

# ANÁLISE TERMODINÂMICA DA PRODUÇÃO DE FeCr-AC A PARTIR DAS CINZAS DA INCINERAÇÃO DE APARAS DE COURO

Claudia Rosane Ribeiro Alves <sup>1</sup>  
Nestor Cezar Heck <sup>2</sup>  
Ivo André Homrich Schneider <sup>3</sup>

## Resumo

A indústria do couro produz grandes volumes de aparas curtidas ao cromo. Esse resíduo pode ser incinerado, gerando uma cinza rica em óxido de cromo. O objetivo deste trabalho é estudar a reutilização do metal na produção de uma ferro-liga FeCr-AC comercial, evitando o descarte em aterros. Realizou-se uma análise termodinâmica simulando o processo de redução do óxido de cromo a fim de fundamentar e fornecer condições para futuros experimentos em laboratório. Os resultados da simulação demonstram que é possível a reutilização metalúrgica do cromo contido nas cinzas da incineração das aparas de couro.

**Palavras-chave:** Cromo; Ferro-ligas; Couro; Reciclagem.

## TERMODYNAMIC ANALYSIS OF HC-FeCr ALLOY PRODUCTION FROM LEATHER SCRAPS INCINERATION ASHES

### Abstract

The leather tanning industry produces large volumes of chrome tanned skins scraps. This residue can be incinerated, producing a chromium oxide rich ash. The aim of this work is to study the metal recycling in the production of commercial iron alloy HC-FeCr, avoiding landfill discharge. A thermodynamic analysis was carried out to simulate the chromium oxide reduction process to supply the conditions for future laboratory experiments. The results show that is possible the metallurgical reuse of the chromium contained in leather scraps incinerations ashes.

**Key words:** Chromium; Ferro alloy; Leather; Recycling.

### I INTRODUÇÃO

A indústria coureiro-calçadista gera uma grande quantidade de resíduos sólidos. Destes, o volume mais significativo é constituído por aparas de couro curtidas ao cromo (do tipo *wetblue*). O teor de cromo neste material é da ordem de 1,5% a 4% de Cr. O estado do Rio Grande do Sul é responsável por 40% da produção nacional de calçados, com uma geração de 120 mil t/ano de resíduos sólidos perigosos.<sup>(1)</sup>

Para minimizar o problema ambiental, implantou-se no município de Dois Irmãos (RS) uma unidade piloto de incineração com o objetivo de aproveitar o conteúdo energético e reduzir o volume do resíduo sólido. A unidade possui uma capacidade nominal

de processar 100 kg/h de aparas de couro curtido ao cromo. Contudo, o processo gera um segundo resíduo sólido, as cinzas da incineração de aparas de couro (CIAC), numa proporção de aproximadamente 6,5 kg por 100 kg de aparas de couro.<sup>(2,3)</sup>

O CIAC é classificado como resíduo Classe I – perigoso, de acordo com a NBR 10.004/2004. Apresenta em sua composição 40% a 50% de Cr, na forma de óxido de cromo.<sup>(3)</sup> Uma análise típica realizada por Alves<sup>(4)</sup> demonstrou a seguinte composição elementar: Cr – 43,2%, Si – 4,5%, Al – 2,8 %, Fe – 2,0%, Ca – 2,0 %, Na – 2,6%,

<sup>1</sup>Mestre, aluna do Programa de Pós-Graduação em Eng. de Minas, Metalúrgica e de Materiais, (PPGEM). Endereço para correspondência: UFRGS, Centro de Tecnologia, Campus do Vale. Av. Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS Brasil. E-mail: claudia.alves@ufrgs.br

<sup>2</sup>Dr., Professor, Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia (NTCm), Depto. de Metalurgia, PPGEM, UFRGS. Endereço para correspondência: UFRGS, Centro de Tecnologia, Campus do Vale. Av. Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: heck@ufrgs.br

<sup>3</sup>Dr., Professor, Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia (LEAmet), Depto. de Metalurgia, PPGEM, UFRGS. Endereço para correspondência: UFRGS, Centro de Tecnologia, Campus do Vale. Av. Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: ivo.andre@ufrgs.br

