

Decomposição térmica de resíduos de couros curtidos ao cromo (III) – influência da granulometria

M. C. Ramos^{1*}, C. R. S. Morais¹, R. S. T. R. do Nascimento² A.G. de Souza³

¹Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso , 882, CEP 58109-970, Campina Grande – PB

²Doutorado em Engenharia de Processos – Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso , 882, CEP 58109-970, Campina Grande – PB

³ Departamento de Química – Universidade Federal da Paraíba. Campina Grande - PB

(Recebido em 16/09/2007; revisado em 15/11/2007; aceito em 12/12/2007)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Os padrões atuais de produção e consumo impõem cada vez mais uma maior atenção sobre o meio ambiente, com o objetivo de proteger as gerações futuras. O presente trabalho está voltado para a contribuição de tornar a atividade do curtume um processo ecologicamente menos agressivo e viável no tratamento adequado de seus resíduos. O elevado teor de contaminantes destes resíduos gerados na indústria de curtume, tem origem nos diversos processos químicos e operações mecânicas a que são submetidas às peles na sua transformação em couro, resultando resíduos que contêm cromo na forma trivalente em sua composição. Neste trabalho foi estudada a influência da granulometria dos resíduos de couro curtido ao cromo III na decomposição térmica, através das técnicas de termogravimetria (TG) e da análise térmica diferencial (ATD), onde se propõe um possível tratamento destes resíduos, visando minimizar o impacto ambiental causado por este metal pesado.

Palavras-chave: Resíduo de couro; cromo; decomposição térmica; meio ambiente

Abstract:

The current standards of production and consumption impose more attention to the environment, with the objective to protect the future generations. The present work is in the direction of the contribution to become the tannery activity less aggressive ecologically and viable in the treatment of its residues. The raised contaminant content of these residues generated in the tannery industry has origin during the several chemical processes and mechanical operations that the hide is submitted to be transformed in leather, this resulting in residues that contain chromium in the trivalent form in its composition. The influence of the particle size of the residues from tanned leather with chromium III and under the thermal decomposition was studied in this work, through the differential thermal analyzes (DTA) and thermogravimetry (TG) techniques, where it is considered a possible treatment of these residues and to minimize the environmental impact caused by this heavy metal.

Keywords: Leather residue; chromium; thermal decomposition; environment

* E-mail : maria_cr20@yahoo.com.br (M. C. Ramos)

1. Introdução

A indústria de curtume é milenar, assim como os efeitos nocivos que esta causa ao meio ambiente. Desde a antiguidade é taxada de poluidora, não apenas pelo odor desagradável que se origina durante o processo industrial, mas principalmente pela geração de resíduos líquidos e sólidos de alto poder de contaminação e degradação do meio ambiente (Figura 1). Entre os principais resíduos sólidos gerados destaca-se o pó e as aparas de couro curtido ao cromo (III) que é caracterizado como resíduo perigoso, por apresentar em sua composição o metal cromo [1].

Para minimizar o impacto ambiental causado por esta indústria há vários estudos, tanto para os resíduos líquidos como para os resíduos sólidos, porém, nota-se o grande interesse às linhas de pesquisa apenas ao tratamento de resíduos líquidos, enquanto que os resíduos sólidos são em menor destaque. Os estudos realizados nesta área são incipientes mas podemos destacar: Avaliação da incorporação de aparas de couros curtidos ao cromo em argila [2] e o estudo da incorporação da serragem de couro curtido ao cromo no microrrevestimento asfáltico [3].



Figura 1 – Descarte de resíduos de couro curtido ao cromo (III) no lixão de Campina Grande/PB

O objetivo deste trabalho é analisar a influência da granulometria dos resíduos de couro curtido ao cromo III sob a decomposição térmica, através das técnicas de termogravimetria (TG) e da análise térmica diferencial (DTA).

2. Materiais e métodos

Os resíduos sólidos do beneficiamento de couro utilizados nesta pesquisa, foram aparas (Figura 2) e pó (Figura 3) originados da máquina de rebaixar couros, coletadas em um curtume da cidade. As

amostras foram coletadas manualmente e acondicionadas em sacos plásticos para análise. A Tabela 1 apresenta a descrição das amostras analisadas.

