

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS – PPGEM**

**OBTENÇÃO DE UMA LIGA DE FERRO-CROMO DE ALTO TEOR DE CARBONO
A PARTIR DAS CINZAS DA INCINERAÇÃO DE APARAS DE COURO**

CLAUDIA ROSANE RIBEIRO ALVES

Mestrado Acadêmico em Engenharia
Área de Concentração: Tecnologia Mineral/ Metalurgia Extrativa

**Porto Alegre, RS.
2007**

**OBTENÇÃO DE UMA LIGA DE FERRO-CROMO DE ALTO TEOR DE CARBONO
A PARTIR DAS CINZAS DA INCINERAÇÃO DE APARAS DE COURO**

CLAUDIA ROSANE RIBEIRO ALVES

Esta dissertação foi realizada no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGEM. Como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral/ Metalurgia Extrativa

**Porto Alegre, RS.
2007**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Tecnologia Mineral / Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

**Orientador Prof. Dr. Ing. Nestor Cezar Heck
Co orientador Prof. Dr Ivo André Homrich Schneider**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Andréa Moura Bernardes

Prof. Dr. Irineu Antonio Schadach de Brum

Prof. Dr. Nilson Romeo Marcílio

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergamann

Coordenador do PPGEM

Este trabalho eu dedico aos meus pais,
Rui e Neiva (in memorium)
e aos meus filhos **Luciano e Eduarda**
pelo amor e compreensão.

AGRADECIMENTOS

A Oxalá pela vida e proteção.

Aos meus orientadores **Prof. Nestor** e **Prof. Ivo André** pela oportunidade, pela orientação, apoio e dedicação incansável para realização deste trabalho. Obrigada por acreditarem em mim e pela amizade.

Meu muito obrigada à **Morgana Ribas**, que fez com que eu retornasse à universidade, talvez se não fosse isso não estaria aqui fazendo estes agradecimentos.

Meu agradecimento especial ao **Prof. Vilela**, **Prof. Carlos Moraes** ao **Eduardo Osório**, agora professor, pela confiança de entregar o laboratório (Lamet) aos meus cuidados.

Aos meus pais (in memoriam) que sempre me incentivaram a fazer o mestrado.

A minha grande família, **Tia Irene** (minha segunda mãe) pelo amor e apoio, aos meus irmãos **Beto**, **Claudio (nenê)** e **Vagner** pelo grande incentivo, minha cunhada **Jaine** (que é uma irmã para mim) pela ajuda em cuidar dos meus filhos, à **Fernanda** também por cuidar da Eduarda, Felipe pelo carinho, aos meus filhos pelo amor incondicional.

Meus familiares de Rio Grande e Pelotas pelo apoio, incentivo e pela grande corrente de amor.

Às amigas **Lourdes**, **Feliciane**, **Daniela**, **Janaína**, **Leila** e **Magda** e ao **Paulinho** pela amizade e apoio no momento difícil que passei.

Às amigas **Luciana**, **Maria Elisabete**, **Karime** e **Carmen** pela amizade, colegismo (na geoestatística) e pelo ombro amigo e pela mão sempre estendida.

Aos colegas do laboratório que compartilharam comigo minhas angústias e incertezas, a dupla dinâmica **Jean** e **Rodrigo** obrigada por estarem sempre prontos a ajudar; ao **Jeferson** pelo auxílio nas gestões envolvendo a computação e na ajuda nos experimentos; à **Beatriz** pela sua alegria, à **Rejane** que iluminou ainda mais nosso laboratório com seu alto astral, obrigada pelo incentivo e amizade. Aos bolsistas **Douglas**, **Gustavo**, **Gutierrez**, **Fernanda**, em especial ao **Lucas** pela ajuda nas análises químicas e na parte gráfica meu muito obrigada.

Meu muito obrigada ao **Gerson** da biblioteca pela ajuda em conseguir os artigos quando necessitei; meu muitíssimo obrigada ao **Luis** da oficina sempre disposto a ajudar quebrando vários galhos que surgiram .

Meu agradecimento à **Fernanda Bordin**, ao **José** e ao **diretor** da Escola de Educação Profissional de Farroupilha por ter permitido a utilização do forno para realização dos experimentos.

Meu muito obrigada ao **Godinho** e **Bruno** pelas amostras de cinzas, troca de conhecimentos e por ter cedido o laboratório para realização do experimento.

