

XVII ENCONTRO NACIONAL DA ABQ TIC – 13 a 15 de Outubro – Hotel Serra Azul – Gramado - RS

Titulo: ASPECTOS ECONOMICOS E AMBIENTAIS DO CURTIMENTO AO CROMO NO SECULO XXI

Autores: Edson Scheibe e Ernani Pohren

Empresa: Stoppani do Brasil Produtos Quimicos Ltda

Resumo

No inicio deste novo século vários aspectos de nosso conhecimento estão sendo reavaliados, visando atender as necessidades, cada vez maiores, de exploração dos recursos naturais do planeta de maneira sustentável.

Com essa premissa básica, este trabalho apresenta uma visão atual e futura do curtimento ao cromo, abrangendo os aspectos relevantes da fabricação, aplicação industrial e gerenciamento ambiental.

Recordando a celebre frase proferida pelo Sr. José Lutzemberger durante um evento em 1989, realizado na Escola de Curtimento SENAI, que disse:

“Um ovo quebrado no chão é lixo, na panela é alimento”.

Pretendemos neste trabalho mostrar como o cromo, um dos principais produtos para o setor coureiro mundial, pode ser utilizado de maneira sustentável, através de medidas simples e de fácil aplicação.

Introdução

Estudos apresentados recentemente apontam para um desacordo entre nosso modo de vida e os recursos de nosso planeta. Vivemos em um “mundo insustentável” onde consumimos mais do que a natureza pode recuperar. Felizmente estamos cientes dessa situação e sensibilizados para mudar. Especialmente o setor coureiro, que tem forte ligação com recursos renováveis, pode contribuir para estabelecer um meio ambiente sustentável.

Atualmente 90% dos processos de curtimento realizados no mundo utilizam sais de cromo em sua composição, devido ao mesmo produzir couros com um conjunto de qualidades superiores a qualquer outro curtente existente no mercado. Esse fato nos leva a considerar qual o futuro da indústria curtidora em relação aos processos de curtimento. Para avaliarmos esse aspecto devemos considerar as atuais e as futuras necessidades da indústria como um todo, a oferta mundial de produto, os aspectos econômicos, os desafios da utilização sustentável e menos agressiva ao meio ambiente, além de opções de processo.

1. Oferta Mundial de Minério de Cromo

As reservas mundiais de cromo no ano de 2003 somaram 1,8 bilhão de toneladas em Cr₂O₃ contido, dos quais 37,0% estão concentradas no Cazaquistão (26%) e África do Sul (11%). Em 2003 a produção mundial de cromo atingiu 14,0 milhões de toneladas, destacando-se como principal produtor a África do Sul com 46% dessa oferta, seguindo do Cazaquistão com 17,1% e a Índia com 13,6%. O Brasil, praticamente o único produtor de cromo no continente americano, tem participação modesta, com 0,4% das reservas e 1,2% da oferta mundial. As reservas brasileiras de cromo estão distribuídas geograficamente nos estados da Bahia, do Amapá e de Minas Gerais.

Reserva e Produção Mundial

Países	Reservas (10 ³ t)		Produção (10 ³ t)		
	2003	%	2002	2003	%
Brasil	6.940	0,4	114	161	1,2
Cazaquistão	470.000	26,1	2.370	2.400	17,1
Estados Unidos	7.000	0,4	-	-	-
Índia	57.000	3,2	1.900	1.900	13,6
África do Sul	200.000	11,1	6.440	6.500	46,4
Outros	1.059.060	58,8	2.676	3.039	21,7
TOTAL	1.800.000	100,0	13.500	14.019	100,0

2. Aspectos Econômicos

2.1. Comércio Internacional de Minério de Cromo e Derivados

Os compostos de cromo são utilizados em sua maior parte na indústria de aço e indústria aeroespacial (ligas especiais e turbinas). A combinação de forte demanda por países asiáticos, crescimento dos custos de frete e mineração restrita ocasionou uma elevação considerável nos preços do cromo. Nos primeiros meses do ano de 2005 os preços internacionais aceleraram o movimento iniciado no segundo semestre de 2004 e alcançaram valores recordes. A previsão de forte demanda da Índia e China (aço para construção civil) significa manutenção de elevação de preços no decorrer dos próximos anos. Para se ter idéia, somente a China deve aumentar seu consumo em mais de 300% até 2008. Um equilíbrio só deve ocorrer ao final da década com novos investimentos na cadeia produtiva de minério de cromo.