Tabela 1: Descrição das amostras

Amostras	Descrição
ABOVA	Apara bovina
ACAPA	Apara caprina
PBOVA	Pó bovino
PCAPA	Pó caprino



Figura 2 - Pó de couro curtido



Figura 3 - Farelo de couro

Caracterização química

A análise química é composta por um grupo de técnicas que determinam a composição química do couro, pois as propriedades físicas deste estão relacionadas com essa composição, sendo necessário estas análises para um melhor controle do processamento do couro [4].

pH e cifra diferencial

O pH e a cifra diferencial são indicativos da presença de ácidos fortes ou fracos livres. O pH é a medida da atividade hidrogeniônica e a cifra

cifrencial é a diferença entre o pH do extrato aquoso (diluído dez vezes) e o pH do extrato original. Juntamente com o óxido de cromo (Cr_2O_3), o pH tem a ver com a fixação do cromo no curtimento e a resistência do produto acabado. A Tabela 2 apresenta as especificações para a determinação do pH e a Cifra Diferencial, segundo a norma ABNT/NBR/13525 -1995.

Determinação do teor de óxido de cromo (III)

Esta técnica determina a quantidade de sais de cromo combinados com as fibras do couro. O teor de cromo (III) presente na amostra é expresso como óxido de cromo (Cr_2O_3) [4].

Os valores orientativos para interpretação dos resultados, é de acordo com as especificações da Norma ABNT/NBR 13525 - 1995, o parâmetro para este tipo de análise é de no mínimo 3,5% (Tabela 2).

Tabela 2: Especificações / Norma ABNT/NBR 13525-1995

Ensaio caracterização química	Parâmetros p/ couros curtidos ao cromo – NBR 13525 - 1995
Teor de óxido de cromo (%)	mínimo - 3,5
pH	mínimo - 3,5
Cifra diferencial	até - 0,7

Caracterização térmica

A análise térmica é composta por um grupo de técnicas nas quais as propriedades físicas e químicas de uma substância ou de um produto são medidas como uma função do tempo ou da temperatura, enquanto à mesma é submetida a um programa controlado de temperatura e atmosfera definida [5]. As técnicas de análise térmica utilizadas nesta pesquisa foram: termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Termogravimetria (TG) - É a técnica na qual se obtém ganho ou perda de massa em função do tempo e temperatura. A Termogravimetria tem sido utilizada em quase todas as áreas, para solucionar problemas químicos e em outros

setores como: metalurgia, cerâmica, mineralogia, bioquímica, tecnologia de alimentos, etc [5].

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) - É a técnica na qual monitora a diferença de energia fornecida ou liberada entre a amostra (sistema reagente) e a referência (sistema inerte), em função da temperatura, quando ambos os sistemas são submetidos a um programa controlado de temperatura [5].

As curvas termogravimétricas dinâmicas e calorimétricas foram obtidas com o objetivo de se medir simultaneamente a temperatura referente a perda de massa e o fluxo de calor de transição dos complexos. Esse experimento assegura idênticas condições experimentais de medida. As curvas TG e DSC foram obtidas em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura entre a ambiente e 1000°C , com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As amostras pesaram em torno de $10,0\pm 0,7\text{mg}$.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização química

A Tabela 3 apresenta os resultados das análises químicas realizados nas amostras ACAPA e ABOVA. Por ser um produto resultante de diversos processos foram realizadas análises química comparando-o aos parâmetros de couro curtido ao cromo (III), segundo ABNT/NBR 13525-1995.

Tabela 3: Resultado da quantidade de teor de óxido de cromo nas amostras analisadas .

Ensaio caracterização química	ACAPA	ABOVA
Teor de óxido de cromo (III) (%)	3,5	3,6
pH	3,5	3,5
Cifra diferencial	0,3	0,6

A caracterização química destes resíduos é de fundamental importância, pois através destas técnicas determinam-se o pH, a presença de ácido, a quantidade de cromo (III) que o couro absorve durante o processamento. Observado os resultados das amostras analisadas, tanto a ABOVA como a

ACAPA, estão dentro da faixa de tolerância permitida pela norma em vigência.

As normas brasileiras que estabelecem o método de ensaio para a determinação destes valores nos resíduos apresentam parâmetros orientativos, que determinam à faixa em que devem situar-se, mas, em todo processamento do couro deve-se acompanhar cada etapa, para que as distribuições dos produtos químicos ocorram de maneira uniforme, não havendo prejuízo no produto final e gerando um resíduo com uma menor quantidade de cromo (III).

A caracterização química destes resíduos é de fundamental importância, pois através destas técnicas determinam-se o pH, a presença de ácido, a quantidade de cromo (III) que o couro absorve durante o processamento. Observado os resultados das amostras analisadas, tanto a ABOVA como a ACAPA, estão dentro da faixa de tolerância permitida pela norma em vigência.