Ao Laprom pela disponibilização de equipamentos necessários à realização deste trabalho.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

Meu muito obrigada a todos que torceram por mim.

RESUMO

A indústria coureiro-calçadista, durante o processamento de peles, produz resíduos que, por causa do método de curtimento empregado, têm cromo na sua composição química. O objetivo geral deste trabalho é mostrar que é possível a reutilização do metal contido nas cinzas oriundas da incineração de aparas de couro como matéria prima na produção da liga ferro-cromo, livrando o meio ambiente de um resíduo perigoso. Trata-se de um estudo para a elaboração de uma liga com as características similares às de uma ferro-liga ferro-cromo alto carbono (FeCrAC) comercial. Uma análise termodinâmica foi realizada simulando o processo de redução do óxido de cromo com o objetivo de fundamentar e de fornecer as condições para a condução de experimentos. Ao nível de laboratório, em estágio preliminar, foi demonstrado que é possível a reutilização do cromo contido nas cinzas da incineração de aparas de couro na produção de uma liga ferro-cromo. Neste caso obteve-se uma liga com 28 % de cromo e 7% de carbono com uma recuperação metalúrgica de cromo de 69%.

Palavras-chave: cromo; ferro-liga FeCr-AC; resíduos do curtimento do couro

ABSTRACT

The leather and shoe industry, during the process of leather tanning, produces residues that, because of the method used, have chromium in its chemical composition. The general objective of this work is to show that the recycling of the contained metal is possible as raw material for the iron-chromium alloy production, exempting the environment of a dangerous residue. This study is aimed at the production of an alloy with the similar characteristics to those of the commercial ferroalloy HCFeCr. A thermodynamic analysis was carried through, simulating the process of reduction of chromium oxide, to base and give the conditions for the experiments. At the laboratory level, in preliminary stage, it was demonstrated that the reutilization of chromium contained in ashes of the incineration of leather shavings for the production of one commercial ferroalloy HCFeCr is possible. In this case, an alloy with 28% of chrome and 7% of carbon was obtained, with a metallurgical chrome yield of 69%.

Word-keys: chromium; ferroalloy HCFeCr; residues of the tanning of the leather

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Emprego da cromita em diferentes setores industriais.....	21
Figura 2. Fluxograma apresentando as aplicações do cromo a partir da cromita.....	22
Figura 3. Fluxograma esquemático da contaminação ambiental pelo cromo.....	24
Figura 4. Produção de ferro-cromo alto carbono em forno de arco submerso.....	28
Figura 5. Processos do FeCr a) Conversor LD-OB b) Conversor giratório c) Alto-forno.....	31
Figura 6. Fluxograma esquemático da produção de ferro-cromo alto carbono na Ferbasa.	32
Figura 7. Representação do Forno Tecnoled (seção lateral).....	33
Figura 8. Fluxograma esquemático da produção FeCrBC.....	35
Figura 9. Diagrama do logaritmo da pressão de oxigênio em função do inverso da temperatura; óxido de cobre-Cu ₂ O em equilíbrio com cobre metálico.....	36
Figura 10. Quociente pCO ₂ /CO de equilíbrio para redução de alguns óxidos de metais comuns e para a reação de Boudouard em função do inverso da temperatura.....	39
Figura 11. Sistema binário SiO ₂ -CaO.....	43
Figura 12. Fluxograma das etapas utilizada para o desenvolvimento do experimento.....	44
Figura 13. Representação esquemática da planta piloto de incineração em leito fixo com tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC).....	46
Figura 14. Fotografia do reator de gaseificação da planta piloto de incineração em leito fixo com tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC).....	46
Figura 15. Fotografias das cinzas de incineração de aparas de couro (CIAC).....	47
Figura 16. Interface inicial do aplicativo FactSage.....	51
Figura 17. Distribuição da carga no cadinho de grafite.....	53
Figura 18. Forno e cadinhos utilizados na redução-fusão para produção da liga metálica no LPR.....	54

