduos de sulfetos [22,28,47], minérios de ferro(II), sulfetos de Fe(II), lama de magnetita ($Fe_2O_3$), ferro metálico[34,35,37,61], enxofre, carvão e carvão ativado[58,112], cinzas volantes[22], argilas como caulim[22,41,43,48], caulinita, lodos de esgoto[44], ou ainda, redução enzimática ou ação de bactérias[31,46,49], algas e plantas[46,58,59] que impeçam sua capacidade de solubilização e migração.

O peróxido de hidrogênio[36] é um reagente potencialmente usado para a remediação de resíduos, afetando a oxidação e solubilidade do $Cr^{3+}$ e $Cr^{6+}$, sob certas

condições pode atuar como agente oxidante e como agente redutor. Nesta pesquisa, o cromo hexavalente presente em resíduos de cromo da indústria do curtume pode também ser reduzido por ácidos orgânicos formando complexos estáveis de Cr(III) que também preservam o couro. A presença de elevadas quantidades de resíduos orgânicos, favorece o processo natural de biodegradação, produzindo $H_2S$ e $CH_3SH$ que reduzem o Cr(VI) a Cr(III), com grande mobilidade devido a solubilidade dos complexos orgânicos de Cr(III) formados com o carbono orgânico dissolvido, que provêm da decomposição das peles. Assim, a presença de matéria-orgânica nos resíduos do curtume, é de grande importância na mobilidade do cromo, favorecendo a redução do cromo total, depois do consumo do peróxido de hidrogênio.

Açúcar foi utilizado para determinar a quantia de carbono requerida para decrescer de 0 a 25% da concentração do Cr(VI) no solo [22,31]. As condições ótimas são anaeróbicas para baixos teores de Cr(VI) e aeróbicas para altos teores de Cr(VI). O fator limitante e crítico da biotransformação do cromo está na biodisponibilidade do carbono. Pode-se adicionar simplesmente açúcar como um adequado fornecedor de carbono. A adição de nitrogênio sob condições aeróbicas, tem mostrado ser favorável ao aumento da biotransformação do Cr(VI), a amônia deve prover um nutriente que permita o bio-crescimento e portanto, a remoção do cromo.

Estudos indicam que a mobilidade do Cr(III) é aumentada pela complexação com ligantes orgânicos presentes no meio[45] . Resina de troca iônica foi utilizada para a separação de moléculas orgânicas na forma de compostos de cromo complexados [113]

Análises realizadas em vários pontos de uma indústria de curtume (Califórnia)[14] mostraram que os níveis de cromo foram significativamente reduzidos com a profundidade do solo (depois de aproximadamente 1 metro). Este fato pode ser explicado pela presença de depósitos de lodo, com estrutura granular muito fina e elevada área específica, que possivelmente atuam como uma barreira para o decréscimo da migração do cromo.

A solubilidade do $Cr(OH)_3$ presente como lodo de cromo precipitado nas indústrias de curtume, é muito baixa. Seu produto de solubilidade é de $1x10^{-30}$, o qual permite concentração de 1,66mg/kg de Cr(III) em solução com pH de 5,5 e 1660mg/kg com pH de 4,5[43]. A dissolução do hidróxido para formar íons de Cr(III)

solúvel é impossível em solução neutra, mas possível sob condições fortemente ácidas. Porém, o sub-solo não é ácido o suficiente para permitir a formação de íons Cr(III)aquoso. A formação de Cr(VI) solúvel pode ser realizada via redução do óxido de manganês. Teoricamente, óxidos de manganês presentes nos solos são capazes de oxidar Cr(III) hidróxido a íons Cr(VI), isto ocorrerá quando houver condições para a redução do Mn, podendo ser pela ação de determinadas bactérias. Formações de dicromatos somente são possíveis em condições muito ácidas.

A redução química do cromo hexavalente geralmente ocorre em estreitas faixas de pH, e requer assim, aditivos químicos para o controle da redução e ajustes do pH. O conhecimento das taxas de redução do Cr(VI) [38,39] são importantes em muitos casos de contaminação, a fim de especificar uma possível atenuação natural monitorada, sendo esta muito menos onerosa do que um processo de remediação.

Processos de bioremediação[37,46] têm muitas vantagens potenciais: a redução ocorre em condições moderadas, não requer aditivos químicos e nem aeração, a redução anaeróbica minimiza excesso de formação de lodos no sistema, não formando nenhum subproduto tóxico. Comparativamente, os processos de redução química têm a desvantagem da produção de grande quantidade de lodos, além da formação de gases tóxicos, que podem gerar problemas.

## 2.6. Medidas para o Combate à Poluição por Cromo

A crescente disseminação de resíduos industriais no meio ambiente de forma inadequada leva à necessidade de pesquisas que possibilitem o aproveitamento de diferentes resíduos, objetivando evitar a contaminação do ar, dos solos, a poluição de mananciais, águas superficiais e subterrâneas. Objetiva-se favorecer ao máximo a transformação, recuperação ou ainda a imobilização dos constituintes tóxicos dos resíduos.

Diferentes metais pesados presentes em solos e efluentes industriais, dentre eles o cromo, geralmente são remediados pela redução de seus teores ou sua mobilidade, utilizando-se modernas tecnologias. Algumas medidas podem ser adotadas para minimizar a poluição por cromo, estas são:

- **Recuperação do cromo e reuso**

Após a operação de curtimento, o extrato líquido de cromo pode ser filtrado e precipitado como hidróxido de cromo, tem-se a redissolução com ácido sulfúrico e a regeneração do sal sulfato básico de cromo. O sal de cromo obtido é reusado voltando ao processo de curtimento do couro[1,15,17,20,25]. O sistema é reciclado continuamente, variando a quantidade de agente curtiente de cromo em cada batelada, que varia levemente, sendo que o cromo deve ser o suficiente para o completo curtimento do couro. Alguns métodos consistem no reuso indefinido do extrato líquido de cromo diretamente para as operações de piquelagem e curtimento, sem passar por um tratamento físico-químico anterior. Entretanto, a reciclagem da solução de cromo leva a obtenção de grande quantia de sais neutros, os quais reduzem a fixação do cromo durante o curtimento. Estes sais podem ser separados por eletro-diálise. Estuda-se a viabilidade econômica de tal técnica.

O excesso de cromo nunca é desejado, seu custo é caro, mesmo para pequenas empresas. São produzidos anualmente no mundo 400.000 toneladas do sal sulfato básico de cromo BCS (largamente utilizado como agente de curtimento), podendo ser eficientemente recuperado e reusado no processamento, resolvendo assim, grande parte dos problemas ambientais para a sua disposição. Os benefícios são grandes, a quase total eliminação do cromo nos efluentes, além da maior facilidade do tratamento dos efluentes contendo elevadas quantidades de sais neutros, é mais fácil o tratamento do sulfato de sódio do que do cloreto de sódio.

- **Sedimentação**

O processo de sedimentação[26,52] foi investigado em laboratório como pré-tratamento das águas residuárias do processamento do couro. Os resultados mostraram que com apenas 3 horas foi possível ter-se à sedimentação de grande parte dos sólidos, conseguindo-se reduzir 83,2% de cromo, evitando-se sua descarga no efluente final do processo. Observou-se que uma grande quantidade dos sólidos das águas residuárias dos efluentes do couro estão dissolvidos ou como matéria em suspensão, não ocorrendo sedimentação. Daí a grande dificuldade no tratamento e manuseio deste efluente industrial.

- **Disposição de lodos de curtume:**

Os lodos de uma indústria de curtume apresentam em média um teor de cromo que varia de 0,2 a 33% (base seca)[27]. Existem algumas formas de disposição de lodos:

Disposição em aterros

O solo apresenta propriedades de degradação e / ou inativação de poluentes, sendo uma alternativa viável para a disposição de resíduos industriais de potencial poluidor, como é o caso da indústria de curtumes que apresentam elevados teores de matéria-orgânica, sulfetos e cromo, caracterizando-os como potencialmente tóxicos. Contudo faz-se necessário seu monitoramento para evitar a degradação das propriedades físicas e químicas do solo e a contaminação da cadeia alimentar, bem como a poluição de mananciais e cursos d'água, além de promover o possível aproveitamento potencial dos resíduos como fertilizante e/ ou corretivos do solo[51].

O lodo é depositado em valas entre camadas de revestimentos as quais têm as funções de garantir impermeabilidade, flexibilidade e alta resistência ao cisalhamento. Estes revestimentos são argilas naturais, bentonitas (sódicas, cálcicas, organofílicas, etc.), materiais plásticos ou geocompósitos. São realizadas análises químicas periódicas do "chorume" extraído em diferentes regiões das valas. Este líquido é proveniente da percolação das águas da chuva que em contato com o resíduo sólido arrastam sais e materiais orgânicos (processo de lixiviação) para as águas subterrâneas e correntezas próximas.

É de grande importância a disposição de lodos contaminados em aterros devidamente monitorados por entidades controladoras do Meio Ambiente.

Em termos mundiais, a maior parte do lodo produzido nos sistemas depuradores de curtumes[27], após desidratação (teores de pelo menos 25% de matéria seca) são dispostos em aterros específicos, em conjunto ou não com lodos de tratamento de esgotos domésticos, ou resíduos orgânicos sólidos municipais[40]. Após alguns anos será possível ocupar aquela superfície para áreas de esporte, lazer ou equivalente.

A disposição em aterros de resíduos de curtume, pode gerar problemas pela geração de odores, e infestação de insetos, daí a importância de sua secagem

anteriormente à disposição. Lodos de cromo, na forma de cromo(III) possivelmente podem oxidar-se a sua forma tóxica como cromo (VI). A mistura de outros resíduos ácidos com o resíduo de cromo poderá formar ácido sulfídrico, ocorrendo à liberação do cromo na sua forma solúvel, o qual é lixiviado para as águas subterrâneas[19].

Disposição na agricultura

A disposição de lodos provenientes de resíduos industriais deve garantir a completa inexistência de problemas provenientes de elementos potencialmente tóxicos e patogênicos. Não pode prejudicar a agricultura, deve-se prever o controle da aplicação de tais resíduos com o monitoramento tanto no solo, como nas águas superficiais e subterrâneas[19,27]. A utilização de lodos na agricultura depende de aspectos técnicos e econômicos, próprios de cada região. O lodo contendo cromo só poderá ser usado dependendo da natureza dos compostos de cromo presentes e sob condições de solo alcalino. Há países que permitem a utilização de até 100g cromo/ hectare/ ano como na Suécia, ou até 500mg cromo trivalente/ kg de solo ácido a 1000mg cromo trivalente/ kg de solo alcalino como ocorre na Inglaterra[27]. Lodos livres de cromo e sulfetos possuem elevado teor orgânico sendo então utilizados na agricultura como fertilizante. Para evitar a decomposição durante manuseio, com conseqüências prejudiciais, o lodo precisa ser rapidamente usado ou ser seco antes de armazenado. Lodo úmido somente pode ser disposto em condições especiais.

Foi observado, que é restrita a aplicação do resíduo de curtimento ao cromo (teor máximo de 500mg/kg), quando da utilização do solo para culturas de grãos, fruticultura e olericultura. São também dependentes os teores de outros metais presentes (Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr e Hg), além de Cr(VI) e diferentes tipos de espécies cultivadas. Foi comprovado o decréscimo do crescimento das plantas quando da presença de cromo hexavalente. Sua utilização foi aceita para pastagem, cana para produção do álcool e florestas[51].

A disposição do resíduo de curtume em solos contendo alto teor de Mn(IV) em sua forma óxida e baixo teor de matéria orgânica pode favorecer a oxidação do Cr(III) para sua forma perigosa Cr(VI) [42]. Portanto, devem ser seguramente analisadas as quantias deste resíduo a serem adicionadas aos solos. A alcalinização

de solos não é recomendada devido ao aumento do pH e conseqüente formação de Cr(VI).

Disposição em mares e rios

Em alguns países este tipo de disposição não é aceito pela legislação ambiental. São grandes os custos para a remoção dos lodos, no caso de haver algum caso de contaminação. Pertubações físicas podem ocorrer com o aumento da temperatura e turbidez, pois é menor a visibilidade e penetração da luz solar. São fatores que modificam a cor das águas, favorecendo a formação de correntes ácidas e tóxicas. Estudos comprovam a elevada mortalidade de peixes que vivem próximos ao fundo dos rios (maior concentração de cromo), quando lodos de curtume são depositados. Assim, o pH de águas deve estar entre 6 a 9.

- **Tratamento por Lodo Ativado**

O tratamento biológico de águas residuárias contendo alta concentração de cromo da indústria do curtume foi estudado, exigindo a consideração de alguns critérios e a observação dos parâmetros de controle biocinéticos do tratamento aeróbico por lodo ativado[16,52].

- **Reciclagem como matéria-prima**

A produção de cromato de sódio a partir do minério de cromo (cromita) com carbonato de sódio gera um resíduo sólido contendo óxido de cromo que não reage durante o processamento. A preocupação com a poluição ambiental, e a possibilidade de transformações em cromo hexavalente, levou à pesquisa de reciclagem deste resíduo para a produção da matéria-prima base, ou o cromato de sódio. Muitas análises foram realizadas, além do estudo da cinética da lixiviação dos íons $Cr^{3+}$ usando diferentes soluções ácidas em diferentes concentrações[49,53].

A quantidade de resíduos sólidos de cromo das indústrias galvânica e do curtume acumulados num período de 50 anos na Polônia[30] foi estimada em 500.000 toneladas. O resíduo da produção de cromato de sódio contém acima de 2% de Cr(VI), causando particular perigo devido a sua influência carcinogênica. Este

resíduo está presente em 65% de todo resíduo crômico armazenado. A pesquisa utilizou resíduos de cromo de diferentes origens, tais como, resíduos da produção de compostos de cromo, resíduos da indústria do curtume e resíduo da indústria galvânica, substituindo as matérias-primas naturais de seus processamentos. A otimização de novas tecnologias, modernização de equipamentos, automação computadorizada dos processos, possibilitaram encontrar ótimas soluções de reciclagens[19,20,54,114].

- **Incineração**

Os resíduos sólidos podem ser queimados, desde que combustíveis, com o objetivo de reduzir o volume e pesos iniciais e/ou destruir substâncias e materiais indesejáveis. Esta combustão é feita de forma extremamente controlada, em usinas incineradoras, cujos produtos do processo basicamente são o dióxido de carbono e vapor de água, além de gases e vapores em menor quantidade, bem como cinzas e escórias (material incombustível). Substâncias nocivas, como dioxinas e furanos, devem ser monitoradas pelos controles do processo, em níveis mínimos desejados de concentração, para a proteção do ambiente e da saúde pública[29].

O projeto de pesquisa com planta piloto instalada na empresa Preservar, município de Dois Irmãos (RS)[12] , resultou no desenvolvimento de uma tecnologia de incineração dos resíduos da indústria coureiro-calçadista, possibilitando a reciclagem da energia e cinzas. A reciclagem do cromo contido nas cinzas como $Cr_2O_3$, pode ser transformado em cromato de sódio, dicromato de sódio e posteriormente, o sulfato básico de cromo que se constitui no principal sal curtiente utilizado pela indústria coureira. A planta piloto utiliza a tecnologia de Gaseificação e Combustão Combinadas (GCC). O reator de gaseificação produz gases combustíveis à 650ºC, que entram no reator de oxidação a 1000ºC promovendo a destruição térmica dos compostos orgânicos presentes nos gases combustíveis. Ensaios preliminares realizados pelo Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) do Departamento de Engenharia Química da Universidade do Rio Grande do Sul (UFRGS), constataram que as concentrações de gases poluentes e suas emissões atmosféricas estão abaixo dos limites previstos pela Legislação Ambiental.

Outras pesquisas[19,22] também identificam a importância da recuperação da energia pela transformação em biogás, a partir da digestão dos lodos da indústria do curtume, utilizando processos de incineração a elevadas temperaturas. O processo exige condições monitoradas pela geração de sulfetos de hidrogênio, cromo e outros metais, que podem ser um problema subseqüente nas emissões gasosas ou presentes em formas solúveis nas cinzas. O cromo hexavalente deve ser removido das cinzas por filtros[2]. Faz-se necessário o uso de precipitadores eletrostáticos acoplados aos fornos e controle do empilhamento de resíduos secos.

- **Solidificação**

Processos de solidificação/estabilização e vitrificação têm sido utilizados como soluções alternativas para a disposição de resíduos industriais perigosos contendo metais pesados, resíduos radioativos, resíduos de lodo de extrações de alumínio e zinco hidrometalúrgico, cinzas incineradas, cinzas volantes da indústria do aço, cinzas de carvão, e escórias[2,55] . Destes estudos tem-se desenvolvido diferentes tecnologias para a transformação de resíduos em aglomerados cementícios, cerâmicos, vidros ou vitrocerâmicos, de grande importância econômica.

Solidificação[2,10,48,57,58] é um processo de tratamento e disposição de lodos contendo metais pesados, do qual se inclui o resíduo de curtume contendo cromo. Este processo corresponde à estabilização do resíduo por solidificação em cimento, água e argilas, de modo que quando solidificado tem-se um bloco rígido que será disposto em aterro industrial, minimizando o perigo de contaminação do solo, lixiviação e volatilização. O produto final pode ser seguramente disposto em aterros.

Os contaminantes não necessariamente interagem quimicamente com os reagentes, mas são mecanicamente firmes à matriz solidificada. A solidificação do resíduo de cromo com o cimento Portland apresenta uma performance superior na utilização desse cimento, comparada a outros reagentes ou combinações de cinzas finas com escória, cal, sílica com escória, ou cimento com cinzas finas, escória e cal [58]. A eficiência do mecanismo de solidificação depende da permeabilidade e durabilidade do produto solidificado, pois os constituintes do resíduo podem interferir com as reações de pega no desenvolvimento de uma massa rígida, havendo problemas como durabilidade.

O comportamento do cromo na matriz de cimento foi identificado, onde analisou-se a estabilização do $K_2CrO_4$. O cromo aumenta o tempo de pega inicial e final, alterando o processo de hidratação do cimento por reagir com o cálcio, formando $CaCrO_4$ e inibindo assim, a formação de $Ca(OH)_2$ na hidratação do silicato tricálcico ($C_3S$). A presença de substâncias orgânicas no resíduo de cromo de curtume pode interferir nas reações de hidratação do cimento. Para solucionar este problema tem-se estudado agentes fixadores e/ ou adsorventes industriais que isolem os compostos orgânicos do cimento e imobilizem os íons metálicos pesados. São silicatos solúveis como silicato de sódio ou potássio, emulsificantes e surfactantes, carbono, adsorventes celulósicos que capturam os constituintes tóxicos que são encapsulados com o resíduo. Tem-se ainda, adsorventes industriais, tais como, carvão ativado, argilas organofílicas, bentonita sódica e zeólitas que são potentes adsorventes para a solidificação/estabilização de resíduos orgânicos e inorgânicos[58]. Análises termogravimétricas têm sido realizadas para a identificação da matéria orgânica presente no resíduo de cromo, caracterização do cimento e seus produtos de hidratação, assim como estudos das mudanças qualitativas e quantitativas na hidratação do cimento durante o processo de solidificação quando da adição de resíduos de curtume[56].

- **Remediação**

Desde 1980, uma série de estudos[37,45,59,60] têm sido desenvolvidos utilizando a técnica por remediação. São instaladas uma série de tubulações em zonas contaminadas de um determinado aqüífero, e então, um sistema de bombeamento coleta e trata estas águas. O tratamento é caro e nem sempre eficiente, pois os contaminantes são freqüentemente retidos em regiões contendo grãos muito finos, ou ainda podem ser previamente precipitados ou adsorvidos a superfícies de minerais soltando-se muito vagarosamente. Pesquisas mostram resultados com o monitoramento da capacidade natural de um aqüífero de atenuar contaminantes. Cromato é atenuado naturalmente, porque minerais contendo formas reduzidas de ferro e enxofre são muito abundantes nos aqüíferos. Estes minerais reduzem Cr(VI) a Cr(III) promovendo a precipitação em sólidos insolúveis, tais como, hidróxido de cromo. Materiais ricos em carbono orgânico, tais como sedimentos em áreas

alagadas e turfa, podem também reduzir cromo hexavalente. A injeção de agentes químicos redutores é uma técnica utilizada para a redução de cromatos e precipitação de hidróxido de cromo em aqüíferos. Agentes contaminantes inorgânicos, como o cromo (VI), são retidos em barreiras permeáveis reativas, contendo ferro metálico.

O processo de remediação eletrocinética combinado com a adsorção de Cr(VI) no tanino incorporado em acetato de celulose, foi efetivo para a redução do Cr(VI) perigoso a Cr(III)[60]. A presença de matéria orgânica nos solos, tais como substâncias húmicas, as quais contém tanino, também reduzem o cromo formando Cr(III)-complexos que podem ser re-oxidados a Cr(VI), sendo mal dissociados.

O desenvolvimento de novas tecnologias de remediação, com nanopartículas metálicas de ferro prometem ser efetivas como agentes redutores e catalisadores para o tratamento de contaminantes do tipo solventes orgânicos clorados e cromo hexavalente, presentes em solos, sedimentos e resíduos sólidos[61].

- **Incorporação no aço-inoxidável ou ferro-ligas**

Aços são produzidos pela fusão do ferro, ferro-cromo ou ferro-ligas, em fornos elétricos. Cromo é um importante elemento que favorece maior resistência à corrosão pela formação de uma fina película protetora de $Cr_2O_3$. Um grande desafio das indústrias de aço bruto e inóx é a recuperação de metais contidos nos resíduos gerados no processo de fabricação do aço[62,63]. A redução dos óxidos de cromo e níquel foi alcançada em níveis de até 97% pela ação de agentes redutores, tais como, carbono e silício. Foram estudados diferentes granulometrias dos agentes redutores, quantidades e basicidade da escória formada após a adição do briquete no aço líquido, utilizando diferentes temperaturas em forno com gás inerte. Conseguiu-se assim, substituir parte da matéria-prima no processo de fabricação do aço.

O cromo também é largamente utilizado na proteção de superfícies metálicas em banhos ácidos contendo 25 a 35% de $Cr_2O_3$ e aditivos diversos [28].

- **Outros Processos de Reciclagem**

Os resíduos sólidos de cromo gerados no processamento do couro são categorizados em químicos e àqueles à base de proteínas. Os químicos são geralmente despejados em aterros adequados ou incinerados, enquanto que àqueles a

base de proteínas requerem muita atenção pelo seu valor comercial[17]. Sua aplicação direta está na manufatura de couro ligado, couro em chapas, chapas fibrosas enxertadas com acrilatos, isolantes e materiais de construção. A utilização indireta de resíduos do curtimento, é geralmente baseada na separação do cromo ligado à proteína, isto é possível pela combinação de álcalis e enzimas capazes de recuperar o cromo separando-a da proteína.

O cromo em combinação com trióxido de arsênio e óxido de cobre é um agente de preservação da madeira, pelas reações de oxi-redução entre $As^{3+}$ e $Cr^{6+}$ resultando em efetivos agentes contra insetos e fungicidas[28].

Compostos de cromo são essenciais em diversas indústrias, como as de acabamento de metais, curtimento do couro, pigmentos, manufatura química, têxtil[22,64], materiais ferro-magnéticos, catalisadores, soluções fotosensitivas para litografia e fotografias, argilas para perfurações de petróleo e gás natural, inibidores de corrosão em sistemas de recirculação d´água, etc. [22,28].

- **Reciclagem na Indústria Cerâmica**

A adição de rejeitos industriais às matérias-primas de produtos cerâmicos tem sido estudada em muitos países, com o objetivo de, entre outros, diminuir o alto consumo de energia de seus fornos. A imobilização de resíduos de curtume em argilas comuns e sua transformação em produtos cerâmicos têm sido estudada por muitos autores[2,66]. Observa-se que somente no Brasil a produção de produtos cerâmicos com argilas é da ordem de 60 milhões de toneladas por ano, justificando o processo.

A mistura adequada de matérias-primas – argilas e resíduos em teores definidos – assim como o monitoramento correto na preparação das massas cerâmicas para a produção de tijolos, blocos, telhas e tubos, garantirão o sucesso do produto, com redução de energia, menor custo, além das propriedades finais requeridas tais como: absorção de água, retração linear, porosidade aparente, densidade aparente e resistência mecânica[67],. A utilização de resíduos com potencial energético tem sido considerada pelos ceramistas como fonte alternativa de matérias-primas, gerando economia de madeira e outros combustíveis, reduzindo, assim, os impactos ambientais[68]. As argilas são constituídas por um vasto espectro

de composições, daí as formulações de massas cerâmicas terem a capacidade de tolerar a presença de vários tipos de materiais residuais, mesmo em quantidades significativas[1,69], garantindo a inertização e reciclagem dos resíduos freqüentemente poluentes e de difícil eliminação, além da economia de matérias primas argilosas e energia.

Os resíduos de cromo da indústria do curtume destacam-se potencialmente como fontes de energia durante a fase de queima dos tijolos, pela combustão das substâncias orgânicas presentes em elevadas quantidades, que permitem reduzir significativamente o consumo de energia. Esses resíduos chegam a apresentar um considerável poder calorífico, próximo a 2000 kcal/kg. Por outro lado, tais resíduos podem oferecer problemas, pois apresentam alguns elementos químicos poluentes, principalmente o cromo, havendo a necessidade de serem submetidos a contínuos controles de toxicidade. Sua adição às massas cerâmicas não deve ultrapassar 10% (em massa), com temperaturas máximas de 900 a 1050ºC e, geralmente, pode obter-se um produto final mais leve, com melhorias nas características de isolamento térmico. Estudos mostram que resíduos de peles curtidas com cromo, adicionados em teores de 2%, produziram efeitos de redução da plasticidade da massa, isto é, maior facilidade de secagem, diminuição da contração e da resistência à flexão e aumento de porosidade[69].

Aproximadamente 20% do processamento de compostos de cromo são direcionados para a fabricação de materiais refratários. Materiais refratários consistem de uma grande variedade de espécies químicas, que quando combinadas desenvolvem certas propriedades para aplicações a elevadas temperaturas. Cromita é usada na França, desde 1879, como refratário para fornos. Em 1915, a Inglaterra produziu blocos refratários com cromita e magnesita[28].

Pesquisas realizadas com materias refratários[63] exibiram a presença de toxicidade, indicando as condições pelas quais ocorre a formação de cromo cancerígeno, em particular ao sistema $CaO$-$Al_2O_3$-$Cr_2O_3$. Compostos de cromo hexavalente são formados neste sistema, pela ação da temperatura, pressão e ação química podendo exceder aos limites especificados pela *Environmental Protection Agency* (EPA)[32]. A disposição e tratamento de resíduos dos materiais refratários é difícil, devido às suas propriedades de elevada dureza (6 a 9) na escala Mohs.

Segundo os regulamentos da EPA deve-se ter um sistema de monitoramento permanente da água lixiviada.

Para resíduos de refratários, a EPA especifica processos de redução química para converter significantes concentrações de Cr(VI) em Cr(III), pela ação do dióxido de enxofre, bissulfito de sódio, metabissulfito ou sulfeto de ferro, seguindo-se da precipitação por cal. O material lixiviado dos resíduos de refratários deve ter seu limite de cromo total não superior a 5 mg/L, antes de sua disposição.

Desse modo, pode dizer que a pesquisa sobre a incorporação de resíduos perigosos em massas cerâmicas possibilita sua inertização, além de proporcionar a destruição da matéria orgânica presente e a imobilização de metais pesados em uma matriz estável, sendo capazes de imobilizar composições químicas complexas dentro de materiais de importância no mercado.

Portanto, é possível a reciclagem dos resíduos de cromo da indústria do curtume do ponto de vista tecnológico, mas cuidados rigorosos devem ser considerados quanto à liberação de odores desagradáveis e emissões tóxicas durante a queima, ou ainda, a formação de elementos tóxicos e poluentes por lixiviação do produto final. A emissão de gases durante a queima (1180ºC) com a adição de diferentes percentagens do resíduo de cromo foram avaliadas e monitoradas, a fim de observar as possibilidades de poluição atmosférica[2]. Segundo o autor dessa pesquisa, os resultados comprovaram a possibilidade da incorporação de 10% do resíduo de cromo aos corpos cerâmicos. O fator limitante da adição está na emissão de gases, tais como compostos de enxofre, zinco e cloretos, que são liberados ao meio ambiente durante o processo de sinterização dos corpos cerâmicos. Observa-se que a adição na formulação de 10% CaO, evita a formação de gases de odores desagradáveis de enxofre, pela formação de $CaSO_4$. . Porém, a elevadas temperaturas (>600ºC), na presença de oxigênio e CaO, o cromo (III) oxida-se a Cr(VI) formando o cromato de cálcio ($CaCrO_4$), resultando na alta concentração de cromo hexavalente na solução de lavagem dos gases. O Cr(VI) é muito solúvel, daí o risco de sua presença no líquido lixiviado[2].

Outros estudos foram realizados para a redução do cromo hexavalente pelo mecanismo de estabilização térmica em caulim[48]. O experimento foi feito com a calcinação da mistura óxido de cromo-caulim em temperaturas de 105, 500, 900 e

1100°C. Foram analisadas as características de toxicidade pelo método de lixiviação. O método comprovou a efetiva mudança de estado de oxidação do cromo induzido por oxidação térmica. O caulim é uma importante matéria-prima para a manufatura de materiais cerâmicos, sendo observada sua importância na estabilização de metais pesados. Daí sua grande aplicação para adsorver Cr(VI) dos efluentes das indústrias de galvanoplastia e possivelmente de curtumes. No tratamento térmico das amostras, a partir de 500°C ocorre a decomposição do Cr(VI), seguindo-se sua redução para Cr(III). A completa redução do Cr(VI) foi confirmada pelo uso das técnica:s DRX, FAAS (*flame atomic absorption spectroscopy*), XANES (*X-ray absorption near edge structure spectroscopy)* e EXAFS (*X-ray absorption fine structure spectroscopy*).

Processos de decromação enzimática em aparas de cromo foram estudados[49] com o objetivo de separar os resíduos de cromo de outros subprodutos de igual valor comercial. O processamento envolve uma reação por hidrólise enzimática em reator, sendo separado o lodo de cromo contendo 51% de $Cr_2O_3$ (depois da ignição), que pode ser utilizado em blocos resistentes ao calor e pigmentos crômicos.

## 2.7. Pigmentos Cerâmicos e a Reciclagem de Resíduos

No ano de 2005, a indústria cerâmica brasileira concluiu a produção de aproximadamente 684 milhões de $m^2$. O Brasil absorveu 78% de sua produção, sendo o segundo consumidor mundial de revestimentos cerâmicos[65] . Mesmo com o crescimento da produção brasileira no total das vendas nacionais, o mercado doméstico vem perdendo participação relativa às exportações. Continua seu esforço exportador de ampliar mercados, sendo que os produtos nacionais já atingem 139 países, com 141,5 milhões de $m^2$.

Os pigmentos cerâmicos[70,71,72,73,74] são óxidos calcinados a elevadas temperaturas. Basicamente, são compostos de elementos químicos inorgânicos contendo metais de transição, responsáveis pelo desenvolvimento da cor em vidrados cerâmicos para revestimentos. Apresentam-se em diferentes sistemas, tais como Fe-Cr-Co-Ni (pigmento preto), Fe-Cr-Si (verde), Fe-Cr-Zn-Sn-Al (marrom), Cr-Si (verde), Co-Cr-Al-Zn (verde), Fe-Cr-Si-Co-Ni-Zr (cinza), entre outros. São adicionados a diferentes composições de fritas (por exemplo, transparentes, opacas

de zircônio, mates de cálcio ou zinco) obtendo-se diversificadas composições de vidrados.

Os pigmentos podem colorir a matriz vítrea segundo dois mecanismos básicos, dissolução e dispersão. Por dissolução deve-se entender como o mecanismo no qual o pigmento é dissolvido no vidro fundido e após o resfriamento não volta a cristalizar; a cor é devida à difusão do íon cromóforo na matriz vítrea. Por dispersão deve-se entender como um mecanismo no qual o pigmento ou é dissolvido no meio vítreo fundido recristalizando após o resfriamento, ou o pigmento colore a matriz vítrea apenas por uma dispersão física, não sendo afetada pelo fluxo fundido. Esta é a classe mais importante dos pigmentos cerâmicos para a Indústria de Revestimentos.

Estruturalmente, um pigmento cerâmico que atua por dispersão, é formado por uma rede cristalina hóspede na qual se integra o componente pigmentante ou cromóforo (metal de transição), responsável pelo desenvolvimento da cor em vidrados cerâmicos. Além deste, pode conter possíveis componentes modificadores, que estabilizam e reafirmam as propriedades pigmentantes, como o seu poder pigmentante e tonalidade da cor. Precisam ter estabilidade térmica a altas e baixas temperaturas, insolubilidade na matriz dos vidrados, boas propriedades físicas que não modifiquem as características de resistência mecânica e à abrasão[75,76], craqueamento, etc. . Devem ser resistentes ao ataque de agentes químicos (não facilidade de oxidação ou redução), não devem formar gases que causariam defeitos nos vidrados, e, finalmente, devem possuir favoráveis propriedades ópticas intrínsecas dos íons que constituem os pigmentos, ou elevado índice de refração. Muitos dos óxidos contidos nos pigmentos são cristais de uma mistura de óxidos, tais como: silicatos, espinélios e óxidos de zircônio; que garantem elevada estabilidade em vidros de silicatos. Os óxidos não são as únicas matérias-primas de um pigmento cerâmico dessa classe, mas sem dúvida os óxidos são os mais estáveis do ponto de vista termodinâmico e químico.

Muitos dos pigmentos cerâmicos são formados por óxidos complexos, que possuem grande estabilidade em matrizes vítreas de silicatos. Estas classes são principalmente, os espinélios e zircônia, podendo-se obter excelentes propriedades químicas e físicas. A compatibilidade entre diferentes pigmentos possibilitando novas cores e tonalidades é dependente da classe cristalina de um dado pigmento,

sendo determinada quase que exclusivamente pela razão dos tamanhos dos raios iônicos do cátion e ânion e suas respectivas valências.

Existe um grande número de sistemas de pigmentos cerâmicos. A obtenção de diferentes cores e tonalidades de pigmentos cerâmicos é dependente de alguns fatores:

- presença de elementos químicos ou sistemas dos pigmentos, responsáveis pelo desenvolvimento de estruturas cristalinas que possibilitam o desenvolvimento das cores;
- composições das fritas (cristalinas transparentes, fritas opacas de zircônio, fritas mates de cálcio ou zinco) à qual o pigmento cerâmico será adicionado, para obter-se o vidrado a ser aplicado à massa cerâmica [75,77];
- temperatura e ciclo de queima do produto final.

Desse modo, podemos trabalhar com diversos resíduos industriais de diferentes composições químicas[78,79,80]. São resíduos das indústrias siderúrgicas, metalúrgicas, lodos de estações de tratamento, entre outros. Estes possuem altos teores de alguns elementos químicos de transição importantes para as composições dos pigmentos, podendo-se obter uma ampla variedade de tonalidades, apreciadas pelo mercado de revestimentos cerâmicos.

A tonalidade final do vidrado envolve o controle das matérias-primas e do processamento cerâmico. Existe uma grande preocupação na utilização de resíduos industriais como pigmentos cerâmicos, devido a possíveis problemas de homogeneidade do produto a cada etapa do processamento. Porém, é possível a realização de "correções nas composições" utilizando-se de outras matérias-primas ou pigmentos.

De posse da caracterização química do(s) resíduo(s) industrial(is) seco(s), avalia-se as opções para a sua reciclagem, levando-se em consideração sua composição, além de aspectos econômicos.

O processo de obtenção dos pigmentos cerâmicos compreende 6 etapas básicas, conforme **Figura 2.**

1. **Pesagem**: óxidos metálicos, carbonatos, nitratos, argilas, sais, etc.;

2. **Mistura**: a seco – misturador rotativo, ou, a úmido – moinho de bolas com posterior secagem;
3. **Calcinação**: Forno refratário à resistência, com temperatura entre 800 a 1400°C, podendo ter atmosfera controlada dependendo da formulação do pigmento;
4. **Moagem**: moinho de bolas a úmido ou a seco. Se o pigmento for muito duro, faz-se necessário uma primeira moagem em moinho de martelos;
5. **Lavagem**: tanque de agitação ou filtro prensa, dependendo da formulação do pigmento. Necessária para a remoção de sais presentes (máximo 0,1%) [81] ;
6. **Secagem**: secador do tipo bandejas (48 horas de secagem), ou modernamente, cilindro rotativo aquecido, com alta velocidade de secagem.

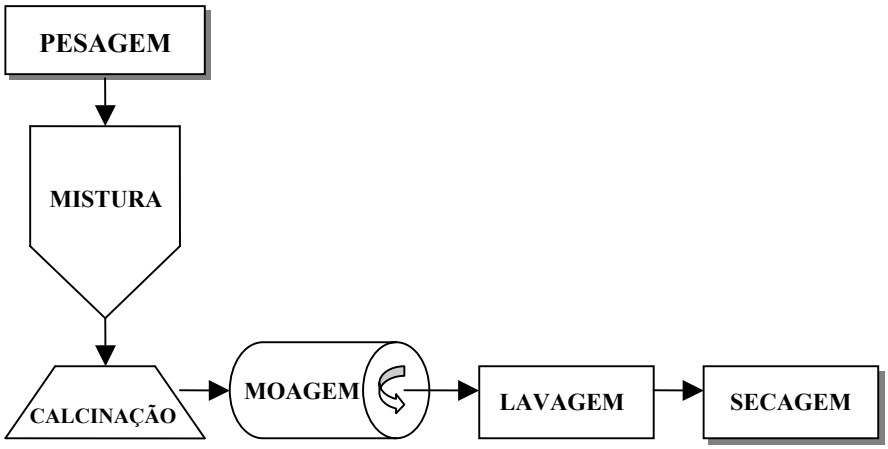



**Figura 2.** Processo de Fabricação de Pigmentos Cerâmicos.

Historicamente, o uso do óxido de cromo como $Cr_2O_3$ vem desde 1800a.C[22,82]. Somente no século XIX e XX foram desenvolvidas formulações de pigmentos com novas cores, mais brilhantes e estáveis. A Indústria de Pigmentos consumiu no ano de 1985, 19% da produção mundial de compostos químicos contendo cromo[23].

As reservas mundiais de cromo, no ano de 2001, somaram 7,5 bilhões de toneladas de cromita, sendo cerca de 73,2% concentradas na África do Sul e 4,3% no Casaquistão. Dentre os principais países produtores destacam-se a África do Sul, que contribuiu com 44,4% da oferta, seguido do Casaquistão com 18,9% e da Índia com

12,3%. O Brasil tem uma pequena participação das reservas de cromo, contribuindo com apenas 6.224 mil toneladas (0,1%), localizadas nos estados da Bahia (67%), Amapá (27%) e Minas Gerais (6%). A produção brasileira de cromita no ano 2001 foi de 409 mil toneladas, sendo 174 mil toneladas de $Cr_2O_3$ contido. Sua maior demanda encontra-se na Indústria Siderúrgica[85]..

O cromo, íon cromóforo, freqüentemente está presente na rede hóspede em solução sólida, como por exemplo, $Cr^{3+}$ em solução sólida na rede hóspede do $Al_2O_3$. Dado que os íons têm a mesma carga e são quase do mesmo tamanho, origina-se uma solução sólida geral e completa. Daí a importância de obter-se pigmentos e vidrados compatíveis entre si, presença de fases com estruturas cristalinas com empacotamento compacto, ou elevada densidade de empacotamento reticular dos átomos ou íons constituintes.