As Normas Brasileiras que estabelecem o método de ensaio para a determinação destes valores nos resíduos apresentam parâmetros orientativos, que determinam à faixa em que devem situar-se, mas, em todo processamento do couro deve-se acompanhar cada etapa, para que as distribuições dos produtos químicos ocorram de maneira uniforme, não havendo prejuízo no produto final e gerando um resíduo com uma menor quantidade de cromo (III).

3.2. Caracterização térmica

Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)

As Figuras 4, 5, 6 e 7 apresentam as curvas TG/DTG das amostras ACAPA, ABOVA, PCAPA e PBOVA. As análises foram realizadas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, numa faixa de temperatura entre a ambiente e 1000° C, a razão de aquecimento de 10°C/min.

Podemos observar que as amostras ACAPA e PCAPA (respectivamente Figura 4 e 6) apresentaram 5 (cinco) etapas de decomposição térmica, já as amostras ABOVA e PBOVA (respectivamente Figura 5 e 7) apresentaram 4 (quatro) etapas de decomposição térmica.

Os dados referentes às perdas de massa, faixas de temperatura de perda e temperatura de pico, das amostras ACAPA, ABOVA, PCAPA e PBOVA encontram-se nas Tabelas 4, 5, 6, 7 e 8.

A primeira etapa de perda de massa de todas as amostras pode ser atribuída à perda de água. A amostra PBOVA apresentou 35% de perda entre

22°C a 152°C; já a ABOVA apresentou 22,8% (25°C a 169°C); para amostra PCAPA esta perda foi de 20,7%, entre de 26°C a 171°C e por fim para amostra ACAPA esta se deu entre 29°C e 171°C com 21% de perda de massa.

As maiores perdas de massa ocorreram na segunda etapa de decomposição para as amostras ACAPA (32%), PCAPA (31,8%) e PBOVA (30%), apenas na amostra ABOVA (31%).

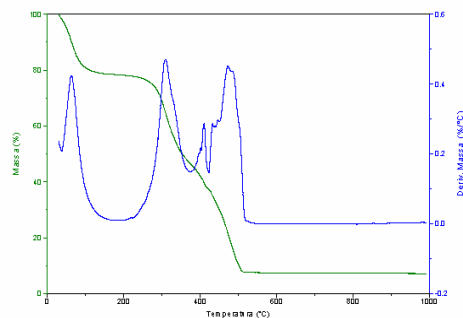


Figura 4 - Curva TG/DTG da amostra ACAPA, em atmosfera de N₂, em razão de aquecimento de 10°C/min.

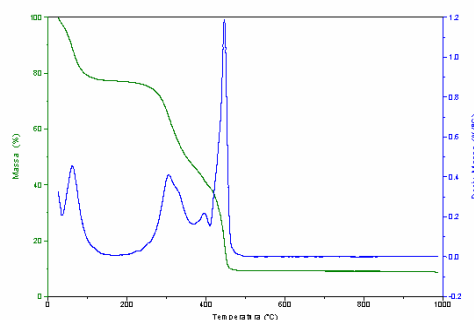


Figura 5 - Curva TG/DTG da amostra ABOVA, em atmosfera de N₂, com em razão de aquecimento de 10°C/min.

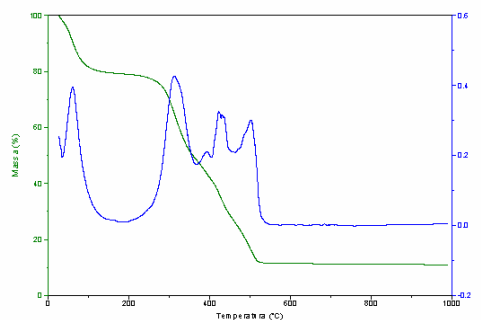


Figura 6 - Curva TG/DTG da amostra PCAPA, em atmosfera de N₂, com razão de aquecimento de 10°C/min

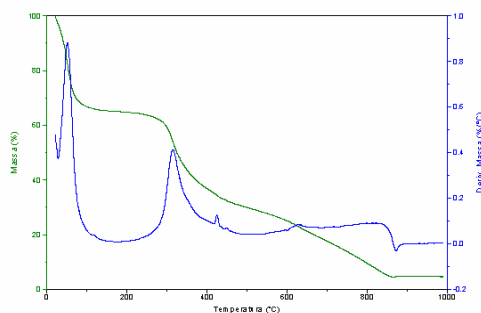


Figura 7 - Curva TG/DTG da amostra PBOVA, em atmosfera de N₂, com razão de aquecimento de 10°C/min