K – 0,2%, P – 1,2%, S – 1,2%, N – 0,1%, H – 0,2%, C – 0,2%, Si – 4,5% e Cl – 0,6%. Esse resíduo é destinado a aterros de resíduos industriais perigosos, não havendo ainda um procedimento para reciclagem ou reuso.<sup>(3,4)</sup>

Entretanto, o alto teor de cromo, 60% a 70% na forma de óxido ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), possibilita o aproveitamento do material para fins metalúrgicos. Um grande consumidor de cromo é o setor siderúrgico, que na produção de aços inoxidáveis utiliza a ferro-liga FeCr. A produção de FeCr-AC (variedade de alto carbono) dá-se tipicamente a partir da redução carbotérmica da cromita ( $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) em fornos elétricos de redução. A escória produzida ao longo do processo tem uma composição similar à da ganga adicionada de quartzito, para que a temperatura *liquidus* se situe na faixa de 1.700°C a 1.800°C.<sup>(5)</sup>

A modelagem termodinâmica de fenômenos e processos é uma ferramenta capaz de fornecer uma previsão sobre um dado sistema. Pode estabelecer dados confiáveis quando inexitem resistências de ordem cinética que dificultem ou impeçam a marcha das reações durante uma determinada etapa de um processo de produção. Embora fundamentalmente abstrata, ou virtual, tal simulação pode vir a servir como um guia para o acompanhamento e a compreensão de fenômenos na área de produção e processamento de materiais como, por exemplo, daqueles que se desenvolvem durante a produção de ferro-ligas. Estas previsões têm por base um aplicativo e fazem uso de dados colhidos em laboratório. Ambos estão sujeitos a imprecisões; portanto, os resultados sempre devem ser vistos como aproximações.

Assim, neste trabalho realiza-se uma análise termodinâmica para a produção e aproveitamento metalúrgico do cromo presente nas cinzas de incineração de aparas de couro. O objetivo é a obtenção das melhores condições experimentais para a produção de uma liga ferro-cromo alto carbono (FeCr-AC), levando em conta os componentes majoritários (Cr, Fe e C).

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

O aplicativo utilizado neste trabalho denomina-se FactSage 5.3.1.<sup>(6)</sup> Os seguintes bancos de dados permitem a realização da simulação:

- FactSage 5.00 soluções (2001), contendo dados de fases soluções; e
- FactSage 5.00 compostos (2001) dados de 4.429 compostos puros sólidos, líquidos, gasosos e iônicos.

A Tabela I mostra as fases (do tipo solução) e suas espécies químicas (constituintes) que efetivamente tomaram parte do estado de equilíbrio termodinâmico do sistema.

Salienta-se que a fase 'ferro líquido' (FeLQ) contempla o conceito de associados, por exemplo,  $\text{M}^*\text{O}$  e  $\text{M}_2^*\text{O}$  descrito por Jung, Degterov e Pelton.<sup>(7)</sup> Esses autores sugerem que, dessa forma, é possível representar adequadamente (melhor do que no modelo clássico de Wagner) a forte interação que se verifica entre o oxigênio dissolvido e alguns dos solutos presentes no ferro líquido.

**Tabela I.** Fases do tipo solução e seus constituintes (cujas massas são calculadas pelo aplicativo e integram o equilíbrio) de importância neste estudo.

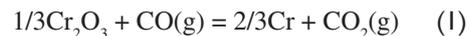
Fase (estado)	Denominação, FactSage	Constituintes (espécies químicas)
Gasosa (g)	gas_real	$\text{CO}_2$ , CO, $\text{O}_2$
Banho (l)	FeLQ	Fe, C, Cr, O, CrO, $\text{Cr}_2\text{O}$
Espinélio de Fe (s)	FeSP	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$
Óxido de Cr (s)	CORU	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$

A redução carbotérmica do óxido de cromo é estudada com auxílio de diagramas de equilíbrio. Inicialmente foram empregados apenas os sistemas binários Cr-C, Cr-O e o ternário Cr-O-C. Para a determinação do estado de equilíbrio foi usada a temperatura de 1.600°C e pressão de uma atmosfera. Como carga empregou-se  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e um excesso de carbono.