O óxido de cromo $Cr_2O_3$ é um pó cristalino, verde brilhante, finamente disperso, tem densidade 5,2g/cm$^3$, seus cristais tem estrutura cristalina hexagonal romboédrica do tipo coríndon. Tem temperatura de fusão a 2435ºC, mas começa a evaporar a 2000ºC, com ponto de evaporação de 3000 a 4000ºC. Óxido de cromo (III) é insolúvel em água, ácido, álcalis, álcoois, enxofre e ao calor [22,23,85].

O $Cr_2O_3$ pode ser reduzido a cromo metálico utilizando carbono como agente redutor. Os materiais são colocados em um forno refratário sob pressão de 40Pa ou 0,3mmHg (processo pirometalúrgico). Baixa pressão é utilizada para a redução a 1400ºC. Observa-se que baixas pressões ou altas temperaturas causam volatilização do cromo[22].

É a matéria-prima de muitos pigmentos cerâmicos (verde, marrom, preto e rosa), sendo também usado como corante em cimento, concreto, tintas, plásticos, etc. [33,74,84] . Pode ser formulado diretamente ou como cromatos ou dicromatos de potássio ou sódio, na presença de um agente redutor. O dicromato de amônio pode ser usado sem agente redutor para produzir diretamente óxido de cromo. O óxido é geralmente utilizado nos vidrados crus, enquanto que o dicromato de potássio é mais comum em fritas[73].

De muitos minérios que contém cromo[23], somente os espinélios de cromo são de importância econômica. Sua fórmula geral para uma série de misturas isomorfas que se formam em depósitos geológicos é: $(Fe^n, Mg)O.(Cr, Al, Fe^m)_2O_3$.

Espinélios de cromo natural, contém usualmente 33-55% $Cr_2O_3$, 0-30% $Fe_2O_3$, 0-30% $Al_2O_3$, 6-18% FeO e 10-32% MgO. Podem estar presentes em grupos de silicatos, onde cromo é substituído por $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$ e $Mg^{2+}$.

A literatura descreve alguns tipos de pigmentos cerâmicos contendo cromo:

- **Pigmentos Verdes de $Cr_2O_3$ / Cr.Si.Al / Cr.Ca.Si / Cr.Co/ Cu / e outros**

Cromo é largamente usado na produção de pigmentos cerâmicos[86], mas dependendo de seu processo de síntese, este pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação (II, III, IV e VI), e portanto, diferem em suas propriedades, estabilidade e coloração. Cromo no estado trivalente é um mineral encontrado na natureza e não apresenta problemas para os seres vivos.

Seu processo de fabricação deve manter o íon cromo como Cr(III) ao invés do Cr(VI) devido ao seu negativo impacto ambiental. Os pigmentos verdes de cromo $Cr_2O_3$ têm algumas limitações devido à tendência de volatilização durante o processo de queima. Assim, resultados satisfatórios são obtidos quando o óxido de cromo é utilizado em conjunto com outros óxidos, formando um sistema, como os espinélios, como exemplo tem-se a cromita de cobalto, zinco e alumina, usada para o pigmento azul-esverdeado.

O óxido de cromo verde [73] pode ser usado puro para a produção da cor verde forte, mas como tem a tendência a formar fumos e volatilizar, usualmente são calcinados, misturados com sílica ou alumina, o que irá reduzir esta característica. Possuem boa estabilidade à temperatura e podem ser usados em qualquer tipo de vidrado que não contenha zinco ou magnésio, pois caso contrário, ocorrerá à formação de matizes marrons. Os verdes de cromo geralmente são queimados em condições redutoras, dão melhores cores. Os verdes azulados obtêm-se por adição de CaO ao $Cr_2O_3$. Ao se agregar compostos de cálcio – cloreto de cálcio e calcita ao cromo – cromato de potássio, obtêm-se um pigmento limpo e brilhante chamado verde vitória, a cor é exaltada pela presença do fluoreto de cálcio, normalmente utilizado para tintas de decoração sob o vidrado.

A associação dos óxidos de cromo e cobalto modificada com $ZnO.SiO_2$, $Al_2O_3$, $ZrO_2$, $MgCO_3$, $MoO_3$ e feldspato, produzirá uma vasta gama de espinélios verde – azulados estáveis a temperatura e compatíveis com quase todos os tipos de vidrados, porém isentos de zinco, magnésio e estanho. Esta série de pigmentos pode ser misturada com todos os pigmentos amarelos para a obtenção de novos tons. Foi constatado estatisticamente que nos espinélios de Cr.Co.Al não ocorre efeito carcinogênico. A exposição ocupacional aos componentes metálicos de complexos de pigmenos inorgânicos coloridos está regulamentada pela OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*). Geralmente, estes pigmentos são inertes, não ocasionam problemas ecológicos causados por metais pesados, devido a sua insolubilidade. A presença de cromo hexavalente em pigmentos o caracteriza como carcinogênico[87].

O óxido de ferro produz tons de verdes bastante interessantes, mas seu baixo ponto de volatilização (900ºC) restringe o seu uso. A mistura calcinada dos óxidos de cobre e zinco tende a formar cores mais estáveis. Os pigmentos verdes mais estáveis e compatíveis com todos os tipos de vidrados são aqueles obtidos através de mistura de pigmentos à base de zircônio, principalmente Zr.V.Si com Zr.Pr.Si e Zr.V, quando usados em vidrados opacificados com silicato de zircônio. São calcinados a 1250ºC durante 1 hora, e estáveis até 1400ºC.

Os pigmentos verdes de cromo têm suas tonalidades e intensidades dependentes do tamanho das partículas, a granulometria ideal está entre 0,5 a 2μm. A inclusão do cromo na zirconita resolve este problema, paralelamente consegue-se inibir a oxidação em altas temperaturas. O desenvolvimento dos pigmentos de inclusão[88] têm sido estudados em outros espinélios com cromo (Fe-Cr-Co, Cr-Cu, Cr-Co) e pigmentos orgânicos.

O hidróxido de cromo $Cr(OH)_3$ é preparado com dificuldade porque os hidratos obtidos por precipitação estão sujeitos a envelhecimento. Acima de 50ºC forma-se um composto gelatinoso verde, decrescendo sua solubilidade e reatividade química. São formadas também pontes de oxigênio e complexos polinucleares pela eliminação de água. Sua composição aproxima-se do hidróxido óxido de cromo(III), CrO(OH). O envelhecimento é acelerado pela presença de íons hidróxido. Os hidratos hidróxidos de cromo (III) são compostos anfóteros. Com ácidos eles formam

sais de $Cr^{3+}$, visto que eles dissolvem em solução fortemente alcalina para formar cromatos (III) $Na_2Cr_2O_4$, conhecido como cromato de sódio ou como cromita de sódio. A adição de agentes oxidantes em presença de álcalis produz cromatos (VI). Hidróxido de cromo (III) têm elevada capacidade de adsorção sendo maior do que os hidróxidos de alumínio ou ferro (III) [23,89].

Os óxidos de cromo hidratados são pigmentos verdes[23] preparados pela redução do cromato ou dicromato de sódio em solução aquosa com enxofre ou formato de sódio em autoclave ou tubo pressurizado, a temperatura de 250-270ºC. O produto final sólido é separado por filtração, lavagem e secagem; sendo composto de 79-80% de $Cr_2O_3$.

Pigmentos verdes foram sintetizados baseando-se na solução sólida $\mathbf{Cr_{2-x}\ Al_xO_3}$, usando composições padrões da indústria cerâmica com e sem aditivos, matérias-primas com elevado grau de pureza e matérias-primas industriais. O objetivo foi comparar quais reagentes são mais adequados para ter-se a mínima segregação de Cr(VI), comparando-se também sua coordenadas cromáticas relativo aos pigmentos padrões[90]. Este trabalho utilizou para a formulação do pigmento de cromo, o sesquióxido $Cr_2O_3$ ao invés de compostos de Cr(VI) e $Al_2O_3$ tendo a mesma estrutura cristalina do coríndon, sendo aproximadamente hexagonal, envolvendo íons óxidos com empacotamento fechado onde o $Cr^{3+}$ e $Al^{3+}$ ocupam dois terços dos sítios octaédricos disponíveis. Os óxidos $Cr_2O_3$-$Al_2O_3$ formam soluções sólidas substitucionais entre as temperaturas de *solidus* de 2100ºC e 950ºC, a qual pode ser formulada como $\mathbf{Cr_{2-x}\ Al_xO_3}$ ($0 \leq x \leq 2$). Imiscibilidade está presente abaixo de 950ºC, contendo duas fases cristalinas (soluções sólidas ricas em alumina e cromia), a decomposição em uma solução sólida homogênea em duas fases toma lugar muito vagarosamente. Altas temperaturas são requeridas para as sínteses de pigmentos. O uso de aditivos, conhecidos como agentes de fusão, são necessários para conseguir sua formulação a menores temperaturas. Estas altas temperaturas favorecem a produção de reagentes voláteis e suas perdas. Assim, para aumentar a interdifusão entre as partículas foram adicionadas as formulações pequenas quantias destes aditivos que promovem uma fase fluida, aumentando a taxa de difusão entre os reagentes. Seu mecanismo de ação é mais físico do que químico, ou seja, ele fornecerá o meio fluido necessário ao crescimento dos cristais, já que ele fundirá a

alta temperatura. O agente de fusão é um composto iônico, normalmente um sal de ácido forte e base forte, como exemplo: NaCl, KCl, $Na_2SO_4$, NaF, $CaF_2$, KF, LiF, $LiBO_2$, $H_3BO_3$, etc. . Atuam também no tamanho de partícula, pois a taxa de sinterização é proporcional ao inverso do tamanho de partícula, responsável pelo controle da cor. O agente de fusão ainda é capaz de substituir um íon cromóforo favorecendo a intensidade de cor e, portanto a modificação da intensidade do campo cristalino.

Os aditivos de fusão utilizados para este estudo foram: LiF, $LiBO_2$ e $H_3BO_3$ em percentagens de 2% (em peso), sendo calcinados a 1000ºC por duas horas, a qual o diagrama de fases indica a presença de uma solução sólida homogênea. Segue-se o método de aplicação do pigmento formulado à massa cerâmica com uma frita. Os resultados especificaram o $H_3BO_3$ como o melhor aditivo para a síntese de pigmentos com menor segregação de Cr(VI) nas águas de lavagens, método EPA (*Environmental Protection Agency*), onde 0,3g do pigmento calcinado é submetido a lavagens sucessivas com solução quente de $HNO_3$ (0,3M) até se obter 50mL de solução final. O efeito do $H_3BO_3$ pode ser devido ao fato que $B_2O_3$ formado a partir do $H_3BO_3$ durante a queima tem seu ponto de fusão próximo a 450ºC. O óxido bórico tem um importante efeito na diminuição do ponto de fusão e tempo de refino (remoção de bolhas). Por esta razão boro é utilizado como um agente de fluxo para encorajar fluidicidade, favorecendo a interdifusão e homogeneização na distribuição iônica, incorporando o íon na solução sólida e evitando a oxidação do Cr(III) a Cr(VI).

A legislação Européia permite teores de Cr(VI) em águas, entre 0,2 e 0,5ppm, e para o Boro entre 2 e 10ppm. Os valores obtidos para diferentes composições foram abaixo dos limites especificados. Foi observado pelas análises por XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) antes e depois das lavagens com ácido nítrico, que cromo é incorporado mais efetivamente na rede do $Al_2O_3$ quando matérias-primas de alto grau de pureza são usadas; isto explica os baixos teores de cromo nos líquidos de lavagens. Foi confirmado a presença de Cr(III) em todas as composições analisadas. Análises por SEM confirmam grande homogeneidade na distribuição de cromo e alumina nas amostras calcinadas a 1300ºC/patamar de 2 horas quando da formulação com matérias-primas puras. Do mesmo modo, comprovou-se que nas amostras

formuladas com reagentes industriais, o cromo não entra na rede cristalina da alumina, portanto favorece maior lixiviação.

Ainda, pela análise XPS podem ser observadas as percentagens atômicas à determinada profundidade do cromo e alumínio, sendo que as amostras anteriores formuladas com reagentes industriais, indicam que não ocorrem grandes variações com a profundidade nos teores do cromo e alumínio. Estes dados foram confirmados mais uma vez pelo SEM, pois não ocorreu a formação de uma solução sólida, então a cor verde é devida ao $Cr_2O_3$, daí há grande segregação do cromo nos líquidos lixiviados. Porém, as amostras formuladas com reagentes de alta pureza, indicam o decréscimo do teor de alumínio com a maior profundidade, isto é, o alumínio incorpora-se dentro da rede do $Cr_2O_3$ com a formação de uma solução sólida, deixando menos cromo livre e então menor quantia de cromo é detectada nos líquidos de lavagens. Análises por DRX confirmam a presença de uma solução sólida substitucional na qual íons Al(III) recolocam íons Cr(III) na rede $Cr_2O_3$ .

Portanto, o maior impacto ambiental esta presente nas formulações contendo matérias-primas industriais, com baixo grau de pureza, além de diferentes distribuições granulométricas.

- **Pigmentos Marrons**

A cor marrom pode ser obtida a partir de muitos materiais naturais, tais como: complexos hidratados de ferro e manganês, rutilo, ilmenita, cromato de ferro, argilas que contenham Fe, Mn, $TiO_2$ e suas combinações, porém estes materiais normalmente são instáveis e variam conforme utilizado.

Os pigmentos marrons comerciais basicamente são formados por combinações dos óxidos de Fe.Cr.Ni e Mn; sendo modificados com ZnO, $SnO_2$, $Al_2O_3$ e $SiO_2$. A maioria destas combinações forma espinélios instáveis e intensamente coloridos, os mais comuns são Fe.Cr.Sn, Fe.Cr.Zn e Fe.Cr.Zn.Al.

Os pigmentos formados a partir de Fe.Cr.Sn são normalmente beges e bem mais estáveis, relativos aos que contém zinco. São bem pouco afetados pelas composições dos vidrados desde que o mesmo contenha pelo menos 5% de ZnO. Sua utilização é restringida pelo alto custo.

Os pigmentos baseados em Fe.Cr.Zn e Fe.Cr.Zn.Al tornam-se mais estáveis, brilhantes e avermelhados, quando são feitas adições de óxidos de zinco à moagem. Se forem feitas adições de alumina, os do tipo Fe.Cr.Zn apresentarão os mesmos efeitos descritos nas adições de zinco, enquanto que os do tipo Fe.Cr.Zn.Al tornam-se menos intensos e opacos.

Corantes marrons do tipo espinélio Fe-Cr[86] são problemáticos em termos de estabilidade a elevadas temperaturas, podem perder intensidade e modificar a tonalidade de um marrom avermelhado para marrom amarelado.

- **Outros Pigmentos**

O óxido de cromo pode estar presente em outras formulações junto ao óxido de alumínio, zinco, boro, ferro, formulando os pigmentos rosa de Cr.Al, Cr.Zn.Al ou Cr.Sn . Outros pigmentos muito importantes comercialmente são os pigmentos preto/ cinza de Fe.Cr.Co.Ni.Si.Zr / Fe.Cr.Mn.Ni.Cu e vermelho Y $(Al,Cr)O_3$[117].

## 2.8. Fritas e Vidrados

As Indústrias de Revestimentos Cerâmicos há muitos anos têm desenvolvido composições de vidrados, obtidos a partir de fritas cerâmicas fundidas à elevada temperatura, 1500°C, com subseqüente resfriamento brusco em água ou ar, a fim de que não ocorra cristalização. As fritas têm uma microestrutura vítrea ou cristalina pela adição de matérias-primas cruas ou partículas sólidas que promovem a cristalização ou ficam em parte inclusas e imiscíveis na matriz vítrea[72,73,91,92].

O vidrado é uma fina película de vidro e/ou cristais, que funde a altas temperaturas sobre a superfície de um corpo cerâmico. É formado por silicatos, e tem como objetivo principal melhorar as propriedades físico-químicas e mecânicas, tais como: impermeabilidade, resistência química e a intempéries, além de características estéticas ao produto final. A indústria de revestimentos cerâmicos popularmente utiliza o termo “esmalte” para os vidrados. Entretanto, diversos autores fazem distinção entre vidrados e esmaltes: quando o substrato for um corpo cerâmico, a camada superficial de revestimento é chamada vidrado. Ao contrário, quando o substrato for um metal, é utilizada a denominação esmalte.

Os vidrados podem conter em sua composição matérias-primas insolúveis ou material fritado. Nos vidrados fritados, as fritas são os componentes majoritários na composição, participando em quantidades superiores a 90%. Para controlar as propriedades reológicas e conferir determinadas características químicas, são necessárias adições de algumas matérias-primas (argilas, feldspatos, quartzos, zinco, zircônia, alumina, cálcio, magnésio, sódio, potássio, boro, chumbo, bário, lítio e aditivos).

Quanto ao aspecto superficial os vidrados são classificados em brilhantes, opacos e mates. Os vidrados brilhantes possuem uma superfície muito lisa com ausência de cristalização superficial, deste modo possibilita a reflexão especular da luz responsável pela observação do brilho. A presença de cristais na superfície origina rugosidades superficiais, permitindo dispersão da luz incidente e com isto, perda de brilho, originando aspecto superficial fosco, ou ainda, mate.

Na década de 1980, com a crise energética, iniciou-se a adoção da monoqueima rápida, utilizando temperaturas relativamente baixas para a fabricação de pavimentos ou revestimentos porosos, designados como produtos de monoporosa[77]. Dessa forma, pode-se diminuir os tempos de queima, aumentar a velocidade de resfriamento, reduzir o custo energético, utilizar materiais de baixo custo com igual qualidade do produto final, garantindo as exigências do mercado. A qualidade destes produtos passa por um bom acordo massa-vidrado, sendo otimizada por uma camada intermediária dita engobe, a qual é aplicada sobre a massa cerâmica, e tem por objetivos compensar as diferenças mínimas entre os coeficientes de dilatação entre o vidrado e a massa cerâmica, além de limitar riscos de aparecimento de defeitos nos vidrados pela desgazeificação da massa durante a queima, impermeabilizar a peça a vidrar permitindo a aplicação de uma camada de vidrado menos espessa, e ainda, mascarar a cor da massa.

Os vidrados para monoporosa são do tipo opaco brilhante, cristalino transparente, mate acetinado e mate sedoso. O vidrado cristalino transparente possui uma parte vítrea e um material cristalino que retarda a maturação da frita (acomodação da frita sobre o substrato), mas que no final do processo de queima funde completamente, geralmente é brilhante e transparente. No vidrado opaco são adicionados à sua composição compostos que não fundem completamente, sendo sua

opacidade maior ou menor dependendo do tamanho e o caráter dispersante das partículas adicionadas.

Durante a queima dos vidrados para monoporosa, ocorrem um conjunto de transformações que afetam a massa e o vidrado, dependentes da natureza químico-mineralógica das matérias-primas e da temperatura atingida, conhecendo-se estes parâmetros pode-se estabelecer a curva de queima conveniente ao processamento. A dinâmica da monoporosa é muito peculiar, pois a massa cerâmica contém matérias carbonatadas cuja decomposição se deve compatibilizar com o desenvolvimento do vidrado. Uma curva de queima típica apresenta uma zona de pré-aquecimento onde inicialmente se dá a expulsão da umidade residual, seguida da decomposição de minerais argilosos e queima da matéria-orgânica, à medida que a temperatura aumenta[67,93]. Entre aproximadamente 800 e 950°C, dá-se à decomposição dos carbonatos, zona em que existe um patamar permitindo a decomposição completa. Segue-se o aumento da temperatura até o valor máximo, ocorrendo neste intervalo à decomposição dos produtos. Este patamar tem como função uniformizar a temperatura em toda a seção de carga do forno, assim como nas peças, o que permite uma completa decomposição e desgaseificação de todos os produtos. Terminada a queima, inicia-se a fase de resfriamento rápido até aproximadamente 650°C, segue-se o resfriamento mais lento devido à transformação do quartzo a 573°C até a fusão completa.

Alguns elementos, freqüentemente presentes nos vidrados cerâmicos são considerados perigosos à saúde humana, não provocam efeitos imediatos, mas manifestam seu caráter nocivo por exposição repetitiva e prolongada ao longo do tempo. Entre os mais importantes estão o chumbo, cádmio, bário, antimônio, cobalto, cromo, manganês, cobre, vanádio e o silício; principalmente quando estão no estado de óxidos livres, isto é, não combinados ainda em estruturas cristalinas típicas.

Portanto, a composição dos vidrados é de grande importância. Fritas com uma estrutura muito estável são desejadas, pois resistirão melhor ao meio aquoso, evitando problemas reológicos durante a aplicação e problemas estéticos após queima. A composição dos vidrados influencia as variáveis de fritagem (temperatura e tempo de fritagem), a estrutura vítrea e a durabilidade química, além da liberação de íons sobre o comportamento reológico. Composições de fritas que liberem íons

bastante solúveis, tais como, o sódio, boro, silício, cálcio, devem ser corrigidas com o aumento da temperatura de fritagem levando a diminuição destes íons modificadores e formadores em água, tornando a frita inatingível por parte do meio aquoso, e melhorando sua durabilidade[75,76,94].

A presença do cloreto de sódio em pequenas proporções é benéfica para estabilizar suspensões de baixa densidade, após moagem, evitando assim problemas de sedimentação, principalmente em vidrados ricos em fritas solúveis. Caso sua presença esteja em excesso, o sódio pode entrar e fazer parte dos vidros, exercendo uma ação fundente e originando fenômenos de defeitos puntiformes[81,91].

## 2.9. Normalização

Os resíduos sólidos são classificados, no Brasil, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT); sendo subdividida em quatro tópicos principais:

**NBR 10004**[95]**:** Resíduos Sólidos – Classificação

**NBR 10005**[96]**:** Lixiviação de Resíduos – Procedimento

**NBR 10006**[97]**:** Solubilização de Resíduos – Procedimento

**NBR 10007**[98]**:** Amostragem de Resíduos - Procedimento

Os resíduos sólidos no Brasil classificam-se em duas categorias, ditas: resíduos classe I – perigosos, classe II – não inertes e classe II – inertes. O resíduo de cromo gerado do processamento do couro é classificado pela ABNT 10004 como Classe I – Perigosos. Este resíduo pode apresentar riscos à saúde pública, favorecendo a incidência de doenças, mortalidade e riscos ao meio ambiente, quando manuseados ou destinados de forma incorreta.

Em junho de 1990, foi publicada a definição de resíduos perigosos. De particular interesse estão as restrições para os resíduos de cromo (D007/40CFR, parte 261.3 – Definição de Resíduos Perigosos). Ficou estabelecido que se o teor de cromo total para uma amostra representativa do resíduo sólido no extrato líquido for maior ou igual a 5mg/L, este é perigoso. A EPA estabelece Métodos de Ensaios e limites específicos para a caracterização dos resíduos, visando determinar quais

propriedades são importantes à saúde e ao meio ambiente. Resíduos sólidos que ultrapassarem os limites especificados pela lei, quanto às propriedades de ignição, corrosão, reatividade e toxicidade EP serão considerados como resíduos perigosos[63].

A **Tabela 1** mostra alguns exemplos dos limites especificados para cromo total, cromo trivalente e cromo hexavalente perante algumas legislações.

**Tabela 1.** Limites especificados para cromo total, Cr(III) e Cr(VI) segundo algumas legislações.

| LEGISLAÇÃO | MEIO | LIMITES |
|---|---|---|
| NBR 10004 [29,95] | sólido (extrato lixiviado)<br>solo | 5mg/L (Cr total)<br>100mg/Kg (Cr VI) |
| CONAMA[50] | água | 0,50mg/L (Cr III)<br>0,05mg/L (Cr VI) |
| U.S. EPA [32,14,63] | sólido (extrato lixiviado) | 5mg/L (Cr VI) |
| | água para consumo humano | 50µg/L (Cr total) |
| | água para ambientes aquáticos | 100µg/L (Cr total) |
| *Califórnia Code of Regulations* [14] | resíduo sólido ou solo | 2500mg/kg (Cr III)<br>500mg/kg (Cr VI) |
| | água | 560 mg/L (Cr III)<br>5mg/L (Cr VI) |
| República Federativa da Alemanha[23] | solo | 100mg/kg (Cr total) |
| | água (despejos industriais) | 2mg/L (Cr total)<br>0,5mg/L (Cr VI) |
| | ar | 1 a 5 mg/m$^3$(Cr total) |
| Legislação Européia [19,90] | água | 0,2 - 0,5mg/L (Cr VI) |
| | solo (seco) | 150-250mg/kg (Cr III) |
| Lesgilação Inglaterra[28] | solo (agricultura) | 500mg/kg solo ácido (CrIII)<br>1000mg/kg solo alcalino (CrIII) |

# 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados em três etapas:

## ETAPA I: CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE CROMO

Ensaios preliminares para caracterização dos resíduos de cromo provenientes do processo de curtimento do couro, obtidos por dois tipos de precipitação química, hidróxido de cálcio e comparativamente soda cáustica. Foram utilizadas as técnicas: espectrometria por fluorescência de raios X, espectroscopia por emissão atômica, difração de raios X, análise térmica gravimétrica / diferencial, identificação de cromo (VI) pelo método colorimétrico por difenilcarbazida e eletroforese capilar.

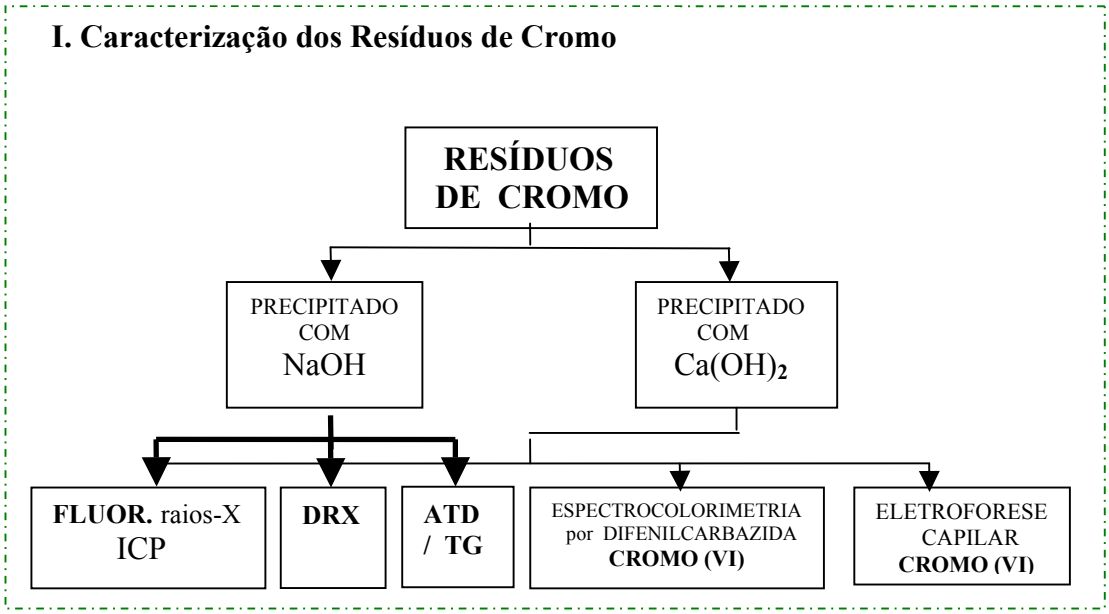



**Figura 3.** Fluxograma dos principais procedimentos de análises da Etapa I – Caracterização dos Resíduos de Cromo.

A **Figura 3** descreve na **Etapa I** apenas a caracterização dos resíduos de cromo, foram também realizados ensaios com as fritas, massa cerâmica e engobe.

Em adição à caracterização dos resíduos de cromo, foram realizados os ensaios de Umidade, Perda ao Fogo e Carbono Orgânico Total.

**<u>ETAPA II</u>: EXTRAÇÃO DE SAIS**
**FORMULAÇÕES DE PIGMENTOS E VIDRADOS**

Extração de sais dos resíduos de cromo utilizando duas técnicas, a frio e a quente. Observação do processo de oxidação do cromo durante calcinação e estudo da adição de agentes redutores. Análise do comportamento dos resíduos junto a algumas fritas comerciais e vidro. Segue a preparação de composições de vidrados utilizando diferentes teores dos resíduos de cromo, lavados/não lavados e calcinados a diferentes temperaturas. Foram preparadas as suspensões de vidrados, aplicadas sobre massas cerâmicas, e queimadas em forno cerâmico de laboratório. Com estes resultados preliminares, foram formuladas composições de pigmentos e vidrados cerâmicos.

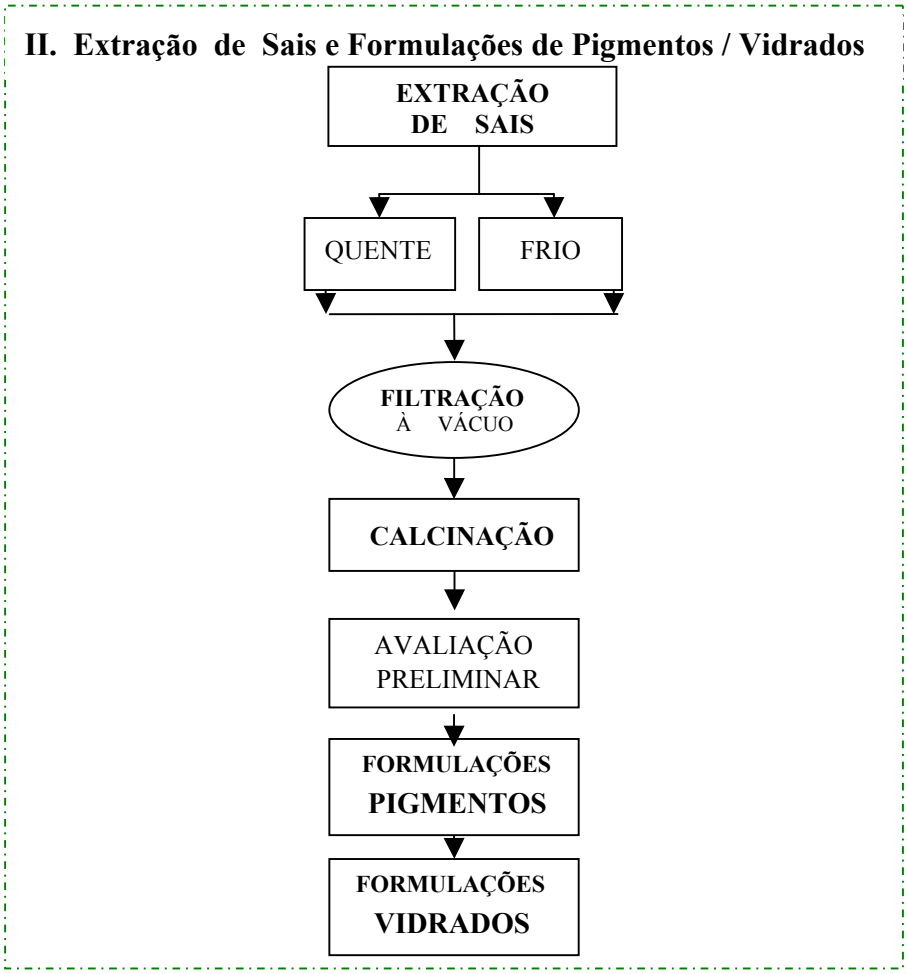


**Figura 4.** Fluxograma dos principais procedimentos de análises da Etapa II– Extração de Sais e Formulações de Pigmentos / Vidrados.

**ETAPA III: TESTE SEMI-INDUSTRIAL**

**CARACTERIZAÇÃO FINAL**

Caracterização final das amostras, com a esmaltação de corpos de prova, seguindo-se sua queima em forno piloto semi-industrial a temperatura de 1100ºC / ciclo total de 35 minutos, patamar 3 minutos. O vidrado cerâmico formado após queima foi analisado visualmente quanto as suas características estéticas, e análise colorimétrica. Segue a identificação do cromo (VI) por lixiviação ácida do vidrado, e posterior análise por eletroforese capilar. Foi realizada a caracterização final, por microscopia eletrônica de varredura / EDS, difração de raios X, absorção atômica e a avaliação dos resultados obtidos.

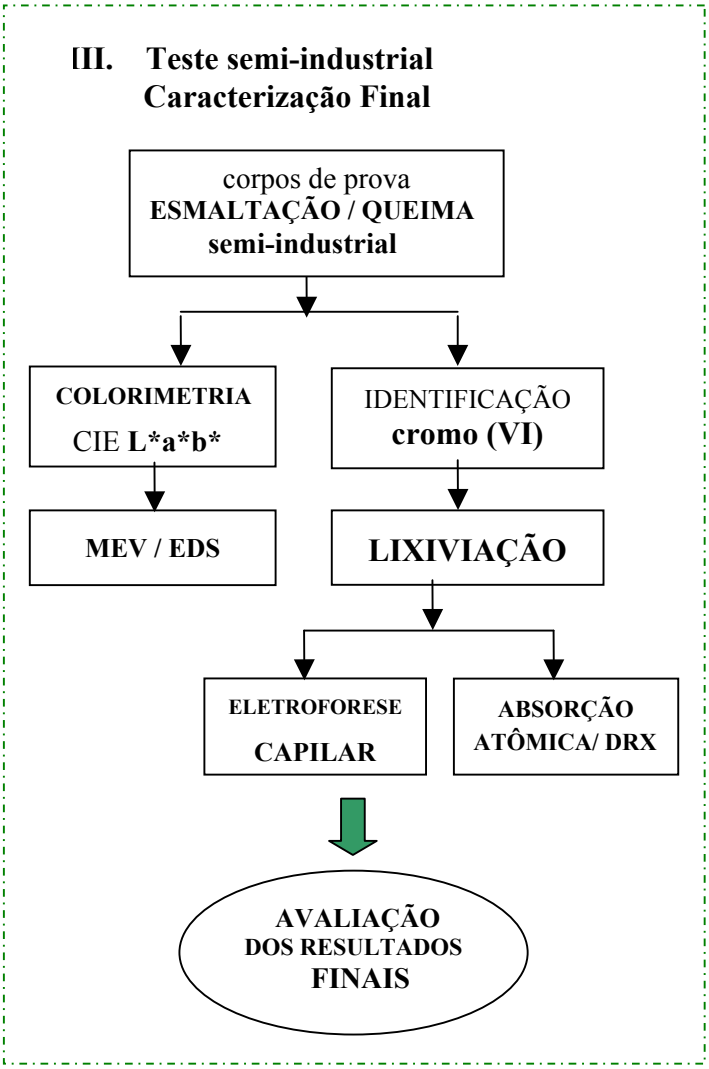


**Figura 5.** Fluxograma dos principais procedimentos de análises da Etapa III- Teste semi-industrial e Caracterização final.

# ETAPA I

## 3.1. MATERIAIS

### 3.1.1. Resíduo de Cromo

Material proveniente do processo de curtimento ao cromo por precipitação primária, da empresa beneficiadora do couro, localizada no Distrito Industrial de Franca, SP. O lodo de cromo obtido após precipitação é filtrado em sacos de pano para a remoção do excesso de água, e após são colocados em tambores de plástico, completando-se então a secagem. O cromo apresenta-se na forma inorgânica como $Cr(OH)_3$ e na forma orgânica como compostos complexos de proteínas.

A **Figura 6** mostra o processo final de precipitação química dos resíduos de cromo na estação de tratamento da indústria de curtume. Após a precipitação, o material é bombeado para os tambores e estocados, sem destino de beneficimento ou reciclagem.

**Figura 6.** Processo de precipitação química dos resíduos de cromo.

Foram coletados dois tipos de resíduos de cromo, suas especificações são:

- **Resíduo de cromo precipitado por hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$**

Material coletado seco, armazenado em tambores abertos, em área coberta.

- **Resíduo de cromo precipitado por soda cáustica NaOH solução:**

Material coletado úmido (77,8%), em sacos de tecido que após exudação de líquidos livres, são armazenados em tambores abertos, em área coberta.

Segundo dados da tese de doutorado de Pinto[58] o resíduo de cromo precipitado por hidróxido de cálcio apresenta um diâmetro de partícula em base mássica $d_{50m}$ igual a 54,44 μm. A análise da distribuição do tamanho de partículas do resíduo de cromo, de mesma origem industrial e processamento desta pesquisa, foi realizada por difração a laser (Sequoia Scientific Incorporated), no Laboratório de Louisiana State University, Baton Rouge (LA).

### 3.1.2. Fritas

As fritas utilizadas são comerciais, sendo de interesse para este trabalho apenas as fritas transparentes. Para simplificação dos experimentos, segue a codificação segundo a **Tabela 2.**

**Tabela 2.** Codificação das Fritas Transparentes.

| FRITAS | CODIFICAÇÃO |
|---|---|
| **Frita monoporosa transparente 1** | **FMTM** |
| **Frita monoporosa transparente 2** | **FMTF** |
| **Frita transparente com chumbo*** | **FTPb** |
| **Frita transparente sem chumbo** | **FT** |
| **Frita transparente Li-Pb**** | **FTLiPb** |

1 e 2: diferentes fornecedores

* Frita não mais presente na linha de produção

** Frita em pesquisa

### 3.1.3. Massas Cerâmicas

Para a realização dos experimentos foram utilizados suportes cerâmicos comerciais obtidos junto ao fornecedor industrial da região de Mogi Guaçu, estado de São Paulo, sendo de dois tipos:

- Massa cerâmica crua para monoporosa e monoqueima, contendo engobe (densidade engobe=1,45g/cm$^3$) a fim de evitar posteriores defeitos por desgazeificação da massa cerâmica - experimento aplicativo para pisos e azulejos. O engobe é um composto formado de material fritado, argila e aditivos (agente suspensor, carboxi-metil-celulose e caulim);

- Massa cerâmica para biqueima, prensada industrialmente a 250kgf/cm$^2$ e queimada, sem engobe.

### 3.1.4. Outros materiais

- ácido clorídrico p.a., ácido nítrico p.a., ácido sulfúrico p.a., ácido fosfórico p.a., ácido acético glacial p.a., água oxigenada p.a., álcool amílico p.a., acetona p.a., nitrato de prata p.a., hidróxido de amônio p.a., 1,5-difenilcarbazida p.a., cloreto de bário p.a. (MogiGlass).
- caulim comercial Horii
- carboxi-metil-celulose e tripoli-fosfato de sódio (Lambra)
- negro de fumo (Esperlite)
- carvão ativo
- hidróxido de alumínio p.a.
- óxido de ferro e óxido de zinco (amostras cedidas pela empresa J. Matthey)
- óxido de antimônio p.a. (Merck)
- ácido bórico p.a. (Merck)
- óxido de cromo comercial (Polissinter)
- vidro de janela e vidro de garrafa (verde) do tipo sodo-cálcico.

## 3.2. MÉTODOS

### 3.2.1. Preparação e Homogeneização dos Resíduos de Cromo

Os resíduos de cromo precipitados por hidróxido de cálcio e soda cáustica foram desagregados manualmente, secos ao ar, moídos em almofariz e homogeneizados, para posterior coleta de amostras representativas.

### 3.2.2. Umidade e Perda ao Fogo

Amostras representativas dos resíduos de cromo precipitados com hidróxido de cálcio e soda foram secas em estufa por 24 horas a 110ºC, até peso constante, obtendo-se o teor de umidade respectivos das amostras. Do mesmo modo, os resíduos secos ao ar, foram calcinados a 1000°C/ patamar de 1h, até peso constante, obtendo-se os respectivos valores de perda ao fogo.

### 3.2.3. Análise Química

As análises químicas dos resíduos de cromo precipitados por hidróxido de cálcio e soda cáustica foram realizadas por duas técnicas. Espectrometria por Fluorescência de raios X, realizada no laboratório da Saint-Gobain Vidros S.A. (Brasil), utilizando o aparelho Espectrômetro automático sequencial Philips. A outra técnica foi por Espectroscopia por Emissão Atômica (ICP-OES), realizada no laboratório de Louisiana State University, Baton Rouge (LA).