Este quadro tem impacto forte na indústria de produtos químicos derivados de cromo, que atendem os segmentos de produtos utilizados para preservação de madeira, couro, pigmentos e tratamento de superfície. Nesses segmentos o mercado tem diminuído a uma taxa de 3% ao ano, com exceção do segmento

couro que se mantém estável, e deve manter-se assim nos próximos anos em contraste com a demanda por ligas de cromo que está em grande expansão.

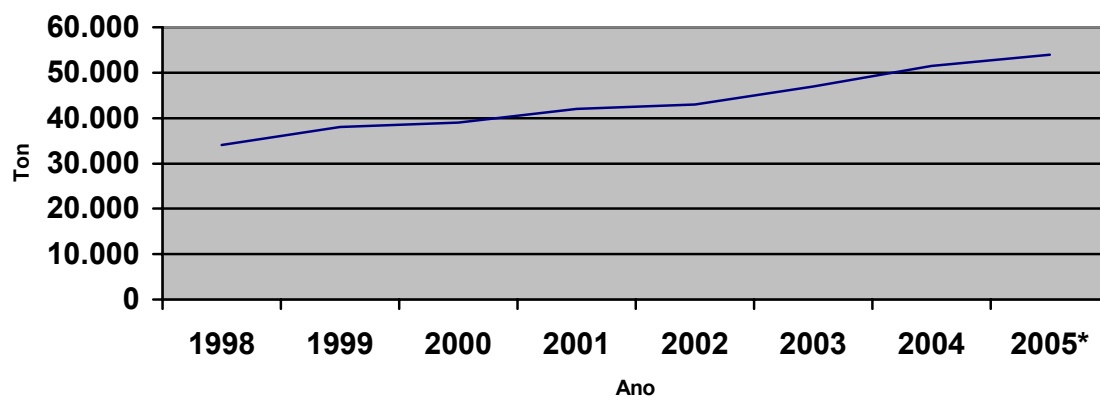
2.2. Comércio Nacional de Minério de Cromo e Derivados

No Brasil a produção de cromita é controlada pelas empresas Cia. Ferro-Ligas da Bahia S/A e Magnesita S/A, que trabalham exclusivamente na produção de ferro-ligas para a indústria de aço inoxidável. Não há produção no Brasil de compostos químicos derivados de cromita nacional há vários anos. Nosso país importa principalmente do Mercosul (76%) e União Européia (15%) sua demanda de compostos químicos derivados de minério de cromo.

2.2.1. Mercado Brasileiro de Sulfato Básico de Cromo para Curtimento de Couros

O Brasil consumiu em 2004 cerca de 51.500 toneladas de sulfato básico de cromo para o curtimento dos 37,6 milhões de couros produzidos aqui no mesmo período, o que representa cerca de 12% do volume mundial de sulfato básico de cromo utilizado na indústria de curtimento. Podemos verificar na tabela abaixo a evolução do consumo no país e a tendência, que é de aumento.

Consumo de Sulfato Básico de Cromo no Brasil



Consumo de Sulfato Básico de Cromo no Brasil 1998 - 2005								
Ano	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005*
Consumo - Ton	34.000	38.000	39.000	42.000	43.000	47.000	51.500	54.000
Crescimento		11,8%	2,6%	7,7%	2,4%	9,3%	9,6%	4,9%

Estimativa: Stoppani do Brasil Produtos Químicos Ltda

*Estimado

3. Necessidades Atuais e Futuras da Indústria Curtidora quanto ao Processo de Curtimento

É claro para todos que trabalham na industrialização e comercialização de couros que o curtente a ser empregado no processo de curtimento deve conferir ao couro curtido algumas características não essenciais para obtenção de alguns artigos, mas com uma abrangência que permita sua utilização a nível global, considerando-se aspectos como tempo de armazenagem e versatilidade do couro curtido para a obtenção de

diferentes artigos, dessa forma permitindo que a indústria do couro consiga se mover de maneira sustentável em toda a sua cadeia de produção e comercialização a nível global.

Baseado nos fatos citados acima, o curtente ou processo de curtimento deve conferir as seguintes características aos couros:

- a) Estabilidade Termal > 110° C;
- b) Permitir a produção de artigos brancos e em cores claras com solidez à luz;
- c) Base versátil para a produção de diferentes artigos;
- d) Baixo impacto ambiental;
- e) Custo compatível;
- f) Disponibilidade mundial.