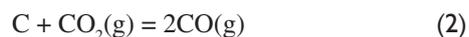
Nas simulações para a produção da ferro-liga, as determinações dos estados de equilíbrio foram realizadas com o sistema quaternário Fe-Cr-O-C. Nesse caso, as condições empregadas também foram a temperatura de 1.600°C e pressão de uma atmosfera. A carga não levou em consideração a composição real da cinza, de forma que se assumiu como sendo composta exclusivamente por óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). As simulações foram efetuadas considerando uma carga de 100 g de óxido de cromo e quantidades variáveis de ferro e carbono (0,1 g, 1,0 g, 10 g e 100 g de ambos). A formação de escória, pela exclusão dos compostos  $\text{SiO}_2$  e CaO do sistema, ficou assim inibida. Para facilitar o coalescimento das gotas de ferro-liga buscou-se, nesta simulação, a condição de minimização da massa de carbonetos.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, realiza-se uma análise do tema a partir da reação de redução do óxido de cromo pelo CO(g):



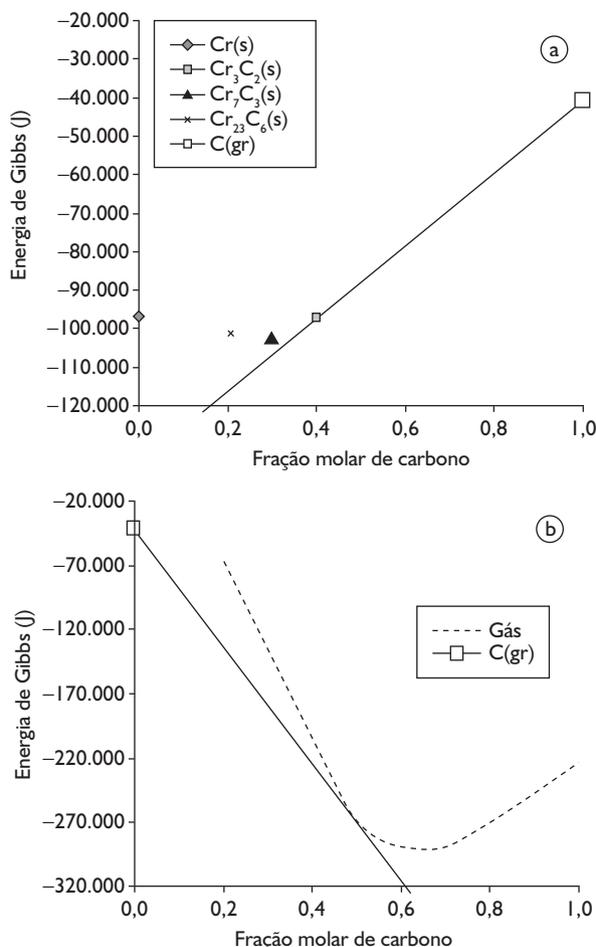
Este gás normalmente tem origem na reação de Boudouard:



Uma análise do quociente  $p\text{CO}_2/p\text{CO}$  em função da temperatura – para a reação de redução e a reação de Boudouard (pressão total de 1 atm) – mostra que atmosferas geradas pela reação

de Boudouard são capazes de reduzir o óxido de cromo contido na CIAC em temperaturas acima de 1.360°C. Segundo Beneduce Neto,<sup>(5)</sup> que trabalhou com a redução de finos de cromita, a redução do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro só se completa em temperaturas superiores a 1.248°C.

A verificação da possibilidade de formação simultânea do metal e de seus carbonetos, contudo, é importante. Como todas as fases ordinárias são binários do sistema Cr-O-C, necessitam-se apenas diagramas binários para se estudar a redução do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Destes diagramas, os dois necessários para o entendimento são mostrados na Figura 1 (para a temperatura de 1.600°C e pressão constante de uma atmosfera).