### 3.2.4. Identificação de Fases Cristalinas

A identificação de fases cristalinas foi realizada no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos – LMPSol, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Universidade de São Paulo. O equipamento utilizado foi Philips modelo X'PERT MPD, acoplado a um microcomputador com software para a identificação das fases e tratamento de dados, possui fonte de radiação K$\alpha$ do cobre, operando a 40kV, 40mA e varredura entre os ângulos 1°(2$\theta$) e 90°(2$\theta$).

Na **Etapa I** deste trabalho os resíduos secos em estufa a 110°C/ 24 horas, passaram pela peneira ABNT malha 100#. Para um estudo do comportamento dos resíduos com a temperatura, as análises por difração de raios X foram realizadas em

amostras calcinadas as temperaturas de 550°C, 1000°C e 1100°C, pelo período de 1 hora respectivamente.

Posteriormente, na **Etapa II** foram analisadas três amostras: $Cr_2O_3$ comercial comparativo ao resíduo de cromo seco (Cr NLAV) e a frita monoporosa transparente FMTM. Após o processo de extração e filtração três amostras também foram ensaiadas: Cr LAV frio, Cr LAV quente e sais extraídos do processo.

Na **Etapa III**, foram confirmados alguns resultados importantes relacionados as análises de microscopia eletrônica de varredura, utilizando a técnica por DRX. Para esta análise foram utilizados os botões de fusão das amostras: frita FMTM, frita FMTM adicionada ao resíduo de cromo lavado Cr LAV calcinado a 700°C/ patamar de 2 horas (15%) e formulação frita FMTM com 15% do pigmento formado pelo resíduo de cromo calcinado a 700ºC/ 2h + hidróxido alumínio e ácido bórico .

### 3.2.5. Colorimetria por difenilcarbazida

É um método fotométrico, aplicável para concentrações de 0,01 a 0,5mg/L conforme especificação da norma ASTM D1687-92 (reaprovada em 1996) [105]. É conhecido que Cr(VI) em meio ácido tem uma absorção máxima a um comprimento de onda de 540nm. A redução do Cr(VI) pode ser monitorada através deste pico de absorção, usando um Espectrofotômetro UV – visível (Variant UV-visível, 300 a 500nm). A presença de Cr(VI) é confirmada utilizando o teste padrão com difenilcarbazida, que atua como agente indicador. Depois de completa a redução, efetua-se o ajuste do pH a 2,6-1,8 usando carbonato de sódio[17,99].

Os ensaios foram realizados no laboratório QUIMLAB-Química e Metrologia Ltda., São José dos Campos (SP). Preliminarmente, foi caracterizado qualitativamente o resíduo de cromo seco ao ar precipitado com hidróxido de cálcio, não lavado (**Cr NLAV**). Foram pesados 5,00g do resíduo, seguindo-se ataque com ácido clorídrico 2N (200mL) e agitação por 2 horas por um agitador magnético. Em paralelo foi realizada uma prova em branco, pesando-se a mesma massa do resíduo, com adição de água destilada. Após este período, a cor do líquido sobrenadante foi observada, a cor laranja indica a presença de Cr(VI). Segue-se o acerto do pH das amostras e adição de 2mL da solução de difenilcarbazida.

Seguindo o mesmo procedimento foram realizados dois outros testes com as amostras:

- Resíduo de cromo precipitado por hidróxido de cálcio, não lavado, e calcinado a 800°C/1h;
- Resíduo de cromo precipitado por hidróxido de cálcio, lavado (**Cr LAV**)/ completa remoção de sais, amostra pertencente à **Etapa II**, deste trabalho.

Um teste qualitativo rápido comparativo foi realizado tomando-se 5mL da amostra após agitação, acidular com ácido sulfúrico 0,2N (15mL), 5gotas de $H_2O_2$ 34% (oxida o cromo) e 20mL de álcool amílico. Na presença de Cr(VI) este direciona-se para a solução sobrenadante de álcool amílico, com coloração violeta.

Outra análise colorimétrica para a identificação de Cr(VI) foi realizada no laboratório da empresa Johnson Matthey utilizando o Equipamento Espectrocolorímetro HACH, modelo DR2010, tendo a difenilcarbazida como agente indicador do cromo hexavalente. A amostra do resíduo de cromo (2,0g), precipitada por hidróxido de cálcio não lavada (**Cr NLAV**), foi atacada por ácido nítrico concentrado (3mL), sendo então, transferida para balão volumétrico de 100mL, acertou-se o pH a aproximadamente 7,0. Seguiu-se a coleta de uma alíquota de 0,1mL que foi transferida para outro balão volumétrico de 100mL, o qual foi analisado a concentração de Cr(VI) no aparelho utilizando difenilcarbazida como agente indicador.

Estudos nos efluentes da Indústria do Curtume [106] observam a influência nas análises do Cr(VI), da presença de complexos orgânicos de Cr(III), na forma de Cr(III)-sabões, Cr(III)-complexos de ácidos orgânicos, Cr(III)-espécies de hidrocarbonetos, e principalmente Cr(III)-complexos de proteínas dissolvidas; caracterizando a ligação do Cr(III) ao material orgânico solúvel presente também em águas naturais, mares e diversos efluentes industriais. Os ligantes orgânicos, ditos, proteínas, amino-ácidos, e ácidos orgânicos, reagem com o Cr(III) formando complexos que atuam como interferentes nas análises do cromo, contribuindo significativamente para maiores concentrações do cromo total. Portanto, a omissão de cromo orgânico solúvel na determinação do cromo total, pode levar a resultados não precisos, introduzindo erros na identificação de espécies inorgânicas,

particularmente em águas poluídas. Em águas ácidas com Cr(III) onde há suficiente cor devido à presença de altas concentrações de sais de Cr(III), faz-se necessário a precipitação do Cr(III) antes da determinação do Cr(VI), este pode ser alcançado pelo ajuste do pH acima da faixa de solubilidade do Cr(III)-iônico, isto é, pH 8-9, seguindo-se da determinação por Espectrofotometria por 1,5difenilcarbazida.

### 3.2.6. Carbono Orgânico Total (COT)

A análise foi realizada no Laboratório de Geologia do Instituto Oceanográfico (USP). O equipamento utilizado foi o Analisador LECO, modelo CNS. A combustão ocorreu com excesso de oxigênio, a aproximadamente 1400ºC. Usou-se hélio como gás de arraste dos produtos da combustão. A amostra de 200mg foi previamente tratada para a remoção de carbonatos e sulfatos solúveis, o que geralmente é feito por tratamento ácido (HCl 10%).

### 3.2.7. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

A identificação das reações das transformações térmicas com a aplicação das técnicas ATD/TG, associadas às reações físico-químicas e relacionadas com a difratometria de raios X, permite o conhecimento das transformações que ocorrem durante o processo de queima[56,93].

Os ensaios foram realizados no laboratório de Hidrometalurgia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica (USP). O método consiste no aquecimento da amostra, a velocidade constante, juntamente com uma substância termicamente inerte ($Al_2O_3$), registrando as diferenças de temperaturas e massas entre o padrão inerte e a amostra a ser caracterizada. Na ocorrência das transformações endotérmicas ou exotérmicas, estas aparecem como deflexões em sentidos opostos nas curvas termodiferencial ou termograma. Os resíduos foram submetidos às análises por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD), no analisador simultâneo TG/DTA NETZSCH, modelo Thermische Analyse STA 409. As análises foram realizadas nas amostras dos resíduos de cromo precipitados por hidróxido de cálcio e solução de soda cáustica utilizando velocidade de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura de 28°C até 1200°C, utilizando 100mL/min de ar como gás de purga.

### 3.2.8. Eletroforese Capilar

A técnica de eletroforese capilar é muito importante para a identificação da presença de elementos tóxicos ao meio ambiente. Neste trabalho utilizamos esta técnica para a determinação de Cr(III) e Cr(VI), além de quantificar os sais solúveis presentes nas águas de lavagens. O perfeito monitoramento de determinados cátions e ânions é fundamental para garantir a utilização ambientalmente correta do resíduo.

A eletroforese capilar é uma técnica instrumental de análise que utiliza essencialmente um capilar de sílica fundida, preenchido com uma solução de eletrólito. Os compostos são separados com base na diferença entre as mobilidades iônicas, que estão relacionados com a razão carga-massa, e a fatores estruturais[107,108,118].

Tem alcançado posição de destaque entre as técnicas analíticas de separação. Seu rápido avanço decorre da simplicidade instrumental, mas principalmente da variedade dos mecanismos de separação efetuados em uma única coluna capilar, diversidade dos compostos possíveis de análise, pequeno volume de amostra, alta eficiência e resolução obtidas em curto tempo de análise.

Eletroforese é uma forma de separação baseada na migração diferencial de compostos iônicos ou ionizáveis, em um campo elétrico. Vários modos de separação são possíveis, com mecanismos singulares e seletividade característica[108]. Em eletroforese capilar, a separação é conduzida em tubos de dimensões capilares, com 25 a 75 μm de diâmetro interno, e 50 a 100 cm de comprimento, usualmente preenchidos com solução tampão. O uso do capilar oferece muitas vantagens sobre os outros meios utilizados para eletroforese (placas de gel, papel, etc.). Devido a fatores geométricos (a relação entre a área superficial interna e o volume é apreciavelmente grande), um capilar possibilita a dissipação eficiente do calor gerado pela passagem da corrente elétrica (efeito Joule). Além disso, a alta resistência elétrica do capilar permite o estabelecimento de campos elétricos elevados (100 a 500V/cm), resultando em separações de alta eficiência, resolução inigualável e tempos de análise apreciavelmente curtos. Outras vantagens decorrentes do uso de capilares são: uma demanda de amostra pequena, com volumes tipicamente da ordem de 1 a 10 nL, e a possibilidade de injeção e detecção em fluxo, com excelente

sensibilidade de massa e baixo consumo de reagentes. O uso do capilar conferiu a eletroforese um formato instrumental e, por conseqüência, ampliou o seu âmbito de aplicação. São inúmeras as classes de compostos possíveis de análise por eletroforese capilar. Além das biomoléculas tradicionais, a separação de compostos farmacêuticos especialmente quirais, vitaminas, antibióticos, catecolaminas, açúcares, aditivos para alimentos, derivados do leite e carne, polímeros, pesticidas, íons inorgânicos, etc. têm sido amplamente investigadas.

As análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo. As amostras foram pesadas em balança analítica, seguindo-se a adição de 50mL de água destilada e agitação com barra magnética por 1 hora e posterior filtração simples. Segue lavagem com água destilada do resíduo do papel de filtro até eliminação completa de Cr(VI) solúvel, o qual deve ser eliminado totalmente (teste qualitativo com difenilcarbazida). Observa-se ser necessária uma pequena massa (0,1500 a 0,5000g) para o ensaio, principalmente para amostras calcinadas, pois ter-se-a menor volume de solução de lavagem final.

A técnica inicia com a preparação da solução padrão estoque e amostra. Em um balão volumétrico de 100mL foram pesados em balança analítica 12,80mg de $K_2CrO_4$ p.a. (Merck), em seguida o volume do balão foi completado com água deionizada. As amostras foram injetadas diretamente no equipamento de eletroforese capilar.

O equipamento possui um sistema de eletroforese capilar de marca **Agilent$^{3D}$ ce**. O capilar é de sílica fundida, 75 μm de diâmetro interno, 48,5 cm de comprimento total e 40 cm de comprimento efetivo. O eletrólito utilizado 15 mM/L é ácido fórmico, 12 mM de TEA (trietilamina), sendo o pH ajustado em 4,3. Condicionamento inicial: 5 minutos em hidróxido de sódio 1,0 mol/L, 5 minutos em água deionizada e desmineralizada, 20 minutos em eletrólito. Condicionamento entre corridas: 2 minutos com eletrólito. Detecção: direta a 200 nm ref. 300 nm. Injeção: 50mBar, 9 segundos. Temperatura do capilar: 25 ºC.

# ETAPA II

### 3.2.9. Extração de Sais do resíduo de cromo

O resíduo de cromo da Indústria do Curtume obtido no processo de precipitação do cromo apresenta muitos sais solúveis, tais como: de sódio, cloretos, sulfatos e carbonatos. A presença de sais solúveis[81,91] pode provir da massa cerâmica, dos pigmentos, da água de moagem, dos aditivos, dos compostos de enxofre presentes nos gases dos fornos, ou do próprio vidrado. Entre os sais solúveis de maiores danos para a indústria cerâmica estão os cloretos, sulfatos alcalinos e alcalino-terrosos presentes também em nosso resíduo industrial: $NaCl$, $Na_2SO_4$, $CaSO_4$, $MgSO_4$, etc. Estes sais podem alterar a reologia dos vidrados, exercer uma ação fundente em sua estrutura e originar defeitos, além de favorecer a decomposição térmica dos cloretos, sulfatos e carbonatos e formação do cloro gasoso prejudicial para os rolos, para as partes metálicas e revestimentos dos fornos, além da formação de condensações agressivas que prejudicam o meio ambiente.

Com o objetivo de viabilizar o reaproveitamento do lodo de cromo como pigmentos para a Indústria Cerâmica, tais sais devem ser removidos por tratamento prévio do resíduo de cromo. Os defeitos superficiais são muito diversificados e, geralmente, não descaracterizam as qualidades funcionais da placa cerâmica. Suas principais consequências nos vidrados cerâmicos são: aparecimento de furos, depressões, evidentes fervuras, retrações e fraturas, opacidade, auras superficiais, pontos negros, devitrificação e enrugamento nas bordas. Estes fenômenos de migração, sobretudo durante a fase de secagem, em direção às bordas dos revestimentos formam manchas, auréolas, pontos negros e protuberâncias.

Neste trabalho foram estudadas as extrações dos sais por dois métodos: extração a frio e extração a quente; seguidas de filtração a vácuo.

- **Extração a Frio (F)**

Foram coletados 100g do resíduo de cromo seco, transferido para erlenmeyer sendo adicionado 1,4L de água destilada. Colocou-se sob agitação, utilizando um agitador de haste por um período de 6 horas.

- **Extração a Quente (Q)**

Similar ao processo de extração a frio, porém o material contido no interior do erlenmeyer permaneceu sob agitação e temperatura de 100°C, utilizando uma manta aquecedora. O objetivo foi aumentar a solubilidade dos sais presentes.

- **Filtração a Vácuo**

Após as extrações, seguiu-se a filtração a vácuo, utilizando funil de üü com papel de filtro faixa preta, ideal para partículas finas, e kitassato. As lavagens foram realizadas com água destilada, sendo transferidas para balões volumétricos de 1000mL. Observa-se que a primeira filtração a vácuo, identificada como **1F**, não foi lavada com água destilada, pois a etapa de extração utilizou 1400mL. As lavagens posteriores **2F** a **5F**, foram respectivamente lavadas com água destilada até completar o volume de 1000mL. Do mesmo modo, as lavagens da filtração a vácuo com extração a quente, foram identificadas como **1Q** a **5Q**.

A caracterização das águas de lavagens foi realizada por ensaios qualitativos, pelo teste de cloretos (ácido nítrico 2N e nitrato de prata 0,1N) e sulfatos (teste qualitativo por cloreto de bário). O resíduo do papel de filtro foi lavado até completar o balão volumétrico de 1000mL, a cada etapa. A identificação da lavagem completa da amostra é observada quando da não verificação visual de precipitado branco presente em uma alíquota.

Posteriormente, efetuou-se a determinação quantitativa da presença de cátions e ânions ($Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $Na^+$, $Cr^{3+}$, $Cr^{6+}$) por Eletroforese Capilar, em cada balão volumétrico de 1000mL.

A **Figura 7** mostra o processo de extração a frio e a quente do resíduo de cromo seco ao ar, precipitado por hidróxido de cálcio (↓Ca).

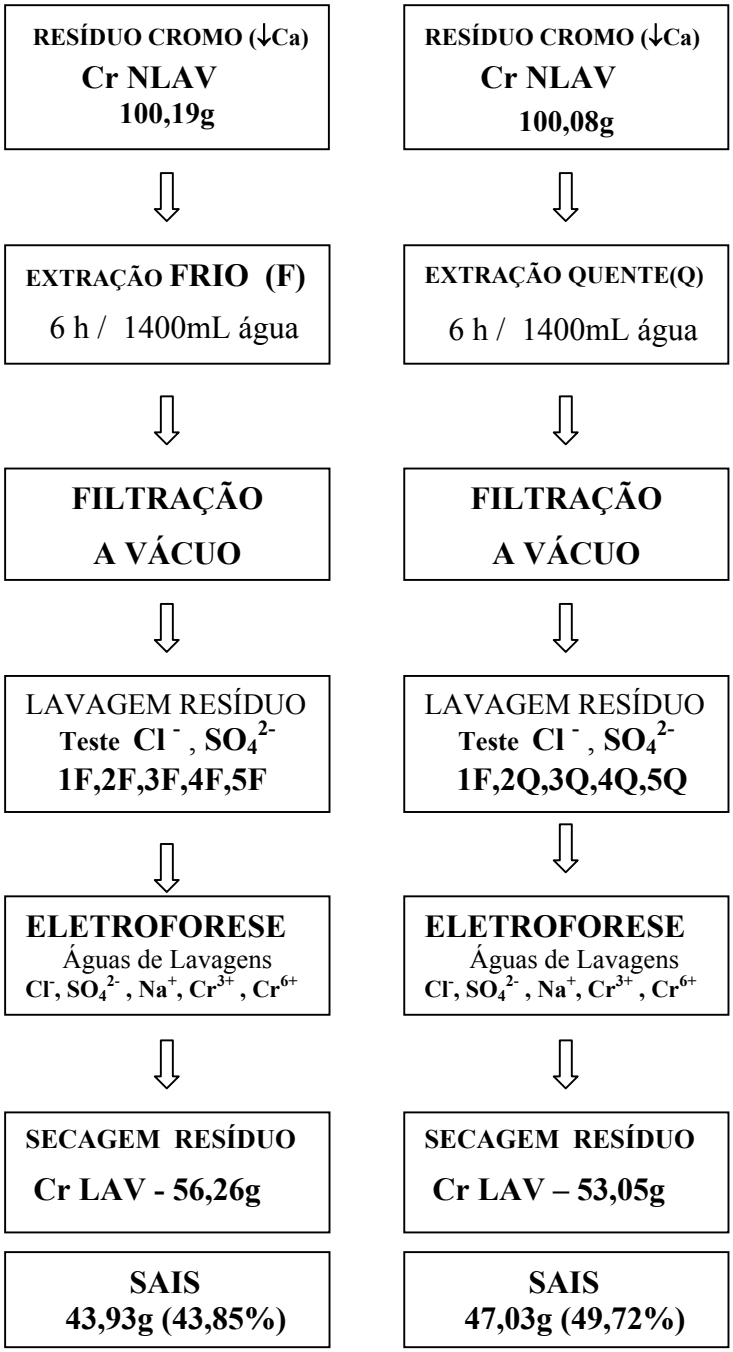



**Figura 7.** Processo de extração a frio (F) e a quente (Q) do resíduo de cromo seco ao ar, precipitado por hidróxido de cálcio (↓Ca), seguido de filtração a vácuo e lavagens para identificação dos íons $Cl^-$, $(SO_4)^{2-}$, $Na^+$, $Cr^{3+}$ e $Cr^{6+}$ por Eletroforese Capilar.

### 3.2.10. Secagem

Após a lavagem o material do papel de filtro foi seco em estufa a 110°C/ 24 horas. Este material foi nomeado como resíduo de cromo lavado (Cr LAV).

### 3.2.11. Calcinação

A calcinação tem por objetivo a completa liberação da matéria-orgânica presente nos resíduos de cromo. Em resumo, foram realizadas após a extração de sais quatro calcinações, sendo utilizado forno mufla de laboratório com taxa de aquecimento de 10°C/ minuto. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumina com tampa, a fim de garantir uma atmosfera redutora no forno.

- **Calcinação 1 - <u>Caracterização dos resíduos de cromo ↓Ca lavados (Cr LAV) e calcinados a 700°C/patamar de 1h</u>**

Efetuou-se uma calcinação preliminar dos resíduos de cromo precipitados por hidróxido de cálcio quando da extração a frio e a quente (Cr LAV) a temperatura de 700°C com 1 hora de patamar (700°C/1h).

- **Calcinação 2 - <u>Caracterização dos resíduos de cromo ↓Ca lavados (Cr LAV) e calcinados a diferentes tempos e temperaturas</u>**

O resíduo de cromo precipitado por hidróxido de cálcio, após extração dos sais, foi calcinado a 700°C e 1150°C pelos períodos de tempo no patamar de 1, 3 e 6 horas; a fim de observarmos a oxidação do cromo Cr(III) a Cr(VI). A **Figura 8** mostra o fluxograma do procedimento experimental quando da calcinação a diferentes temperaturas e tempos de ensaio.

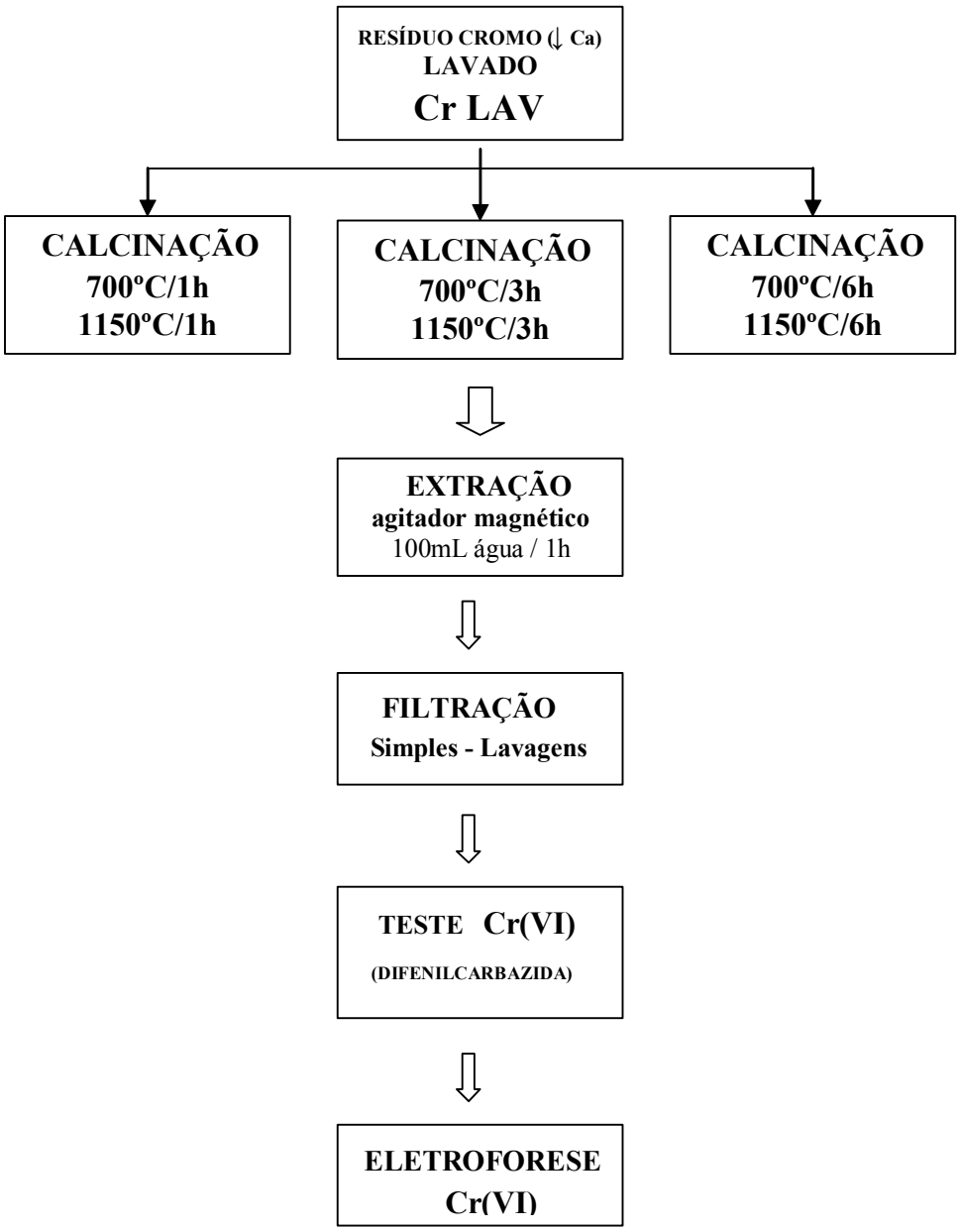



**Figura 8.** Fluxograma do procedimento experimental para a determinação de Cr(VI) do resíduo de cromo precipitado por hidróxido de cálcio, após extração dos sais (Cr LAV), quando submetido a calcinação.

- **Calcinação 3 - <u>Caracterização dos resíduos de cromo calcinados com agentes redutores</u>**

Estas calcinações tiveram por objetivo conhecer a ação de alguns agentes redutores junto ao resíduo de cromo lavado, durante o processo de queima. Foram utilizados cinco tipos de agentes redutores, ditos: carvão ativo, negro de fumo, açúcar, óxido de ferro e óxido de antimônio. A **Figura 9** mostra o procedimento experimental e a **Tabela 10/(4.2.3.)** as composições.

- **Calcinação 4 – <u>Caracterização dos resíduos de cromo com as matérias-primas ácido bórico e hidróxido de alumínio</u>**

A adição de matérias-primas ao resíduo de cromo a fim de formular um pigmento foi baseada no trabalho de Muñoz e colaboradores[(90)]. O resíduo de cromo lavado **Cr LAV** foi misturado ao reagente hidróxido de alumínio p.a. na proporção (1:1), sendo posteriormente adicionado o ácido bórico p.a. (2% em peso). A mistura foi calcinada em forno de laboratório a 1100°C/patamar de 2h. Do mesmo modo, uma segunda amostra foi preparada com o resíduo de cromo e ácido bórico (2% em peso), apenas para a observação da ação deste agente de fusão junto ao resíduo de cromo. A mistura foi calcinada a 1150°C/patamar de 2h.

**Figura 9.** Fluxograma do procedimento experimental para a determinação de Cr(VI) do resíduo de cromo precipitado por hidróxido de cálcio (Cr LAV), quando misturados a agentes redutores e calcinados a 700°C/patamar de 1h.

### 3.2.12. Avaliação preliminar

Foram realizados ensaios preliminares para uma primeira caracterização do comportamento do resíduo de cromo precipitado por hidróxido de cálcio, junto a algumas fritas comerciais e observação de seus aspectos visuais, quando apresentados em três estados: secos ao ar / não lavados (**Cr NLAV**), lavados (**Cr LAV**), calcinados ou não calcinados respectivamente; presentes em diferentes teores nas formulações dos vidrados. A massa cerâmica utilizada para os ensaios foi à massa para monoporosa, engobada pelo fornecedor na linha de produção. A aplicação do vidrado formulado foi realizada com bomba spray manual, seguindo as etapas da **Figura 11.**

### 3.2.13. Formulações dos pigmentos e vidrados cerâmicos

O processamento de pigmentos cerâmicos a partir do resíduo de cromo (↓Ca) envolveu as etapas especificadas na **Figura 2**. Foram formuladas diferentes composições de pigmentos cerâmicos com o resíduo de cromo lavado e não lavado, segundo as formulações abaixo:

- **Cr (LAV)**: resíduo de cromo lavado, adições de 3% e 10 % à frita FMTM
- **Cr (LAV)**: resíduo de cromo lavado e calcinado a 700°C/ patamar de 2 horas;
- **Fe. Cr(NLAV)**: **10% $Fe_2O_3$** comercial (fornecido por Johnson Matthey): 90% resíduo de cromo não lavado - mistura calcinada a 700°C/ patamar de 1 hora;
- **Fe. Cr(LAV). Zn** : 32% **$Fe_2O_3$** : 64% resíduo de cromo lavado: 36% **ZnO** (fornecido por Johnson Matthey) - mistura calcinada a 1150°C/patamar 2 horas.

As composições dos vidrados foram obtidas utilizando-se diferentes teores dos pigmentos cerâmicos formulados anteriormente, junto a algumas fritas comerciais selecionadas, sendo mostradas na **Figura 10.** O processamento dos vidrados envolveu as seguintes etapas: a. mistura, b. moagem a úmido; c. esmaltação e secagem; d. moldagem dos botões de fusão; conforme **Figura 11** e descrito a seguir.

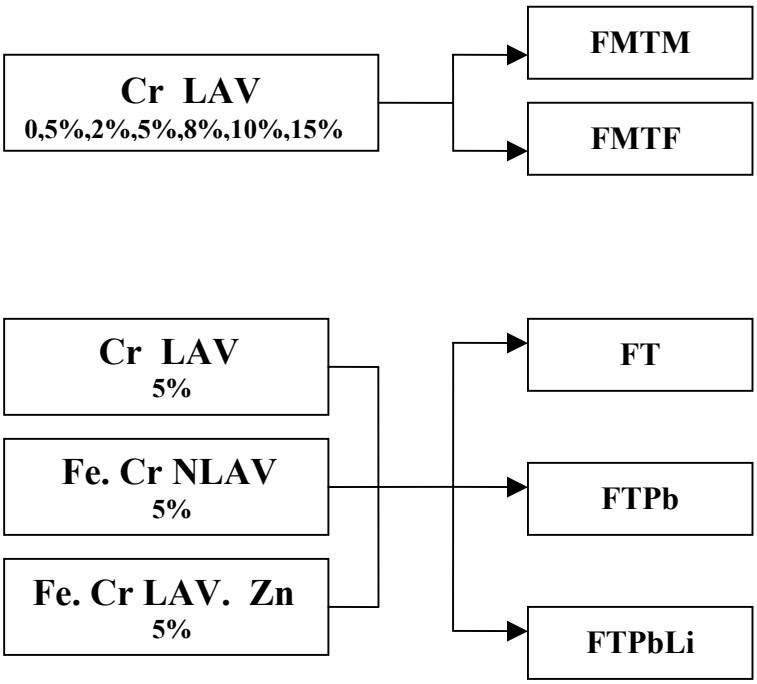



**Figura 10.** Composições dos vidrados utilizando diferentes teores dos pigmentos cerâmicos formulados, junto a algumas fritas comerciais.

### 3.2.14. Incorporação do resíduo de cromo em vidro comercial

Para fins comparativos, foi estudada a incorporação do resíduo de cromo em vidro comercial do tipo sodo-cálcico. Foram preparadas quatro formulações misturando-se o resíduo a vidro moído de janela em diferentes teores e processamentos, segundo descrito abaixo. Duas fusões preliminares foram realizadas em forno mufla de laboratório, sendo dispostas em cápsula de alumina e cadinho de porcelana. As duas composições subseqüentes foram moídas junto com o resíduo de cromo (calcinado e não calcinado) e misturadas à frita monoporosa transparente (FMTM) contendo caulim.

- (95%) vidro moído manualmente + (5%) **Cr NLAV**/Δ700ºC patamar de 1h → mistura manual → calcinação Δ1000ºC/ patamar de 1h (ciclo de 15ºC/ min.)

- (80%) vidro moído + (20%) **Cr LAV**/Δ700ºC patamar de 1h → moagem 20min. moinho de bolas → calcinação Δ1100ºC/pat. 1h (ciclo de 15ºC/ min.)

- (80%) vidro moído manualmente + (20%) Cr **LAV** → moagem em moinho de bolas com 40% água por 25 min. → mistura **Vs** (8%) + frita FMTM com caulim (92%) → aplicação por binil em placas cerâmicas para biqueima → queima forno semi-industrial a 1100ºC/ pat. de 3 min. (ciclo total de 35min.).

- (80%) vidro moído manualmente + (20%) **Cr LAV** /Δ700ºC patamar de 2h → moagem em moinho de bolas com 40% água por 25 minutos → mistura **Vc** (8%) + frita FMTM com caulim (92%) → aplicação por binil em placas cerâmicas para biqueima → queima em forno semi-industrial a 1100ºC/ patamar de 3 minutos (ciclo total de 35minutos).

## ETAPA III

A caracterização final dos vidrados cerâmicos compreende o teste semi-industrial, no qual engloba o processamento dos vidrados cerâmicos e ensaios de caracterização final, conforme a sequência de etapas do fluxograma da **Figura 11**.

**a. Mistura**

Mistura da frita, pigmento, aditivos e água, conforme formulação.

**b. Moagem a úmido**

Moagem em moinho de bolas por via úmida, por um período de 30 minutos, com controle do resíduo por peneiramento em tela inox #325 < 1,5%, utilizando-se a mistura abaixo:

- 100g da mistura frita transparente comercial com 8% caulim (comercial);
- porcentagem do pigmento formulado;

- carboxi-metil-celulose CMC (solução 2%) adição de 0,2% da solução tripolifosfato de sódio TPF (3 gotas) ;
- 45% água

**c. Esmaltação e Secagem**

Aplicação da suspensão obtida após moagem, utilizando um aparelho manual para esmaltação (binil), nos dois tipos de massas cerâmicas, monoqueima e biqueima. As condições ótimas de aplicação do vidrado na massa cerâmica queimada ou crua devem ser observadas, sendo controlada pela densidade que deve estar entre 1,75 a 1,8g/cm$^3$ para os vidrados transparentes. A massa cerâmica queimada é dita biscoito, são massas previamente queimadas (sem engobe). A massa crua é específica para monoporosa / monoqueima e contém engobe para uma proteção do vidrado durante a desgazeificação da massa no ciclo de queima.

Após a aplicação do vidrado, as massas foram previamente secas em estufa a 80ºC pelo período de 2 horas, antes da queima final.

**d. Moldagem dos Botões de Fusão**

Além da esmaltação das placas cerâmicas foram feitos botões de fusão, a fim do reconhecimento visual de suas características de fusibilidade (escorrimento) e de sua utilização em futuros ensaios de lixiviação e microscopia. A suspensão do vidrado obtido após moagem nos moinhos de bola é despejada vagarosamente em um anel circular que está apoiado sobre uma placa de cerâmica para biqueima (biscoito). A porosidade da placa absorve a água da suspensão e permite a formação de um botão, que será por retração facilmente separado do anel, podendo então ser queimado no ciclo de queima das massas cerâmicas 1100ºC/ ciclo total de 35min., patamar de 3 min.

**e. Queima**

Segue-se a queima das peças cerâmicas esmaltadas e botões de fusão no forno piloto semi-industrial da Indústria Johnson Matthey, à temperatura de 1100ºC / ciclo total de 35 minutos, com patamar de 3 minutos.

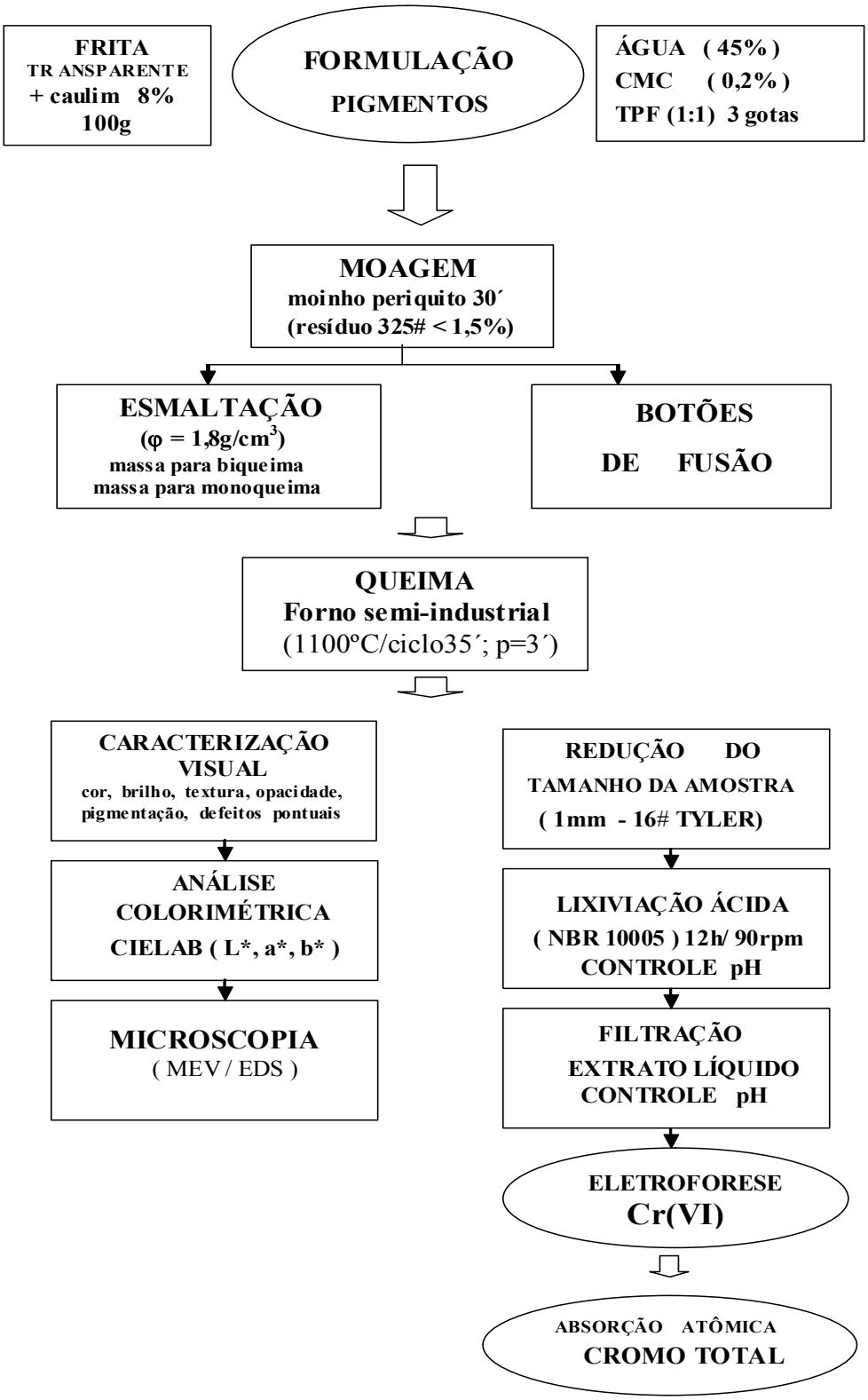



**Figura 11.** Processamento dos vidrados cerâmicos e ensaios de caracterização final.

**f. Caracterização Visual**

A caracterização do produto final foi realizada visualmente observando os seguintes aspectos: cor do vidrado desenvolvido pela composição junto ao resíduo de cromo; brilho; opacidade; pigmentação; textura superficial e defeitos pontuais.

### 3.2.15. Análise por Colorimetria

A colorimetria é a ciência da medição da cor[86,90,110]. A cor é expressa em números, são valores normalizados quanto às fontes de luz, geometria de observação e sensibilidade média do olho humano. Em 1931 a "*Commission Internationale de I'Eclairage*" (Comissão Internacional de Iluminação), apresentou o primeiro padrão observador para a medição e registro da cor através de coordenadas XYZ, este modelo foi melhorado com o passar dos anos. Mais tarde, foram estudados os valores tristímulos, que se referem ao comprimento de onda sobre a faixa espectral visível, onde x representa a freqüência do vermelho, y a freqüência do verde e o z a freqüência do azul onde a somatória dos valores medidos é uma cor expressa de forma numérica.

