

(11) *Número de Publicação:* **PT 101991 B**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 7)
C14C003/32 A C22B034/32 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1997.04.09	(73) Titular(es): CENTRO TECNOLÓGICO DO CALÇADO RUA DE FUNDÕES - DEVESA A VELHA 3700 S. JOÃO DA MADEIRA PT
(30) Prioridade:	
(43) Data de publicação do pedido: 1998.11.30	(72) Inventor(es): JOAQUIM LEANDRO DE MELO MARIA JOSÉ P. FERREIRA DE SOUSA PT PT
(45) Data e BPI da concessão: 08/99 1999.08.16	(74) Mandatário(s):

(54) Epígrafe: PROCESSO INDUSTRIAL PARA O TRATAMENTO DE CINZAS E ESCÓRIAS RESULTANTES DA COMBUSTÃO DE PELE CURTIDA PARA A OBTENÇÃO DE CRÓMIO

(57) Resumo:

CINZAS; ESCÓRIAS; COMBUSTÃO; PELE CURTIDA; CRÓMIO; PRODUTOS;
QUÍMICOS; COURO



FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. ☒	MOD. UTI. ☐	MOD. IND. ☐	D E S . IND. ☐	TOP. SEMIC. ☐	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º 101991 (11) DATA DO PEDIDO 97, 04, 09 (22)					
REQUERENTE (71) (NOME E MORADA) CENTRO TECNOLÓGICO DO CALÇADO Rua de Fundões - Devesa Velha - S. João da Madeira CÓDIGO POSTAL 317 010 S J Madeira					
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) Joaquim Leandro de Melo - Rua Comendador Sá Couto, 92 - 4520 Feira Maria José Pinto Ferreira de Sousa - Av. Dr. Francisco Sá Carneiro, lote 94, nº 37, 2º E - 4520 Feira					
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)			FIGURA (para interpretação do resumo)		
DATA DO PEDIDO	PAÍS DE ORIGEM	N.º DO PEDIDO			
97/04/09	Portugal	101991			
EPIGRAFE (54) Processo industrial para o tratamento de cinzas e escórias resultantes da combustão de pele curtida, para a obtenção de compostos de crómio.					
RESUMO (max. 150 palavras) (57) Processo industrial para tratamento de cinzas e escórias resultantes da combustão de pele curtida com crómio e outros agentes curtientes, provenientes das indústrias de curtumes, calçado, marroquinaria e manufactura de artigos de pele, para a obtenção de compostos de crómio, caracterizado pelo seu tratamento físico-químico e encaminhamento para aplicação nas indústrias do couro, vidro e cimento.					

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

DESCRIÇÃO

PROCESSO INDUSTRIAL PARA O TRATAMENTO DE CINZAS E ESCÓRIAS RESULTANTES DA COMBUSTÃO DE PELE CURTIDA, PARA A OBTENÇÃO DE COMPOSTOS DE CRÓMIO.

1. Antecedentes da invenção

Actualmente, as indústrias de curtumes, calçado, marroquinaria e manufactura de artigos de couro, têm nos resíduos sólidos gerados um problema de difícil gestão, sobretudo nas zonas de maior concentração de empresas.

Devido à inexistência de alternativas de solução para os resíduos produzidos, são comuns soluções inapropriadas de deposição e incineração.

Diversas alternativas têm sido estudadas e propostas para reciclar, valorizar ou eliminar estes resíduos sólidos. Estas incluem nomeadamente as seguintes:

- produção de aglomerados para componentes para calçado;
- introdução nos terrenos, apesar das muitas reservas que lhe estão associadas;
- produção de colagénio para cosméticos, agentes de recurtimenta, fertilizantes e rações;
- obtenção de energia por biometanização e combustão.