**Figura 1.** Sistemas binários Cr-C (a) e C-O (b) pertencentes ao ternário Cr-O-C representando a energia de Gibbs em função da fração molar de carbono e de oxigênio a temperatura de 1.600°C.<sup>(4)</sup>

É fácil observar que, no sistema Cr-C, para a fração molar de C entre 0,4 e 1, haverá no equilíbrio no máximo as fases Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> e grafita. Já o sistema C-O apresenta, no equilíbrio, para a fração molar de oxigênio entre 0 e ~0,5, as seguintes fases: grafita e gás. A composição do gás, à pressão de 1,0 atm, nesta faixa de fração molar de O, é a seguinte (pressões em [atm]): CO<sub>2</sub> = 5,1x10<sup>-5</sup>; O<sub>2</sub> = 1,4x10<sup>-12</sup>; CO ~ 1 (corresponde àquela da fração molar de oxigênio de aproximadamente 0,5).

Disso resulta que, num sistema ternário Cr-O-C, com uma fração molar elevada de carbono, haverá, no equilíbrio, a presença das fases Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, grafita e gás. Logo, a redução carbotérmica de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com excesso de carbono sólido no sistema, dará como produtos apenas as fases grafita, carboneto e gás – ao invés de cromo.

A literatura confirma o resultado desta simulação. Segundo Downing,<sup>(8)</sup> num sistema com pressão total de uma atmosfera, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e C coexistem até 1.147 °C, quando reagem formando Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> e CO. Perdomo-González et al.<sup>(9)</sup> estudaram o uso de cromitas refratárias com teor de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inferior a 40% para a obtenção de uma liga ferro-cromo. A redução carbotérmica da cromita refratária pelo coque, com proporção 25% acima da estequiométrica, foi realizada em forno elétrico a arco, em temperaturas que oscilaram entre 1.500°C-1.600°C. Um estudo do produto, por difração de raios X, relatou a presença das fases Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, cementita e silicatos de cromo e ferro. Rosenqvist<sup>(10)</sup> cita, contudo, que a formação de carbonetos pode ser minimizada pela adição da quantidade apenas estequiométrica de carbono, na tentativa de se obter o metal.

Os fatos mencionados mostram o porquê da produção de cromo metálico não ser viável através da redução carbotérmica nas temperaturas usuais da indústria. Estes fatos, entretanto, não impedem o aproveitamento do cromo da CIAC. Conforme foi mencionado, o cromo é introduzido no processo de produção do aço inoxidável sob a forma de uma ferro-liga.

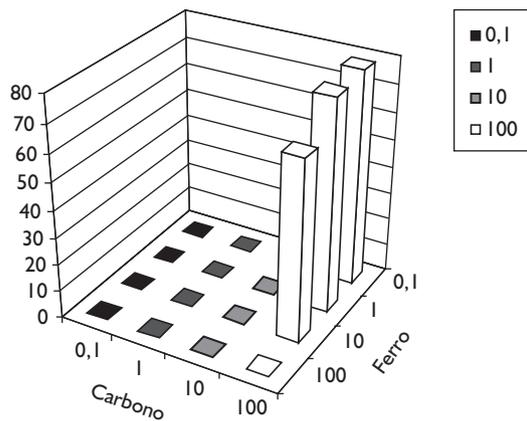
Assim, o ferro foi incluído no sistema Cr-O-C como uma fase metálica líquida, representando a liga Fe-Cr durante o processo de redução (sistema quaternário Fe-Cr-O-C). Com esse pressuposto foi realizada uma simulação na temperatura de 1.600°C, usando-se 100 g da CIAC (assumindo-se 100% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), variando-se a quantidade de carbono e ferro adicionados à carga e mantendo-se o sistema à pressão de 1 atm. Os resultados estão apresentados na Tabela 2 e nas Figuras 2, 3, 4 e 5.

Observando a Tabela 2, verifica-se que há apenas uma pequena quantidade da fase espinélio de Fe, que se forma entre 0,1 g - 1 g de carbono e 10 g - 100 g de ferro. Além disso, um excesso de carbono na forma da fase grafita é formado apenas quando a quantidade de carbono é máxima (100 g).