Em 1976, a CIE procurou estabelecer um espaço de cores mais uniforme e mais próximo da percepção visual. Foi criado o espaço L* a* b* ou CIELAB, onde L* representa a quantidade de claro/escuro da cor, o eixo a* é o quanto de verde ou vermelho é refletido da cor e o eixo b* é o quanto de azul ou amarelo é refletido da cor. Assim, L* sendo o grau claro ou escuro, pode determinar a luminosidade; o maior valor encontrado entre o eixo a* e b* representa a saturação da cor e o menor valor entre a* e b* representa a tonalidade da cor. Tem-se este espaço de cores representado em uma esfera. Assim, o CIELAB permite a especificação de percepções de cores em termos de um espaço tridimensional. A coordenada axial L conhecida como luminosidade se estende de 0 (preto) a 100 (branco). As outras duas coordenadas a* e b* representam respectivamente avermelhar – esverdear e amarelar – azular. Se o "a" é positivo a cor está mais avermelhada do que esverdeada.

O equipamento para medir cor em superfícies é o espectrofotômetro de refletância que mede o montante de luz refletida por uma superfície em muitos intervalos de banda curta no comprimento de onda, resultando em um espectro de refletância. O equipamento tem a função de iluminar a amostra em cada intervalo do

comprimento de onda. Tipicamente os dados são medidos para 31 intervalos de comprimento de onda centrados em 400, 410, 420 e 700 nm. Isso é feito passando-se a luz refletida através de filtros ou grades de difração que dividem a luz em intervalos separados de comprimentos de onda.

Maiores informações podem ser obtidas nos seguintes sites da internet: http://www.cie.com.at/ e http://www.hunterlab.com/ .

Os parâmetros de cor CIELAB foram determinados à temperatura ambiente com um espectrofotômetro UV/visível MINOLTA (modelo CR 231/3), sendo acoplado um software analítico para medições da cor. As análises foram realizadas no laboratório da Indústria Johnson Matthey, sendo medidos os parâmetros CIEL* a* b* nas superfícies vidradas das peças cerâmicas.

### 3.2.16. Lixiviação

O processo de lixiviação é a operação de separar certas substâncias contidas nos resíduos industriais por meio de lavagem ou percolação. O método utiliza soluções específicas para a extração de elementos químicos de importância. Existem diferentes pesquisas e ensaios que utilizam diversificadas metodologias, tamanho de partículas, soluções de extração e tempo de extração[29,32,40,50,96,99,100].

Font e colaboradores[101] pesquisaram a caracterização físico-química dos resíduos industriais de Indústrias de Curtume, utilizando diferentes técnicas de análise, com digestão em ácido nítrico. A análise por lixiviação utiliza tamanho de partícula menor do que 9,5mm e solução de ácido acético 0,5N, com pH igual a 5. Os resultados da concentração de cromo indicaram 1,7 e 39ppm para resíduos semi-processados, entre 1,2 e 12ppm para resíduos de curtimento acabados e menores do que 0,7ppm para os lodos, não sendo detectados Cr(VI) para nenhum dos resíduos especificados.

Outras pesquisas foram realizadas para a extração do cromo utilizando diferentes metodologias e agentes de extração[44] em solos argilosos, arenosos e turfosos que foram misturados com o resíduo de cromo de curtimento do couro. Foram identificadas várias formas do cromo utilizando-se diferentes agentes de extração: **cromo solúvel total** (fosfato ácido de potássio), **cromo ligado a óxidos e hidróxidos** (hidroxilamina hidrocloreto), **cromo trocável** (cloreto de amônio);

**cromo ligado a compostos orgânicos** (difosfato tetrasódico); **cromo ligado a carbonatos** (acetato de sódio/ ácido acético) e sulfeto de cromo (ácido nítrico). **Cromo total,** contendo predominantemente minerais silicatos, foram determinados por FAAS (*Flame Atomic Absorption Spectrometer*), depois da completa dissolução em uma mistura de ácido nítrico concentrado, ácido perclórico e ácido fluorídrico.

A presença de metais pesados, ditos, Pb, Cd, Hg e Cr; em garrafas de vidros de diferentes origens, foi comprovada baseando-se na extração dos mesmos por lixiviação aquosa e ácida (ácido acético 4% volume e ácido clorídrico 0,1N) e posterior tratamento com ácido nitro-fluorídrico e ácido nítrico diluído. Os metais pesados entram na estrutura do vidro, formando parte de sua rede cristalina, apresentando dificuldades para serem liberados, portanto conferem baixas concentrações nos líquidos lixiviados. A técnica utilizada para a identificação dos metais pesados foi a Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (atomização do lixiviado a 2300°C para o cromo). A técnica possui os mais baixos limites de detecção (0,0005ppb para o cromo)[100]. Não foram identificadas as presenças de Cr(VI) nos extratos lixiviados.

O efeito cumulativo de metais tóxicos junto a corpos cerâmicos[115] e cinzas[116] têem sido estimados junto a diferentes agentes lixiviantes, ciclos de extração e dependência das condições do pH do meio.

O método utilizado para os ensaios de lixiviação foi baseado ao estabelecido pela norma NBR10.005 – Lixiviação de Resíduos[96].

Os botões de fusão obtidos após esmaltação das massas cerâmicas (**Figura 32)** foram manualmente quebrados a pequenos tamanhos de partículas, a seguir o material foi passado por uma sequência de peneiras ABNT 8 (abertura de 2,362mm) – 16 (abertura de 1,00mm) e 20 (abertura de 0,84mm), sendo selecionada a fração retida na peneira intermediária (1mm), conforme **Figura 33**. Submeteu-se o material a lavagens sucessivas com acetona para eliminar as partículas muito finas aderidas aos grãos do material. Lavou-se as amostras até não apresentar mais turbidez. Segue sua secagem em estufa, e pesagem.

Para a determinação da solução de extração pesou-se 5,00g de amostra e misturou-se com 96,5mL de água destilada , sendo então agitado vigorosamente por 5 minutos em agitador magnético. Foi medido o pH. Sendo o pH >5, deve-se

adicionar 3,5mL de HCl a solução e aquecer a 50°C durante 10 minutos. Após o resfriamento o pH foi medido novamente, encontrando-se abaixo de 5. Portanto, pelo método a solução de extração é o ácido acético glacial (solução de extração nº 1 / pH 4,93±0,05). Novas leituras do pH são necessárias antes do início de cada experimento. As amostras foram pesadas (±5,0000g), sendo calculada a massa da solução de extração utilizada, e então, são acondicionadas em frascos de polipropileno tampados. Segue-se a agitação mecânica (90rpm) pelo período de 12 horas ininterruptas a temperatura ambiente.

Foi observada certa turbidez das amostras pelo efeito de impacto entre os grãos. O líquido lixiviado é então filtrado em papel de filtro 0,7μm de diâmetro, sendo então novamente medido o pH. Foram coletadas amostras para posterior análise de Cr(VI) por Eletroforese Capilar e outra conservada em ácido nítrico até pH abaixo de 2, refrigeradadas a 4°C, para análise do cromo total por Absorção Atômica.

### 3.2.17. Absorção Atômica

Utilizou-se esta técnica para a análise química quantitativa da concentração de cromo total presente nas amostras dos líquidos lixiviados (mg/L). O ensaio foi feito nos laboratórios da empresa BASF S.A. (Guaratinguetá, SP).

### 3.2.18. Microscopia Eletrônica de Varredura /EDS

A técnica Microscopia Eletrônica de Varredura / Espectroscopia por Energia Dispersiva (SEM/EDS)[24,86,90,93] foi realizada para a identificação microestrutural e morfológica ao longo da secção transversal das amostras, detectando a presença de formações cristalinas, fases vítreas, porosidade, e mapeamento da distribuição do cromo quando da adição do resíduo de cromo incorporado ao pigmento cerâmico formulado.

As análises foram realizadas no laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (USP). O equipamento utilizado é da marca PHILIPS, modelo XL30 provido de um microanalisador EDS com recursos para processamento e

quantificação de imagens, o qual permite a coleta de imagens de elétrons retroespalhados (BSE) a um potencial de 20KV.

Foram feitos na **Etapa III** deste trabalho, quatro ensaios para a caracterização microestrutural das amostras do resíduo de cromo. A primeira foi o resíduo de cromo após extração a frio (**Cr LAV**), a segunda do resíduo de cromo lavado e calcinado a 700°C/patamar 2h. Estas amostras (pó) foram dispostas em um porta-amostras e cobertas com um filme de ouro. As duas outras amostras possuem a mesma composição (frita FMTM + 15% Cr), sendo preparadas diferentemente, uma por esmaltação na placa cerâmica e a outra como um botão de fusão. Após o ciclo de queima no forno piloto semi-industrial **(Figura 11)**, a terceira amostra foi preparada iniciando-se pelo seu corte em disco diamantado no tamanho de 1,0 x 1,5cm$^2$, sendo então embutida transversalmente em resina baquelite a quente utilizando-se uma prensa de embutimento. Seguindo-se, foi realizado o lixamento em uma sequência de lixas de carbeto de silício (240 / 400 / 600 / 1200mesh) e polimento fino em pastas de diamante de 6µm e 3µm e 1µm. A última amostra é representada pelo botão de fusão, sendo quebrado e separado em peneiras (tamanho 1mm), conforme **Figura 33**. As amostras foram cobertas com filme de ouro.

### 3.2.19. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A técnica Ressonância Paramagnética Eletrônica (**EPR**)[46,102,103,104] de íons de elementos de transição fornece importantes informações estruturais locais através da determinação dos parâmetros do campo cristalino.

A amostra absorve energia de microondas quando ocorrem as transições que dão origem a linhas nos espectros de EPR **(**Intensidade da derivada da absorção **x** Indução Magnética **H**), sendo caracterizados por um fator **g**, que depende da orientação do campo magnético externo com relação aos eixos de simetria dos sítios octraédricos, sendo denominado fator de desdobramento espectroscópico. A natureza da interação entre as reações de troca de elétrons entre os elementos multivalentes distintos controlam o processo redox, ocorre a oxidação de um elemento as custas da redução do outro, com a transferência de elétrons que estabelecerá um rápido equilíbrio.

No óxido **$Cr_2O_3$**, o cromo encontra-se na forma de íon $Cr^{3+}$. Quando incorporado num sólido, apresenta-se majoritariamente nos estados $Cr^{6+}$ e $Cr^{3+}$. Para superar o problema de oxidação do $Cr^{3+}$ para $Cr^{6+}$, foram realizados estudos com as fusões a 1300°C/patamar 1h de vidros de composição base $20Al_2O_3.5B_2O_3.30BaO$ com a adição de óxido de cromo $Cr_2O_3$ (0,3% peso) e óxido de antimônio $Sb_2O_3$ (0,6% peso), em condições redutoras[104]. Tais condições requerem o controle da pressão parcial de oxigênio, temperatura e/ou tempo, bem como da composição da amostra quanto a basicidade do vidro. O principal parâmetro para a redução do $Cr^{6+}$ foi à adição de pequenas quantidades de substâncias redutoras. O autor realizou ensaios utilizando pérolas de vidro com cromo, sendo verificado que o antimônio atua como elemento redutor do cromo $Cr^{6+}$para obter-se amostras com íons cromo no estado trivalente $Cr^{3+}$.

Os espectros de **EPR** foram obtidos no espectrômetro EMX da Bruker Instruments, do Instituto de Física da USP (IFUSP), operando na banda-X, com 9GHz, freqüência de modulação do campo magnético de 100 kHz. A amplitude de modulação do campo utilizado foi de 3G e o ganho do receptor de $4,48x10^4$. O sinal passa por dois amplificadores lock-in. Esse espectrômetro opera com um diodo Gunn usualmente utilizado como fonte de microondas, e é alimentado por uma fonte de baixa tensão (~10V), sendo a refrigeração do ímã feita por um circulador de água. A potência do microondas selecionada foi de 10mW.

As amostras dos resíduos de cromo (Cr LAV / Cr LAV calcinado 700°C/patamar 1h e Cr LAV + 5% $Sb_2O_3$ calcinado 700°C/patamar 1h), na forma de pó (#325), foram colocadas em tubos porta-amostras de quartzo para a caracterização das medidas dos respectivos espectros EPR.

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 4.1. RESULTADOS DA ETAPA I

### 4.1.1. Caracterização química dos resíduos de cromo, fritas e massas cerâmicas

O trabalho apresenta a caracterização dos resíduos de cromo provenientes do processo de curtimento do couro, obtidos por dois tipos de precipitação química, por hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$ e soda cáustica (NaOH). Foram realizados alguns ensaios para a caracterização preliminar das amostras, tais como, umidade e perda ao fogo. A determinação da umidade das amostras a 110-115°C com patamar de 1 hora até peso constante, apresentaram os resultados 9,57% e 14%, respectivamente. Do mesmo modo, a perda ao fogo das amostras a temperatura de 1000°C com patamar de 1 hora, obteve os resultados 34,7% e 37,7%, respectivamente.

As **Tabelas 3 e 4** mostram os resultados comparativos entre as duas técnicas: Espectrometria de Fluorescência de Raios X e Espectrometria por Emissão Atômica. Observa-se que, independente dos resultados dos demais elementos químicos, a análise do cromo como **Cr(total)** para ambos os processos de precipitação, hidróxido de cálcio e soda, utilizando a técnica por fluorescência de raios X, são muito próximas (7,46% e 7,05%). Do mesmo modo, a comparação com a técnica por ICP/OES obteve resultados também aproximados (7,46 e 8,30%) e (7,05 e 7,72%), respectivamente.

**Tabela 3.** Análises Químicas do resíduo de cromo precipitado por hidróxido de cálcio, utilizando métodos comparativos de análise.

| **RESÍDUO CROMO** ppto. hidróxido de cálcio (%) **Fluorescência de raios X** (ÓXIDOS) | | **RESÍDUO CROMO** ppto. hidróxido de cálcio (%) **Fluorescência de raios X** (ELEMENTOS QUÍMICOS) | | **RESÍDUO CROMO** ppto. hidróxido de cálcio (%) **ICP-OES** (ELEMENTOS QUÍMICOS) |
|---|---|---|---|---|
| **$SiO_2$** | 0,93 | **Si** | 0,43 | - |
| **CaO** | 7,15 | **Ca** | 5,10 | 2,67 |
| **MgO** | 1,87 | **Mg** | 1,13 | 0,5500 |
| **$Al_2O_3$** | 0,16 | **Al** | 0,0400 | 0,2600 |
| **$Fe_2O_3$** | 0,16 | **Fe** | 0,0560 | 0,0970 |
| **$Cr_2O_3$** | **21,80** | **Cr** | **7,46** | **8,30** |
| **ZnO** | - | **Zn** | - | 0,0169 |
| **$K_2O$** | - | **K** | - | 0,0075 |
| **$Na_2O$** | 5,57 | **Na** | 2,07 | 0,0860 |
| **MnO** | - | **Mn** | - | 0,0038 |
| **$P_2O_5$** | 0,36 | **P** | 0,0800 | - |
| **Cloreto** | 5,95 | **Cl** | 5,95 | - |
| **$SO_3$** | 11,50 | **S** | 4,60 | - |
| **Umidade** | 9,57 | **U** | 9,57 | - |
| **PF** | 34,70 | **PF** | 34,70 | - |
| **TOTAL** | **99,72** | **-** | **71,19** | **11,99** |

**Tabela 4.** Análises Químicas do resíduo de cromo precipitado por solução de soda cáustica, utilizando métodos comparativos de análise.

| RESÍDUO CROMO ppto. SODA (%) Fluorescência de raios X (ÓXIDOS) | | RESÍDUO CROMO ppto. SODA (%) Fluorescência de raios X (ELEMENTOS QUÍMICOS) | | RESÍDUO CROMO ppto. SODA (%) ICP-OES (ELEMENTOS QUÍMICOS) |
|---|---|---|---|---|
| **$SiO_2$** | 0,97 | **Si** | 0,45 | - |
| **CaO** | 2,51 | **Ca** | 1,79 | 0,66 |
| **MgO** | 2,50 | **Mg** | 1,50 | 1,97 |
| **$Al_2O_3$** | 0,15 | **Al** | 0,04 | 0,0300 |
| **$Fe_2O_3$** | 0,22 | **Fe** | 0,08 | 0,1700 |
| **$Cr_2O_3$** | **20,60** | **Cr** | **7,05** | **7,72** |
| **ZnO** | - | **Zn** | - | 0,0085 |
| **$K_2O$** | - | **K** | - | 0,0062 |
| **$Na_2O$** | 7,35 | **Na** | 2,73 | 0,0830 |
| **MnO** | - | **Mn** | - | 0,0225 |
| **$P_2O_5$** | 0,36 | **P** | 0,08 | - |
| **Cloreto** | 7,86 | **Cl** | 7,86 | - |
| **$SO_3$** | 5,60 | **S** | 2,24 | - |
| **Umidade** | 14,00 | **U** | 14,00 | - |
| **PF** | 37,70 | **PF** | 37,70 | - |
| **TOTAL** | **99,80** | **-** | **75,52** | **10,67** |

A análise química realizada por Espectrometria de Fluorescência de raios X identificou os elementos químicos presentes nos respectivos resíduos secos ao ar. Observa-se para ambos os resíduos, os elevados teores de cromo total na forma óxida ($Cr_2O_3$), 21,8% para o resíduo precipitado por hidróxido de cálcio e 20,6% para o resíduo precipitado por soda. Possivelmente, existe a presença de sais na forma de sulfato de sódio, cloreto de sódio e elevados teores de matéria-orgânica.

O teor de cromo total encontrado por FRX ao redor de 7,46% condiz com os resultados de Font et al observados nas lamas de cromo (ao redor de 8%) [101].

De acordo com dados observados pela indústria de curtume da cidade de Franca (SP), a precipitação por soda cáustica, têm sido mais rápida e proporciona menor quantidade de resíduo industrial final, possivelmente menores quantias de sais estão presentes no final da precipitação. O maior custo da soda cáustica, ainda é um fator limitante do seu uso como agente de precipitação, custo este que deverá ser balanceado com o custo para o tratamento, beneficiamento e /ou reciclagem de maior volume do resíduo industrial quando da utilização de hidróxido de cálcio.

Os resultados das análises químicas mostram que os teores de cromo nas amostras são similares, independentemente dos agentes de precipitação. Assim, foi selecionado para a continuação desse trabalho o resíduo de cromo precipitado por hidróxido de cálcio, pois é o processo mais barato e atualmente o mais usado nas Indústrias de Curtume.

A **Tabela 5** mostra os resultados obtidos para as fritas, engobe e massa cerâmica utilizando a técnica de Fluorescência de raios X.

**Tabela 5.** Análise química das fritas, engobe e massa cerâmica (%) por Fluorescência de raios X.

| Composição | FMTM | FMTF | FTPb | FT | ENGOBE | MASSA |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 54,30 | 57,50 | 52,05 | 57,31 | 55,70 | 67,20 |
| $Al_2O_3$ | 11,32 | 8,11 | 8,14 | 7,60 | 18,00 | 15,25 |
| CaO | 13,26 | 14,43 | 9,71 | 11,57 | 2,80 | 0,62 |
| MgO | 1,31 | 0,76 | 0,66 | 0,06 | 0,30 | 2,04 |
| $Fe_2O_3$ | 0,21 | 0,20 | 0,31 | 0,07 | 0,22 | 5,27 |
| $B_2O_3$ | 2,26 | - | 11,92 | 6,13 | 1,40 | - |
| $Na_2O$ | - | 0,50 | 2,54 | 1,76 | 1,90 | 1,96 |
| $K_2O$ | 4,67 | 4,28 | 5,18 | 3,85 | 1,40 | 2,91 |
| BaO | - | 1,00 | 0,20 | 1,78 | - | - |
| ZnO | 11,28 | 11,51 | - | 9,52 | 7,10 | - |
| PbO | - | 0,15 | 8,62 | - | - | - |
| $ZrO_2$ | 0,10 | 1,32 | - | - | 8,45 | - |
| $SO_3$ | 0,09 | 0,04 | - | - | - | - |
| Cl | 0,06 | 0,02 | - | - | - | - |
| PF | 1,00 | 0,15 | - | - | 2,70 | 3,96 |
| TOTAL | 99,86 | 99,97 | 99,33 | 99,65 | 99,97 | 99,21 |

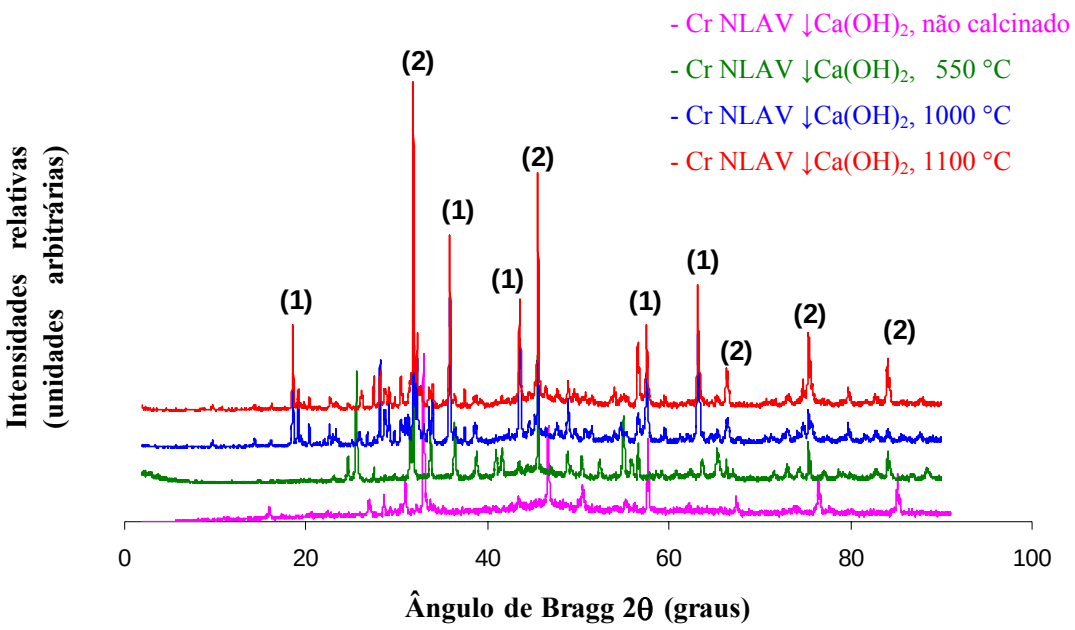
Uma análise mais precisa utilizando a técnica por Espectrometria de Fluorescência de raios X, realizada pelo Departamento de Petrologia e Metalogenia da Universidade de Rio Claro – SP (IGCE-UNESP), identificou traços de cromo total, na massa cerâmica para monoporosa e seu engobe, como sendo 97ppm e 56ppm, respectivamente. Na frita **FMTF** também foram encontradas traços de cromo total, dito 248ppm. As outras fritas não foram analisadas na UNESP.

### 4.1.2. Identificação de fases cristalinas

É muito difícil a determinação das fases cristalinas presentes nos pigmentos cerâmicos e resíduos industriais, devido à grande quantidade de componentes presentes nesses materiais, podendo haver a formação de um grande número de fases cristalinas, dificultando a correta interpretação dos resultados DRX.

As **Figuras 12 e 13** apresentam os resultados das análises por Difração de raios X para os resíduos de cromo secos (**Cr NLAV**) precipitados por hidróxido de cálcio e soda cáustica e as possíveis formações das demais fases cristalinas com o tratamento térmico às temperaturas de 550, 1000 e 1100°C, respectivamente, todas com patamar de 1 hora.

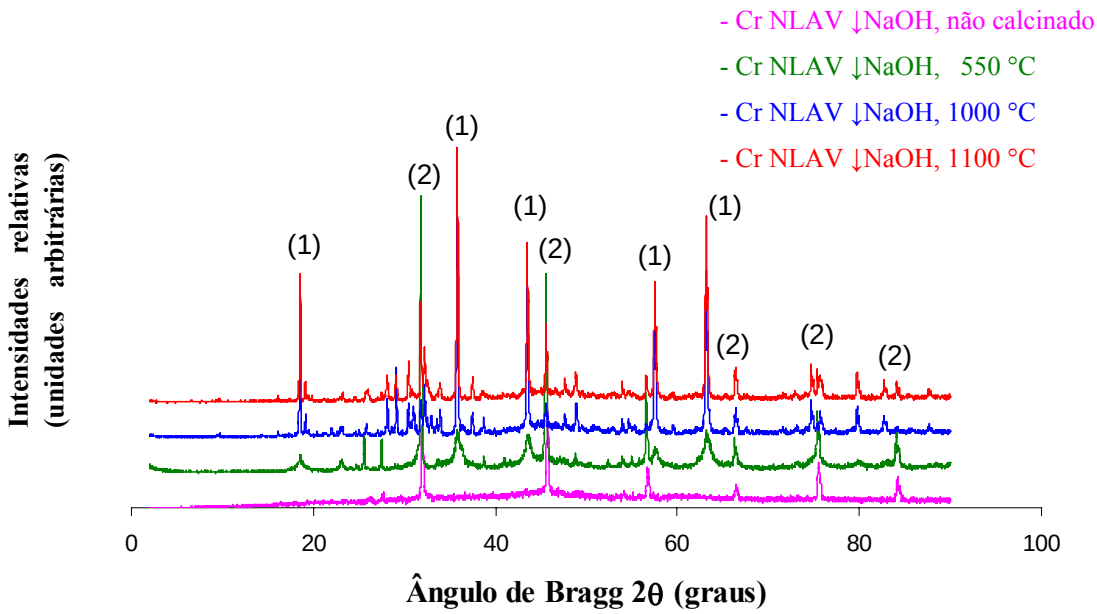
Os resultados mostram que o resíduo de cromo seco (**Cr NLAV**) precipitado por hidróxido de cálcio, apresenta apenas o sal cloreto de sódio e o sulfato de cálcio hidratado formado pela reação do cálcio com os sulfatos presentes no processo de curtimento e tratamento químico final. A presença de compostos com cromo não foi identificada por DRX, pois o cromo não apresenta-se em alguma forma cristalina. Com a calcinação deste resíduo a 550°C/patamar de 1h, o sulfato de cálcio hidratado libera toda a água de hidratação de sua estrutura transformando-se em sulfato de cálcio anidro. Permanece o NaCl e nota-se a presença de pequenos picos do óxido de cromo ($Cr_2O_3$). Com o aumento da temperatura de calcinação para 1000°C/patamar de 1h, possivelmente ocorre a tranformação de parte do NaCl em $Na_2SO_4$ que aparece discretamente; diminui significativamente a presença do $CaSO_4$ e ocorre a formação de alguns compostos com os elementos químicos presentes, tais como cromatos de magnésio ($MgCr_2O_4$), aluminatos de ferro e magnésio ($MgFeAlO_4$) e magnetita $(Fe,Mg)(Al,Cr,Fe)_2O_4$, em menores teores o óxido de cromo ($Cr_2O_3$). A 1100°C/patamar de 1h, tem-se uma significativa intensificação dos picos referentes aos cromatos, aluminatos e óxidos complexos, e ainda, o desaparecimento do sulfato de cálcio e do óxido de cromo.




(1) $MgCr_2O_4$, $(Fe,Mg)(Al,Cr,Fe)_2O_4$ e $MgFeAlO_4$

(2) NaCl , $Na_2SO_4$

**Figura 12.** Curva de difração de raios X do resíduo de cromo, precipitado por $Ca(OH)_2$.




(1) $MgCr_2O_4$ , $(Fe,Mg)(Al,Cr,Fe)_2O_4$ e $MgFeAlO_4$

(2) NaCl, $Na_2SO_4$

**Figura 13.** Curva de difração de raios X do resíduo de cromo precipitado por soda.

Quando a precipitação do resíduo de cromo (**Cr NLAV**) é realizada por soda cáustica, observou-se qualitativamente menor intensidade dos picos dos sais do tipo cloreto de sódio e sulfato de sódio, principalmente quando da calcinação acima de 1000°C. O resíduo de cromo seco precipitado por soda cáustica apresenta apenas o cloreto de sódio (NaCl) em sua forma cristalina. Com o tratamento térmico formam-se a 550°C as fases cristalinas: NaCl, e diferentemente do resíduo precipitado por cálcio, já existe a esta temperatura a formação de pequenos teores do $MgCr_2O_4$ e $(Fe,Mg)(Al,Cr,Fe)_2O_4$; mas não aparecem os picos referentes ao óxido de cromo $Cr_2O_3$. A 1000°C e 1100°C observa-se a presença de traços de NaCl, $Na_2SO_4$ e maiores concentrações de $MgCr_2O_4$, $MgFeAlO_4$ e $(Fe,Mg)(Al,Cr,Fe)_2O_4$ ; os quais apresentam-se em maiores intensidades relativamente ao resíduo precipitado por hidróxido de cálcio.

Os resultados simplificados das curvas de difração de raios X dos resíduos de cromo e suas composições quando em diferentes condições, a seco (**Cr NLAV**), calcinados ou não, são mostrados na **Tabela 6.** Comparativamente, tem-se o óxido de cromo ($Cr_2O_3$) comercial (fornecedor: Polissinter), o qual apresenta principalmente as formas cristalinas como óxido de cromo e escolaíta. A frita analisada foi a frita transparente para monoporosa **(FMTM),** sendo uma frita amorfa, sem forma cristalina definida (**Figura 14**).

**Tabela 6.** Resultados das fases cristalinas dos resíduos de cromo (Cr NLAV), secos e calcinados, precipitados por hidróxido de cálcio e soda caústica, comparativamente ao óxido de cromo comercial (Polissinter).

| **COMPOSIÇÕES** | **Temperatura (°C) / patamar(h)** | **FASES CRISTALINAS PRINCIPAIS** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Óxido de cromo Polissinter - $Cr_2O_3$** | | ♦ | ♥ | | | | | | |
| **Cr seco (↓Ca) - Cr NLAV** | | ● | Θ | | | | | | |
| **Cr NLAV (↓Ca)** | 550/1 | □ | Θ | ♦ | ♥ | | | | |
| | 1000/1 | □ | Θ | ♦ | ♥ | Δ | ⊗ | ⊕ | * |
| | 1100/1 | | | ♦ | ♥ | Δ | ⊗ | ⊕ | * |
| **Cr seco (↓Na)** | | Θ | | | | | | | |
| **Cr NLAV (↓Na)** | 550/1 | Θ | | | | Δ | ⊗ | ⊕ | |
| | 1000/1 | Θ | | | | Δ | ⊗ | ⊕ | |
| | 1100/1 | Θ | | | | Δ | ⊗ | ⊕ | * |

♦ $Cr_2O_3$ (escolaíta)
♥ $Cr_2O_3$ (óxido)
● $CaSO_4$ . xH2O
Θ NaCl
⊕ $(Fe,Mg)(Cr,Al)_2O_4$
□ $CaSO_4$
Δ $Na_2SO_4$
⊗ $MgCr_2O_4$
* $MgFeAlO_4$

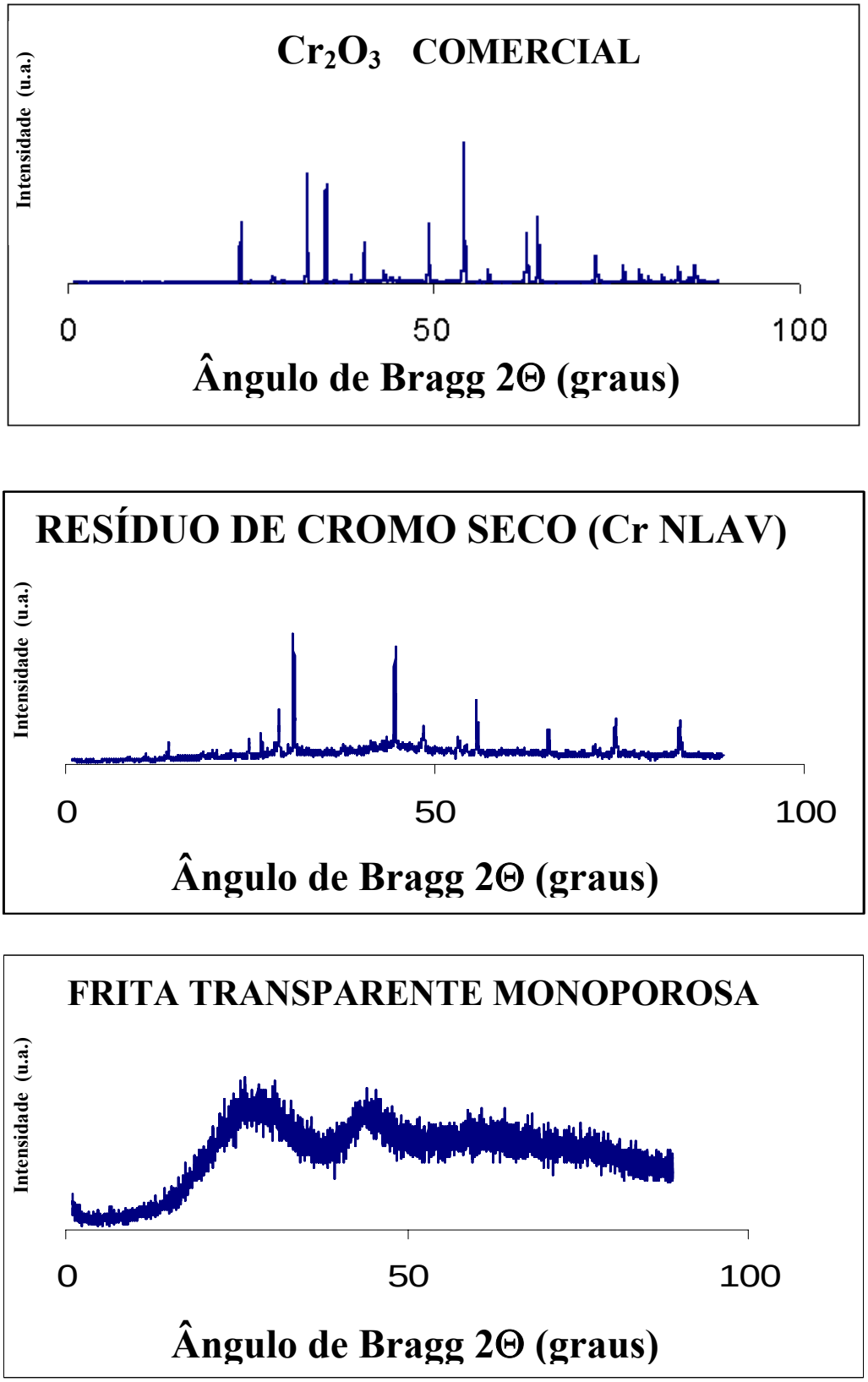



**Figura 14**. Curvas de difração de raios X do óxido de cromo comercial (Polissinter), resíduo de cromo seco (Cr NLAV) e frita transparente monoporosa.

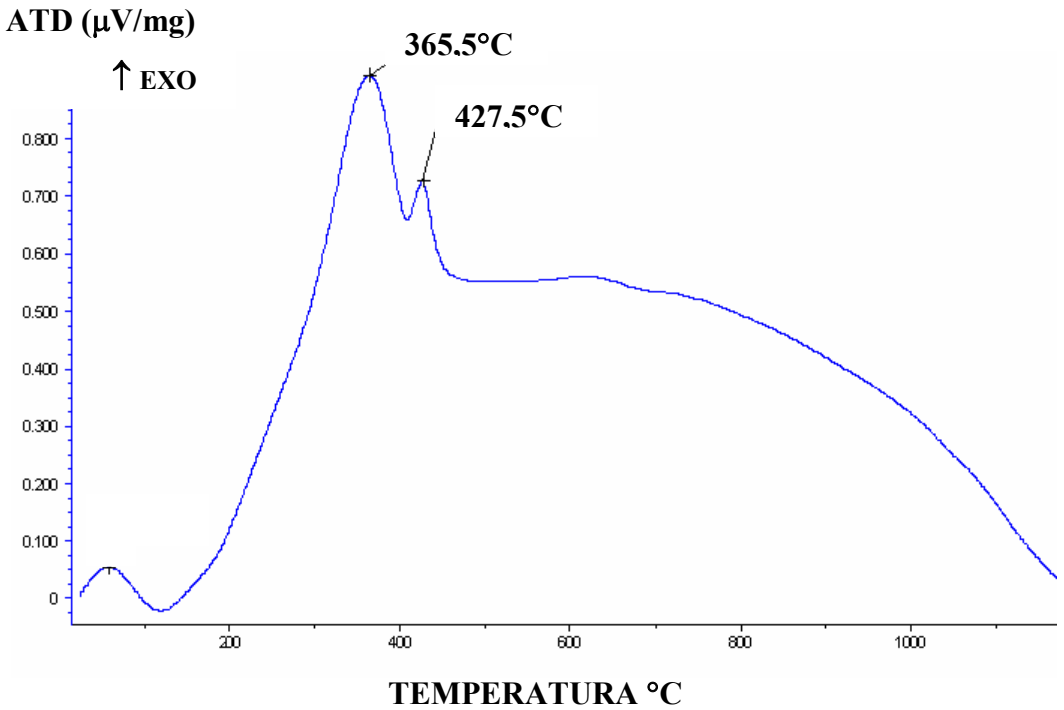
### 4.1.3. Caracterização das amostras por Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica

A análise da curva ATD (**Figura 15**) característica do resíduo de cromo precipitado por hidróxido de cálcio (**Cr NLAV)**, mostra um pequeno pico endotérmico decorrente da perda de água livre e estrutural do resíduo de cromo e do sulfato de cálcio dehidratado ($CaSO_4.2H_2O$) presente no resíduo.

A partir da temperatura de 110°C, foram identificados dois picos exotérmicos às temperaturas de 365,5°C e 427,5°C, característicos da combustão da matéria-orgânica e provavelmente da desidroxilação do cromo. A presença de complexos orgânicos de Cr(III) na forma de Cr(III)-sabões, Cr(III)-ácidos carboxílicos, Cr(III)-hidrocarbonetos e principalmente Cr(III)-complexos de proteínas dissolvidas[49], pode explicar o intenso pico exotérmico na curva ATD. Nas curvas de TG/DTG observa-se significativa perda de massa (aproximadamente 25%), provavelmente devido à soma de diversas transformações, tais como a desidroxilação do hidróxido de cromo (III) e sulfato básico de cromo também presente em excesso após precipitação, e ainda, à decomposição dos grupos sulfatos, carbonatos e matéria-orgânica. Após essa temperatura (~430ºC), a massa de material permanece quase que constante até 1000°C, quando então volta a ocorrer acentuada perda de massa. Essa perda pode ser atribuída a reações de reorganização entre os compostos presentes, com consequente eliminação de massa, ou ainda à decomposição de algum possível carbonato muito estável, perfazendo um total de 43,55% até 1200ºC. Pela análise realizada por difração de raios X (**Figura 12**), acima de 1000°C ocorre a formação de magnetita, ferro-aluminatos e cromatos.

Comparativamente, as curvas de ATD e TG (**Figura 16**) mostram o comportamento do resíduo de cromo (**Cr NLAV)** precipitado por soda cáustica. A curva ATD mostra o pico endotérmico decorrente da perda de água livre, seguindo-se perda de água estrutural e desidroxilação do hidróxido de cromo (III) e sulfato básico de cromo. A partir da temperatura de 110°C, o comportamento exotérmico é também predominante, caracterizando na curva ATD apenas um único pico à temperatura de 387,5°C com perda de massa total em torno de 32%. Esta perda de massa está provavelmente associada à soma principalmente da matéria-orgânica,

desidroxilação do hidróxido de cromo (III) e sulfato básico de cromo também presente após precipitação, e ainda, à decomposição dos grupos sulfatos e carbonatos. Segue um patamar com pequena variação da perda de massa até 1000°C. A partir de então, até 1200°C, ocorre acentuada perda de massa, possivelmente pelos mesmos motivos já discutidos acima. A perda total de massa observada nas curvas TG/DTG foi de 53,21%. Semelhantes transformações e formações de magnetita, ferro-aluminatos e cromatos são observados.