A primeira via, apesar de ser técnica, e até em muitos casos economicamente viável, não consegue absorver a enorme quantidade de resíduos produzidos. As restantes alternativas referidas têm até à data tido pouca aplicação industrial. Assim, a maioria dos resíduos de couro contendo crómio continuam, porém, por reciclar e valorizar, sendo os aterros o seu principal encaminhamento na UE e nos EUA. Em Portugal, na ausência destes, têm sido amontoados no solo.

No caso específico dos resíduos de couro, comparando as alternativas de reciclagem, valorização e eliminação apresentadas, verifica-se que estes apresentam propriedades intrínsecas que favorecem a valorização da sua componente energética e das fibras do couro:

- elevado poder calorífico;
- baixo teor em enxofre (<2 %);
- cinzas resultantes na quase totalidade constituídas por compostos de crómio.

A incineração parece ser uma solução lógica para os resíduos de couro, pois estes apresentam elevado poder calorífico e as empresas que os geram consomem energia em diversas aplicações: na manutenção de adequada temperatura no ambiente de trabalho, no aquecimento de água, como energia eléctrica para iluminação e accionamento de equipamentos. A utilização dos resíduos para suprir parte destas necessidades, dando-lhes uma solução na própria origem ou nas proximidades da fonte, parece, assim, ser possível e desejável.

Contudo, da queima dos resíduos de couro, uma grande parte dos quais contém crómio trivalente e cloretos, podem resultar alguns problemas a que urge estar atento. Ou seja, embora seja plausível e desejável, a queima de resíduos de couro não se deve realizar a qualquer preço, mas antes, de modo perfeitamente controlado, por forma a não poluir.

As cinzas resultantes da incineração podem conter crómio hexavalente, o que significa que se lhes deve dar atenção redobrada, de modo a impedir a mobilização e dispersão daquele elemento.

Uma das perspectivas que melhor se adequa a esta questão é a de reutilizar as cinzas ou o crómio existente nas cinzas seja ele trivalente ou hexavalente, fazendo-o regressar ao processo de curtume, introduzindo-o no vidro, cimento, em corantes ou aplicações metalúrgicas.

A recuperação de crómio destes resíduos tem especial interesse dado que a UE não dispõe de minérios de crómio, e todo o consumo deste metal advém de importações. De facto, as principais reservas mundiais de mineral de crómio encontram-se na África do Sul (66%) e no Zimbabué (29%).

Pode assim concluir-se que no estado anterior da arte não se conhecia a aplicação destas cinzas em couro, pele, vidro, cimento, corantes ou aplicações metalúrgicas, nem nos procedimentos de fabrico que permitissem obter novos produtos com propriedades inalteradas ou mesmo melhoradas, relativamente aos produtos similares já existentes.

Esta invenção tem por objectivo trazer uma solução para o problema destes resíduos sólidos industriais.

2. Objecto da invenção

A presente invenção refere-se à utilização de cinzas e escórias resultantes da combustão de pele curtida com crómio e outros agentes curtientes, provenientes das indústrias de curtumes, calçado, marroquinaria e manufactura de artigos de pele, para a obtenção de compostos de crómio para aplicação nas indústrias de couro, vidro e cimento.

Mais precisamente ela refere-se à incorporação dos seguintes resíduos:

- . cinzas e escórias resultantes da valorização energética de resíduos de pele curtida ao crómio ou com outros agentes curtientes, em caldeiras de grelha fixa;
- . cinzas e escórias resultantes da valorização energética de resíduos de pele curtida ao crómio ou com outros agentes curtientes, em caldeiras de grelha rotativa;
- . cinzas e escórias resultantes da valorização energética de resíduos de pele curtida ao crómio ou com outros agentes curtientes, em incineradores de leite fluidizado;

nos seguintes produtos:

- . cimento e betão, se necessário após estabilização química da valência do crómio;
- . vidro, se necessário após estabilização química da valência do crómio e compensação química;
- . curtume de peles fechando o seu ciclo de vida após transformação em sulfato básico de crómio trivalente.