4. Análise de Diferentes Processos de Curtimento e Curtentes

Uma das características que fazem do curtimento ao cromo o mais utilizado em todo o mundo esta relacionada à elevada estabilidade térmica que o mesmo confere aos couros curtidos. Isso se deve ao tipo de ligação química entre o cromo e a proteína. A revisão dos conhecimentos e o desenvolvimento da química do curtimento têm permitido novas teorias sobre a estabilidade térmica.

Segundo Convington, em qualquer discussão sobre o futuro do curtimento é necessário entender o mecanismo de curtimento ao cromo para que melhoramentos possam ser feitos. Temos entendido que a estabilidade térmica é derivada da natureza das ligações químicas entre o curtente e o colágeno. O crosslink deve ser curto, rígido e estável. As mais fortes são as ligações covalentes seguidas por múltiplas ligações fracas, como exemplo as pontes de hidrogênio.

Com essas características temos os sais de cromo que reagem covalentemente com a proteína e os curtentes vegetais que reagem por pontes de hidrogênio. Na tabela seguinte, desenvolvida por Convington, podemos avaliar como se comportam os diferentes curtentes em relação à sua ligação com o colágeno e consequentemente sua estabilidade térmica.

Curtimento	Colágeno-Crosslink Estabilidade	Crosslink-Crosslink Estabilidade	Crosslink Flexibilidade	Estabilidade Térmica
Mineral				
Al (III)	Baixa	-	Baixa	Muito Baixa
Ti (IV)	Moderada	-	Baixa	Baixa
Zr (IV)	Moderada	-	Baixa	Baixa
Cr (III)	Alta	-	Baixa	Alta
Cr (III) + Melitato*	Alta	Alta	Baixa	Muito Alta
Polifenol				
Vegetal (todos tipos)	Moderada	-	Alta	Baixa
Hidrolisáveis + Cr (III)	Moderada	Moderada	Baixa	Alta
Hidrolisáveis + Al (III)	Moderada	Alta	Baixa	Alta
Condensados + Aldeídos	Moderada	Alta	Alta	Baixa
Condensados + Formoldeido e oxazolidina	Moderada	Alta	Baixa	Alta
Sintéticos				
Taninos, resinas e polímeros.	Moderada	-	Alta	Baixa
Aldeídos	Alta	-	Alta	Baixa
Polímero + Aldeídos	Moderada	Alta	Alta	Baixa

Polímeros Seleccionados + THPS**	Moderada	Alta	Baixa	Alta
Outros				
Polifosfato e silicato	Baixa	-	Alta	Baixa
Óleos	Baixa	-	Alta	Muito Baixa
Cloro Sulfonado	Alta	-	***	Muito Baixa

* Benzeno 1,2,4 tetracarboxilato;

** Tetrakis hidroximetil fosfônio sulfato;

*** Sem fixação e sem crosslink.

5. Utilização Sustentável de Baixo Impacto Ambiental nos Processos de Curtimento ao Cromo

Segundo o EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), o cromo é um elemento que existe em várias formas químicas e valências no meio ambiente. As ocorrências mais comuns são cromo metálico (0), trivalente (III) e hexavalente (VI). Cr (III) potencializa a ação da insulina em tecidos periféricos e é essencial para animais e seres humanos. Adultos nos U.S.A. ingerem aproximadamente 60 µg/dia de cromo na alimentação.

As pesquisas feitas até o momento não são conclusivas quanto a real toxidez ou não do cromo III, porém a possibilidade deste se tornar Cromo VI, produto considerado cancerígeno, fez com que órgãos ambientais em alguns países classificassem o Cromo III como produto de Classe de Risco I, classificação adotada pelos órgãos ambientais brasileiros. Todos sabemos que a formação de cromo VI em couros dificilmente ocorre, podendo ocorrer basicamente com o emprego de curtentes de baixa qualidade ou através de uma combinação de uso de óleo de peixe e produtos amoniacais em pH de processo elevado no recurtimento. Isso é facilmente evitável através do monitoramento qualitativo dos insumos químicos e processos.