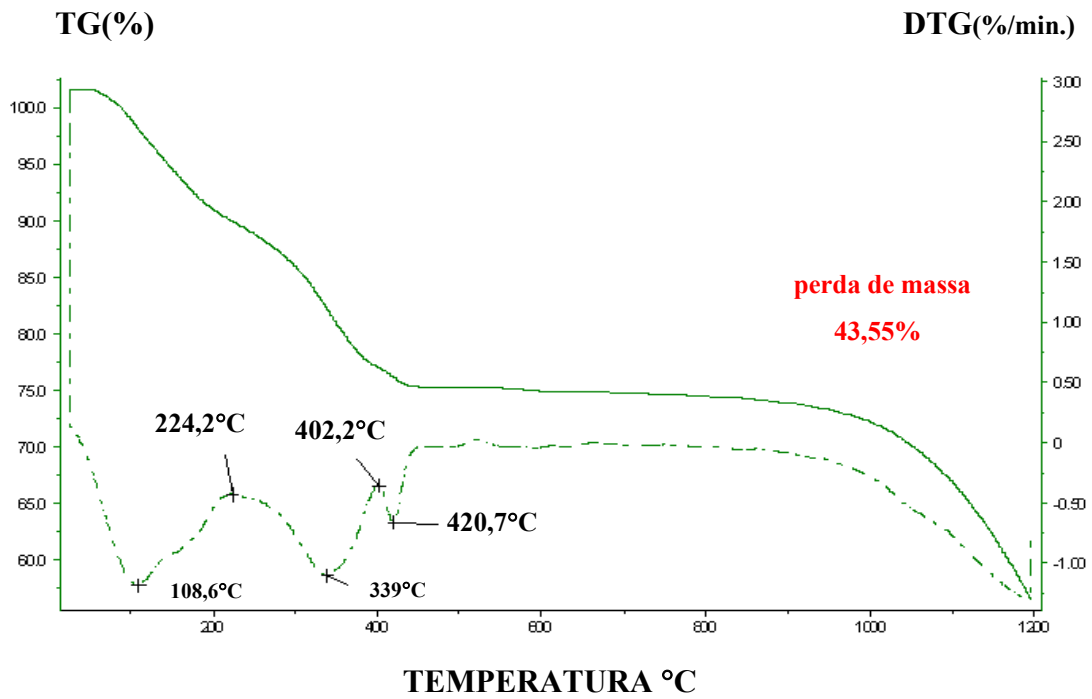




**Figura 15.** ATD, TG e DTG do resíduo de cromo precipitado por $Ca(OH)_2$.

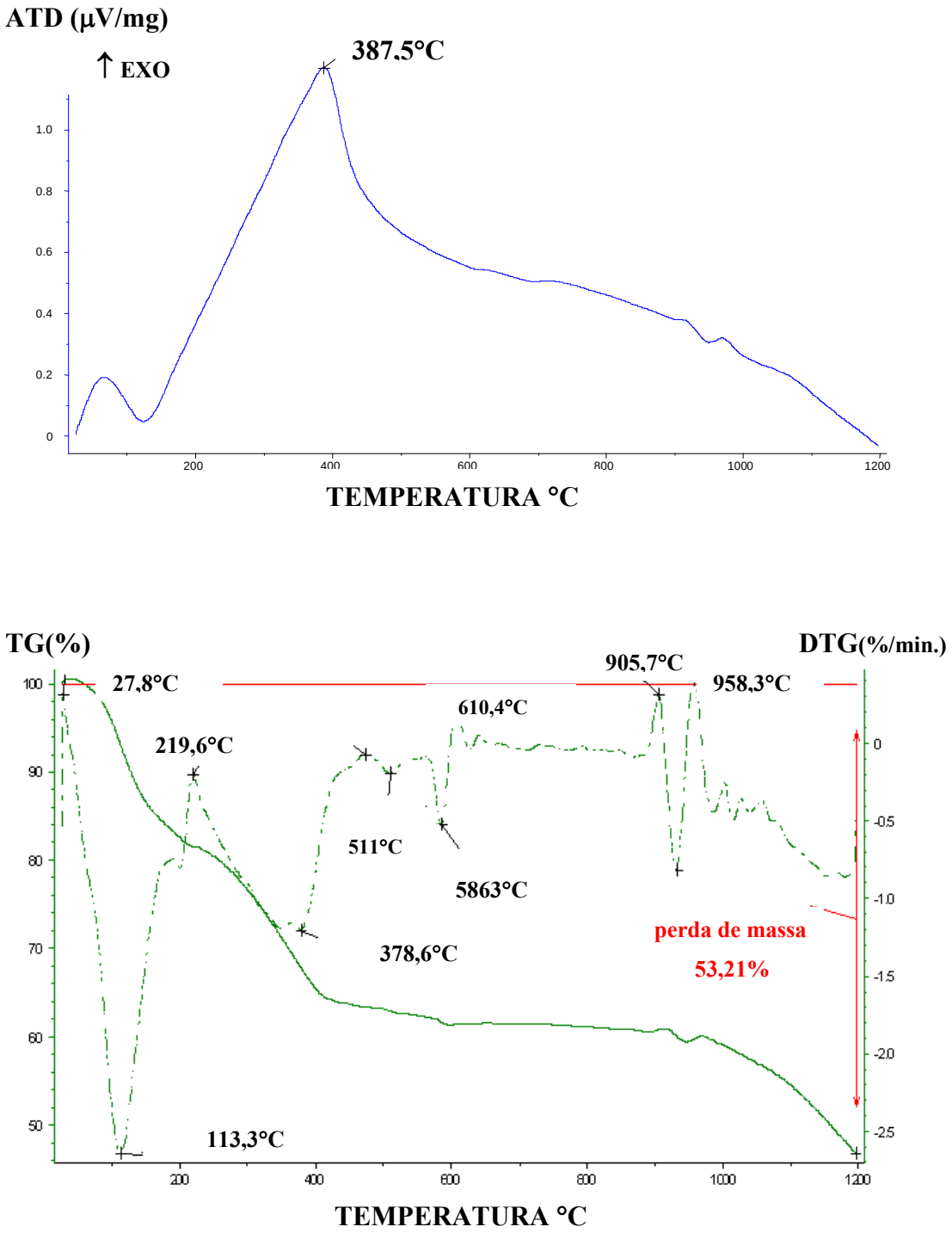



**Figura 16.** ATD, TG e DTG do resíduo de cromo precipitado por NaOH.

### 4.1.4. Análise do cromo hexavalente Cr(VI)

Os resultados da determinação do cromo hexavalente por comparação das técnicas eletroforese capilar e colorimetria por difenilcarbazida (métodos HACH e S.M.W.W.), estão resumidos na **Tabela 7.**

**Tabela 7.** Resultados comparativos da determinação do cromo hexavalente no resíduo de cromo não lavado (**Cr NLAV**) e óxido de cromo comercial.

| COMPOSIÇÕES / PROCESSO | MÉTODO | massa resíduo seco (g) | massa resíduo calcinado (g) | Vfinal (mL) cor | Cr(VI) (mg/g ) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Cr NLAV** → agitação magnética 1h → filtração / lavagem e teste* | ELETROFORESE | 1,00 | - | 250 incolor | n.d. |
| **Cr NLAV**+$H_3PO_4$+$H_2SO_4$ + DIFENILCARBAZIDA → observação visual | COLORIMETRIA DIFENILCARBAZIDA "S.M.W.W." | 5,00 | - | 200 verde | n.d. |
| **Cr NLAV** Δ1000ºC/patamar 1h +$HNO_3$ +$H_2O$ + $NH_4OH$→ teste* | COLORIMETRIA DIFENILCARBAZIDA "HACH" | - | 2,00 | amarelo intenso | 100 |
| **$Cr_2O_3$ comercial** Polissinter Δ700ºC/1h → agitação magnética 1h → filtração / lavagem e teste* | ELETROFORESE | - | 0,50 | 250 incolor | 0,038 |
| **$Cr_2O_3$ comercial** Polissinter Δ1100ºC/1h → agitação magnética 1h → filtração / lavagem e teste* | ELETROFORESE | - | 0,50 | 250 incolor | 0,037 |

* : teste com difenilcarbazida
nd: não detectado

**RESÍDUO DE CROMO SECO AO AR - NÃO LAVADO (Cr NLAV)**

- As técnicas eletroforese capilar, colorimetria por difenilcarbazida (HACH e S.M.W.W.) não identificaram a presença de Cr(VI) no resíduo de cromo seco ao ar **(Cr NLAV)**, precipitado por hidróxido de cálcio.

**RESÍDUO DE CROMO SECO AO AR – NÃO LAVADO E CALCINADO**

- O resíduo de cromo (**Cr NLAV)** calcinado a 1000°C/patamar 1h, analisado pelo método HACH, obteve um teor de Cr(VI) de 100mg/g (relativo a massa do resíduo calcinado). A presença de sais de sódio no resíduo de cromo favorece a oxidação do Cr(III) a cromato de sódio durante o processo de calcinação.

- Uma análise qualitativa para a identificação do Cr(VI) presente no resíduo de cromo **(Cr NLAV)**, calcinado a 800°C/patamar de 1h, foi realizada na empresa Laboratórios Químicos e Metalográficos QUIMLAB Ltda. (São José dos Campos). Foram utilizados os reagentes água oxigenada e álcool amílico em meio ácido. A oxidação do Cr(III) a Cr(VI), que ocorreu durante o processo de calcinação, pode ser observada visualmente pela coloração azul da solução sobrenadante de álcool amílico, indicando a presença de Cr(VI).

Do mesmo modo, também foi realizada a análise qualitativa colorimétrica da amostra acima, utilizando o método S.M.W.W. Foi constatado pela adição de difenilcarbazida a presença de Cr(VI), sendo observado que a coloração laranja passou a violeta.

**ÓXIDO DE CROMO – $Cr_2O_3$ comercial (Polissinter)**

A **Tabela 7** mostra que o óxido de cromo comercial ($Cr_2O_3$) apresentou satisfatoriamente baixos teores de Cr(VI) com o aumento da temperatura (700 – 1100°C) / patamar de 1 hora. Portanto, a calcinação não favoreceu a formação do

cromo hexavalente. Isso pode ser explicado pela estrutura cristalina favorável do óxido de cromo. Possivelmente, sua estrutura hexagonal romboédrica do tipo córindon, é a responsável pela fixação do cromo, impedindo sua lixiviação por ácidos, álcalis e álcoois [86].

### 4.1.5. Identificação do teor do carbono orgânico presente no resíduo de cromo

Foi realizada a identificação específica do teor de carbono orgânico presente na amostra do resíduo de cromo precipitado por hidróxido de cálcio, distinguindo-o do carbono inorgânico presente na forma de carbonatos. Os teores de C, S e N encontrados foram respectivamente: 5,99% C, 3,67% S e 1,1% N.

## 4.2. RESULTADOS DA ETAPA II

### 4.2.1. Avaliação da Extração de Sais dos Resíduos de Cromo

A **Tabela 8** fornece os resultados obtidos por Eletroforese Capilar de cloretos, sulfatos, sódio, cromo (III) e cromo (VI) das águas de lavagens do resíduo de cromo seco, precipitados por hidróxido de cálcio.

A extração a frio foi identificada por **1F** a **5F** e a extração a quente por **1Q** a **5Q**. As fases **1F** e **1Q** são efetivamente as soluções após a extração pelo período de 6 horas. As fases subseqüentes (**2F a 5F**) e (**2Q a 5Q**) são as soluções após as lavagens com água destilada, do resíduo de cromo contido no funil de Büchner.

Pelos resultados obtidos na **Tabela 8** o processo de extração favoreceu a eliminação gradativa dos sais solúveis, cloretos, sulfatos e sódio, presentes no resíduo de cromo. Os métodos de extração a quente e a frio tiveram resultados similares, assim foi selecionado para a continuação deste trabalho o processo de extração a frio seguido de filtração a vácuo.

**Tabela 8.** Ensaio Químico por Eletroforese Capilar das águas de lavagens para a identificação de sais, Cr(III) e Cr(VI).

| AMOSTRAS | COR SOLUÇÃO | $Cl^-$ (g/L) | $SO_4^{2-}$ (g/L) | $Na^+$ (g/L) | Cr(III) (g/L) | Cr(VI) (g/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Água destilada** | INCOLOR | nd | nd | nd | nd | nd |
| | | | | | | |
| **1F** | AMARELA | 7,36 | 6,56 | 14,50 | nd | nd |
| **2F** | INCOLOR | 1,58 | 3,09 | 3,82 | nd | nd |
| **3F** | INCOLOR | 0,51 | 2,26 | 1,07 | nd | nd |
| **4F** | INCOLOR | 0,36 | 0,85 | 0,34 | nd | nd |
| **5F** | INCOLOR | 0,20 | 0,99 | nd | nd | nd |
| **TOTAL** | | **10,01** | **13,8** | **19,7** | | |
| | | | | | | |
| **1Q** | AMARELA | 7,47 | 6,70 | 16,89 | nd | nd |
| **2Q** | AMARELA | 2,10 | 2,96 | 4,64 | nd | nd |
| **3Q** | AMARELA | 1,28 | 5,79 | 1,47 | nd | nd |
| **4Q** | INCOLOR | nd | 4,93 | 0,32 | nd | nd |
| **5Q** | INCOLOR | 0,21 | 1,61 | nd | nd | nd |
| **TOTAL** | | **11,06** | **22,00** | **23,33** | | |

nd: não detectado
F : extração a frio
Q: extração a quente
1 a 5: fases das lavagens / litro

Alguns resultados importantes dos processos de extração e lavagem podem ser relacionados a seguir:

- Não foram encontrados nas águas de lavagens do processo de extração a frio e a quente, dos resíduos de cromo secos ao ar, precipitados por cálcio (↓Ca), a presença de Cr(III) e Cr(VI).

- O processo de extração a quente não favoreceu a maior dissolução dos sais (extração a frio: 43,85% e extração a quente: 49,72% em massa). Assim, a diferença não é tão significativa, não sendo viável a operação de um sistema de aquecimento no processo de remoção de sais de tais resíduos industriais.

- Foram realizados testes com filtração simples após extração, sendo observado problemas de turbidez, o que não ocorre com a filtração a vácuo, que favorece maior rapidez do processo de filtração.

- A leitura do pH após o processo de extração de 6 horas identificou o valor pH igual a 5,0. O resíduo de cromo seco ao ar (↓Ca), embora sendo precipitado por hidróxido de cálcio, tem durante o processo de extração a liberação de ácidos, tais como, $H_2S$, $H_2SO_4$**,** ou outras substâncias do processamento do couro, tais como, $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ que atuam na diminuição do pH.

- O pH obtido após calcinação 1100ºC/patamar 1 h do resíduo de cromo seco ao ar, e posterior moagem por 20 minutos em moinho de bolas com 50% de água, foi de 8 a 9 (papel quantitativo). A liberação de matéria-orgânica, cloretos, sulfatos, carbonatos, ácidos livres e água, durante o processo de calcinação, favoreceu o aumento do pH inicialmente 5,0.

- Os resultados mostram que para 100g de resíduo de cromo seco ao ar, tem-se aproximadamente 43,85% (em massa) de sais presentes como cloretos, sulfatos e sódio; sendo o restante 56,15% referente ao precipitado do resíduo de cromo, na forma de hidróxido de cromo, matéria-orgânica e impurezas (**Figura 7**).

- A concentração total de cloretos, sulfatos e sódio do resíduo de cromo seco ao ar (↓Ca), obtida pela técnica eletroforese capilar equivale a 43,51g/L. Este resultado está de acordo com os dados obtidos por evaporação da água de lavagem após o processo de extração de 6 horas, equivalente a 43,93g.

- O processo de extração a frio realizado pelo período de 6 horas com 1400mL de água, consegue remover 73,52% de **cloretos** (**1F**), a lavagem do resíduo com 600mL de água (**2F**), completa um total de 89,3% de cloretos removidos. Portanto, aproximadamente 90% de cloretos são removidos durante o processo de extração e lavagem do funil de Büchner com 600mL de água destilada.

- A análise de sulfatos identifica que 47,54% de $\mathbf{SO_4}^{2-}$ (**1F**) são removidos pelo processo de extração a frio (14m$^3$/t de resíduo). Sendo necessários mais 6m$^3$ de água para a remoção de 69,93% $\mathbf{SO_4}^{2-}$ (**2F**) e mais 10 m$^3$ de água/t de resíduo para a remoção total de 86,31% $\mathbf{SO_4}^{2-}$ (**3F**). Resumindo, são necessários 30m$^3$ de água /t de resíduo de cromo seco ao ar para remover um total de 86,31% $\mathbf{SO_4}^{2-}$.

- Do mesmo modo, durante o processo de extração a frio de uma tonelada de resíduo de cromo, consegue-se remover 73,6% de **sódio** (**1F**). Posteriormente, para sua lavagem (**2F**) são utilizados 6m$^3$ de água/ t de resíduo, obtendo-se uma remoção de mais 19,39%. Pode-se concluir que 92,99% de sódio podem ser removidos utilizando-se um total de 20m$^3$ de água/ t de resíduo.

- Os processos de extração a frio, a quente e posterior lavagem, não demonstraram grande eficiência e rapidez. Faz-se necessário, maiores estudos deste processo, pois o resíduo encontra-se impregnado de compostos orgânicos, que dificultam a solubilização dos sais. Para este trabalho e outros relacionados à área cerâmica, são necessárias pesquisas e técnicas de remoção dos sais presentes junto ao resíduo de cromo, que garantam a utilização de um menor volume d'água para sua extração e lavagem, com maior eficiência e rapidez. Observa-se que o processo de extração na indústria pode ser realizado por um tambor rotativo.

- Na análise de algumas amostras do resíduo de cromo seco ao ar (↓Ca), lavado a frio e posteriormente calcinado a 700ºC/patamar de 2h, foi possível encontrar a presença de aproximadamente 44% de sais + 29% de resíduo de cromo calcinado + 27% de matéria-orgânica e impurezas. Do mesmo modo, para o resíduo lavado a quente, foi encontrado aproximadamente 50% de sais + 30% de resíduo de cromo calcinado + 19% de matéria-orgânica e impurezas. Portanto, observamos que independente do processo de extração, a frio ou a quente, a quantidade de resíduo de cromo precipitado é muito similar para ambos os processos, não viabilizando mais uma vez, maiores investimentos econômicos com o processo de extração a quente. A calcinação faz-se necessária para a completa remoção da matéria-orgânica presente no resíduo de cromo.

- A análise por Fluorescência de raios X caracterizou como o teor de cloretos presente na amostra igual a 5,95%; resultado este muito inferior à técnica por eletroforese capilar equivalente a 10,01%. Pode ter ocorrido algum erro na preparação da amostra, ou a técnica não é adequada para a determinação deste elemento químico.

- O resultado obtido para sulfatos por Fluorescência de Raios X foi exatamente igual ao obtido por Eletroforese Capilar (13,8%).

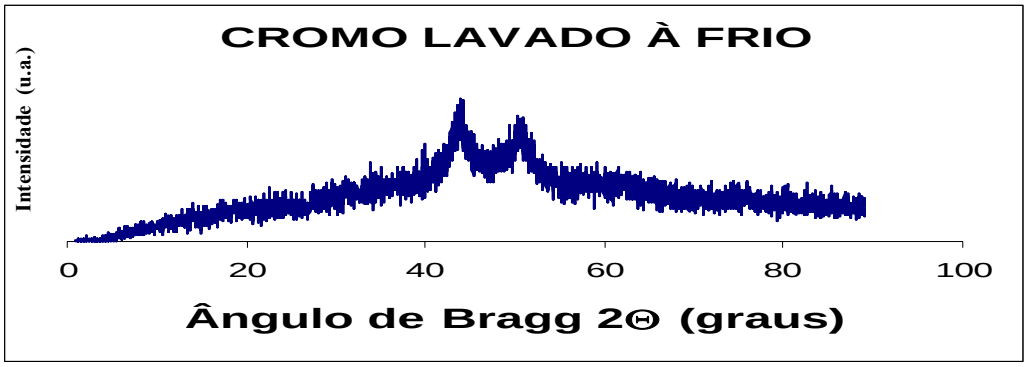
- O resultado por Fluorescência de Raios X (2,07%) não é satisfatório para a determinação de sódio, valor este significativamente menor relativo a Eletroforese.

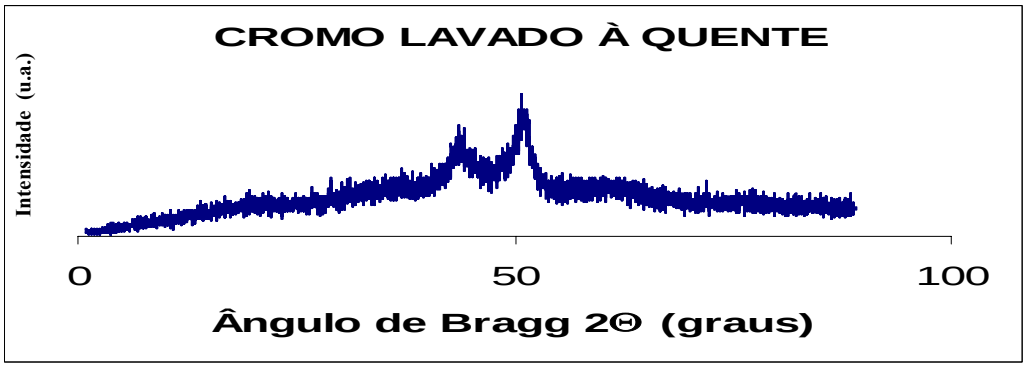
- Um teste qualitativo foi realizado no resíduo de cromo precipitado com hidróxido de cálcio por extração a frio, no laboratório QUIMLAB (São José dos Campos). A lixiviação ácida por HCl 2N e posterior identificação colorimétrica visual com difenilcarbazida em meio ácido, não constatou a presença de Cr(VI), a solução lixiviada manteve a coloração verde do Cr(III) e não desenvolveu a cor violeta do Cr(VI) pela reação com o reagente indicador difenilcarbazida.

### 4.2.2. Resultados das fases cristalinas presentes no resíduo de cromo após extração a frio e a quente

Os resíduos de cromo após extração, a frio ou a quente, não possuem formas cristalinas definidas. Observa-se ainda, nas curvas de difração de raios X da **Figura 17**, que o cloreto de sódio foi totalmente eliminado dos resíduos de cromo após os processos de extração e lavagem a vácuo, sendo posteriormente concentrado por evaporação e identificado. O cloreto de sódio é abundantemente utilizado para a salga das peles no início do processamento de tratamento da pele animal. Sua presença junto ao resíduo de cromo e posteriormente no pigmento cerâmico a ser formulado, é um fator limitante para a Indústria Cerâmica, uma vez que ele pode

causar problemas aos refratários dos fornos de queima, bem como favorecer defeitos ao produto final, pigmentos e vidrados cerâmicos.



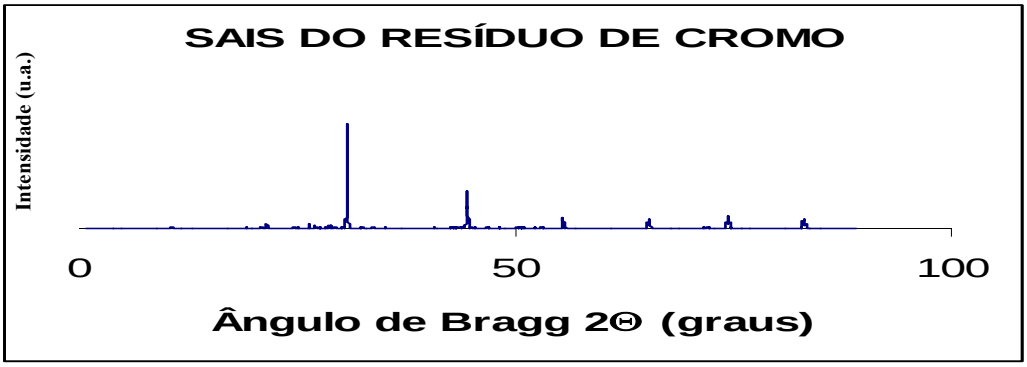



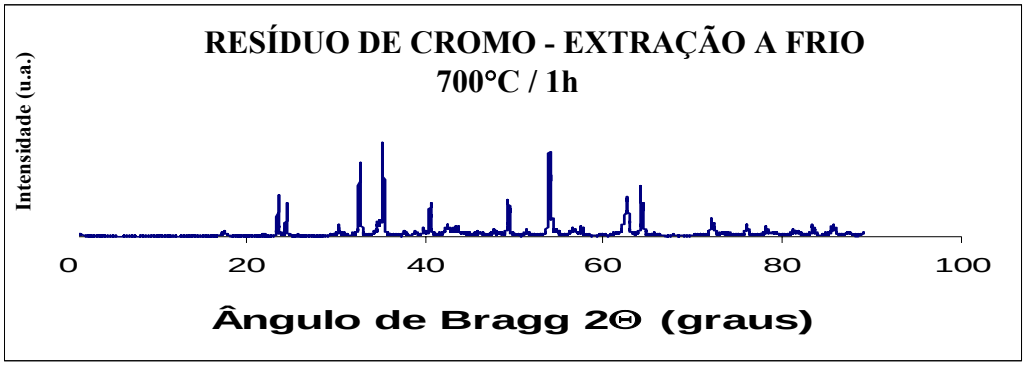

**Figura 17.** Curvas de difração de raios-X dos resíduos de cromo após extração a frio, a quente e sais de cloreto de sódio obtidos por evaporação das águas de lavagens.

### 4.2.3. Resultados do processo de oxidação dos resíduos de cromo durante a calcinação

Os resíduos de cromo após extração a frio ou a quente (**Cr LAV**), foram calcinados em quatro situações diferentes, como especificado abaixo:

- **Calcinação 1 – <u>Resultados dos resíduos de cromo ↓Ca lavados (Cr LAV) e calcinados a 700°C/patamar de 1h</u>**

Os resultados das curvas de difração de raios X identificados na **Figura 18** mostram que os resíduos de cromo após extração a frio e a quente, e posterior calcinação a 700°C/patamar de 1h respectivamente, apresentam-se nas formas cristalinas como sulfato de cálcio ($CaSO_4$) e óxido de cromo ($Cr_2O_3$), este último bastante importante para as composições dos pigmentos cerâmicos.



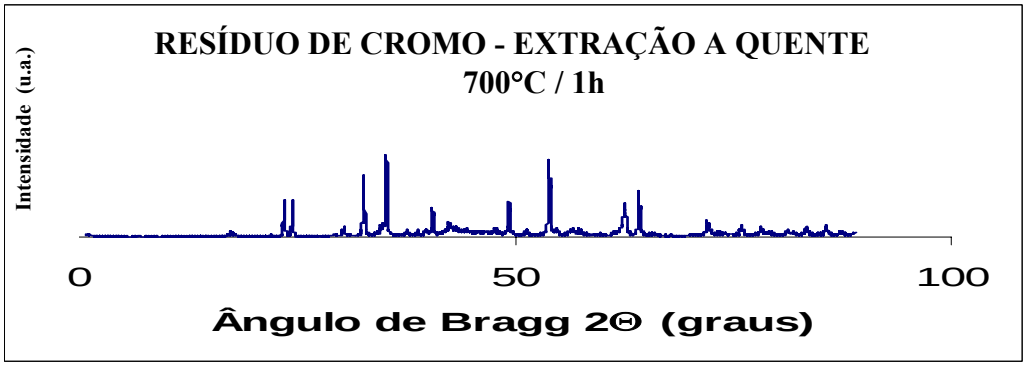




**Figura 18.** Curvas de difração de raios X dos resíduos de cromo após extração a frio e a quente, posterior calcinação a 700°C/patamar de 1h respectivamente, mostrando a presença de $Cr_2O_3$ e sulfato de cálcio.

O resultado do ensaio realizado por eletroforese capilar do resíduo de cromo por extração a frio e calcinado a 700°C/patamar de 1h, revelou a presença de cromo hexavalente Cr(VI) após a calcinação, sendo de 10,36mg/g do resíduo calcinado. Assim, pode-se concluir que a calcinação favorece o processo de oxidação do cromo trivalente Cr(III) à cromo hexavalente Cr(VI). A presença de matéria orgânica junto ao resíduo e a calcinação em cadinho com tampa, não são suficientes para garantir uma atmosfera redutora no forno, a qual seria importante para impedir a oxidação do cromo trivalente.

As curvas de difração de raios X do resíduo de cromo após extração a frio e calcinado, mostraram que ocorre a formação discreta a 700°C/patamar de 1h de estruturas cristalinas do óxido de cromo ($Cr_2O_3$) na forma óxida e escolaíta. Foi observado que com o aumento do tempo de calcinação para 4 horas os picos tornam-se mais intensos. Porém, com o aumento da temperatura de calcinação ocorre a formação em conjunto de outros óxidos de cromo – $MgCr_2O_4$, e $(Fe,Mg)(Cr,Fe)_2O_4$ – que intensificam-se continuamente durante o processo de calcinação. O sulfato de cálcio observado desde as menores taxas de calcinação, tem seu teor bastante diminuído até a temperatura de 1000°C/patamar de 3h.

A **Figura 19** mostra o resíduo de cromo após extração a frio e calcinado a 700°C/patamar de 1h.

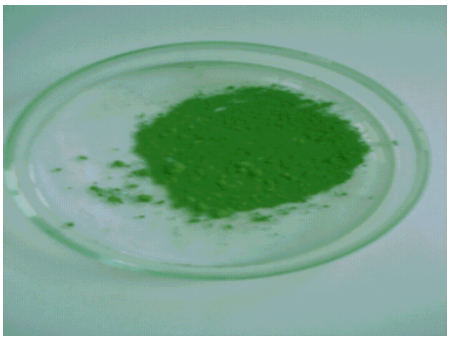


**Figura 19.** Resíduo de cromo após extração a frio calcinado a 700°C/patamar de 1h.

- **Calcinação 2 – <u>Resultados dos resíduos de cromo ↓Ca lavados (Cr LAV) e calcinados a diferentes tempos e temperaturas</u>**

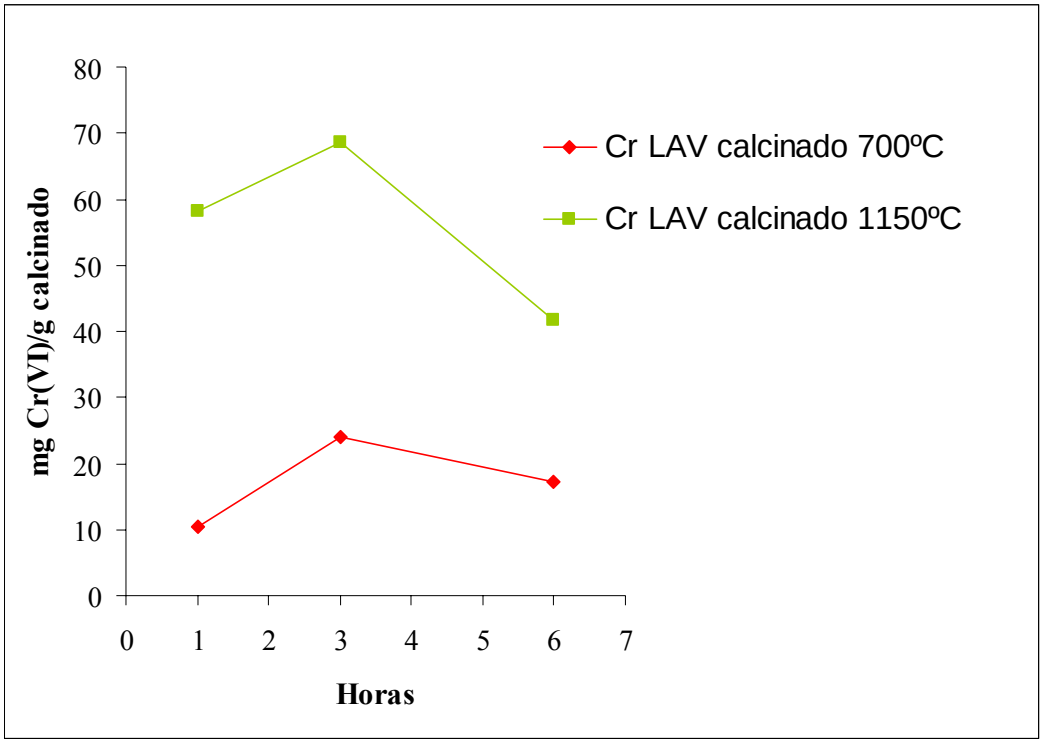
As amostras foram ensaiadas a duas temperaturas importantes, 700ºC e 1150ºC, a primeira é a temperatura em que toda a matéria orgânica deve ter sido consumida; a segunda temperatura é a temperatura de queima de massas cerâmicas da Indústria de Revestimentos.

A **Tabela 9 e Figura 20** identificam o comportamento do resíduo de cromo **(Cr LAV)**, precipitado com hidróxido de cálcio, com extração a frio, quando do aumento das temperaturas e tempos de calcinação.

**Tabela 9.** Determinação do teor de cromo hexavalente Cr(VI) por Eletroforese Capilar em mg/g (relativo a massa do resíduo calcinado), influência da temperatura e tempo de calcinação.

| **Amostras**<br>T QUEIMA (ºC) / t patamar (h) | **massa calcinado (g)** | **Volume (mL)** | **Cr(VI) (massa calcinado) (mg/g)** |
|---|---|---|---|
| **Cr LAV – 700ºC/1h** | 0,50 | 1000 | 10,36 |
| **Cr LAV – 1150ºC /1h** | 0,41 | 2030 | 58,25 |
| **Cr LAV – 700ºC /3h** | 0,50 | 1500 | 23,88 |
| **Cr LAV – 1150ºC /3h** | 0,22 | 3000 | 68,71 |
| **Cr LAV – 700ºC /6h** | 0,22 | 1000 | 17,19 |
| **Cr LAV – 1150ºC /6h** | 0,20 | 2250 | 41,63 |

Como observado, durante o ciclo de calcinação do resíduo de cromo **(Cr LAV),** ocorre a oxidação do cromo de Cr(III) para Cr(VI). O teor de cromo hexavalente Cr(VI) cresce com o aumento da temperatura. Inicialmente ocorre um aumento da concentração de Cr(VI) com o tempo de calcinação, porém para ambas temperaturas, acima de 3 horas ocorreu um decaimento do Cr(VI). Possivelmente, deve-se a formação de compostos com o cromo, sendo formadas estruturas mais estáveis, dentre elas a magnetita - $(Fe,Mg)(Al,Cr,Fe)_2O_4$. Este fato se repete mesmo à temperatura elevada de 1150ºC.



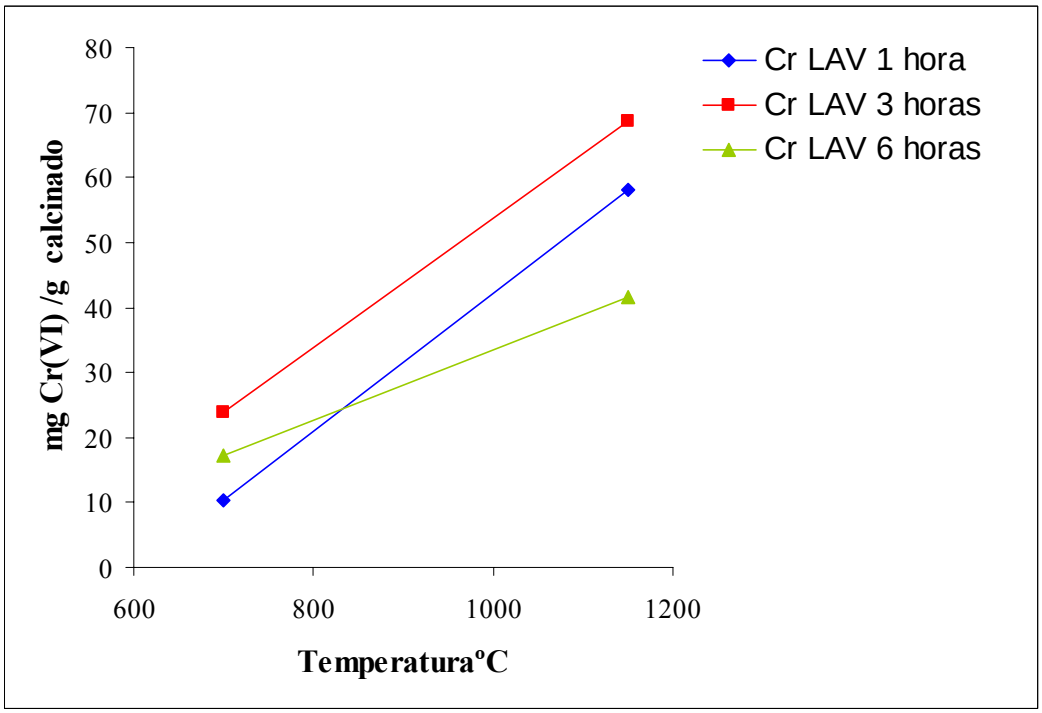




**Figura 20.** Gráficos da oxidação do cromo Cr(III) a Cr(VI) no processo de calcinação (temperatura e tempo de patamar).

Estes resultados comprovam a necessidade da adição de agentes redutores, durante o processo de calcinação, imprescindível para a obtenção de pigmentos cerâmicos, os quais impeçam ou minimizem a oxidação do Cr(III) para Cr(VI).

Ou ainda, a adição de outras matérias-primas ao resíduo de cromo, as quais formem compostos estáveis e possibilitem a incorporação do cromo em sua estrutura cristalina, impedindo a segregação do mesmo por lixiviação. Análises por Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS) podem mostrar pontualmente a localização ou não, do cromo na estrutura cristalina[90].

- **Calcinação 3 - <u>Resultados dos resíduos de cromo calcinados com agentes redutores</u>**

O objetivo da adição de agentes redutores durante o processo de calcinação foi favorecer uma atmosfera redutora, impedindo a oxidação do Cr(III). As amostras do resíduo de cromo foram misturadas a seco em liquidificador com os agentes redutores carvão ativo, negro de fumo, açúcar, óxido de ferro e óxido de antimônio, sendo posteriormente calcinadas em cadinhos com tampa. O procedimento experimental está descrito na **Figura 9,** composições e resultados estão descritos na **Tabela 10**.

Padronizou-se o volume da solução de lavagem para 250mL para uma massa de 0,27 a 0,47g do resíduo de cromo calcinado. Foi adotado o controle do ponto final da lavagem utilizando testes qualitativos com o reagente difenilcarbazida, o qual identifica pela cor (rósea) a presença de Cr(VI) retido ou não no resíduo de cromo.