A utilização implica a recolha e armazenamento das cinzas/escórias. Pode ou não envolver um tratamento físico-químico prévio das mesmas. Este dependerá da homogeneidade, do estado físico, da valência do crómio e da aplicação final das mesmas.

O procedimento de incorporação dos resíduos (cinzas/escórias) referidos que são actualmente encaminhados para lixeiras ou aterros, é constituído por quatro etapas fundamentais:

- . recolha e se necessário separação selectiva por tipo;
- . se necessário, moagem;
- . se necessário, estabilização química com agentes redutores ;
- . incorporação/mistura nas percentagens estabelecidas nos materiais para a construção civil, no vidro após compensação química ou no couro após tratamento químico conducente a obtenção de compostos de crómio tanantes.

No geral o processo de fabrico dos produtos finais: cimento/betão, vidro verde e pele/couro não difere depois desta incorporação do actualmente utilizado, sendo necessários em alguns casos apenas pequenos ajustes.

Construção civil e vidro

As indústrias de construção civil e do vidro configuram-se como um dos possíveis destinos das cinzas geradas na combustão controlada de resíduos de pele, usadas como carga e/ou pigmento no fabrico de cimento e/ou betão e vidro.

A composição das cinzas é relevante para estas utilizações e dependerá do sistema de queima adoptado.

No caso da combustão em leito fluidizado com aproveitamento de energia eléctrica, além do óxido de crómio trivalente as cinzas contêm elevado teor em sílica. Assim, na aplicação em cimento/betão ou vidro o óxido de crómio poderá ser valorizado como pigmento e a sílica como carga.

Nos sistemas de queima baseados em caldeiras com grelha fixa ou rotativa, as cinzas/escórias geradas são constituídas maioritariamente por óxido de crómio trivalente (cor verde) utilizável como corante e aditivo, em qualquer das aplicações.

As matérias primas para a produção de cimentos são constituintes da crosta terrestre, contendo quantidades variáveis de compostos de crómio, alguns dos quais podem ser solúveis em água.

A utilização das cinzas em cimentos deve ser criteriosamente estudada por forma a garantir a redução do Cr(VI) que podem possuir, este facilmente mobilizável. Na verdade, o Cr(VI) é classificado como potencialmente cancerígeno e o crómio solúvel do cimento tem sido relacionado com as dermatites de contacto (sensibilidade ao cromato) de pessoas que trabalham com esse material. Por isso, no caso da utilização das cinzas na indústria da construção civil, interessa definir e aplicar as condições que garantem a estabilização de todo o crómio como Cr(III). Assim sendo garantir-se-á uma utilização industrial certamente mais segura.

A obtenção deste objectivo passa pela redução dos cromatos solúveis em água existentes nas cinzas, o que pode ser conseguido pelo tratamento com agentes redutores. Nos ensaios efectuados este tratamento tem permitido manter a concentração de Cr(VI) nestes materiais abaixo de 2 ppm. No ponto seguinte apresentam-se exemplos deste tratamento.

As percentagens de incorporação de cinzas e escórias nestes materiais/produtos poderão encontrar-se na gama dos 0,5 a 30%.

O processo de obtenção destes produtos pode ser traduzido pelo esquema apresentado no desenho anexo (figura 1).

As matérias primas para a produção de vidro verde incluem óxidos de crómio. A introdução destas cinzas/escória representa apenas a substituição da fonte do crómio (crómites). Os

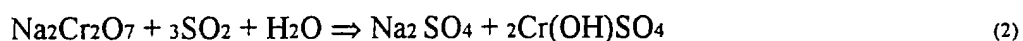
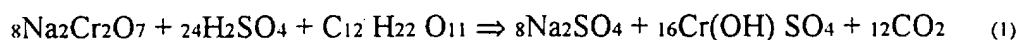
ensaios efectuados indicam que esta substituição pode ser parcial ou total desde que as compensações químicas necessárias sejam efectuadas.