É visível o contra-censo dos órgãos ambientais, como exemplo citasse o uso indiscriminado do alumínio na confecção de utensílios domésticos e industriais utilizados na fabricação de alimentos. Segundo o Dr. Sérgio Teixeira, o alumínio é altamente tóxico, e se ingerido em quantidades superiores a 1 ppm diário pode provocar a doença de Alzheimer, entre outros distúrbios, pois se deposita principalmente nos nervos, ossos e cérebro.

A utilização do Sulfato de Cromo no curtimento gera resíduos com presença de cromo trivalente, mas algumas medidas podem ser adotadas para evitar ou minimizar sua presença no efluente e no lodo gerado.

As soluções a serem empregadas para evitar ou minimizar as “emissões” de cromo trivalente são:

- Aumento da fixação do cromo no couro através do uso de agentes complexantes para aumentar a reatividade do curtente com a fibra e uso de basicantes mais eficientes;
- Reciclar os banhos de curtimento e recurtimento ao cromo, além de todo o efluente gerado onde houver presença de cromo, como por exemplo, naquele gerado durante a operação de enxuga/estira;
- Pré-curtimento com produtos orgânicos que proporcionem estabilidade suficiente para a realização das operações mecânicas de divisão e rebaixe;
- Uso de sais de cromo na forma líquida, evitando assim, a contaminação do ambiente de trabalho e geração de embalagens contaminadas;
- Aproveitamento de resíduos curtidos (aparas, farelo de rebaixe, restos de couro semi-acabado e acabado) para os mais diversos fins, como, por exemplo, na fabricação de aglomerados para utilização na confecção de palmilhas, cintos etc;

- Uso dos resíduos de rebaixadeira para fabricação de insumos químicos a serem aplicados novamente nos processo de curtimento;
- Uso dos resíduos de couro para geração de energia através da incineração controlada.

As medidas acima mostram que os sais de cromo podem se adequar perfeitamente a uma produção de baixo ou nenhum impacto ambiental. Pode-se até afirmar, que com os recursos que temos disponíveis, o couro curtido ao cromo pode ser considerado totalmente reciclável.

Conclusão

O curtimento ao cromo, se bem conduzido, produz reduzido ou nenhum impacto ambiental e confere aos couros uma série de qualidades não alcançadas por nenhum outro curtente. Com isso, podemos afirmar que o presente e o futuro da indústria de couros é e será baseado no curtimento com sais de cromo em sua maioria. O atual estágio de conhecimento científico sobre o assunto, mostrado neste trabalho, além das análises de disponibilidade e exploração sustentável dos sais de cromo nos mostram este fato.

Há disponibilidade mundial do minério para atender o setor por pelos menos mais um século, o que permite sua utilização de maneira sustentável preservando o ciclo econômico da indústria de couros.

Bibliografia

CIAMBELLI, P. et al. AluminoSilicates as Novel Agents in the Tanning Process. XXV IULTCS Congress, 1999, p.153.

COVINGTON, Anthony. Chrome Tanning: Exploding the Perceived Myths Preconceptions and Received Wisdom. JALCA Vol. 96, 2001, p.467.

COVINGTON, Anthony. New Tannages for the New Millennium. JALCA Vol. 93, 1998, p.168.

DANIELS, Richards. World Leather: Back to Basis, 2004.

GODINHO, Marcelo et al. Avaliações das Emissões Atmosféricas de um Incinerador de Leito Fixo para Resíduos Sólidos da Indústria Coureiro-Calçadista. XVI Congresso da ABQTIC, Foz do Iguaçu, 2003.

GONÇALVES, M. de Mello. Cromo/DNPM, 2005.

GUIA BRASILEIRO DO COURO. ABQTIC, 2005, p. 10.

HOFF, Cristina et al. Metodologia de Análise de Dioxinas em Cinzas Obtidas da Incineração de Couro Wet-Blue. XVI Congresso da ABQTIC, Foz do Iguaçu, 2003.

LANGERWERF, J.S.A. Philosophies on a Sustainable Leather World. XXV IULTCS Congress, 1999, p.389.

MONEY, Catherine. Clean Technology Challenges. XXV IULTCS Congress, 1999, p.284.

TEIXEIRA, Sérgio. Medicina Holística. Rio de Janeiro, Campus, 1998.

THE ECONOMICS OF CHROME, 10th Edition. Roskill Information Services,Ltd. 2005.

TOMLINSON, H. Utensílios de Alumínio e Doenças. São Paulo, Ícone, 1993.

www.epa.gov

www.mma.gov.br/conama

www.sema.rs.gov.br