**Tabela 10.** Resultados da concentração do Cr(VI) por Eletroforese Capilar em mg/g (relativo a massa do resíduo calcinado), quando da calcinação com agentes redutores.

| **COMPOSIÇÕES / PROCESSO** | **massa resíduo CALCINADO (g)** | **Vfinal (mL) COR** | **Cr(VI) (mg/g)** |
|---|---|---|---|
| Cr LAV **(REFERÊNCIA)**<br>Δ700ºC/1h→ agitador magnético 1h → filtração | 0,5000 | 1000<br>amarelo CL | **10,36** |
| Cr LAV + **Cativo (1:1)** .<br>Δ700ºC/1h→ agitador magnético 1h → filtração | 0,2711 | 250<br>amarelo CL | 13,30 |
| Cr LAV + **Cativo (1:1)**<br>Δ 700ºC/3h→ agitador magnético 1h.→ filtração | 0,4729 | 250<br>amarelo INT | 45,10 |
| Cr LAV + **Negro Fumo(1:1)**<br>Δ 700ºC/1h→ agitador magnético 1h → filtração | 0,2711 | 250<br>amarelo CL | 14,00 |
| Cr LAV + **açúcar(1:1)**<br>Δ 700ºC/1h→ agitador magnético 1h → filtração | 0,2711 | 250<br>amarelo INT | 83,30 |
| Cr **NLAV + $Fe_2O_3$** (90:10)<br>Δ 700ºC/1h→ agitador magnético 1h → filtra**ção** | 0,4500 | 250<br>amarelo INT | 122,20 |
| Cr **LAV + 5% $Sb_2O_3$**<br>Δ 700ºC/1h→ agitador magnético 1h →filtração | 0,3032 | 1500<br>amarelo INT | 44,40 |

CL : claro ; INT: intenso
Δ700ºC/patamar de 1h
V final : volume coletado das águas de lavagens (mL)

Um resumo dos principais resultados foram esquematizados abaixo:

- Os resultados da adição de agentes redutores: carvão ativo, negro de fumo, açúcar, óxido de ferro, óxido de antimônio; calcinado junto ao resíduo de cromo precipitado por cálcio (extração a frio) – **Cr LAV**, não foram satisfatórios. Todos os teores do cromo hexavalente apresentaram resultados superiores ao resultado

comparativo Cr LAV calcinado a 700°C/patamar de 1h (10,36mgCr(VI)/g resíduo calcinado).

- O patamar de calcinação de 1 hora não é suficiente para eliminar todo carbono do carvão ativo ou do negro de fumo. Ocorre uma calcinação desigual pela extensão do cadinho (diferentes colorações verde-acinzentadas). A coloração do resíduo de cromo calcinado somente é homogênea e verde com o período de 3 horas. Porém, com este tempo ocorre maior oxidação do cromo Cr(III) a Cr(VI), fato observado quando o carvão ativo é calcinado a 700°C/patamar de 3 horas, neste caso a água de lavagem tem cor amarela muito intensa e elevado teor de Cr(VI) = 45,10mg/g.

- A adição de óxido de antimônio 5% ($Sb_2O_3$)p.a. calcinado a 700°C/patamar de 1h, favoreceu a formação do Cr(VI). De acordo com a tese de Kanashiro[104], o óxido de antimônio atua como agente redutor em vidros. De acordo com o autor, faz-se necessário que as fusões se realizem em condições redutoras. Tais condições requerem o controle da pressão parcial de oxigênio, temperatura e/ou tempo, bem como da composição da amostra quanto a basicidade. A simples calcinação do resíduo de cromo com o óxido de antimônio em cadinho fechado, não foi suficiente para a redução da formação do cromo hexavalente.

- A composição Fe-Cr é muito usada na formulação de pigmentos cerâmicos comerciais, principalmente por apresentar um valor comercial baixo. É produzida por pequenos colorifícios. O elevado teor de cromo hexavalente Cr(VI)= 122,20mg/g do resíduo calcinado, pode ser pela presença de sais no resíduo de cromo, como o cloreto de sódio (NaCl), sendo um dos fatores para a maior oxidação do Cr(III) para formar cromato de sódio como Cr(VI)[22]. Foi realizado para este pigmento a difração de raios X (**Figura 21**), na qual pode-se observar a presença de cromita ($Fe^n$, Mg)O.(Cr, Al, $Fe^m$)$_2O_3$, além de (Fe, Mg)(Cr, Fe)$_2O_4$, $MgFeAlO_4$, $MgCr_2O_4$, baixos teores de $Cr_2O_3$, NaCl e $CaSO_4$. Pode ter ocorrido também que a temperatura e tempo de calcinação foram insuficientes, não havendo assim a formação de uma estrutura cristalina estável. Este ensaio precisará ser repetido utilizando uma formulação com resíduo de cromo lavado,

como foi observado anteriormente, garantirá maior segurança dos fornos, além de melhores características do pigmento cerâmico.

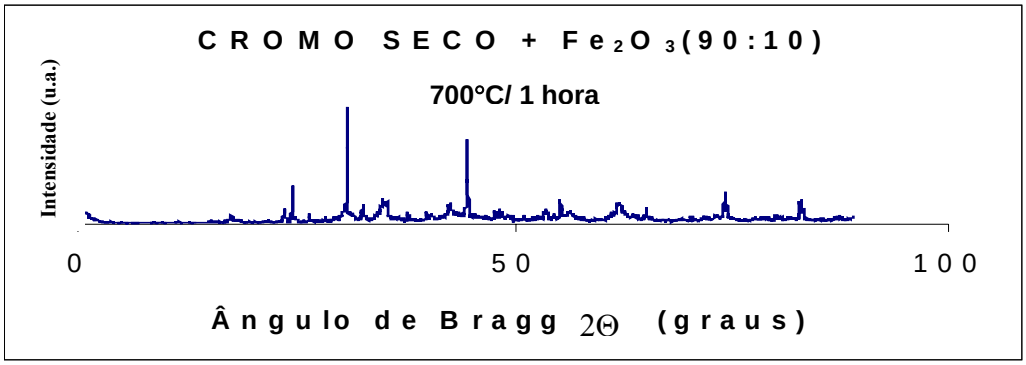



**Figura 21.** Curva de difração de raios X do pigmento Fe-Cr NLAV calcinado a 700°C/patamar de 1h.

- **Calcinação 4 – <u>Resultados dos resíduos de cromo com as matérias-primas hidróxido de alumínio e ácido bórico</u>**

A composição do pigmento cerâmico com adição de $Al(OH)_3$ e agente de fluxo $H_3BO_3$, calcinado a elevada temperatura, 1100ºC/patamar de 2h, obteve resultados satisfatórios. A **Tabela 11** mostra os resultados de duas formulações.

**Tabela 11.** Resultados da concentração do Cr(VI) por Eletroforese Capilar em mg/g (relativo a massa do resíduo calcinado), quando da calcinação com as matérias-primas $Al(OH)_3$ e $H_3BO_3$.

| COMPOSIÇÕES / PROCESSO | massa resíduo CALCINADO (g) | Vfinal (mL) COR | Cr(VI) (mg/g) |
|---|---|---|---|
| Cr LAV (2,02g) +**$Al(OH)_3$** (2g) +**$H_3BO_3$** (2%)<br>Δ1100ºC/2h → agitador magnético→ filtração | 0,3236 | 250<br>incolor | 0,93 |
| Cr LAV + **$H_3BO_3$** (2%)<br>Δ1150ºC/2h→agitador magnético 1h → filtração | 0,1921 | 1000<br>amarelo CL | 7,76 |

CL : claro

Vfinal : volume coletado das águas de lavagens (mL)

- Os resultados da determinação de Cr(VI) na composição do pigmento formado por resíduo de cromo lavado, $Al(OH)_3$ e $H_3BO_3$ , favoreceu baixo teor de Cr(VI) liberado (0,93mg Cr(VI)/g pigmento calcinado ou 1,2mg Cr(VI)/L). Resultado este abaixo de 5mg/L referente ao limite máximo permitido para o cromo hexavalente de acordo com a NBR10004: 2004 – Resíduos Sólidos – Classificação. Possivelmente, formou-se uma solução sólida, na qual o cromo incorporou-se à estrutura cristalina, tendo-se assim, menor cromo livre, e portanto menor teor de cromo no líquido lixiviado. Os resultados poderão ser posteriormente analisados junto à microscopia eletrônica de transmissão e XPS.

- A segunda composição comparativa a anterior, foi adicionado ao Cr LAV apenas o ácido bórico (2%). Analisando os dados de acordo com o trabalho de Muñoz e colaboradores[(90)] existe a possibilidade de que não ocorreu condição satisfatória para a formação de uma estrutura estável. O objetivo foi à formação do óxido de cromo como $Cr_2O_3$ , com a ajuda do óxido de boro como agente de fluxo, impedindo a oxidação do cromo trivalente. Porém, este não é um resíduo puro, muitos outros elementos químicos estão presentes, podendo afetar muitas características do vidrado, que podem alterar a interdifusão do cromo, e portanto sua incorporação dentro da estrutura formada. O autor observa que muitos parâmetros são importantes para que ocorra a interdifusão do cromo na estrutura, ou solução sólida, dentre eles a pureza dos reagentes e a distribuição granulométrica de todas as matérias-primas envolvidas.

### 4.2.4. Resultados preliminares das formulações dos pigmentos e vidrados

A **Tabela 12** mostra a satisfatória possibilidade de formulações do resíduo de cromo como pigmentos cerâmicos, aplicativos à indústria de revestimentos cerâmicos, ou até mesmo cerâmica artística. Os resultados das intensidades do **Cr NLAV** comparativos ao **Cr LAV**, mostraram pouco menor intensidade quando da remoção dos sais; porém faz-se necessário à calcinação do resíduo de cromo, ao contrário não há grande desenvolvimento da cor junto à frita. As diferentes cores,

brilhos e texturas encontradas nos fazem acreditar na possibilidade de sua aplicação como pigmentos cerâmicos, conforme algumas amostras preliminares da **Figura 22**.

**Tabela 12.** Ensaios preliminares das formulações dos pigmentos dos resíduos de cromo junto às fritas.

| **COMPOSIÇÃO** | **TEMPERATURA** QUEIMA (ºC) / patamar (min.) | **RESULTADOS** (cor / brilho ) |
|---|---|---|
| **Cr NLAV 5% + FMTM** | 900 / 5 | verde claro/refratário |
| **Cr NLAV Δ550ºC/1h 5% + FMTM** | 900 / 5 | verde folha / brilho |
| **Cr LAV Δ550ºC/1h 8% + FMTM** | 900 / 5 | verde folha / brilho |
| **Cr LAV Δ550ºC/1h 5% + FMTM** | 900 / 5 | verde folha -INT brilho |
| **Cr LAV Δ700ºC/1h 5% + FMOP** | 1140 / 5 | verde acinzentado -INT / pouco brilho |
| **Cr LAV 3% + FMTM** | 1100 / 3* | cor da massa |
| **Cr LAV 10% + FMTM** | 1100 / 3* | cor bege rústico |
| **Cr LAV 15% + FMTM** | 1500 / 120* | verde intenso brilho |

- INT: menos intenso

* queima em forno piloto industrial

**Figura 22.** Ensaios preliminares de composições de pigmentos formulados com os resíduos de cromo adicionados as fritas e vidro.

A figura mostra da esquerda para a direita as formulações do resíduo de 5% cromo seco não lavado (Cr NLAV), 5% Cr NLAV/Δ550ºC/1h, 8% Cr LAV Δ550ºC/1h e 5% Cr LAV Δ550ºC/1h, ambos com frita FMTM. A placa menor mostra a formulação com 5% Cr LAV Δ700ºC/1h na frita monoporosa opaca (FMOP).

A **Figura 23** mostra a incorporação do resíduo de cromo lavado (não calcinado) a frita FMTM, na massa para biqueima, nos teores 3 e 10%. A incorporação de 10% do resíduo de favoreceu uma tonalidade apreciada pelo mercado de revestimentos cerâmicos (marrom "rústico").

**Frita FMTM biqueima**

**3% Cr LAV** **10% Cr LAV**

**Figura 23.** Resíduo de cromo não calcinado (seco) lavado e incorporado à frita FMTM.

Para fins de uma análise preliminar ainda foi realizada uma fusão no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) – Laboratório de Processamento Cerâmico de Resíduos, com o resíduo de cromo precipitado por hidróxido de cálcio, após extração de sais - **Cr LAV** (15%). O resíduo foi misturado em moinho de bolas à frita transparente FMTM. Para a fusão do composto foi utilizado forno elétrico de laboratório, com elevador vertical, à 1500ºC/patamar de 2h. O material foi colocado em um cadinho cerâmico alto, quase cheio, porém durante o processo de calcinação ocorreu grande geração de gases transbordando o material externamente ao cadinho, formando assim, um vidrado de coloração rósea por toda sua superfície. Seguiu-se a remoção do cadinho utilizando pinça e luvas de amianto, para posterior vazamento do material para uma peça metálica. Porém, o resfriamento brusco e o pequeno volume que ficou no fundo do cadinho, não permitiram sua transferência. Neste primeiro ensaio foi observada a completa fusão do resíduo de cromo na frita e desenvolvimento da cor verde bastante homogênea, de acordo com a **Figura 24**.

Muitos outros ensaios seriam necessários para adequar formulações dos vidrados com o resíduo, diferentes formulações de fritas ou vidros, variações de temperaturas, tempos e ciclos de tratamento térmico, tendo como objetivo o estudo

de sistemas vitro-cerâmicos, com o controle dos mecanismos de nucleação e crescimento de cristais, utilizando o resíduo de cromo como agente nucleante[94].

**Figura 24.** Fusão da frita monoporosa transparente (FMTM) com adição do resíduo de cromo Cr LAV (15%) a 1500ºC/patamar de 2h.

### 4.2.5. Resultados preliminares da incorporação do resíduo de cromo em vidro

Os resultados obtidos quando da incorporação do resíduo de cromo ao vidro comercial em diferentes composições estão resumidos na **Tabela 13**.

**Tabela 13.** Ensaios preliminares da incorporação do resíduo de cromo como pigmento no vidro e / ou frita.

| COMPOSIÇÃO | TEMPERATURA QUEIMA (ºC)/patamar | RESULTADOS (cor / brilho ) |
|---|---|---|
| **Cr LAV Δ700ºC/1h (5%)** + Vidro de janela (95%) | 1000ºC/ 1h | verde claro não fundiu |
| **Cr LAV Δ700ºC/1h (20%)** + vidro (80%) → moagem (cadinho) | 1100ºC/ 1h | verde folha / brilho |
| Cr **LAV** (20%) + vidro (80%) → **mistura Vs**(8%) + frita FMTM (92%) | 1100ºC / 3min.* | verde claro brilho |
| Cr **LAV**Δ700ºC/2h (20%)+ vidro (80%) → **mistura Vc**(8%) + frita FMTM (92%) | 1100ºC / 3min.* | verde claro + intenso/ brilho |

* queima em forno piloto semi-industrial

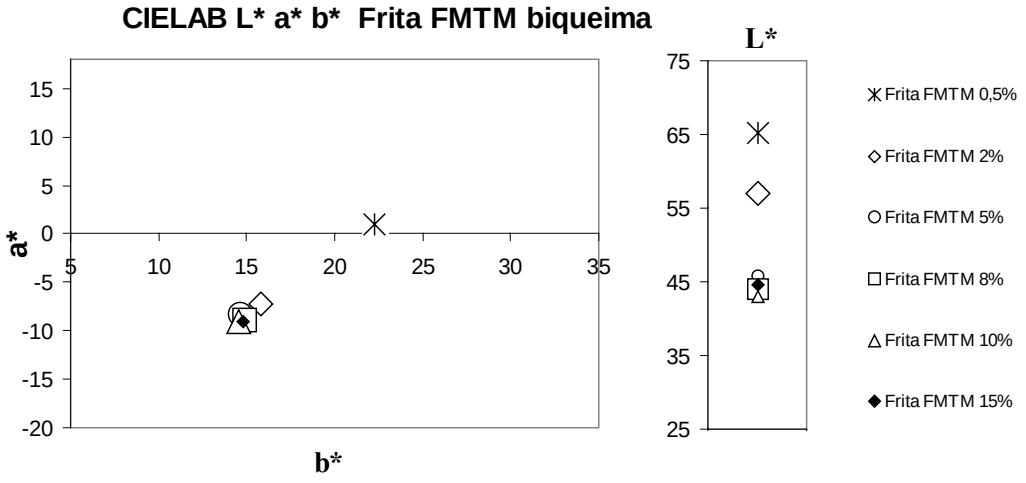
- A temperatura de 1000ºC/patamar de 1 hora não são suficientes para a completa fusão do resíduo de cromo **Cr LAV** calcinado a 700ºC/1h (5%) no vidro, possivelmente devido a presença de elementos químicos no resíduo de cromo, que conferem refratariedade. Como observado na **Figura 22,** cápsula de alumina, ocorreu o desenvolvimento da cor verde, o material permaneceu em grânulos.
- Com o aumento da temperatura para 1100ºC e patamar de 1 hora, e moagem da mistura resíduo e vidro em moinho de bolas, tem-se a completa fusão do resíduo de cromo **Cr LAV** calcinado a 700ºC/1h (20%) no vidro, desenvolvendo a cor verde folha intensa, bastante homogênea na estrutura vítrea e com brilho.
- A mistura do resíduo de cromo calcinado e não calcinado quando adicionados ao vidro de janela, com posterior adição à frita monoporosa transparente (FMTM) e aplicação à massa cerâmica para biqueima (queima em forno piloto semi-industrial), mostraram satisfatórios resultados perante aos parâmetros estéticos de cor, brilho e textura. Não existe a necessidade de calcinar o resíduo de cromo para obter-se uma tonalidade receptiva ao consumidor.

## 4.3. RESULTADOS DA ETAPA III

### 4.3.1. Ensaios Colorimétricos

As placas cerâmicas foram esmaltadas de acordo com as composições e procedimento experimental (**Figuras 10 e 11**), item **3.2.13**, sendo posteriormente avaliados visualmente quanto às suas características estéticas superficiais, para a observação da cor, textura, presença de depressões, fraturas e outros defeitos do vidrado cerâmico que descaracterizam a qualidade do produto final.

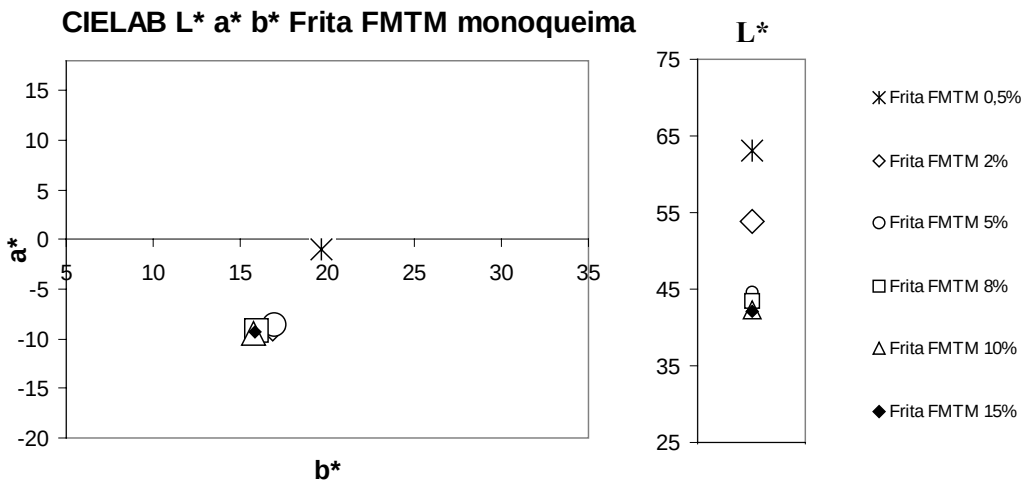
Os resultados analisados nas superfícies das placas cerâmicas, pelo equipamento espectrofotômetro de refletância, indicaram as coordenadas colorimétricas L* a* b*, obtidas com base no espaço de cor CIELAB, conforme **Figuras 25 a 30**. A axial L é uma indicação claro e escuro, conhecida como luminosidade e se estende de 0 (preto) a 100 (branco). A coordenadas a* é uma indicação de tonalidade na direção verde (-a*) para o vermelho (+a*) e a cordenada b* é uma indicação de tonalidade na direção do azul (-b*) para o amarelo (+b*). A combinação destas coordenadas indica a cor final do vidrado cerâmico.




| % | L* | A* | b* |
|---|---|---|---|
| 0,5 | 65,17 | 1,00 | 22,23 |
| 2 | 57,04 | -7,22 | 15,81 |
| 5 | 45,83 | -8,35 | 14,67 |
| 8 | 44,1 | -8,94 | 14,86 |
| 10 | 43 | -9,09 | 14,54 |
| 15 | 48,74 | -5,23 | 13,85 |

0,5% Cr 2% Cr 5% Cr 8% Cr 10% Cr 15% Cr

**Figura 25.** Resultados da representação CIEL*a*b* da frita monoporosa transparente FMTM com adições de (0,5-2-5-8-10-15%) do resíduo de cromo **Cr LAV** Δ700°/patamar de 2h, aplicadas à massa cerâmica biqueima. Seqüência de placas cerâmicas esmaltadas no forno semi-industrial à 1100ºC/patamar de 3min., ciclo total de 35 minutos.




| % | L* | a* | b* |
|---|---|---|---|
| 0,5 | 63,10 | -1,05 | 19,65 |
| 2 | 53,89 | -9,01 | 16,86 |
| 5 | 44,64 | -8,62 | 16,96 |
| 8 | 43,37 | -9,17 | 15,97 |
| 10 | 42,24 | -9,5 | 15,79 |
| 15 | 47,7 | -5,8 | 14,37 |

**0,5% Cr** **2% Cr** **5% Cr** **8% Cr** **10% Cr** **15% Cr**

**Figura 26.** Resultados da representação CIEL*a*b*da frita monoporosa transparente FMTM com adições de (0,5-2-5-8-10-15%) do resíduo de cromo Cr LAV Δ700°/patamar de 2h, aplicadas à massa cerâmica monoqueima. Seqüência de placas cerâmicas esmaltadas no forno semi- industrial a 1100ºC/patamar de 3min., ciclo total de 35 minutos.

Os resultados colorimétricos quando da adição à frita monoporosa transparente FMTM, às massas para biqueima e monoqueima, do resíduo de cromo Cr LAV calcinado a Δ700°/patamar de 2h (0,5 a 15%), podem ser resumidos como a seguir:

- A frita monoporosa transparente (FMTM) apresenta-se opaca em qualquer adição;

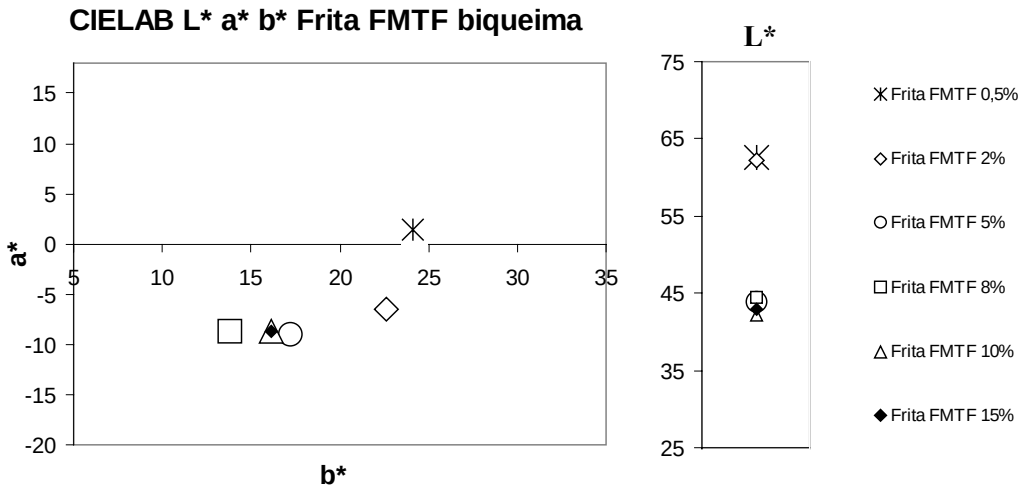
- A adição de 0,5% do resíduo de cromo à frita não foi efetiva para o desenvovimento da cor verde no vidrado;

- Com 0,5 e 2% a axial L conhecida como luminosidade é alta, direcionando-se para o branco (>L), para adições de 5 a 10% os valores de L são muito próximos, direcionando-se ao preto;

- A partir de 2% a cor verde se desenvolve obtendo-se a(-) e b(+), verde amarelado. De 5 a 10% tem-se para ambas as massas intensidades e tonalidades similares, pouco mais verde e menos amarelo, quanto maior a adição do resíduo;

- Na adição de 15% do resíduo de cromo lavado e calcinado à frita, para ambas as massas, ocorre uma inversão dos resultados, luminosidade mais alta e pouco menos verde, altera a textura superficial do vidrado, aparecem defeitos pontuais, aspereza e maior opacidade;

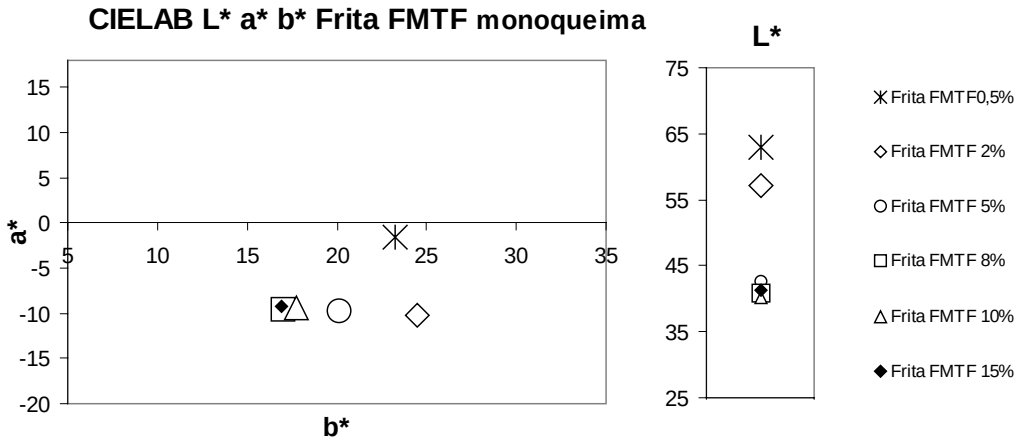
- As tonalidades observadas para as duas massas cerâmicas foram semelhantes.



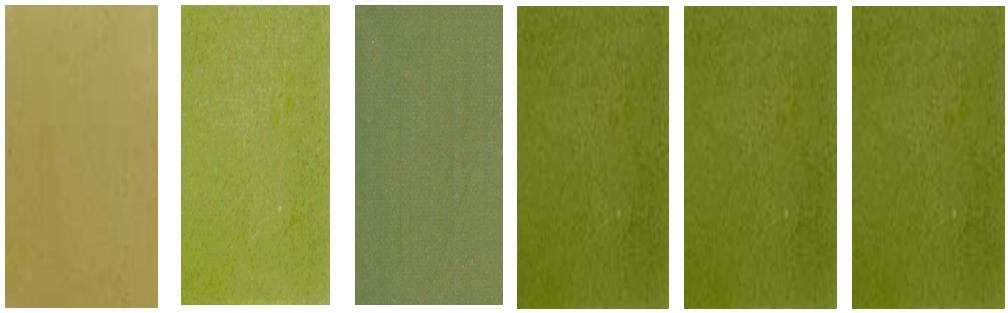

| % | L* | a* | b* |
|---|---|---|---|
| 0,5 | 62,66 | 1,40 | 24,14 |
| 2 | 62,21 | -6,52 | 22,61 |
| 5 | 43,86 | -9,02 | 17,21 |
| 8 | 44,56 | -8,63 | 13,85 |
| 10 | 42,18 | -8,72 | 16,14 |
| 15 | 43,03 | -8,7 | 16,16 |

**0,5% Cr** **2% Cr** **5% Cr** **8% Cr** **10% Cr** **15% Cr**

**Figura 27.** Resultados da representação CIEL*a*b*da frita monoporosa transparente FMTF com adições de (0,5-2-5-8-10-15%) do resíduo de cromo **CrLAV** Δ700°/patamar 2h, aplicadas à massa cerâmica para biqueima. Seqüência de placas cerâmicas esmaltadas no forno semi-industrial a 1100ºC/patamar de 3min., ciclo total de 35 minutos.




| % | L* | a* | b* |
|---|---|---|---|
| 0,5 | 62,88 | -1,63 | 23,22 |
| 2 | 57,23 | -10,27 | 24,5 |
| 5 | 42,57 | -9,75 | 20,13 |
| 8 | 40,79 | -9,54 | 17,03 |
| 10 | 40,21 | -9,35 | 17,75 |
| 15 | 41,37 | -9,21 | 16,89 |



**0,5% Cr** **2% Cr** **5% Cr** **8% Cr** **10% Cr** **15% Cr**

**Figura 28.** Resultados da representação CIEL*a*b* da frita monoporosa transparente FMTF com adições de (0,5-2-5-8-10-15%) do resíduo de cromo **Cr LAV** Δ700°/patamar 2h, aplicadas à massa cerâmica para monoqueima. Seqüência de placas cerâmicas esmaltadas no forno semi-industrial a 1100ºC/patamar de 3min., ciclo total de 35 minutos.

Os resultados colorimétricos quando da adição à frita monoporosa transparente FMTF, às massas para biqueima e monoqueima, do resíduo de cromo Cr LAV calcinado a Δ700°/patamar de 2h (0,5 a 15%), podem ser resumidos como a seguir:

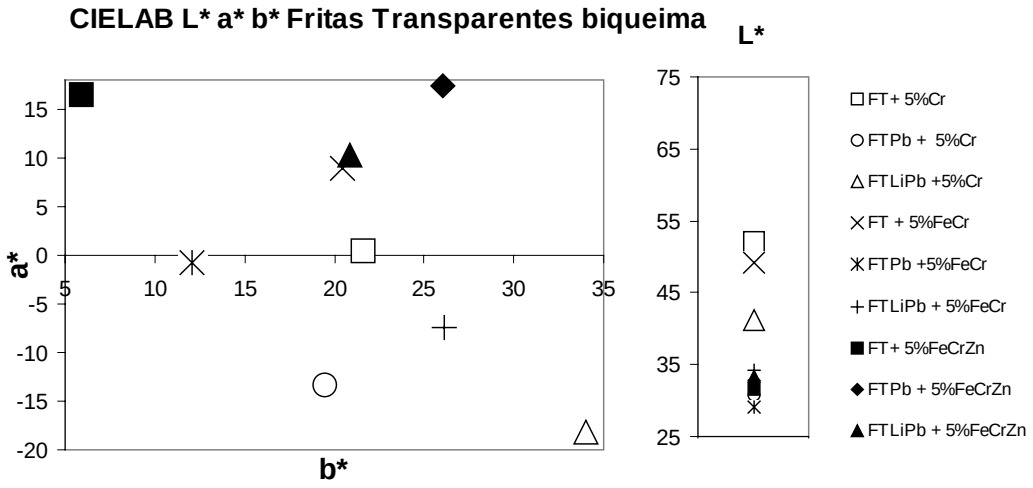
- A frita monoporosa transparente (FMTF) apresenta-se com brilho para adições até 10%. A partir de então, do mesmo modo que a frita (FMTM), adições de 15% do resíduo de cromo, ocorre uma alteração em sua textura superficial, aparecem defeitos pontuais, aspereza e opacidade;

- A luminosidade diminui com a adição do resíduo de cromo até 10%, quando então ocorre uma inversão, para ambas as massas;

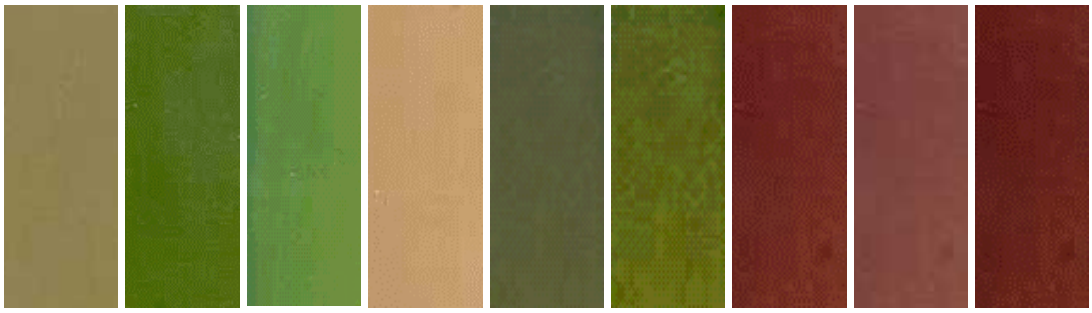
- A tonalidade verde a (-) não se altera muito para adições de 5 a 15% para ambas as massas, sendo mais sensível para o amarelo b(+) que varia de acordo com a composição e massas cerâmicas;

- Os resultados para ambas às fritas e massas cerâmicas quanto à luminosidade e tonalidade, foram muito similares, com exceção do brilho.

A interpretação dos valores colorimétricos L* a* b* das fritas **FT, FTPb e FTPbLi** com adições de 5% das composições formuladas com o resíduo de cromo, nas duas massas cerâmicas biqueima e monoqueima, estão resumidas a seguir:

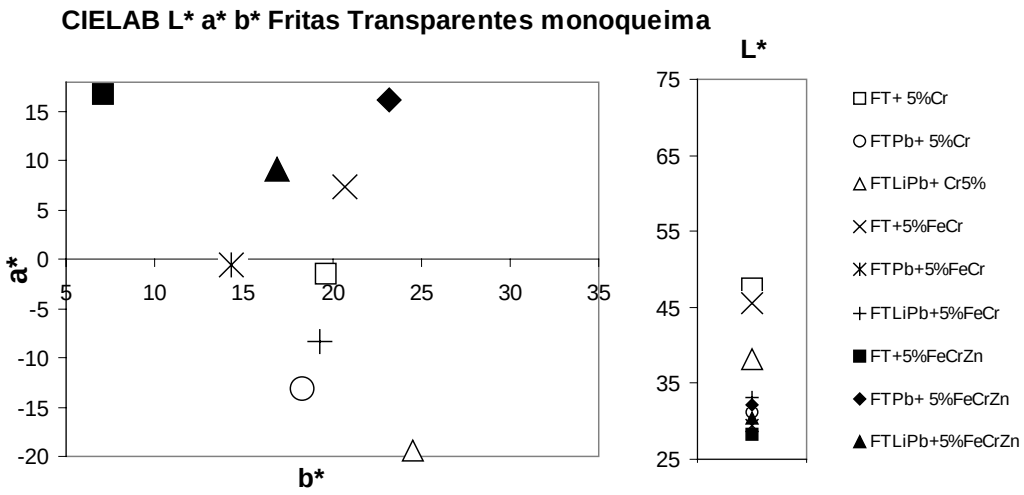



| COMPOSIÇÃO | L* | a* | b* |
|---|---|---|---|
| **5% Cr LAV Δ700ºC/2h + FT** | 52,11 | 0,42 | 21,58 |
| **5% Cr LAV Δ700ºC/2h + FTPb** | 31,28 | -13,07 | 18,32 |
| **5% Cr LAV Δ700ºC/2h + FTLiPb** | 41,2 | -18,13 | 34,01 |
| **5% Fe - Cr NLAV Δ700ºC/1h + FT** | 49,11 | 8,89 | 20,49 |
| **5% Fe - Cr NLAV Δ700ºC/1h + FTPb** | 29,19 | -0,82 | 12,03 |
| **5% Fe - Cr NLAV Δ700ºC/1h +FTLiPb** | 34,27 | -7,45 | 26,16 |
| **5% Fe-Cr-Zn Δ1150ºC/5h + FT** | 31,49 | 16,42 | 5,89 |
| **5% Fe-Cr-Zn Δ1150ºC/5h + FTPb** | 32,81 | 17,36 | 26,07 |
| **5% Fe-Cr-Zn Δ1150ºC/5h + FTLiPb** | 33,4 | 10,25 | 20,84 |

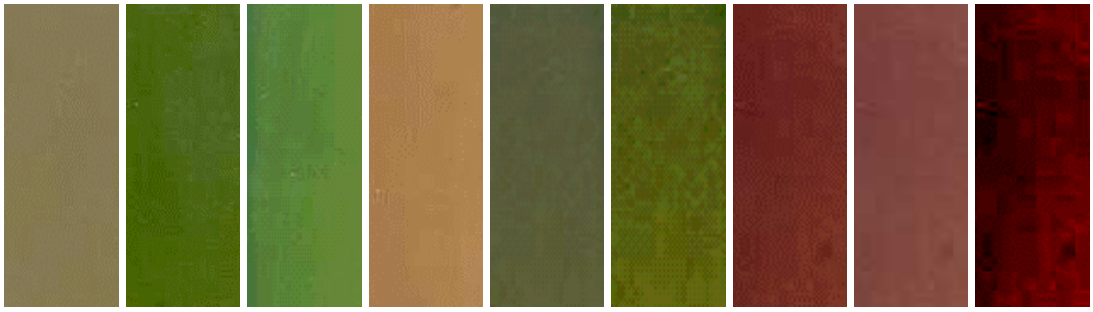


5% Cr | 5% Fe-Cr | 5% Fe-Cr-Zn

**Figura 29.** Resultados da representação CIEL*a*b* das fritas FT, FTPb e FTPbLi com adições de 5% do resíduo de cromo Cr LAV Δ700°/patamar de 2h, aplicadas à massa cerâmica para biqueima. Seqüência de placas cerâmicas queimadas no forno semi-industrial a 1100ºC/ciclo 35min.




| COMPOSICÃO | L* | a* | B* |
|---|---|---|---|
| **5% Cr LAV Δ700ºC/2h + FT** | 47,53 | -1,5 | 19,66 |
| **5% Cr LAV Δ700ºC/2h + FTPb** | 30,80 | -13,27 | 19,50 |
| **5% Cr LAV Δ700ºC/2h + FTLi Pb** | 38,18 | -19,4 | 24,52 |
| **5% Fe - Cr NLAV Δ700ºC/1h + FT** | 45,47 | 7,38 | 20,68 |
| **5% Fe - Cr NLAV Δ700ºC/1h + FTPb** | 29,46 | -0,54 | 14,3 |
| **5% Fe -Cr NLAV Δ700ºC/1h + FTLiPb** | 33,06 | -8,27 | 19,3 |
| **5% Fe-Cr-Zn Δ1150ºC/2h + FT** | 28,3 | 16,87 | 7,11 |
| **5% Fe-Cr-Zn Δ1150ºC/2h + FTPb** | 32,17 | 16,14 | 23,16 |
| **5% Fe-Cr-Zn Δ1150ºC/2h + FTLiPb** | 30,46 | 9,16 | 16,88 |



5% Cr | 5% Fe-Cr | 5% Fe-Cr-Zn

**Figura 30.** Resultados da representação CIEL*a*b* das fritas FT, FTPb e FTPbLi com adições de 5% do resíduo de cromo **Cr LAV** Δ700°/2h, aplicadas a massa cerâmica para monoqueima. Seqüência de placas cerâmicas queimadas no forno semi-industrial a 1100ºC/ciclo 35 minutos.

A adição de 5% do resíduo de cromo **CrLAV** Δ700°C/patamar de 2h às fritas FT, FTPb e FTLiPb, apresentaram resultados bastante satisfatórios, coloração intensa e muito brilho, para ambas as massas. Para facilitar a interpretação dos resultados, os mesmos foram interpretados pelas fritas:

- Na **Frita FT** não houve desenvolvimento da cor verde de cromo, por ser uma frita com elevado teor de zinco. A tonalidade muda um pouco para os dois tipos de massas, o verde a(-) desenvolve-se somente na massa para monoqueima, com aplicação do engobe;
- Na **Frita FTPb** desenvolve um verde folha > a(-) muito intenso, com muito brilho para ambas as massas cerâmicas;
- Na Frita **FTLiPb** o verde é mais amarelado (>b+), que se modifica entre as massas, verde mais amarelado para biqueima, com brilho e intensidade mais clara (>L) relativo a frita anterior.

A adição de 5% da formulação **Fe-CrNLAV** Δ700°C/patamar de 1h às fritas FT, FTPb e FTLiPb, apresentaram os resultados:

- Na **Frita FT** desenvolveu a cor marrom claro, com similares tonalidades (a+ e b+), pouco maior intensidade para a massa monoqueima (<L);
- Na Frita **FTPb** desenvolveu a cor verde a(-), porém sujo/escuro. Para ambas às massas, tonalidades e intensidades são muito próximas;
- Na Frita **FTLiPb** satisfatoriamente a cor verde apresenta-se com maior definição > a(-), verde mais amarelado >b(+), acentuando-se para a massa biquema.