Curtume

Uma aplicação promissora para as cinzas resultantes da combustão de pele é a do fabrico de licores tanantes, isentos de crómio (VI), que permitam substituir total ou parcialmente os produtos comerciais actualmente utilizados, isto é, o sulfato básico de crómio e o sulfato básico de crómio autobasificante.

Nestes produtos parte do sulfato $(Cr_2(SO_4)_3)$ pode considerar-se como tendo sido substituído por $(Cr(OH)SO_4)$, e embora sejam designados por sais básicos, as suas soluções na verdade são ácidas.

Estes sais são preparados industrialmente por redução do dicromato de sódio com açúcar ou dióxido de enxofre (SO_2), podendo traduzir-se estas reacções respectivamente do modo seguinte:



Industrialmente o curtume efectua-se em fulões (reactores rotativos) usando o sulfato básico de crómio em peles acidificadas pela piquelagem. Nos fulões as peles são agitadas durante algumas horas para assegurar a completa penetração/atravessamento do crómio. Nesta etapa o estado de agregação dos complexos de crómio (III) é baixo, permitindo a penetração das peles pelo crómio sem que este se fixe.

Na etapa seguinte o pH é aumentado por adição de alcalis (por exemplo, bicarbonato de sódio) e a agitação continua durante várias horas. À medida que o pH aumenta, ocorre olação (formação de complexos polinucleares que consistem em cadeias ou anéis de iões crómio ligados por pontes de grupos HO^-) e os complexos de crómio combinam-se com a proteína da pele (colagéneo). O aumento de pH para além de provocar a olação também

promove a coordenação dos grupos carboxílicos. A conversão de colagénio em pele/couro resulta da ligação de cadeias de proteínas vizinhas pelos complexos polinucleares de crómio (III).

Nas fases finais do processo o couro é seco a temperaturas relativamente elevadas, que presumivelmente provocam a oxidação (os grupos HO⁻ das pontes são convertidos em grupos O⁻) dos complexos fixando-os de modo praticamente irreversível.

O mecanismo de curtume pelo crómio não se encontra inequivocamente estabelecido. No entanto, o processo aparentemente depende da coordenação do crómio dos complexos ligados com os grupos carboxil dos ácidos aspártico e glutâmico da proteína.

As cinzas/escórias foram convenientemente tratadas de forma a obter licores com as necessárias propriedades tanantes. Os aspectos mais relevantes do processo são os seguintes: se necessário, separação dos compostos de crómio (sobretudo em cinzas contendo sílica), oxidação total do crómio seguida da formação em solução de sulfatos de crómio.

Para facilitar a compreensão das ideias acima expostas irão ser descritos exemplos, citados a título meramente exemplificativo, e que, como tal, não deverão ser considerados como limitativos do alcance da presente invenção.

3. Exemplos:

Estabilização das cinzas

A estabilização das cinzas, traduzida pela existência de todo o crómio na forma de crómio (III), pode ser efectuada utilizando a seguinte metodologia:

- tratamento de amostras de cinzas resultantes da combustão de pele com soluções redutoras (agitação seguida de filtração e secagem a 100±2 C);
- determinação do crómio (VI) lixiviável utilizando o protocolo TCLP da U.S.E.P.A. e a análise colorimétrica das cinzas antes e após tratamento.

Entre outras foram testadas as soluções de tratamento seguintes:

- solução de açúcar;
- solução de metabissulfito de sódio;
- solução de sulfito de sódio.

Nas experiências usou-se um largo excesso de agente redutor relativamente ao crómio (VI). Todos os ensaios foram efectuados pelo menos em triplicado, tendo-se obtido concentrações de crómio (VI) entre 0-2 ppm nas soluções após o tratamento.

Pode, portanto, concluir-se, que esta metodologia pode ser utilizada na estabilização de cinzas/escórias resultantes da combustão de pele antes de as encaminhar para processos de reutilização industrial, tais como o fabrico de cimento, betão ou vidro.