Tabela 4 - Dados da decomposição térmica da ACAPA, à razão de aquecimento de 10⁰C mim⁻¹

Amostra	Etapas	Temperatura de pico (°C)	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa	
				mg	(%)
ACAPA	1	92	29 - 171	2,3	21,0
	2	279	171 - 373	3,4	32,0
	3	409	373 - 422	1,0	9,3
	4	427	422 - 443	0,6	5,3
	5	507	443 - 573	2,6	24,4

Tabela 5 - Dados da decomposição térmica da ABOVA, à razão de aquecimento de 10⁰C mim⁻¹

Amostra	Etapas	Temperatura de pico (°C)	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa	
				mg	(%)
ABOVA	1	88	25 - 169	2,9	22,8
	2	275	169 - 369	3,3	31,0
	3	402	369 - 410	0,8	7,6
	4	456	410 - 506	3,2	29,7

Tabela 6 - Dados da decomposição térmica da PCAPA, à razão de aquecimento de 10⁰C mim⁻¹

Amostra	Etapas	Temperatura de pico (°C)	Intervalo de Temp.(°C)	Perda de Massa	
				mg	(%)
PCAPA	1	90	26 - 171	2,2	20,7
	2	282	171 - 368	3,3	31,1
	3	382	368 - 405	0,8	7,4
	4	439	405 - 477	1,6	15,3
	5	516	477 - 575	1,5	14,1

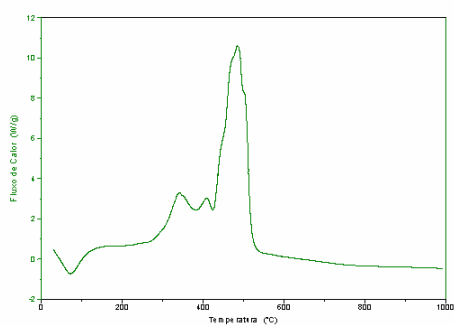


Figura 8 – Curva DSC da amostra ACAPA, em atmosfera dinâmica de nitrogênio numa faixa de temperatura entre a ambiente e 1000°C.

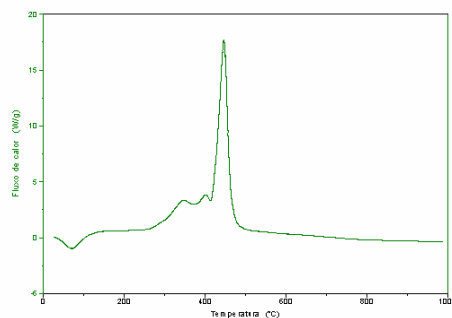


Figura 9 - Curva DSC da amostra ABOVA, em atmosfera dinâmica de nitrogênio numa faixa de temperatura entre a ambiente e 1000°C

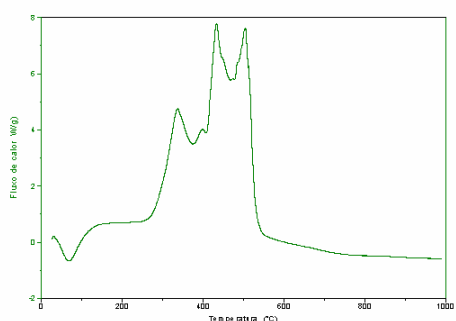


Figura 10 - Curva DSC da amostra PCAPA, em atmosfera dinâmica de nitrogênio numa faixa de temperatura entre a ambiente e 1000°C.

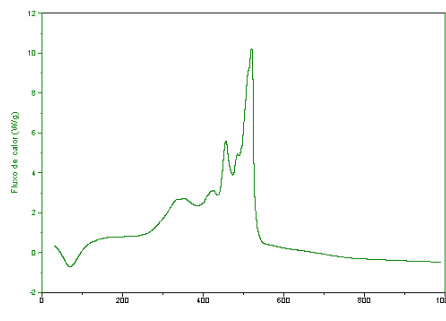


Figura 11 - Curva DSC da amostra PBOVA, em atmosfera dinâmica de nitrogênio numa faixa de temperatura entre a ambiente e 1000°C.

Tabela 7 - Dados da decomposição térmica da PBOVA, à razão de aquecimento de 10⁰C min⁻¹.

Amostra	Etapas	Temperatura de pico (°C)	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa	
				mg	(%)
PBOVA	1	52	22 - 152	1,9	35,0
	2	314	152 - 415	1,6	30,0
	3	424	415 - 522	0,4	6,4
	4	609	522 - 866	1,3	24,5

Tabela 8 - Comparação das perdas de massa total na razão de aquecimento à 10°C/ min.