E finalmente, para a adição de 5% da formulação **Fe-Cr-Zn** Δ1150°C/patamar de 2h às fritas FT, FTPb e FTLiPb, apresentaram os resultados:

- Na **Frita FT** desenvolveu a cor marrom avermelhado intenso, a(+) é elevado (mais vermelho), b(+) diminui bastante (menos amarelo). Observa-se frita mais leitosa na superfície (esfumaçado branco);
- Na Frita FTPb também desenvolveu-se a cor marrom avermelhada, porém maior b(+)/ acentua-se o amarelo, similares tonalidades e intensidades;
- Na Frita FTLiPb desenvolve a cor marrom menos avermelhada a(+) diminui. Como b(+) para a massa monoqueima é menor relativo à massa biqueima (menos amarelo), observa-se nesta um vidrado mais intenso.

Foi realizada a análise CIEL*a*b* nas placas cerâmicas quando das adições de 3 e 10% do resíduo de cromo lavado diretamente à frita FMTM. O resíduo de cromo lavado Cr LAV pode ser satisfatoriamente incorporado diretamente à frita monoporosa transparente (FMTM), em adições de 10%, apresentou L=66,40/ a=4,94 e b=25,65, sendo a cor característica marrom claro amarelado (tonalidade rústica, com brilho), de aceitação para pisos cerâmicos. Para adições de 3% não ocorreu o desenvolvimento de alguma cor no vidrado cerâmico, permanecendo a cor de fundo da massa cerâmica (L=82,40/ a=1,04 e b=21,40).

A **Tabela 14** resume a análise dos resultados comparativos entre as composições com o pigmento verde do colorifício (linha de produção) e composições formuladas com o resíduo de cromo.

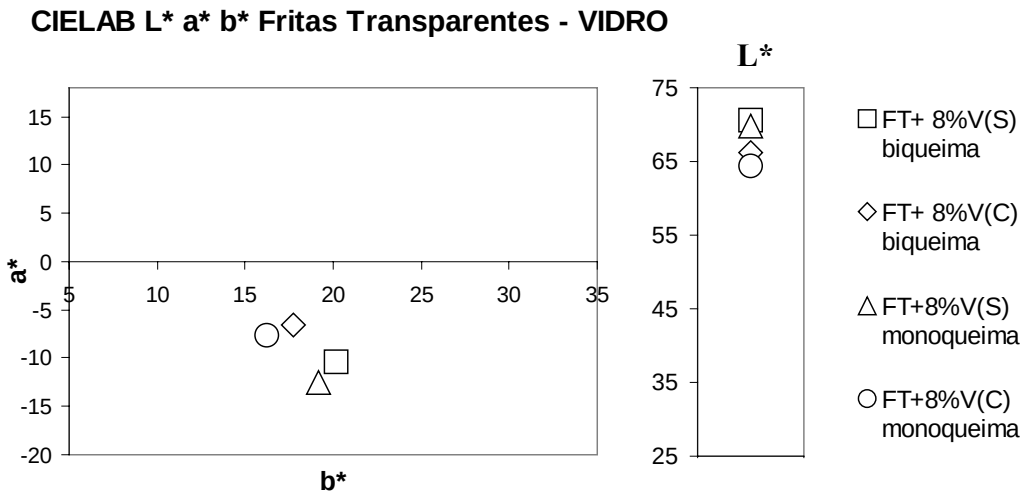
**Tabela 14.** Resultados comparativos da representação CIEL*a*b* entre pigmento verde de um colorifício e composições com resíduo de cromo **CrLAV**.

| COMPOSIÇÃO | L* | a* | b* |
|---|---|---|---|
| **4% pigmento verde colorifício + Frita (P)** | **29,10** | **-23,37** | **25,60** |
| **5% Cr LAV 700°C/ 2h + Frita FTPb** | 30,80 | -13,27 | 19,50 |
| **10% Cr LAV 700°C/ 2h + Frita FMTM** | 42,24 | -9,50 | 15,79 |
| **15%(CrLAV+$Al(OH)_3$+$H_3BO_3$)+FMTM** Δ1100°C/2h | 36,12 | -4,52 | 13,01 |

Frita (P) : frita comercial da linha de produção

- Pode-se identificar a composição 5% **Cr LAV** 700°C/ 2h + Frita FTPb como a mais próxima. Os resultados mostram-se um pouco menos intensos (>L), menos verde (<a-) e satisfatoriamente com menor tonalidade amarelo (<b+). Conclui-se que a adição do resíduo de cromo beneficiado como pigmento à esta frita, diminui os parâmetros de tonalidade (um pouco menos verde e amarelo), e têm pouca influência na intensidade. Porém, um excelente resultado, pequenos ajustes na composição inicial, ou até mesmo final utilizando o óxido de cromo comercial pode garantir uma formulação perfeita. Outras composições utilizando diferentes fritas também podem ser corrigidas antes da calcinação ou por mistura a composição final.
- Os resultados da composição **Fe-Cr-Zn** formulada a partir do resíduo de cromo que melhor se identificou ao pigmento marrom da linha de produção de uma indústria cerâmica (L=17,00/ a=21,40 e b=21,00), está também relacionada à formulação 5% Fe-CrLAV-Zn Δ1150°C/patamar de 5h com a frita PTPb (L=32,81/ a=17,36 e b=26,07). Sua intensidade é um pouco menor (>L), de tonalidade marrom com um pouco menos vermelho e amarelo, bastante atrativa ao mercado de revestimentos cerâmicos. Outras composições também podem sofrer correções anteriormente a calcinação ou após o processamento do pigmento cerâmico.

As composições em que os resíduos de cromo Cr LAV seco ou calcinado Δ700°/patamar de 2h são incorporados ao vidro de janela junto à frita FMTM foram resumidos na **Figura 31**, sendo avaliadas os parâmetros CIEL*a*b*.




| | massa | L* | a* | b* |
|---|---|---|---|---|
| Vs | ( b ) | 70,54 | -10,35 | 20,14 |
| | (m) | 69,8 | -12,5 | 19,16 |
| Vc | ( b ) | 66,16 | -6,54 | 17,76 |
| | (m) | 64,39 | -7,65 | 16,23 |

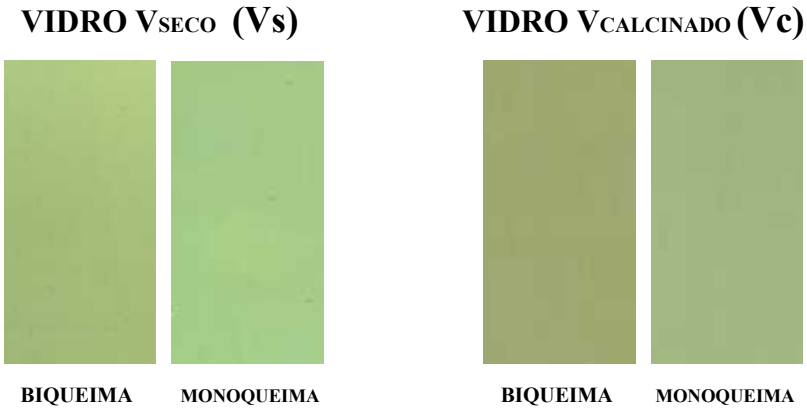



**Figura 31.** Resultados da representação CIE L*a*b* da incorporação dos resíduos de cromo Cr LAV seco ou calcinado Δ700°/patamar de 2h ao vidro de janela e à frita FMTM, aplicadas à massa cerâmica para biqueima e monoqueima. Seqüência de placas cerâmicas esmaltadas no forno semi-industrial a 1100ºC/patamar 3 min.,ciclo 35 minutos.

- Pode-se concluir que é possível a incorporação dos resíduos de cromo CrLAV seco ou calcinado a 700ºC/patamar 2h ao vidro de janela e à frita, obtendo-se boas características de tonalidade e intensidade, agradáveis ao consumidor.

- A composição seca Vs obteve luminosidade que direciona-se para o branco (>L), muito próximas entre as duas massas, biqueima e monoqueima. A tonalidade é verde amarelado a(-) e b(+), um pouco mais verde na massa monoporosa.

- A composição calcinada Vc tem sua luminosidade um pouco menor, direcionando-se para o preto/ escuro (<L). A tonalidade é um pouco menos verde < a(-) e amarelada < b(+), relativo a composição seca, o que lhe confere uma aparência de um verde mais "sujo". Para ambas as massas os resultados de intensidades e tonalidades são muito similares.

### 4.3.2. Resultados dos ensaios de lixiviação

A **Tabela 15** mostra os resultados obtidos por Eletroforese Capilar da concentração do Cr(VI) após a lixiviação dos botões de fusão (**Figura 32**) quebrados, moídos e separados na peneira ABNT 16 - abertura 1mm (**Figura 33**), conforme procedimento descrito no ítem 3.2.16.

**Figura 32.** Botões de fusão queimados em forno piloto semi-industrial à temperatura de 1100ºC/ciclo de 35min., com patamar de 3 minutos.

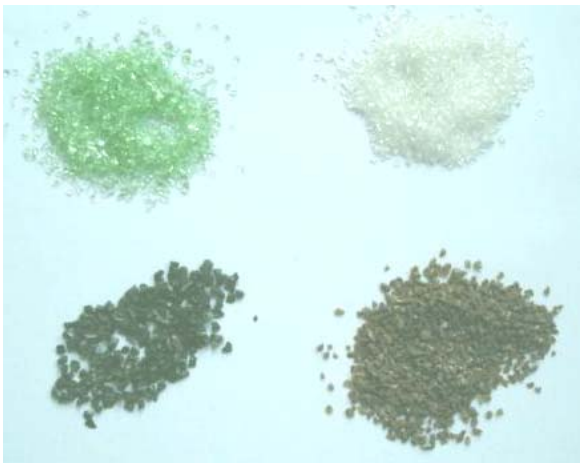


**Figura 33.** Fração retida na peneira ABNT 16 (abertura de 1mm) para Ensaio de Lixiviação, utilizando botões de fusão de vidrados, frita e vidro.

**Tabela 15**. Resultados da identificação do cromo hexavalente por Eletroforese Capilar, no líquido lixiviado em (mg/L) e (mg/g) relativo a massa do resíduo calcinado (pigmento).

| COMPOSIÇÕES | $pH_{lixiviado}$ | Cr(VI) mg/L (lixiviado) | Cr(VI) mg/g (vidrado) |
|---|---|---|---|
| **Frita FMTM** | 2,93 | nd | nd |
| **Vidro de garrafa verde** | 2,94 | nd | nd |
| **2% Cr LAV** Δ700°C/2h + **FMTM** | 3,13 | 0,38 | 0,0086 |
| **15% Cr LAV** Δ700°C/2h + **FMTM** | 2,95 | < 0,10 | < 0,0023 |
| **10% Cr LAV** Δ700°C/2h + **FMTF** | 3,66 | 0,34 | 0,0076 |
| **5% Cr LAV** Δ700°/2h + **FTPb** | 3,27 | 0,17 | 0,0040 |
| **5%Fe.Cr LAV.Zn** Δ1150°C/5h + **FT** | 3,21 | nd | nd |
| **15%(CrLAV+$Al(OH)_3$+$H_3BO_3$)+FMTM** Δ1100°C/2h | 3,11 | nd | nd |

nd = não detectado pelo aparelho

Pode-se observar alguns resultados importantes:

- O processo de lixiviação com ácido acético 0,5N (solução de extração 1) baseado na norma NBR10005, realizado com o material fragmentado dos botões de fusão (1mm), pelo período de 12 horas, tiveram resultados plenamente satisfatórios. Deve ser destacado que a norma **ABNT-NBR 10004** estabelece limites para cromo total de **5mg/L** (solução lixiviada). Os resultados para cromo hexavalente foram satisfatórios, segundo limites máximos estabelecidos por diversos órgãos e governos (vide **Tabela 1**).

- A incorporação do pigmento cerâmico ao vidrado no ciclo de queima da peça cerâmica 1100ºC/35 minutos, possivelmente garante a formação de uma estrutura que impeça a saída do cromo de sua matriz.

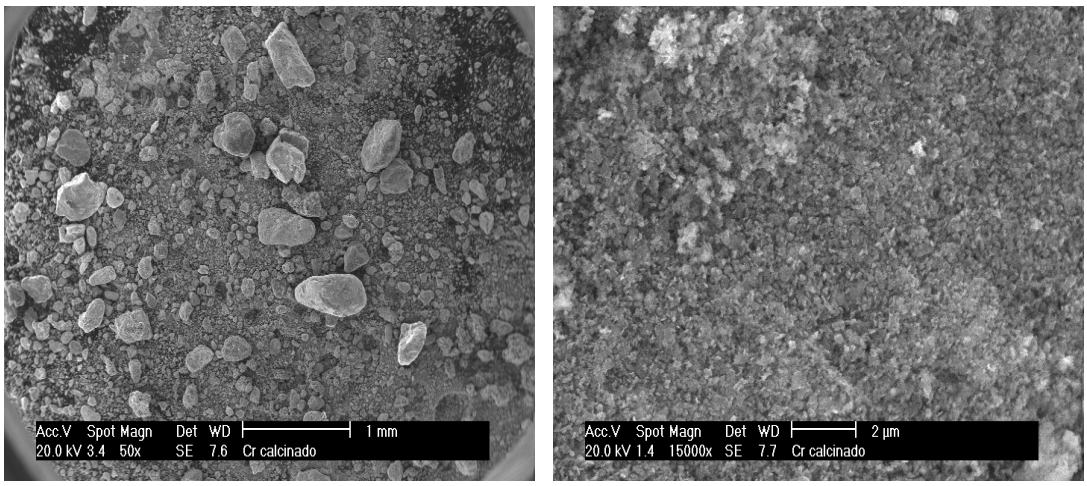
- Os resultados de lixiviação da frita monoporosa transparente e comparativamente a de um pedaço de vidro de garrafa verde, não evidenciaram cromo hexavalente.

- As formulações de pigmentos de cromo comerciais não são necessariamente de uma única matéria-prima, o óxido de cromo, portanto existem algumas formulações com óxido de ferro, zinco e alumínio. Assim, é possível a fomação de estruturas mais estáveis, como os espinélios que impeçam a liberação do cromo. Como especificado na literatura os sistemas base dos vidrados Fe-Cr-Zn, Fe-Cr-Zn-Al, Cr-Al, entre outros, formam estruturas estáveis[(90)].

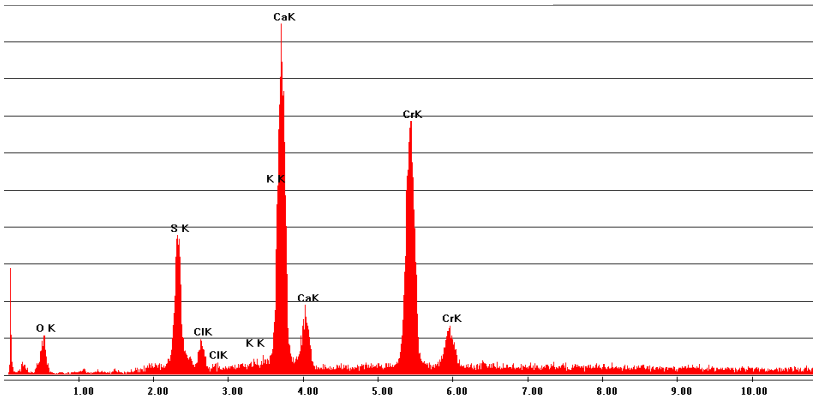
- O resultado da determinação de Cr(VI) na formulação do pigmento com hidróxido de alumínio e ácido bórico (2%) incorporados ao resíduo de cromo (15%) na frita FMTM também teve resultados satisfatórios, não apresentando Cr(VI) lixiviado. A análise por DRX poderá complementar este resultado.

### 4.3.3. Resultados dos Ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura

A **Figura 34** mostra as micrografias das amostras de resíduo de cromo calcinado a 700ºC/patamar de 2h. A amostra apresenta uma distribuição de partículas muito ampla, heterogênea, de arestas arredondadas, não angulosas, com diferentes tamanhos que variam de sub-μm a 0,7mm. A composição observada pela análise por EDS indicou ser o material calcinado constituído principalmente de cromo e oxigênio, e percentagens menores de Ca/ S /Mg e traços de Fe/ Si/ Al / P. Observa-se o aparecimento destes últimos picos quando comparados ao resíduo de cromo lavado e não calcinado, e o desaparecimento dos picos de Cl e K. A calcinação dos carbonatos e sulfatos fez com que o resíduo de cromo calcinado apresentasse na análise por EDS menores teores de Ca e S.




**Resíduo de cromo lavado Cr LAV**




**Resíduo de cromo calcinado**

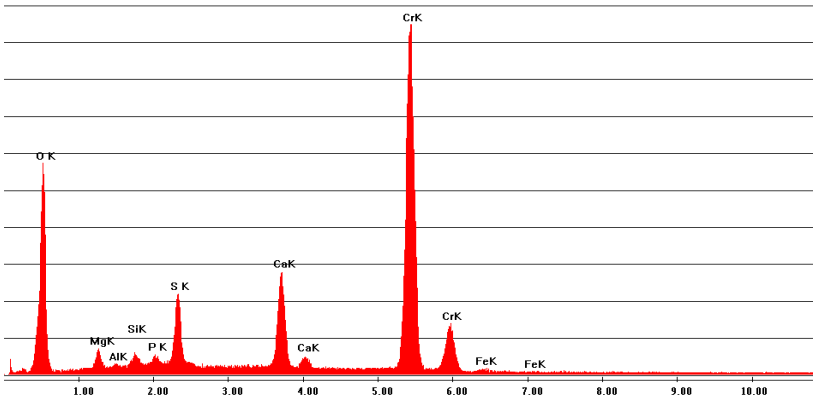



**Figura 34.** Micrografia do resíduo de cromo lavado e calcinado (Cr LAV/ 700ºC / patamar de 2h). (a) 50X e (b) 15000X, e espectros EDS do resíduo de cromo lavado e calcinado.

A **Figura 35** mostra as micrografias da peça cerâmica, após o ciclo de queima, cortada no sentido transversal, de composição contendo a frita monoporosa transparente (FMTM), rica em $SiO_2$ / CaO / $Al_2O_3$ / ZnO / $B_2O_3$ / $K_2O$ e incorporação de 15% do resíduo de cromo lavado e calcinado a 700ºC/patamar de 2h.

A micrografia (a) mostra com ampliação de 350X, onde a matriz do vidrado cerâmico (cinza escuro) apresentou elevada densificação ao longo de sua secção transversal, contendo porosidade fechada, a qual caracteriza a retenção de bolhas gasosas. A presença de elevados teores de ZnO, $B_2O_3$ e $K_2O$ na formulação da frita, provavelmente promove a formação de um fluxo viscoso na temperatura de queima, que auxilia a maior densificação do corpo vidrado, porém o tempo de queima (1100ºC/ciclo total de 35 minutos), provavelmente não foi suficiente para a completa degazeificação das bolhas gasosas que permaneceram aprisionadas e distribuídas no vidrado, como mostrado nas ampliações com 2000X (b), 8000X (c) e 12000X (d). Pode-se observar, uma segunda fase (cinza claro) onde partículas de diferentes formas e tamanhos irregulares estão distribuídas de forma aleatória e heterogênea por toda a matriz. A micrografia (b) com ampliação 2000X detalha a incorporação do vidrado transparente na massa cerâmica, que durante o processo de queima funde-se à massa. A micrografia (c) mostra uma distribuição aleatória de uma segunda fase (cinza claro) na matriz do vidrado não permitindo definir se ocorreu cristalização no resfriamento ou se são partículas do resíduo de cromo insolúveis dispersas na matriz. E finalmente, a micrografia (d) apresenta com aumento de 12000X a matriz do vidrado contendo bolhas gasosas (cinza escuro).

A análise por EDS no MEV resultou nos espectros apresentados na **Figura 36**, em que foi possível à identificação dos componentes presentes na segunda fase (cinza claro - micrografia c) e na matriz do vidrado contendo a segunda fase (cinza escuro - micrografia d).

As análises por EDS estão representadas na **Tabela 16**.

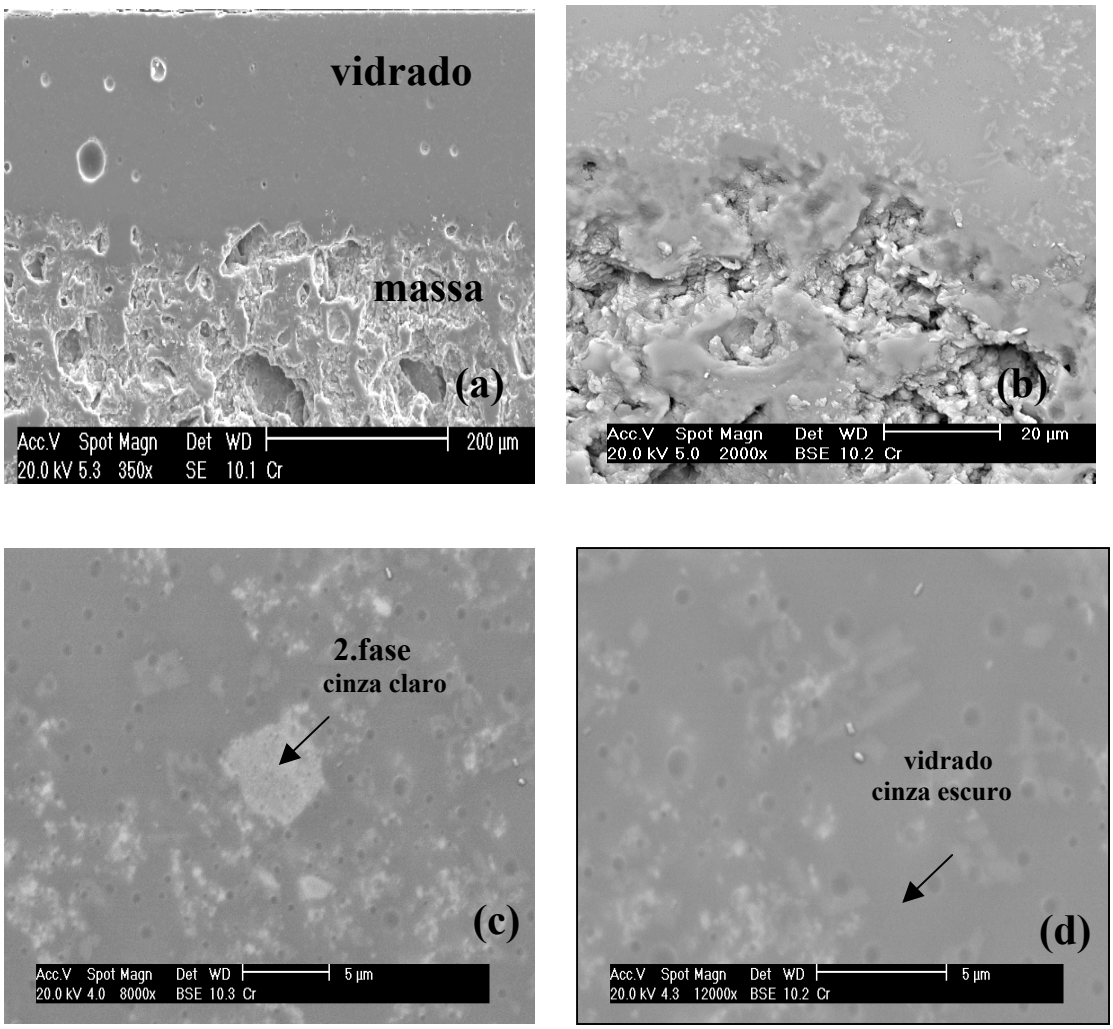
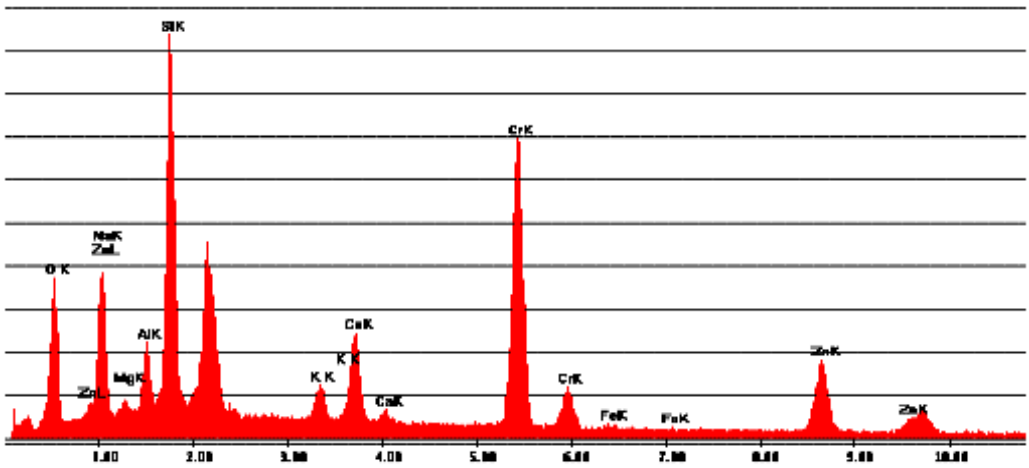



**Figura 35.** Micrografias da frita FMTM + 15% resíduo de cromo (Cr LAV) e calcinado a 700ºC / patamar de 2h **(a)** secção transversal mostrando a matriz do vidrado contendo bolhas gasosas e abaixo a massa cerâmica; **(b)** incorporação do vidrado à massa durante o processo de queima; **(c)** distribuição aleatória de uma segunda fase (cinza claro); **(d)** matriz do vidrado contendo bolhas gasosas (cinza escuro).

**segunda fase presente na matriz (c)**




**matriz do vidrado contendo a 2. fase(d)**

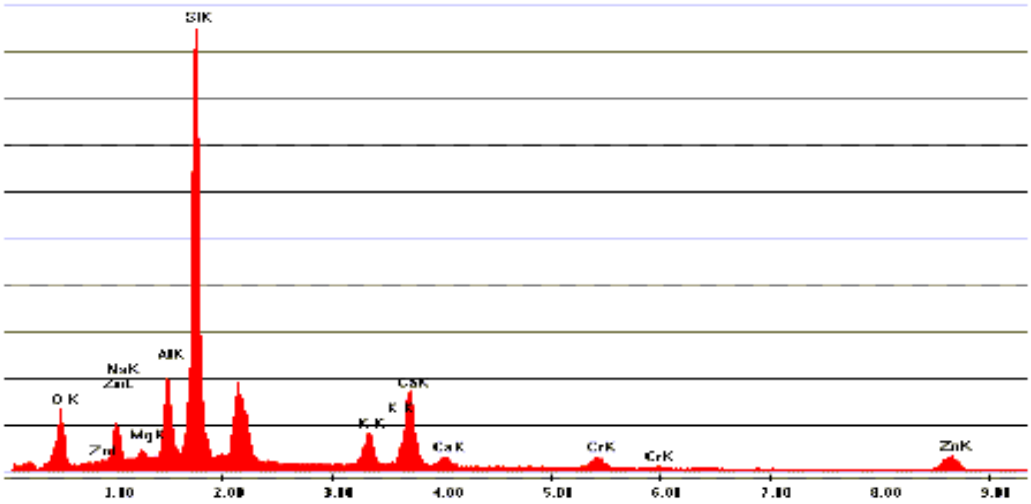


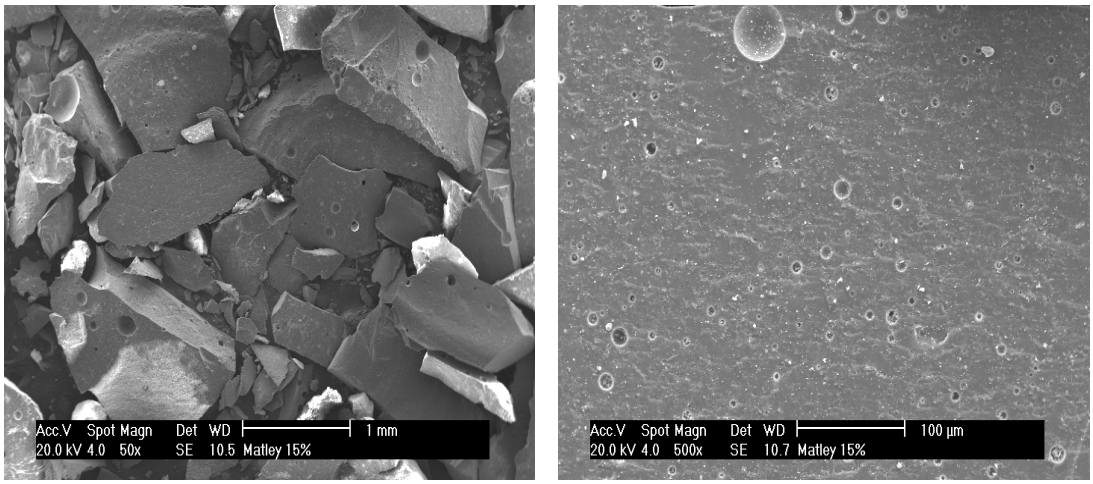

**Figura 36.** Espectros de EDS do vidrado composto pela frita FMTM com adição de 15% Cr LAV/calcinado a 700ºC/ patamar de 2h, mostrando os elementos presentes na 2.fase (c) e matriz contendo a 2.fase (d).

**Tabela 16**. Resultados semi-quantitativos por EDS em % peso dos elementos presentes na segunda fase (**Figura 35c**) e matriz contendo vidrado e segunda fase (**Figura 35d**).

| **ELEMENTO QUÍMICO** | **VIDRADO** (matriz) ( % peso ) | **SEGUNDA FASE** ( % peso ) |
|---|---|---|
| Cr | 3.12 | 31.81 |
| Si | 41,01 | 17,86 |
| Ca | 11,50 | 5,14 |
| Al | 7,31 | 3,59 |
| Mg | 1,41 | 0,93 |
| Zn | 13,07 | 26,12 |
| Na | 0,60 | 0,00 |
| K | 4,50 | 1,86 |
| O | 17,48 | 12,04 |

Os resultados mostraram que a matriz constitui-se principalmente de Si/ O/ Zn / Ca/ Al seguindo-se K, Cr (3,12%), Mg e traços de Na. A segunda fase presente na matriz do vidrado possui elevado teor de Cr (31,81%), Zn, O e Si, além de menores teores de Ca, Al, K e Mg. Com exceção do Cr, Ca, Mg e Na; os demais pertencem em maiores teores à frita. Possivelmente, pelos resultados apresentados ocorreu uma interdifusão do vidrado formado pela frita FMTM (contendo elevados teores de Zn, Si, Al e K) para a segunda fase, durante o ciclo de queima da peça cerâmica. O elevado teor de cromo na segunda fase indica que essa fase deve ser originária das partículas do resíduo de cromo. Essas indicações poderiam ser confirmadas por análises mais detalhadas utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão.

Outras análises foram realizadas utilizando a mesma técnica por MEV /EDS, em uma amostra de um botão de fusão, queimado junto com a placa cerâmica esmaltada, no mesmo ciclo de queima 1100ºC/ciclo de 35min., com patamar de 3 minutos. A **Figura 37** mostra as micrografias com aumento de 50X e 500X em que observa-se partículas lisas, angulosas (identificando-se com a fratura de materiais vítreos), superfície razoavelmente lisa e a presença de poros esféricos.



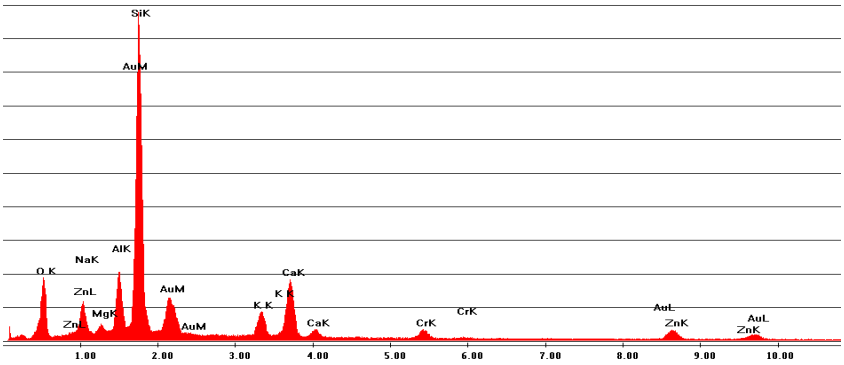




**Figura 37.** Micrografias e espectros EDS do botão de fusão composto pelo vidrado (frita FMTM com adição com adição de 15% Cr LAV/ calcinado a 700ºC/ patamar de 2h).

Os resultados por EDS identificaram teores dos elementos químicos muito semelhantes aos apresentados no botão de fusão e placa cerâmica, queimados juntos, no ciclo de queima em forno piloto semi-industrial: Cr (3,04%), Si (38,60%), Ca (10,76%), Al (7,40%), Mg (1,31%), Zn (12,06%), Na (1,84%), K (4,55%) e O (20,44%).

### 4.3.4. Resultados de difração de raios X nos botões de fusão após queima em forno semi-industrial

Os resultados das curvas de difração de raios X, realizados na frita FMTM e duas composições de vidrados formulados a partir do resíduo de cromo Cr LAV e calcinado, são apresentados abaixo (**Figuras 38 a 40**).

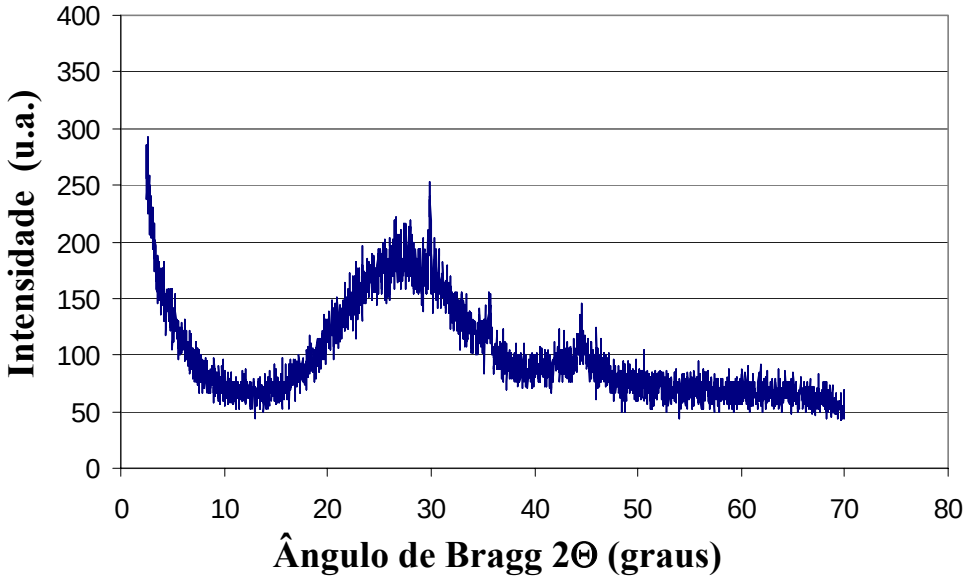



**Figura 38.** Curva de difração de raios X da frita FMTM após queima a 1100ºC/ ciclo total 35 minutos e patamar de 3 minutos, ensaio realizado no botão de fusão.

Os resultados da curva de difração da frita FMTM obtida após queima da peça cerâmica esmaltada, 1100ºC/ ciclo total de 35 min., identificados no botão de fusão, apresentou uma curva característica de um material vítreo, contendo pequenos picos, os quais podem ser associados, possivelmente, à presença de um silicato de cálcio e alumínio – $Ca_5Al_{10}SiO_{22}$ [ficha JCPDS 24-0179] – e/ou silicato de cálcio, magnésio, alumínio e ferro ou, ainda, diopsídio: $Ca(Mg,Fe,Al)\ (Si,Al)_2O_6$ [ficha JCPDS 38-0466].

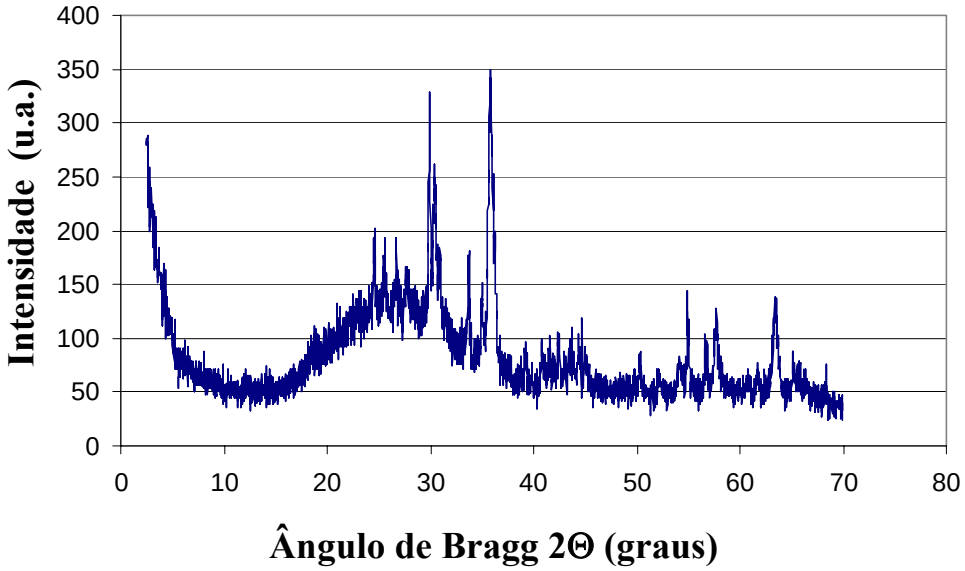



**Figura 39.** Curva de difração de raios X da frita FMTM com 15% do resíduo de cromo calcinado a 700ºC/ 2h , ensaio realizado no botão de fusão.

Ao incorporar-se 15% do resíduo de cromo Cr LAV calcinado a 700ºC/ patamar de 2h a frita FMTM, a curva de difração de raios X realizada com o botão de fusão, identificou a presença de alguns picos pequenos sobre a banda amorfa relativa à fase vítrea. Estes picos possivelmente são identificados como formações cristalinas de: escolaíta $Cr_2O_3$ [fichas JCPDS 38-1479 e 06-0504], diopsídio $Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$ [ficha JCPDS 38-0466], zinco cromita $ZnCr_2O_4$ [ficha JCPDS 22-1107] e ferro aluminato de magnésio $MgFeAlO_4$ [ficha JCPDS 11-0009]. Note-se que se o ciclo de queima fosse mais lento, existe a possibilidade de intensificação dos picos obtidos por DRX, devido ao aumento da quantidade e tamanho dos cristais da fase cristalina.

Correlacionando com os resultados da microscopia eletrônica de varredura, podemos concluir que a matriz do vidrado apresenta-se amorfa. Como os resultados por EDS indicaram a presença de 3,12% (em peso) do elemento químico cromo, o mesmo possivelmente entrou na rede e está dissolvido na matriz vítrea e provém do resíduo de cromo calcinado introduzido na frita. Deve estar ocorrendo, no ciclo de queima, uma interdifusão entre a composição do vidrado (matriz) e as partículas do

resíduo de cromo, formando uma segunda fase (cinza claro na micrografia), composta principalmente por zinco e cromo.