Cimento/betão

- incorporação dos resíduos (cinzas/escórias) estabilizados em argamassas.
- preparação de provetes contendo resíduos nas percentagens de 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 50%, em peso.
- preparação de provetes de controlo.

Os provetes foram observados e submetidos a ensaios físico-químicos e os resultados foram os seguintes:

- observação macroscópica: Os provetes de controlo apresentam uma cor branca uniforme e as faces bastantes compactas. Os provetes contendo resíduos apresentam uma cor bastante uniforme e verde. Esta tonalidade acentua-se a medida que a percentagem de incorporação aumenta.
- resistência mecânica e hidráulica: Verifica-se que os provetes contendo resíduos apresentam resistências idênticas as dos controlos.
- ensaios de lixiviação: O crómio hexavalente lixiviado nos provetes contendo resíduos encontra-se no limite de sensibilidade do método analítico utilizado (espectroscopia ultravioleta visível).

Curtume

- . homogeneização de cinzas
- . fusão das cinzas com NaHO
- . dissolução a quente da massa fundida e solidificada usando água destilada;
- . acidificação da solução com H_2SO_4 até pH 2-3 e redução do crómio (VI) com metabissulfito de sódio.

O crómio nas cinzas deste exemplo encontra-se em concentração maioritária sobretudo na forma de Cr_2O_3 , pelo que não se entendeu proceder à sua purificação.

A adequabilidade dos licores de sulfato básico de crómio sintetizados foi testada seguidamente tratando amostras de pele. Os ensaios foram realizados utilizando os reagentes e a metodologia seguintes:

- . licores sintetizados conforme anteriormente descrito e cuja composição foi otimizada;
- . retalhos de pele tratada até à fase de piquel, banho de piquel, produto de fixação e metodologia industrial para efectuar a penetração e fixação do crómio (III).

Os ensaios foram considerados satisfatórios quando o corte ao longo da espessura do retalho de pele revelou que o crómio tinha atravessado toda a espessura. Note-se que os retalhos de pele tratada tinham espessuras entre 0,5-0,9 mm.

As peles não são geralmente caracterizadas nesta fase, sendo usual efectuar apenas o ensaio de resistência da pele ao calor (água fervente). O procedimento SATRA PM 17 seguido originou uma variação dimensional média de 2% dos retalhos de pele, o que é considerado satisfatório.

Na sequência destes resultados prosseguiu-se com o tratamento das peles efectuando as operações de neutralização e engorduramento.

As amostras que inicialmente foram avaliadas pela maleabilidade e aspecto regular da sua superfície foram depois caracterizadas física e quimicamente. Os resultados que se apresentam na Tabela 1 seguinte demonstram que a pele tem propriedades satisfatórias para a aplicação da pele em calçado, marroquinaria e outras utilizações..

Tabela 1 -

Caracterização física e química da pele tratada com licor de reciclagem das cinzas

Propriedade	Norma de ensaio	Resultado médio obtido	Interpretação*
Espessura	---	2,5 - 3mm	---
Distensão da flor	BS 3144/8:1968	84kg 18,2mm	S
Resistência ao rasgamento	DIN 53329	187,2N	S
Crómio (VI) solúvel	IUC 18:1994	<2ppm	S
Crómio (III) total	IUC 8:1979	3,0 - 3,6%	S

Legenda: S - satisfactorio; I - Insatisfactorio,

* - Com base na gama média recomendada pelo CTC - Centro Tecnológico do Calçado.