Figura 19. Distribuição da carga nos cadinhos de grafite, para redução carbotérmica à temperatura de 1300°C.....	55
Figura 20. Forno e cadinhos utilizados na redução-fusão para produção da liga metálica no LASID.....	56
Figura 21. Fotografia das cinzas de incineração de aparas de couro após cominuição.....	59
Figura 22. Difratoograma da análise de difração de raio-X da CIAC.....	60
Figura 23. Variação energia de Gibbs por mol de oxigênio gasoso em função da temperatura para formação dos óxidos de cromo; calculado com o FactSage.....	61
Figura 24. Temperatura [°C] de equilíbrio Cr/Cr ₂ O ₃ em função do logaritmo da pressão de oxigênio gasoso; calculado com o FactSage.....	62
Figura 25. Diagrama de fases Cr-O ₂ calculado com o FactSage.....	63
Figura 26. Temperatura [°C] de equilíbrio Cr/Cr ₂ O ₃ e C/CO+CO ₂ (para a pressão total de 1 [atm], no caso da reação de Boudouard) em função do logaritmo da pressão de oxigênio gasoso calculado com o FactSage.....	64
Figura 27. Logaritmo do quociente pCO ₂ /CO em função do inverso da temperatura absoluta para areação de redução do Cr ₂ O ₃ (quadrados abertos) e de Boudouard 1[atm] (quadrados negros) calculado com o FactSage.....	66
Figura 28. Variação energia de Gibbs por mol de oxigênio gasoso em função da temperatura para formação dos carbonetos de cromo; calculado com o FactSage.....	67
Figura 29. Sistema binário Cr-C; Energia de Gibbs em função da fração molar de carbono; calculado com o FactSage.....	68
Figura 30. Sistema binário C-O; Energia de Gibbs em função da fração molar de oxigênio; calculado com o FactSage.....	69
Figura 31. Diagrama de áreas de predominância para o sistema Cr-O-C; isoterma:1600°C; Sistema binário Cr-C; Energia de Gibbs em função da fração molar de carbono; calculado com o FactSage.....	70
Figura 32. Logaritmo do quociente pCO ₂ /pCO em função do inverso da temperatura absoluta para a reação de redução do Cr ₂ O ₃ (quadrados abertos) , de Boudouard 1 [atm] (quadrados negros) e de redução da cromita (FeO·Cr ₂ O ₃ ;triângulo aberto) calculado com o FactSage.....	72
Figura 33. Representação da massa do carboneto Cr ₃ C ₂ no sistema, em função das quantidades de carbono e de ferro adicionadas.....	74
Figura 34. Representação da massa do carboneto Cr ₇ C ₃ no sistema, em função das quantidades de carbono e de ferro adicionadas.....	74

Figura 35. Representação da massa de corundum no sistema, em função das quantidades de carbono e de ferro adicionadas.....	75
Figura 36. Representação da massa de ferro líquido no sistema, em função das quantidades de carbono e de ferro adicionadas (eixos invertidos).....	76
Figura 37. Massa de carbonetos em função da massa de ferro e de carbono adicionados....	77
Figura 38. Massa do elemento [g] na fase metálica líquida; sistema com 31g C e 45g Fe adicionados.....	78
Figura 39. Teor do elemento [% , massa] na fase metálica líquida; sistema com 31g C e 45g Fe adicionados.....	78
Figura 40. Fotografias das ligas metálicas obtida à temperatura de 1600°C com patamar de 15 minutos.....	82
Figura 41. Fotografias das ligas metálicas obtida à temperatura de 1600°C com patamar de 60 minutos.....	82
Figura 42. Fotografias das ligas metálicas obtida à temperatura de 1300°C.....	82
Figura 43. Difratoograma da liga FeCrAC comercial.....	84
Figura 44. Difratoograma da liga RED5.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Produção mundial de cromita nos últimos anos	23
Tabela 2.	Composição química típica do minério e da carga, % em peso.....	29
Tabela 3.	Composição química típica do metal fundido, % em peso.....	30
Tabela 4.	Produtores mundiais de FeCrAC, especificação da composição química da liga.....	30
Tabela 5.	Faixa de composição do ferro-cromo produzido no forno Tecnoled [% em massa].....	34
Tabela 6.	Grau de afinidade de diferentes metais em relação ao carbono.....	40
Tabela 7.	Resultados da análise imediata e elementar.....	48
Tabela 8.	Especificações do reagente ferro de pureza analítica.....	48
Tabela 9.	Módulos específicos para cálculos, da determinação do equilíbrio do aplicativo FactSage.....	52
Tabela 10.	Fases do tipo mistura (solução) e seus constituintes (cujas massas são calculadas pelo aplicativo e integram o equilíbrio) de importância neste estudo.....	52
Tabela 11.	Resumo dos experimentos.....	56
Tabela 12.	Especificação da composição química do FeCrAC fornecida pelo fabricante	58
Tabela 13.	Análise elementar das cinzas da CIAC.....	59
Tabela 14.	Resultados da análise de difração de raio-X da CIAC.....	60
Tabela 15.	Composição da fase gasosa do sistema binário C-O; à temperatura 1600°C e pressão total 1atm; pressões parciais em [atm] e energia de Gibbs [J].....	70
Tabela 16.	Massa [g], de diferentes fases (compostos e misturas), em função da quantidade de ferro e carbono, durante a redução carbotérmica do Cr ₂ O ₃ a 1600°C.....	73
Tabela 17.	Massa [g], de carbonetos Cr ₇ C ₃ e Cr ₃ C ₂ em função da quantidade de ferro e carbono adicionados durante a redução carbotérmica do Cr ₂ O ₃ a 1600°C.....	76