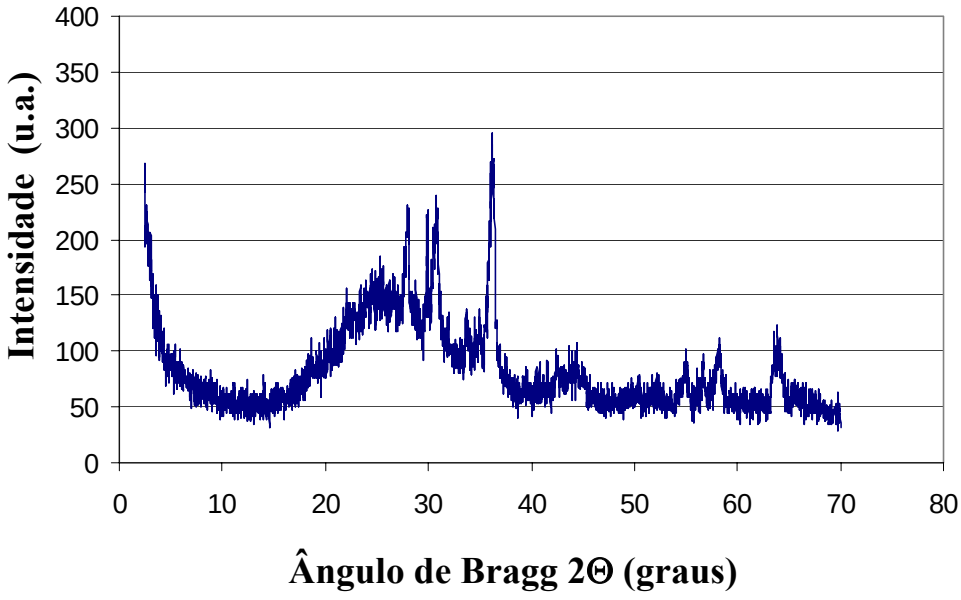



**Figura 40.** Curva de difração de raios X da frita FMTM com 15% do pigmento formado pelo resíduo de cromo calcinado a 700ºC/ 2h + hidróxido de alumínio e ácido bórico, ensaio realizado no botão de fusão.

Do mesmo modo a formulação do pigmento com a introdução de hidróxido de alumínio / ácido bórico ao resíduo de cromo Cr LAV calcinado à frita FMTM, favoreceu a formação de poucos picos. A estrutura apresentou-se majoritariamente amorfa, com a presença de pouco material cristalino. Estes picos foram identificados como sendo possivelmente das fases escolaíta $Cr_2O_3$ [fichas JCPDS 38-1479 e 06-0504], diopsídio $Ca(Mg,Fe,Al)\ (Si,Al)_2O_6$ [ficha JCPDS 38-0466], zincocromita $ZnCr_2O_4$ [ficha JCPDS 22-1107] e magnésiocromita $(Mg,Fe)(Cr,Al)_2O_4$ [ficha JCPDS 09-0353].

### 4.3.5. Resultados dos Ensaios de Absorção Atômica

Os resultados do ensaio de Absorção Atômica encontram-se na **Tabela 17** .

**Tabela 17.** Concentração do cromo total presente nas amostras de líquidos lixiviados em mg/L, realizada por Absorção Atômica.

| ELEMENTOS ( mg/L ) | COMPOSIÇÕES ( PIGMENTO / FRITA ) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 15% CrLAV FMTM | 2%Cr LAV FMTM | 10% Cr LAV FMTF | 5%Cr LAV FTPb | 5% FeCr FT | 5%FeCrZn FT |
| $Cr_{total}$ | 0,40 | 0,15 | 0,90 | 0,41 | 0,18 | 0,045 |

De acordo com a norma **ABNT – NBR 10004: 2004** – Resíduos Sólidos – Classificação, o limite máximo para o teor de cromo total no extrato lixiviado é de **5mg/L** (vide **Tabela 1**) s resultados das composições de vidrados (pigmentos cerâmicos e fritas), observou-se que todas as amostras tiveram a concentração de cromo total abaixo do limite especificado pela norma.

### 4.3.6. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A análise de identificação do cromo hexavalente e cromo trivalente foi realizada pela técnica RPE com o objetivo da verificação do problema de oxidação do cromo, durante o processo de calcinação do resíduo de cromo lavado.

A **Figura 41** mostra o espectro do EPR do resíduo de cromo após a extração de sais (Cr LAV) e do resíduo de cromo lavado e calcinado a 700°C/1 hora. Não foram encontradas as linhas de ressonância em $g_1$, $g_2$ e $g_3$ , referentes a Indução Magnética de $H_1$~(825±25)G, $H_2$ ~(1250 a 1375±25)G e $H_3$ ~(1650±25)G respectivamente. O resíduo de cromo não revela tais sítios para os íons $Cr^{3+}$ e $Fe^{3+}$ em $g_1$, $g_2$ e $g_3$.

A eliminação de sais no processo de extração permite uma composição do resíduo basicamente de $Cr(OH)_3$, portanto íons $Cr^{3+}$, obtendo-se pelo espectro intensidade de aproximadamente $25x10^3$u.a.. O espectro exibe linhas de ressonâncias

largas e assimétricas em $g_4$ (H~ 3350±25G) referentes aos íons $Cr^{3+}$ / $Fe^{3+}$ , não sendo satisfatório, pois identifica nesta linha de ressonância, impurezas do ferro presente no resíduo de cromo. Segundo Karapetyan(104) as linhas de ressonância do íon $Cr^{3+}$ têm valores similares aos do íon $Fe^{3+}$. Com a calcinação do resíduo de cromo Cr LAV (cadinho fechado) a matéria orgânica pode favorecer uma atmosfera redutora, atuando na diminuição da intensidade para $17x10^3$u.a.. Nessa linha de ressonância pode estar presente $Cr^{3+}$ / $Fe^{3+}$ e $Cr^{5+}$ em $g_5$ (H~3375±25G). A linha de absorção em $g_5$ é atribuída a íons $Cr^{5+}$isolados (Karapetyan, 1963; Iwamoto, 1980)

A adição de 5% do óxido de antimônio p.a. ao resíduo de cromo lavado Cr LAV com posterior calcinação a 700°C/1 hora (cadinho com tampa), identificou semelhante espectro, porém com menor intensidade, $9x10^3$u.a. . Possivelmente, nesta linha de ressonância podem estar presentes novamente $Cr^{3+}$ / $Fe^{3+}$ e $Cr^{5+}$ em $g_5$ (H~3400G).

A ocorrência de uma multiplicidade de espécies de íons no resíduo de cromo influenciam grandemente os mecanismos de transferência de carga envolvidos entre $Cr^{3+}$, $Cr^{5+}$e $Cr^{6+}$. Portanto, estes resultados não são conclusivos, existem muitos elementos químicos presentes no residuo que atuam como interferentes para esta análise.

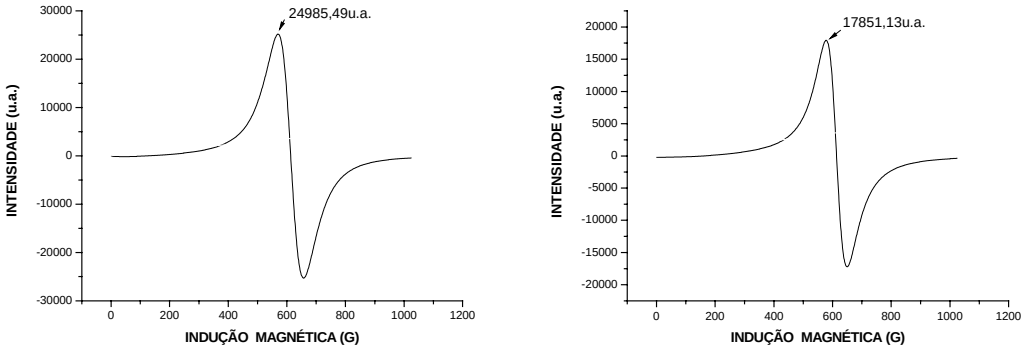



**Figura 41.** Espectros de RPE das amostras Cr LAV e Cr LAV calcinado a 700°C/patamare 1 hora.

## 4.4 Considerações Finais

Os resultados da análise química dos resíduos do processo de curtimento do couro apresentam elementos químicos – principalmente cromo – de importância para a manufatura de pigmentos cerâmicos.

A pesquisa mostrou resultados satisfatórios, podendo constituir-se numa forma de utilização industrial desses resíduos, desde que eles sejam previamente lavados para a remoção do excesso de sais solúveis. Para tanto, a extração a frio com lavagem a vácuo foi a mais rápida, econômica e eficiente ao nível de laboratório. Estudos mais aprofundados do processo de lavagem são indicados, pois o resíduo encontra-se impregnado de compostos orgânicos, os quais dificultam a solubilização dos sais. O processo de extração a frio e lavagem consegue remover aproximadamente 93% de sódio, 89,3% de cloretos e 70% de sulfatos.

A técnica por eletroforese capilar foi de grande importância para avaliar quantitativamente à presença de sais, além de contribuir para a identificação do cromo em suas formas de $Cr^{3+}$ e/ou $Cr^{6+}$ nas diferentes etapas do processamento: resíduo industrial, calcinado, lixiviado e produto final como vidrado cerâmico.

O resíduo de cromo seco, precipitado por hidróxido de cálcio coletado na indústria, satisfatoriamente não apresenta cromo hexavalente, sendo evidenciado pelas técnicas por eletroforese capilar, colorimetria por difenilcarbazida ou, qualitativamente, pelo método SMWW.

A análise por difração de raios X a diferentes temperaturas revelou, após tratamento a 700°C por 2 horas a presença de óxido de cromo $Cr_2O_3$. Com o aumento da temperatura até 1100°C ocorre a formação de compostos óxidos contendo ou não cromo, na forma de cromatos, ferro-aluminatos e magnetita.

As análises térmica diferencial e gravimétrica evidenciaram a elevada presença de matéria orgânica, além da decomposição dos grupos sulfatos e carbonatos.

A oxidação do Cr(III) a Cr(VI) ocorreu quando da calcinação do resíduo de cromo, tendo sido identificada sua presença por técnicas analíticas, tanto qualitativamente, como quantitativamente. O resultado por eletroforese capilar

identificou 10,36 mgCr(VI)/g do resíduo de cromo calcinado a 700°C/patamar de 1 hora ou 1,036% (percentagens mássicas).

Com base nos resultados da calcinação pode-se observar que com o aumento da temperatura de 700 para 1150°C ocorreu a oxidação do Cr(III) para Cr(VI). Porém, é significativa a influência do tempo no patamar de calcinação (1, 3, 6 horas), em que, para temperaturas acima de 3 horas ocorre um decaimento do Cr(VI), possivelmente pela formação de estruturas/compostos mais estáveis.

Aspectos quanto ao potencial de oxidação do cromo utilizando agentes redutores (carvão ativo, negro de fumo, açúcar, óxido de ferro e óxido de antimônio) foram bastante explorados na literatura. Porém, estes compostos são indicados para processos de remediação com o solo ou misturados a lodos industriais, em temperatura ambiente, não tendo apresentado resultados satisfatórios quando submetidos a processos de calcinação a elevadas temperaturas.

Foi possível a incorporação de 10% do resíduo de cromo lavado Cr LAV seco à frita FMTM, apresentando bons resultados estéticos quanto à cor e textura, tonalidade marrom claro amarelado (rústico), de boa aceitação e aspecto agradável para pisos cerâmicos.

A tonalidade obtida adicionando-se 5 a 10% do resíduo de cromo lavado e calcinado às fritas transparentes é o verde intenso, com boas características estéticas quanto à textura final, brilho e ausência de defeitos pontuais, além da viabilidade econômica de processamento e reciclagem. A obtenção de vidrados cerâmicos com diferentes tonalidades de verde, marrom, rosa, cinza e preto são alcançadas a partir da mistura com diferentes composições de fritas, ou ainda, a incorporação de outros resíduos industriais, tais como, borra de retífica de motores, borras de zinco, cobre, ferro, alumínio e níquel. Os resultados foram compatíveis com os pigmentos comerciais da linha de produção.

A mistura de hidróxido de alumínio e o agente de fluxo ácido bórico ao resíduo de cromo lavado levou a resultados satisfatórios, impedindo a segregação do cromo da formulação do pigmento formulado à temperatura de 1100°C/ patamar de 2 horas. Os resultados por lixiviação de acordo com a norma NBR10005 mostraram que o teor de Cr(VI) foi de 0,93mg Cr(VI)/ g do pigmento calcinado (ou 0,093% em peso).

A incorporação do resíduo de cromo seco ou calcinado em vidro de janela e posterior adição à frita FMTM também favoreceu a tonalidade verde (claro) de aceitação comercial pela Indústria de Revestimentos.

As análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura, EDS e DRX no vidrado, após o ciclo de queima semi-industrial, quando da incorporação de 15% do resíduo de cromo lavado e calcinado, mostraram que a matriz do vidrado apresenta-se amorfa, contendo algum cromo dissolvido na matriz vítrea. Por outro lado pode estar ocorrendo, durante o ciclo de queima, uma interdifusão entre a composição do vidrado (matriz) e as partículas do resíduo de cromo, com a formação de uma segunda fase contendo principalmente os elementos químicos zinco e cromo. Resultados similares foram encontrados para o pigmento Cr-Al.

Foram realizadas análises tentativas utilizando a técnica de ressonância paramagnética de elétrons (EPR). Entretanto, os resultados foram pouco conclusivos, principalmente por causa da presença de teores de ferro nas amostras, indicando-se, por outro lado, seu uso acoplado à técnica de espectrometria de absorção óptica.

É de especial importância o conhecimento do processo produtivo, origem e caracterização química dos resíduos industriais envolvidos, a fim de conseguirmos composições ou o desenvolvimento de um novo produto de valor comercial, além de aspectos economicamente viáveis de reciclagem.

O estudo da reciclagem do resíduo de cromo proveniente da Indústria do Couro na formulação de pigmentos cerâmicos é possível, com redução no custo final dos pigmentos. Economicamente, o resíduo seria empregado como uma alternativa ao óxido de cromo comercial de alto custo pela Indústria de Revestimentos Cerâmicos, minimizando, além disso, grandes impactos ambientais e problemas de acondicionamento de resíduo tóxico.

# 5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta pesquisa podem ser resumidos nas seguintes conclusões:

- O resíduo de cromo da Indústria do Curtume tem grande potencial para ser utilizado como pigmento, podendo representar uma linha econômica de produtos para o segmento de Revestimentos Cerâmicos.

- Existe a necessidade de beneficiamento do resíduo de cromo, principalmente para a extração de sais solúveis que podem prejudicar a qualidade final do vidrado ao qual o resíduo for incorporado.

- A calcinação do resíduo oxida o cromo trivalente para cromo hexavalente.

- Para calcinação à temperatura de 700°C foi identificada a presença de escolaíta $Cr_2O_3$ como fase cristalina. Com o aumento da temperatura até 1150°C, ocorre a formação de outros compostos contendo cromo.

- Adições de 10% do resíduo de cromo lavado e calcinado a 700°C apresentaram os melhores resultados junto às fritas FMTM e FMTF, quanto à textura, presença de defeitos superficiais e o desenvolvimento da tonalidade verde intenso.

- Apesar das diferentes composições das duas fritas monoporosas transparentes (FMTM e FMTF), os resultados não apresentaram diferenças expressivas quanto ao acabamento superficial e tonalidade, diferenciando-se apenas quanto ao maior brilho da frita FMTF para qualquer percentagem do resíduo de cromo adicionada.

- Os vidrados apresentaram níveis de lixiviação do Cr(VI) e Cr total, abaixo dos limites especificados pela norma NBR10004 e diversas regulamentações internacionais, indicando uma rota de grande potencial a imobilização do cromo na matriz vítrea.

# 6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudo da influência da distribuição granulométrica e homogeneidade das partículas do resíduo de cromo sobre as propriedades do vidrado final.

- Otimização da etapa de calcinação.

- Análise mais aprofundada das microestruturas formadas em diferentes sistemas e condições, com o auxílio, por exemplo, das técnicas de MEV, DRX e XPS.

- Estudar outras formulações de pigmentos visando à obtenção de outras tonalidades.

- Pesquisar o encapsulamento do resíduo de cromo, técnica utilizada para pigmentos de inclusão.

# 7. REFERÊNCIAS


[1] SUNDAR, V. J.; RAGHAVA RAO, J.; MURALIDHARAN, C. Cleaner chrome tanning – emerging options. **Journal of Cleaner Production,** Central Leather Research Institute, Índia, v. 10, p. 69 – 74, 2002.

[2] BASEGIO, T.; BERUTTI, F.; BERNARDES, A.; BERGMANN, C. P. Environmental and technique of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products. Journal of the European Ceramic Society, v.22, n.13, p.2251-2259, 2002.

[3] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO. São Paulo. **Couro.** Disponível em: <htpp://www.abqtic.com.br. Acesso em: 29 set. 2005.

[4] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. São Paulo. **Pecuária.** <htpp://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuária/ producaoagropecuaria/teabat32005.pdf. Acesso em: 20 fev. 2006.

[5] PORTAL DO GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. São Paulo. **A importância da cadeia produtiva de peles e couros no Brasil.** <htpp://www.investimentos.sp.gov.br/setores/calcado.ltm. Acesso em: 29 set. 2005.

[6] COURO BUSINESS. São Paulo. **Comércio Exterior.** <htpp:// www. courobusiness.com.br. Acesso em: 20 fev. 2006.

[7] FORESTI, E. **Estudos preliminares das características e tratamento das águas residuárias de curtumes**. 1972. 118p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 1972.

[8] TAYLOR, M. M.; CABEZA, L. F.; DIMAIO, G. L.; BROWN, E. M.; MARMER, W. N. **Processing of leather waste**: Pilot scale studies on chrome shavings. Part I. Isolation and characterization of protein products and separation of protein products and separation of chrome cake. **JALCA**, v.93, p.61-82, 1998.

[9] BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1979. 764p.

[10] PINTO, C. A. **Estabilização por solidificação em cimento do resíduo do curtimento de couro contendo cromo.** 2001. 90p. Dissertação (Mestrado) -

Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.

[11] AVELAR, W. E. P.; ROMA, F.; LONGO, L. L. Poluição por metais pesados na bacia do rio Sapucaí-Mirim (NE do estado de São Paulo, Brasil), pela Indústria do Couro. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, Ribeirão Preto (SP), v. 40, n. 1, p. 205-212., mar. 1997.

[12] SOLUÇÃO para resíduos industriais perigosos da indústria coureiro-calçadista. **Revista Gerenciamento Ambiental**, n. 26, p.51 – 53, 2003.

[13] CHERNICHARO, C. A. L.; VLIET, M. V. Strategies for pollution control in tanneries located in Minas Gerais state, Brazil case study. **Water Science Technology**, v. 34, n.11, p. 201-207, 1996.

[14] MAKDISI, R. S. Tannery wastes definition, risk assessment and cleanup options, Berkeley, Califórnia. **Journal of Hazardous Materials**, n.29, p.79-96, 1992.

[15] THORSTENSEN, T. Pollution prevention and control for small tanneries. **JALCA**, v.92, p. 245-255, 1997.

[16] RAM, B.; BAJPAI, P. K.; PARWANA, H. K**.** Kinetics of chrome-tannery effluent treatment by the activated-sludge system. **Process Biochemistry**, Índia, v.35, p.255-265, 1999.

[17] RAO, J. R.; THANIKAIVELAN, P.; SREERAM, K. J.; NAIR, B. U. Green route for the utilization of chrome shavings (chromium-containing solid waste) in tanning industry. **Environmental Science & Technology**, Easton, v.36, n.6, p.1372-1376, 2002.

[18] SHREVE, R. N.; BRINK Jr., J. A. **Indústrias de processos químicos**. 4.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1977. 717p.

[19] **TANNERIES and the Environment:** A technical guide to reducing the Environmental Impact of Tannery Operations. United Nations Environment Programme (UNEP) / Industry and Environment Office (IEO), p.43-57, France.

[20] SCAIEF, J. F. Leather tanning and finishing waste management research and development program. **Industrial Environmental Research Laboratory** (EPA-600/2-76-230), p. 16-29, 1976.

[21] THORSTENSEN, T. C. **Practical leather technology.** Chrome Tanning. New York: Reinhold Book Corporation, 1969. p.111-135.

[22] OTHMER, K. **Encyclopedia of Chemical Technology:** Chromium, chromium alloys and chromium compounds. Wiley-Interscience,1992. p. 228-311. v.6.

[23] GERHARTZ, W. **Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry:** Chromium Compounds. Weeinheim: VHC, 1985. p. 67-97. v. A7.

[24] SURESH, V.; KANTHIMATHI, M.; THANIKAIVELAN, P.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. An improved product-process for cleaner chrome tanning in leather processing. **Journal of Cleaner Production**, v.9, p.483-491, 2001.

[25] PANSWAD, T.; CHAVALPARIT, O.; SUCHARITTHAM, Y.; CHAROENWISEDSIN, S. A bench-scale study on chromium recovery from tanning wastewater. **Water Science Technology**, v.31, n.9, p.73-81, 1995.

[26] SONG, Z.; WILLIAMS, C. J.; EDYVEAN, G. J. Sedimentation of tannery wastewater. **Water Research**, v.34, n.7, p. 2171-2176, 2000.

[27] SPRINGER, H.; LUCCHESE, F. A. Estágio atual do tratamento de efluentes industriais líquidos e do aproveitamento de resíduos em curtumes no Rio Grande do Sul. **Revista Engenharia Química**, São Paulo.

[28] KATZ, S. A.; SALEM, H. **The Biological and Environmental Chemistry of Chromium**. New York: VCH Publishers, Inc.**,** 1994. 214p.

[29] PASSOS PIVELLI**,** R. **Tecnologias de Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastias.** São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 18 out. 1993. / Palestra proferida por ocasião da Conferência Internacional Controle e Prevenção da Poluição Industrial, São Paulo, Brasil, 1993.

[30] ZYGMUNT, K.; GOLLINGER-TARAJKO, M. Environmental evaluation of different variants of the chromium compound production model using chromic waste. **Waste Management**, v.23, p.771-783, 2003.

[31] TSENG, J. T.; BIELEFELDT, A. R. Low-temperature chromium(VI) biotransformation in soil with varying electron acceptors. **Journal Environmental Quality**, v.31, p.1831-1841, 2002.

[32] UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)**. 40 CFR Part 268, app. 1, 1987.

[33] HANSON, M. HexChrom**. Professional Safety**, Park Ridge, v.48, n.1, p.40-44, jan. 2003.

[34] ELLIS, A. S.; JOHNSON, T. M.; BULLEN, T. D. Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment. **Science**, v. 295, p.2060-2062, mar. 2002.

[35] LOYAUX-LAWNICZAK, S.; REFAIT, P.; EHRHARDT, J. J.; LECOMTE, P.; GENINS J. M. Trapping of Cr by formation of ferrihydrite during the reduction of chromate ions by Fe(II)-Fe(III) hydroxysalt green rusts. **Environmental Science & Technology**, v.34, n.3, p.438-43, 2000.

[36] ROCK, M. L.; JAMES, B. R.; HELZ, G. R. Hydrogen peroxide effects on chromium oxidation state and solubility in four diverse, chromium-enriched soils. **Environmental Science & Technology** , v.35, n.20, p. 4054-4059, 2001.

[37] BLOWES, D. Tracking hexavalent Cr in groundwater. **Science**, v.295, p.2024-2025, mar. 2002.

[38] VEAZEY, M. V. New technique monitors chromium contamination. **Materials Performance**, Houston, v.41, n.5, p.46-51, may 2002.

[39] FORSTER, J.; GROSS, N. Knowing when to get the chrome out**.** **Business Week**, New York, n.3775, p. 99-108, 2002.

[40] CIBA, J.; ZOLOTAJKIN, M.; KLUCZKA, J.; LOSKA, K.; CEBULA, J. Comparison of methods for leaching heavy metals from composts. **Waste Management**, v.23, p.897-905, 2003.

[41] MILACIC, R.; SCANCAR, J. Safe disposal of chromium-rich waste materials. **Critical Review in Analytical Chemistry,** Boca Raton, v.33, n.2, p.69-75, 2003.

[42] CHUNG, J. B.; SA, T. M. Chromium oxidation potential and related soil characteristics in arable upland soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.32, n.11-12, p.1719-1733, 2001.

[43] COOPER, G. R. C. Oxidation and toxicity of chromium in ultramafic soils in Zimbabwe. **Applied Geochemistry**, v.17, p.981-986, 2002.

[44] MILACIC, R.; STUPAR, J. Fractionation and Oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge-amended soils. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 2, p.506-514, 1995.

[45] BOLAN, N. S.; ADRIANO, D. C.; NATESAN, R.; KOO, B-J. Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.32, n.1, p.120-128, 2003.

[46] OHTAKE, H. New biological method for detoxification and removal of hexavalent chromium**. Water Science Technology**, v.25, n.11, p.395-402,1992.

[47] WALSH, A. R.; O'HALLORAN, J. Chromium speciation in tannery effluent-II. Speciation in the effluent and in a receiving estuary. **Water Research.**, v.30, n.10, p.2401-2412, may 1996.

[48] WEI, Y.; CHIU, S.; TSAI, H.; YANG, Y.; LEE, J. Thermal stabilization of Chromium (VI) in Kaolin**. Environmental Science & Technology**, Taiwan, v.36, n.21, p.4633-41, 2002.

[49] KOLOMAZNÍK, K.; MLÁDEK, F. L.; JANÁCOVÁ, D. Experience in industrial practice of enzymatic dechromation of chrome shavings. **JALCA**, v.94, p.55-63,1999.

[50] **CONAMA**. 1986. Resolução n. 20: 72-77. Classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional.

[51] RODRIGUES, A. L. M.; ANGHINONI, M. C. M.; TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C. **Critérios técnicos para disposição de resíduos sólidos de curtume.** In: XXII CONGRESSO IULTCS, 22, Porto Alegre (RS), 1993. Fundação Estadual de Proteção Ambiental. p. 451-455, 1993.

[52] HUNTER, R. E.; SPROUL, O. J. Cattleskin tannery waste treatment in a completely mixed activated sludge pilot plant. **Journal WPCF,** v.41, n.10, p.1716-25, 1969.

[53] ANTONY, M. P.; TATHAVADKAR, V. D.; CALVERT, C. C.; JHA, A. The soda-ash roasting ore processing for the reclamation of chromium**. Metallurgical and Materials Transactions**, v.32B, n.6, 2001.

[54] SREERAM, K. J.; RAMASAMI, T. Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. **Resources Conservation and Recycling**, v.38, n.3, p.185-212, jun. 2003.

[55] BARRETO, E. P. **Estabilização por solidificação.** Trabalho apresentado no curso de Controle de Poluição nas Indústrias Químicas**,** Departamento de Engenharia Química (USP), São Paulo, 2004. Não publicado.

[56] DWECK, J.; BUCHLER, P. M.; COELHO, A. C. V.; CARTLEDGE, F. K. Solidification / Stabilization of a tannery waste with blended and wyoming

bentonite. **Journal Environmental Science Health,** v.A35, n.5, p.715-740, 2000.

[57] WANG, S.; VIPULANANDAN, C. Solidification/stabilization of Fe(II)-treated Cr(VI) contaminated soil. **Environmental Engineering Science**, p. 301-308, 2001.

[58] PINTO, C. A. **Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados.** 2005. 220p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2005.

[59] REHMAN, A.; SHAKOORI, A. R. Heavy metal resistance Chlorella spp., isolated from tannery effluents, and their role in remediation of hexavalent chromium in industrial waste water. **Bulletin Environmental Contamination Toxicology**, v.66, p.542-547, 2001.

[60] SAWADA, A.; MORI, K.; TANAKA, S.; FUKUSHIMA, M.; TATSUMI, K. Removal of Cr(VI) from contaminated soil by eletrokinetic remediation. **Waste Management**, v.24, p.483-490, 2004.

[61] GLAZIER, R.; VENKATAKRISHNAN, R.; GHEORGHIU, F.; WALATA, L.; Nanotechnology takes root. **Civil Engineering**, New YorK, v.73, n.5, p.64-69, 2003.

[62] NOLASCO, P. J. S. **Reciclagem de poeiras e lamas provenientes da fabricação de aço inoxidável.** 2004. 138p**.** Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2004.

[63] MARVIN, C. G. Chrome-bearing hazardous waste. **Ceramic Engineering Science Processing**, v.14, n.1-2, p. 468-471, 1993.

[64] FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE MINAS GERAIS. São Paulo. **Couro.** São Paulo. 2006 <htpp://www.revista.fapemig.br/matéria.php. Disponível em: 20 fev. 2006.

[65] ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO. São Paulo. **Exportações de Revestimentos Cerâmicos.** São Paulo: 2005. Disponível em: <htpp:// www. anfacer.org.br/imagens/ portfolio2005/exportações revestim640.jpg . Acesso em: 29 set. 2005.

[66] COSIN, S.; F.; VALENZUELA-DIAZ, F.R.; SOUZA SANTOS, P. Estudos visando à incorporação de lodo de ETA em massas de cerâmica vermelha. **Cerâmica Informação**, n.26, p.34-38, jan.fev. 2003.

[67] SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia das Argilas.** 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1992, v.1.

[68] SIQUEIRA Jr., N. **Reciclagem de materiais – perspectivas da utilização de resíduos com elevado teor energético na Indústria Cerâmica.** Trabalho apresentado no curso de Materiais Cerâmicos Tradicionais (PMT5851), Escola Politécnica (USP), São Paulo, 2001. Não publicado.

[69] DONDI, M.; FABBRI, B.; MARSIGLI, M. Resenha das experiências de reciclagem de resíduos industriais e urbanos na produção de tijolos. **Cerâmica Informação**, n.1, p.17-30, 1998.

[70] KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Colorants for Ceramics.** New York: Interscience Publishers, 1991. p.877-892. v.6.

[71] BONFIOLI, F.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C. Inorganic Pigments for Ceramic Tiles: Characteristics and Industrial Applications. **Interceram**, v.48, n.6, p.414-422, 1999.

[72] PEREZ, E. **Apuntes de Esmaltes y Colores Cerámicos.** Instituto de Formacion Professional de Castellón, p.16-23, 1991.

[73] AMARANTE Jr., A. **Apostilas do Curso de Cerâmica da Escola SENAI Mário Amato. Tecnologia da Cerâmica (v.I); Matérias-primas (v.II) e Vidrados Cerâmicos (v.III),** São Bernardo do Campo - SP, 1998.[74] LEWIS, P. A. **Pigment Handbook:** properties and economics. 2.ed., 1988. p.309-345, v.I.

[75] ROSSINE, M. A. A. **Resistência à abrasão de vidrados utilizados para revestimento de pisos cerâmicos.** 1992. 139p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica. Santa Catarina. 1992.

[76] COSIN, S. **Introdução de materiais alternativos na produção de fritas especiais de alta resistência em substituição às composições normalmente utilizadas.** 2000. 150p. Tese (Doutorado) – Universidade do Estado Paulista UNESP - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. São Paulo. 2000.

[77] OLIVEIRA, H. J.; LABRINCHA, J. A. Esmaltes e engobes para monoporosa. **Cerâmica Industrial**, v.7, n.2, p.25-29, 2002.

[78] ABREU, M. A.; TOFFOLI, S. M**. Caracterização do resíduo de cromo para fins de reciclagem na Indústria Cerâmica.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47., Natal, 2003. **Anais.** Natal: ABC, 2003. 1 CD-ROM.

[79] SILVA, R. C.; PIANARO, S. A. **Vidrados Transparentes e opacos obtidos a partir de rejeitos de xisto.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47., João Pessoa, 2003. **Anais.** Paraíba: ABC, 2003.

[80] ABREU, M. A.; TOFFOLI, S. M. **Reciclagem de resíduos sólidos industriais das indústrias automobilísticas e siderúrgicas como pigmento cerâmico.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46., São Paulo, 2002. **Anais.** São Paulo: ABC, 2002.

[81] ABREU, M. A.; CARIDADE, M. D.; QUINTERO, E.; TOFFOLI, S. M. **A importância da remoção de sais solúveis do resíduo de cromo da Indústria de Curtume para uso em Cerâmica.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, Florianópolis (SC): ICTR, 2004.

[82] THORPE, E. **Enciclopédia de Química Industrial. Cromo.** Barcelona: Editorial Labor, v.2, p.711-722, 1931.

[83] PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry´s Chemical Engineers´ Handbook.** 7.ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

[84] MCKETTA, J. J. **Encyclopedia of Chemical Processing and Design:** chromium compounds. New York: Macel Dekker, Inc., 1979. p.303-323. v.8.

[85] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. São Paulo. **Cromo.** Bahia: 2006. Disponível em: <htpp://www.dnpm.gov.br. Acesso em: 22 abril 2006.

[86] OZEL, E.; TURAN, S. Production and characterization of iron-chromium pigments and their interactions with transparent glazes. **Journal of the European Ceramic Society**, v.23, p.2097-2104, 2003.

[87] COLOR Pigments Manufacturers Association, INC. (CPMA). 1.ed. **Manuseio Seguro de Pigmentos Coloridos.** Virginia, 1993. 65p.

[88] ABREU, M. A., **Estabilidade dos Pigmentos Cerâmicos de Inclusão.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 38., São Paulo, 1994. **Anais.** São Paulo: ABC, 1994.

[89] ONJIA, A. E.; MILONJIÉ, S. K.; COKESA, Dj.; COMOR, M.; MILJEVIÉ, N. Characterization of colloidal chromia particles obtained by forced hydrolysis. **Materials Research Bulletin**, v.38, p. 1329-1339, 2003.

[90] MUÑOZ, R.; MASÓ, N.; JULIÁN, B.; MÁRQUEZ, F.; BELTRÁN, H.; ESCRIBANO, P.; CORDONCILLO, E. Environmental study of $Cr_2O_3$ – $Al_2O_3$ green ceramic pigment synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, p. 2087-2094, 2004.

[91] INSTITUTO ITALIANO PARA O COMÉRCIO EXTERIOR. **Esmaltação e Defeitologia na Indústria Cerâmica de Pisos e Azulejos.** Trabalho apresentado no Seminário do Instituto Italiano para o Comércio Exterior (ICE), 2003, Campinas(SP). Não publicado.

[92] TAYLOR, J. R.; BULL, A.C. **Ceramics Glaze Thecnology**. New York: Pergamon Press, New York, 1.ed., 1986. 263p.

[93] FERRARI, K. R.; FIGUEIREDO FILHO, P. M.; MACHADO, L. A.; PASCHOAL, J. O. A. **Observações do comportamento das matérias-primas cerâmicas na queima.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., São Pedro (SP), 2000. **Anais.** São Paulo: ABC, 2000.

[94] QUINTERO, E. **Identificação e avaliação de sistemas vitro-cerâmicos para uso em vidrados com elevada resistência ao desgaste.** 2001. 121p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2001.

[95] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 1987.

[96] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 10005: Lixiviação de Resíduos – Procedimento. Rio de Janeiro, 1987.

[97] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR10006: Solubilização de Resíduos – Procedimento. Rio de Janeiro, 1987.

[98] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 10007: Amostragem de Resíduos – Procedimento. Rio de Janeiro, 1987.

[99] FERNÁNDEZ-SEMPERE, J.; BARRUESO-MARTÍNEZ, M. L.; FONT-MONTESINOS, R.; SABATER-LILLO, M. C. Characterization of tannery wastes, comparison of three leachability tests. **Journal of Hazardous Materials**, v.54, p.31-45, 1997.

[100] FUNTES, F. J. V. Análisis de la superficie del vidrio. Aplicación a la determinación de elementos nocivos. **Boletin de la Socciedad Espanola de Cerâmica y Vidrio**, v.36, n.5, p.511-515, 1997.

[101] FONT, R.; GOMIS, V.; FERNANDEZ, J.; SABATER, M. C. Physico-chemical characterization and leaching of tannery wastes (ISSN 0734-242X). **Waste Management & Research,** v.16, n.2, p.139-149, 1998.

[102] LORENZI, G.; BALDI, G.; DI BENEDETTO, F.; FASO, V.; PARDI, L. A.; ROMANELLI, M. $HF^2$ investigation of a Cr-bearing ganhite pigment. **Journal of the European Ceramic Society,** v.26, p.125-129, 2006.

[103] STREK, W.; DEREN, P. J.; LUKOWIAK, E.; HANUZA, J.; DRULIS, H.; BEDNARKIEWICZ, A.; GAISHUN, V. Spectroscopic studies of chromium-doped silica sol-gel glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.288, p.56-65, 2001.

[104] KANASHIRO, L. S. **Estudo de sítios de cromo em vidros aluminoboratos de bário e a sua aplicação na sensitivação da luminescência do neodímio.** 1999. 80p**.** Tese (Doutorado) – Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP). São Paulo. 1999.

[105] ASTM D1687 – 92. Standard Test Methods for Chromium in Water. United States. 1992. (reaprovada 1996).

[106] WALSH, A.R.; O'HALLORAN, J. Chromium speciation in tannery effluent-I, an assessment of techniques and the role of organic Cr(III) complexes. **Water Research**, v.30, n.10, pp.2393-2400, may 1996.

[107] COLOMBARA, R.; TAVARES, M. F. M.; MASSARO, S. Determinação simultânea de ânions por Eletroforese Capilar: Características e Aplicações. **Química Nova**, v.20, n.5, p.512-517, 1997.

[108] JAGER, A. V.; TAVARES, M. F. M. Determinação Simultânea de Cátions por Eletroforese Capilar: Fundamentos e Aplicações. **Química Nova**, v.24, n.3, p.363-373, 2001.

[109]GREENBERG, A. E.; CLESCERI, L. S.; EATON, A. D. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. APHA, AWWA, WEF, 18TH EDN 1992.

[110]LOPES, A. S.; BON, A. L. **Manual Técnico ITG:** Colorimetria**.** São Paulo: ITG Cursos e Treinamentos, out. 2002.

[111]BELTRAN, F. N. **Tratamiento de Emisiones Gaseosas, Efluentes Líquidos y águas residuárias de curtumes.** 1972. 118p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. 1972.

[112]SRIVASTAVA, S. K; PANT, N. Studies on the Conversion of local Fertilizer Waste Slurry into a low cost Carbonaceous Adsorbent**. Chemical Engineering World**, v. XXI, n.10, p.54-56, 1986.

[113]ICOPINI**, G. A.**; LONG, D. T. Speciation of Aqueous Chromium by Use of Solid-Phase Extractions in the Field. **Environmental Science & Technology**, v.36, n.13, p.2994-2999, 2002.

[114]KOWALSKI, Z.; GOLLINGER-TARAJKO, M. Environmental evaluation of different variants of the chromium compound production model using chromic waste. **Waste Management**, v.23, p.771-783, 2003.

[115]YOSHIMURA, H. N.; CAMARGO, A. C.; PORTELA, J. C. S. Adição de metais tóxicos a massas cerâmicas e avaliação de sua estabilidade térmica frente a agente lixiviante – Parte III: Estudo cinético de lixiviação. **Cerâmica Industrial**, v.10, n.5/6, p.41-46, 2005.

[116]LUDWIG, B.; KHANNA, P.; PRENZEL, J.; BEESE, F. Heavy metal release from different ashes during serial batch tests using water and acid. **Waste Management**, v.25, p.1055-1066, 2005.

[117]LEPRI NETO, C.; BALDI, G.; BOSCHI, A. O.; DONDI, M.; MATTEUCCI, F. Aplicação do pigmento cerâmico vermelho perovskita $Y(Al,Cr)O_3$ em diversas matrizes cerâmicas. **Cerâmica Industrial**, v.10, n.2, 2005.

[118] TAVARES, M. F. M. Mecanismos de separação em Eletroforese Capilar. **Química Nova,** v.5, n.20, p. 493-511, 1997.

113

114

115

116

117

118