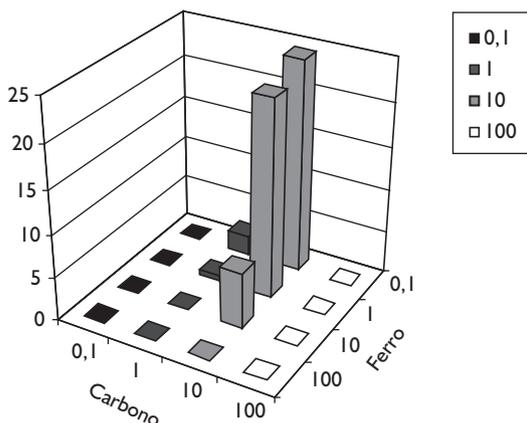
Nas Figuras 2 e 3 pode-se notar que, para o sistema contendo 100 g de ferro, não há formação de carbonetos para qualquer quantidade de carbono.

**Tabela 2.** Massa das diferentes fases (compostos e misturas) em função da quantidade de ferro e carbono na redução carbotérmica do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $1.600^\circ\text{C}$ .

C [g]	Fe [g]				Fe [g]			
	0,1	1	10	100	0,1	1	10	100
	Óxido de Cr				$\text{Cr}_7\text{C}_3(\text{s})$			
0,1	99,65	99,61	99,46	79,25	0,07	-	-	-
1	96,69	96,46	96,10	89,50	2,29	0,65	-	-
10	67,10	66,87	64,62	60,94	24,54	22,89	6,43	-
100	-	-	-	-	-	-	-	-
	Fe liq.				$\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{s})$			
0,1	0,29	1,27	10,26	98,05	-	-	-	-
1	0,29	2,96	12,76	102,11	-	-	-	-
10	0,29	2,96	29,61	127,63	-	-	-	-
100	0,23	2,32	23,17	182,73	78,83	77,67	66,07	-
	Espinélio de Fe				C (grafita)			
0,1	-	-	0,18	22,80	-	-	-	-
1	-	-	-	7,33	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-	-
100	-	-	-	-	-	65,73	65,49	62,06

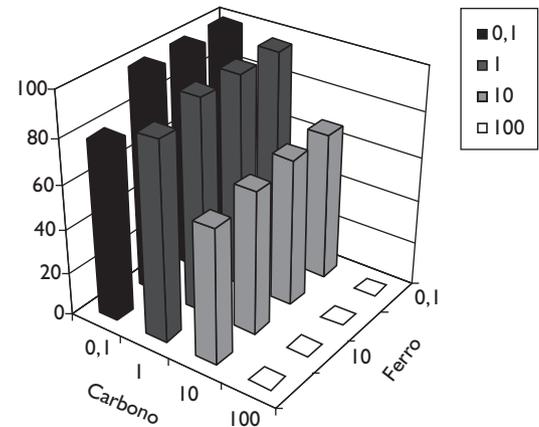


**Figura 2.** Representação da massa do carboneto  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  na fase líquida, em função das quantidades de carbono e de ferro adicionadas (simulação com o FactSage).

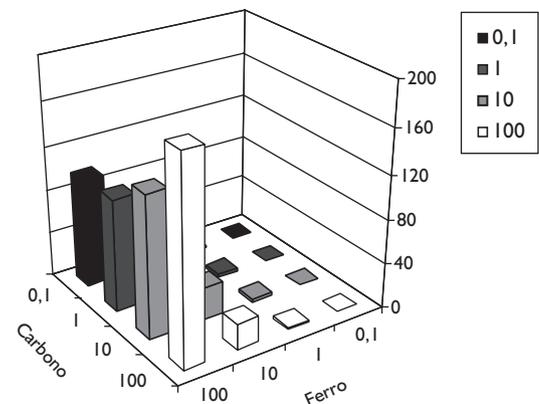


**Figura 3.** Representação da massa do carboneto  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  na fase líquida, em função das quantidades de carbono e de ferro adicionadas (simulação com o FactSage).

Na Figura 4 nota-se que, para sistemas contendo massas de carbono e ferro entre os valores de 0,1 g - 10 g, para ambos, o óxido de Cr não sofre redução. Na Figura 5 vê-se que, com a adição de 100 g de ferro, formam-se grandes quantidades de Fe líquido.



**Figura 4.** Representação da massa de óxido de Cr na fase líquida, em função das quantidades de carbono e de ferro adicionadas (simulação com o FactSage).