Tabela 18.	Resumo dos experimentos.....	81
Tabela 19.	Resultados da análise de difração de raio-X da liga RED5.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

AOD: Argon oxygen decarburisation- Descarburização com argônio

ASTM: American Society for Testing and Material – Sociedade Americana de testes e material

atm: Atmosfera

b.s: Base seca

CIAC: Cinza de incineração de aparas de couro

CIENTEC: Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul

CNPq: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

CRCT: Centre de Recherche en Calcul Thermochimique- Centro de Pesquisas em Cálculos Termoquímicos

d: Derivada

DNPM: Departamento Nacional de Produção Mineral

DSIR: Department of Science and Industrial Research- Departamento de ciência e pesquisa industrial

FeCr: Liga ferro-cromo

FeCrAC: Liga ferro-cromo alto carbono

FeCrBC: Liga ferro-cromo baixo carbono

FeCrMC: Liga ferro-cromo médio carbono

FEPAM: Fundação Estadual de Proteção Ambiental

FER: Forno Elétrico de Redução

FERBASA: Companhia de Ferro Ligas da Bahia

FeSiCr: Liga ferro-silício-cromo

ICDA: International Chromium Development Association- Associação Internacional de Desenvolvimento do Cromo

LASID: Laboratório de Siderurgia

LEAMET: Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia

ln: logaritmo neperiano

LPR: Laboratório de processamento de resíduos

Me: Metal

MeO: Óxido de um metal qualquer

MEV: Microscópio eletrônico de varredura

NBR: Norma Brasileira Registrada

°C: graus Celsius

P.A.: Pureza analítica

p: Pressão

R: Constante universal dos gases

SEIBA: Sistema Estadual de Informações Ambientais da Bahia

T: Temperatura

t: Tonelada

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

VOD: Vacuum oxygen decarburisation- descarburização a vácuo

ΔG : Variação da energia de Gibbs

ΔG° : Variação da energia de Gibbs padrão

ΔH : Variação de entalpia

μm : Micrometro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1 História do cromo.....	19
2.2 Minerais de cromo.....	20
2.3 Cromo no meio ambiente e alternativas de reaproveitamento.....	23
2.4 Metalurgia extrativa do cromo.....	26
2.4.1 Ferro-cromo alto carbono (FeCrAC).....	26
2.4.2 Ferro-cromo baixo carbono (FeCrBC).....	34
2.5 Estudo termodinâmico da redução carbotérmica.....	35
2.5.1 Sistemas Cr-O e Cr-O-C.....	35
2.5.2 Sistema Cr-O-C-Fe.....	41
2.5.2 Sistema Cr-O-C-Fe-Si-Ca.....	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1 Materiais.....	45
3.1.1 Cinza de incineração de aparas de couro (CIAC).....	44
3.1.2 Insumos.....	47
3.1.3 Reagentes para análise química.....	48
3.1.4 Equipamentos.....	49
3.1.5 Software.....	49
3.2 Metodologia.....	49
3.2.1 Caracterização da cinza de incineração de aparas de couro (CIAC).....	50
3.2.2 Estudo termodinâmico.....	50
3.2.3 Produção da liga.....	53
3.2.4 Análise da liga.....	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1 Caracterização da cinza de incineração de aparas de couro(CIAC).....	59
4.2 Estudo termodinâmico.....	61
4.2.1 Sistemas Cr-O e Cr-O-C.....	61
4.2.2 Sistema Cr-O-C-Fe.....	72
4.2.3 Sistema Cr-O-C-Fe-Si-Ca.....	79
4.3 Produção e análise da liga.....	81