AMOSTRA	PERDA DE MASSA TOTAL (%)
ABOVA	91,1
ACAPA	92,0
PBOVA	95,8
PCAPA	88,6

É importante observar que ao compararmos as perdas de massa total das amostras analisadas à razão de aquecimento de 10°C/min, pode-se perceber que para as amostras ABOVA e ACAPA, ocorreu uma perda de massa total de 91,1% e 92,0% respectivamente, enquanto que para as amostras PBOVA e PCAPA, as perdas de massa total foram de 95,8 e 88,6%.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras 8, 9, 10 e 11, apresentam as curvas DSC das amostras ACAPA, ABOVA, PCAPA e PBOVA em atmosfera dinâmica de N₂, numa faixa de temperatura entre a ambiente e 1000°C, sob razão de aquecimento de 10°C/min.

De acordo com a Figura 8 (para a amostra ACAPA), observa-se uma banda endotérmica com máximo em 72°C, característica de perda de água, seguida por três bandas exotérmicas, características de reações de decomposição, nas temperaturas de 340°C, 409°C e 484°C.

Na Figura 9 (da amostra ABOVA) observa-se uma banda endotérmica com máximo em 71°C, característica de perda de água, seguida pelas bandas exotérmicas nas temperaturas de 343°C, 400°C e 446°C, características de reações de decomposição.

De acordo com a Figura 10 (PCAPA), observa-se que há uma banda endotérmica com máximo em 69°C, devido à perda de água, seguida pelas bandas exotérmicas decorrentes da reação de decomposição térmica, com máximo nas temperaturas de 335°C, 395°C, 432°C e 505°C.

Já para a amostra PBOVA (Figura 11) observa-se uma banda endotérmica referente à perda de água, com máximo em 70°C, seguida pelas bandas exotérmicas nas temperaturas de 334°C, 419°C, 455°C, 483°C e 520°C, características das reações de decomposição térmica.

4. Conclusões

Os resultados obtidos na caracterização química e caracterização térmica das aparas e pó de couros curtidos ao cromo (III) ao longo deste estudo, nos permite chegar as seguintes conclusões:

Os teores de óxido de cromo (III), ACAPA (3,5%), ABOVA (3,6%), pH ACAPA (3,5), ABOVA (3,5) e Cifra Diferencial para as amostras ACAPA(0,3) e ABOVA (0,6) analisadas, estão dentro dos parâmetros especificados pela ABNT 13525 – 1995, tendo em vista que o controle desse parâmetro é de fundamental importância devido às operações posteriores que precisam de um couro

que tenha as quantidades necessárias de produtos para que não danifique o produto final.

Através da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG), verificou-se que em relação às aparas a amostra ACAPA apresentou 5(cinco) etapas de decomposição térmica, com perdas de massa de (32%, 24,4%, 21% 9,3% e 5,3%). ABOVA com 4(quatro) etapas de perda de massa (31,0%, 29,7%, 22,8% e 7,6%). Para as amostras em forma de pó temos 5 (cinco) etapas de decomposição, com perdas de massa de - PCAPA com (31,1%, 20,7% 15,3%,14,1% e 7,4%) e PBOVA apresenta 5 (cinco) etapas de decomposição com perdas de massa (35,0%, 30,0%, 24,5% e 6,4%).

Em relação à análise térmica foi observado que os resíduos em forma de aparas de couro perdem mais massa total em torno de (92%) do que aqueles em forma de pó, que se aproxima em (90%), demonstrando que a forma granulométrica influi quando o mesmo é submetido a uma determinada temperatura.

Referências

- [1] Claas, I. C. e Maia, R.A.M., *Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume*, SENAI – Porto Alegre – RS. 644 p, 1994.
- [2] Souza, A. L.; Gomes Souza, C. E; Miranda, I. C; Dutra, F. J. C; Almeida, V.C. *Avaliação da incorporação de aparas de couros curtido ao cromo em argila*. In: 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Junho de 2007. Anais...Salvador, 2007.
- [3] Kraummenauer, K. e Oliveira Andrade, J.J. Estudo da incorporação da serragem de couro curtido ao cromo no microrrevestimento asfáltico.
- [4] Hoinacki, E. *Peles e Couros: Origens, defeitos e industrialização*. 2ª edição. Porto Alegre, 1989. 319p.
- [5] Wendlandt, W. M, *Thermal Analysis*, John Wiley e Sons, N.Y. (1986).