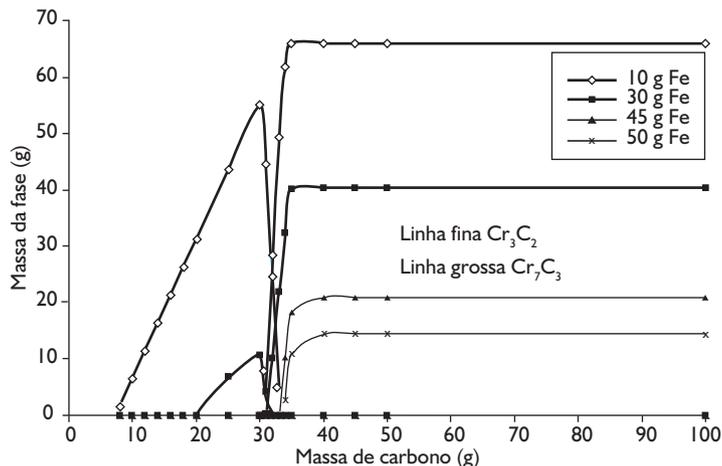


**Figura 5.** Representação da massa de ferro líquido na fase líquida, em função das quantidades de carbono e de ferro adicionadas (eixos invertidos)(simulação com o FactSage).

A partir dos resultados obtidos e em função das quantidades de carbonetos formados na fase metálica líquida, realizou-se uma nova simulação para se verificar mais precisamente o 'início' e o 'término' da formação dos carbonetos. Variou-se tanto a quantidade de carbono quanto a de ferro adicionados. Estes resultados, para a formação dos carbonetos  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  e  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , podem ser vistos na Figura 6.

Para uma pequena quantidade de carbono (menor que aproximadamente 30 g) só existe carboneto para pequenas quantias de ferro. Para a quantidade de 10 g de ferro adicionado ocorre somente a formação de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , sendo início e

término da sua formação, respectivamente, 8 g e 33 g de carbono. Ele coexiste com o carboneto  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  entre 31 g e 33 g de carbono adicionado. Nesta faixa de carbono, a quantidade total de carbonetos mantém-se aproximadamente constante em 52 g-54 g. Para maiores quantidades de carbono, acima de 33 g, só existe o  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  e sua quantidade é inversamente proporcional à massa de Fe adicionada ao sistema.



**Figura 6.** Massa de carbonetos em função da massa de Fe e de C adicionados (simulação com o FactSage).

Assim, com base nestes resultados foi elaborada uma simulação capaz de verificar as condições ideais para os testes de laboratório. Os seguintes dados foram utilizados: 100 g CIAC, 31 g de carbono e 45 g de ferro; temperatura igual a 1.600°C e pressão e 1 atm. Para essa quantidade de reagentes e condições não são esperados produtos sólidos (carbonetos sólidos, naturalmente, se formarão com o resfriamento lento). O estado líquido do produto, no momento da produção, é importante, pois propicia tanto o coalescimento do metal produzido quanto o seu escoamento.

Os resultados da simulação mostram que apenas as fases ferro líquido e gás são encontradas no equilíbrio, conforme sugerido inicialmente. Obteve-se a quantidade de 121 g da fase metálica, com os seguintes teores na fase metálica líquida (Fe-Cr): 6,1% de C, 37,3% de Fe e 56,6% de Cr. A composição do ferro líquido, em termo dos elementos majoritários, pode ser vista na Tabela 3. Segundo a circular Secex77-2003, do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - Secretária de Comercio Exterior,<sup>(11)</sup> o ferro-cromo alto carbono deve conter um teor mínimo de cromo de 50%, apresentando uma composição química contendo entre 6% a 9% de carbono e percentuais máximos de

5% de Si, 0,04% de P e 0,03% de S. Observa-se, portanto, que o teor de cromo, com 57%, ultrapassa o desejado, e o teor de carbono, de 6%, fica dentro da especificação.

**Tabela 3.** Massa e teores de C, Fe e Cr da fase metálica líquida; sistema com 100 g de CIAC, 31g de C e 45g de Fe e temperatura de 1.600°C.