10 de Fevereiro de 1998

Pelo Centro Tecnológico do Calçado

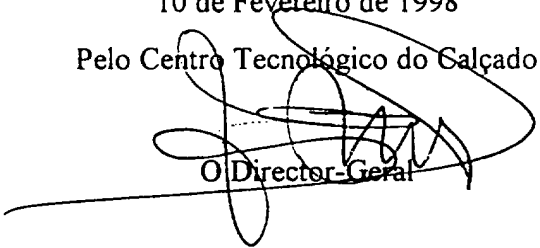

O Director-Geral

Figura 1

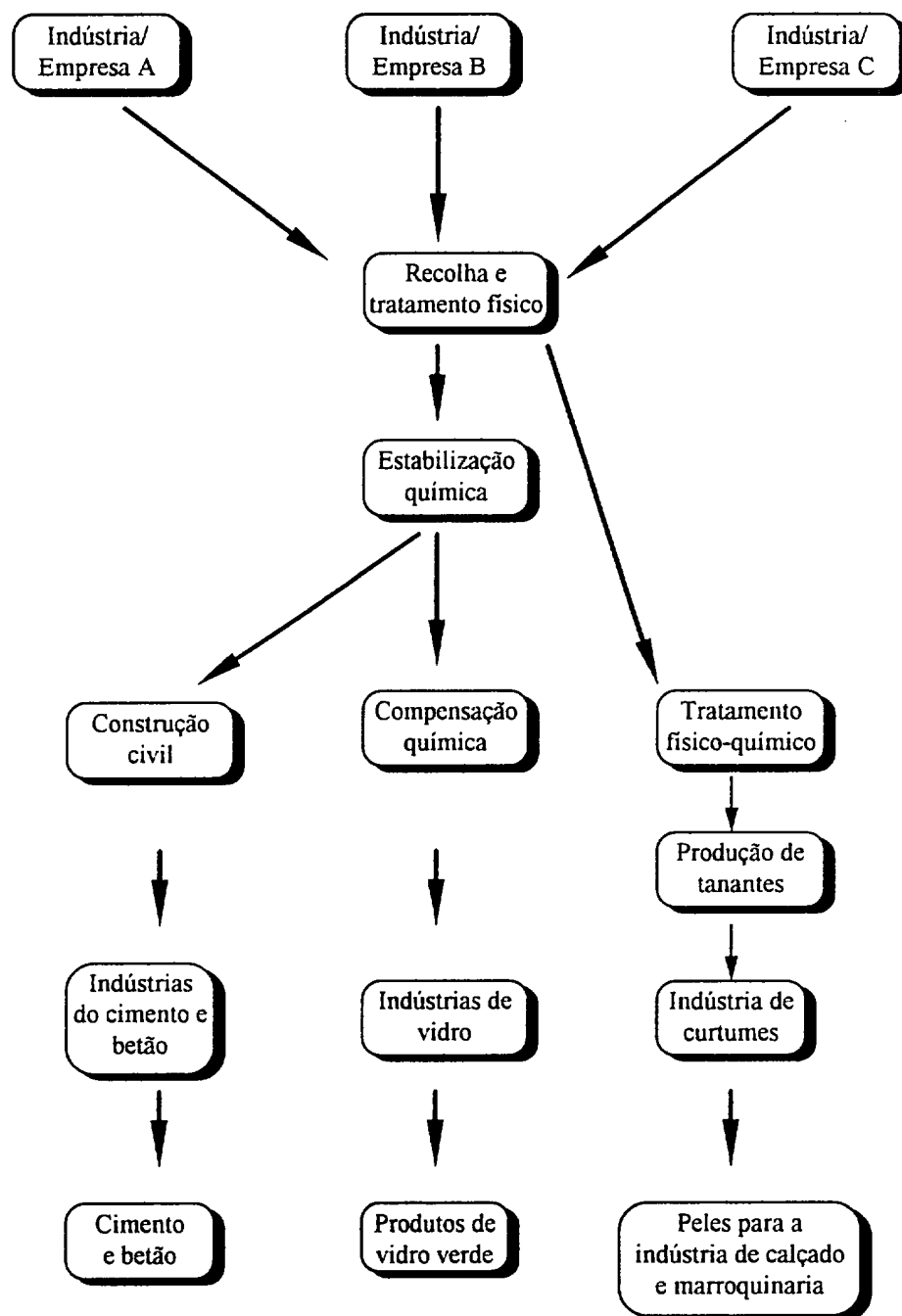


Figura 1