5 CONCLUSÕES.....	87
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
REFERÊNCIAS.....	89
ANEXO A.....	93
ANEXO B.....	95
APÊNDICE.....	99

1 INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica fornece bens intermediários para a maior parte dos setores econômicos, especialmente aquela ligada a bens de consumo duráveis e a bens de capital. Na fabricação de alguns tipos de aço são utilizados como insumos metais denominados ferro-ligas, com a finalidade de melhorar as propriedades do aço. Estes insumos permitem incorporar elementos, tais como cromo, níquel, manganês, tungstênio, molibdênio, nióbio, titânio, vanádio, entre outros.

Dentre os vários tipos de aços, os aços inoxidáveis são ligas contendo: ferro, cromo (no mínimo 10,5%) e níquel (no máximo 30%) e baixos teores de carbono. Na sua produção é utilizada a liga ferro-cromo, que proporciona ao aço uma alta resistência à corrosão e uma grande capacidade de conformação. Em 2005, no Brasil, a produção de aço inoxidável foi de aproximadamente 400 mil toneladas (NÚCLEO INOX, 2006).

O ferro-cromo é uma ferro-liga contendo ferro, carbono e cromo, sendo obtido partir da redução do minério de cromo (cromita - $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}$). Com a demanda crescente de aço inoxidável, há também uma demanda crescente para a utilização da liga ferro-cromo e, por sua vez, do minério de cromo.

Por outro lado, questões de cunho ambiental têm incentivado o setor industrial a procurar alternativas para o reúso ou reaproveitamento de resíduos. No Estado do Rio Grande do Sul, conforme relatório divulgado pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM), o setor industrial que mais gera resíduos é o coureiro-calçadista, chegando a valores da ordem de 118 mil toneladas/ano de resíduos sólidos. Entre os diversos tipos de resíduos gerados por este segmento, as aparas de couro curtido ao cromo constituem um dos mais preocupantes – em função do volume e de sua composição química. Este resíduo é classificado como perigoso, devido à presença de cromo trivalente empregado no processo de curtimento das peles (FEPAM, 2003).

Com vista à solução deste problema ambiental, pesquisadores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul projetaram e construíram uma planta piloto de incineração dos resíduos de couro. Com isto, o volume é reduzido drasticamente, com um aproveitamento energético. Entretanto, no processo de incineração, é gerado uma cinza rica em óxido de cromo que ainda não possui uma destinação estabelecida.

Esta cinza apresenta possibilidade para o reaproveitamento industrial tanto na indústria química quanto na metalúrgica (GODINHO, 2006).

Assim, este estudo volta-se para a obtenção de uma liga ferro-cromo a partir das cinzas provenientes da incineração de aparas de couro. A relevância deste trabalho deve-se ao fato de propor a complementação da solução de aproveitamento do grande volume de resíduo contendo cromo, provindo da indústria coureiro-calçadista. Este resíduo depositado no Estado do Rio Grande do Sul e se constitui num grande passivo ambiental.

Ao mesmo tempo, há no Rio Grande do Sul, uma grande empresa consumidora de ferro-cromo para produção de aço inoxidável e aços especiais, de forma que uma significativa contribuição poderia ser dada para a cadeia produtiva do estado.

Portanto, o objetivo geral do presente trabalho é o estudo da viabilidade técnica de utilização do resíduo rico em óxido de cromo proveniente da incineração de aparas de couro como matéria-prima na produção de uma liga ferro-cromo via processo pirometalúrgico.

Os objetivos específicos são:

- a) caracterização de uma amostra de cinza da incineração de aparas de couro;
- b) execução de um estudo termodinâmico de produção de uma liga ferro-cromo; e
- c) produção, em escala de laboratório, da liga de ferro-cromo;

2 REVISÃO DA LITERATURA

É apresentada uma revisão da literatura sobre a história do cromo seus principais minerais, sua presença no meio ambiente e alternativas de reaproveitamento dos resíduos contendo cromo, produção da liga ferro-cromo a partir do mineral cromita e um estudo termodinâmico da redução carbotérmica da cromita.