Elemento	Massa [g]	Teor [%]
C	7	6
Fe	45	37
Cr	69	57

## 4 CONCLUSÃO

A simulação termodinâmica, com a utilização de diagramas de equilíbrio, mostra-se eficaz como ferramenta no estudo dos sistemas Cr-C, Cr-O, Cr-O-C e Fe-Cr-O-C. A análise confirma a impossibilidade da redução do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a cromo metálico. Com base nas simulações realizadas com a presença de Fe, pode-se afirmar que existe uma região restrita, onde a massa de carbonetos é mínima, o que facilita a redução do óxido de cromo. A simulação demonstra que se adicionando 100 g de óxido de cromo, 45 g de ferro e 31 g de carbono obtém-se uma liga com 57% de cromo, 37% de ferro e 6% de carbono. Tendo-se em vista os teores dos elementos majoritários (Cr, Fe e C), o produto atende às especificações de uma liga ferro-cromo alto carbono. Assim, abre-se a possibilidade de reutilização metalúrgica do Cr contido nas cinzas oriundas do processo de incineração de aparas de couro (CIAC) por meio da redução carbotérmica à temperatura de 1.600°C. Entretanto, simulações mais refinadas devem ser efetuadas levando-se em conta outros elementos da ganga (principalmente P, S e Si), a fim de se modelar ainda melhor o reaproveitamento metalúrgico do CIAC.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES e à FAPERGS pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento da presente pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- 1 FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIS ROESSLER. **Relatório sobre a geração de resíduos sólidos industriais no Estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: FEPAM, 2003. Disponível em: <<http://www.fepam.rs.gov.br/biblioteca/rsi.asp>>. Acesso em: 23 jun. 2008.
- 2 GODINHO, M. **Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista**. 2006. 106p. Tese (Doutorado em Tecnologia Mineral/Metalurgia Extrativa) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- 3 GODINHO, M.; VILELA, A.C.F.; MARCÍLIO, N.R.; MASOTTI, L.; MARTINS, C.B. Gasification and combustion of the footwear leather wastes. **The Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 102, n. 6, p.182-90, 2007.
- 4 ALVES, C. **Obtenção de uma liga Ferro-Cromo de alto teor de carbono utilizando cinzas da incineração de aparas de couro**. 2007. 104 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral/Metalurgia Extrativa) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- 5 BENEDEUCE NETO, F. **Cinética da redução carbotérmica de cromita brasileira (Concentrado Jacurici)**. 2002. 137 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- 6 BALE, C.W.; CHARTRAND, P.; DEGTEROV, S.A.; ERIKSSON, G.; HACK, K.; BEN MAHFOUD, R.; MELANÇON, J.; PELTON, A.D.; PETERSEN, S. FactSage thermochemical software and databases. **Calphad**, v. 26, n. 2, p.189-228, Jun. 2002.
- 7 JUNG, I.H.; DEGTEROV, S.A.; PELTON, A.D. A thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 35B, n. 3, p. 493-507, jun. 2004.
- 8 DOWNING, J.H. Smelting chrome ore. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 39, p.853-6, set. 1974.
- 9 PERDOMO-GONZÁLEZ, L.; QUINTANA-PUCHOL, R.; CRUZ-CRESPO, A.; CASTELLANOS-ESTUPIÑÁN, J.; GARCÍA-SÁNCHEZ, L.L.; FORMOSO-PREGO, A.; CORES-SÁNCHEZ, A. Empleo de cromitas refractarias para la obtención de fundentes aglomerados utilizados en la soldadura automática por arco sumergido (SAW). **Revista de Metalurgia**, v. 39, n. 4, p. 268-78, ago. 2003.
- 10 ROSENQVIST, T. **Principles of Extractive Metallurgy**. Tokyo: McGraw-Hill, 1974.
- 11 Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - Secretária de Comercio Exterior. Secex-77 (Circular 77), Out. 2003. Disponível em: <<http://www.desenvolvimento.gov.br/sitio/legislacao/outros/cirSecex/cirSecex2003.php>>. Acesso em: 01 out. 2006.

Recebido em: 26/06/08

Aceito em: 02/10/08

Proveniente de: SEMINÁRIO DE ACIARIA - INTERNACIONAL, 38., 2007, Belo Horizonte, MG. São Paulo: ABM, 2007.