2.1 Histórico do cromo

O cromo, elemento químico de símbolo Cr, é um metal de transição com número atômico 24 e peso atômico 51,996. É sólido em temperatura ambiente, com estados de oxidação +6, +3, +2 e zero, e possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). O nome cromo advém do grego "*chroma*", que significa "cor" devido às diferentes colorações que os compostos deste elemento apresentam.

O cromo é o vigésimo primeiro elemento mais abundante na crosta terrestre, em peso. Não é encontrado livre na natureza mas somente na forma de seus compostos (GALVANUM, 2005).

O cromo como elemento metálico foi descoberto há duzentos anos atrás, em 1797, mas a história do cromo realmente começou algumas décadas antes. (ICDA, 2006).

Johann Lehmann, em 1761, visitando a Rússia, recebeu uma amostra de um mineral laranja-avermelhado que denominou de "chumbo vermelho da Sibéria". Acreditava-se que o mineral era um composto de chumbo com selênio e ferro, mas na verdade, tratava-se do mineral crocoita, $PbCrO_4$.

No ano de 1797, conforme mencionado, o químico francês Louis Nicolas Vauquelin recebeu amostra deste mineral (crocoita) e, a partir dele, isolou e descobriu um novo elemento metálico que denominou cromo. Após pesquisas, Vauquelin detectou traços de cromo em gemas preciosas que dão à cor vermelha característica do rubi e o verde distinto da esmeralda, serpentina e mica-cromo.

Em 1799, o químico alemão Tassaert encontrou cromo em um novo mineral, a cromita ($FeO \cdot Cr_2O_3$).

Kochlin introduziu o uso do dicromato de potássio como fixador de cor na indústria de tingimento, em 1820.

A primeira patente para uso de cromo no aço, data do ano de 1865, mas seu uso em grande escala teve que esperar até que o cromo metálico pudesse ser produzido comercialmente por meio da aluminotermia – quando os fornos elétricos puderam reduzir cromita para uma liga mãe denominada ferro-cromo (ICDA, 2006).

Na França, a cromita foi utilizada como material refratário em 1879.

No de ano 1884, os sais de cromo foram usados comercialmente no curtimento de couros.

Moissan em 1893 foi o primeiro a reduzir o óxido de cromo III (Cr_2O_3) com carbono em um forno elétrico (forno de Moissan) (MARQUES et al., 2006).

Em 1898, Goldschmidt obteve cromo sem vestígios de carbono ao reduzir Cr_2O_3 com alumínio (MARQUES et al., 2006).

2.2 Minerais de Cromo

Os principais minerais de cromo são: a cromita, $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, e a crocoita, PbCrO_4 – que é um mineral raro, encontrado nas zonas de oxidação dos depósitos de chumbo, sem importância comercial, mas que pode ser utilizado como pigmento.

Os depósitos de crocoita são encontrados nas montanhas de Ural na Rússia, Austrália, Estados Unidos e, no Brasil, no estado de Minas Gerais, na cidade de Congonhas (GALLERIES, 2006).

A cromita é um óxido mineral pertencente ao grupo dos espinélios. É o mineral de cromo mais importante economicamente. Sua composição é variável: contém geralmente 33,1% de FeO e 67,9% de Cr_2O_3 , mas o FeO pode ser parcialmente substituído por MgO e o Cr_2O_3 e por Al_2O_3 . Ela é utilizada na obtenção de cromo metálico e na liga ferro-cromo utilizado no aço e em diversas classes de ferros fundidos (MACHADO et al., 2005).

A cromita é mais abundante na África do Sul, Casaquistão e Índia, havendo ocorrências no Brasil. O Brasil é o maior produtor da América do Sul, com reservas distribuídas nos estados da Bahia, Amapá e Minas Gerais (DNPM, 2006).

Conforme Luz, A.B; Lins, F.F. (2005) cerca de 10 milhões de toneladas de cromita são consumidas anualmente em todo o mundo, correspondendo a um consumo per capita de cerca de 2,0 kg. Sendo que cerca de 80% destina-se a indústria metalúrgica, 11% à de refratários e 9% às indústrias químicas, conforme Figura 1.

No Brasil a produção de cromita (incluindo minério *lump* (bitolado) e concentrado) é destinada à produção de ligas ferro-cromo (99,0%) e à indústria refratária (1,0%), sendo que desde 1998 não são mais produzidos compostos químicos contendo cromo.

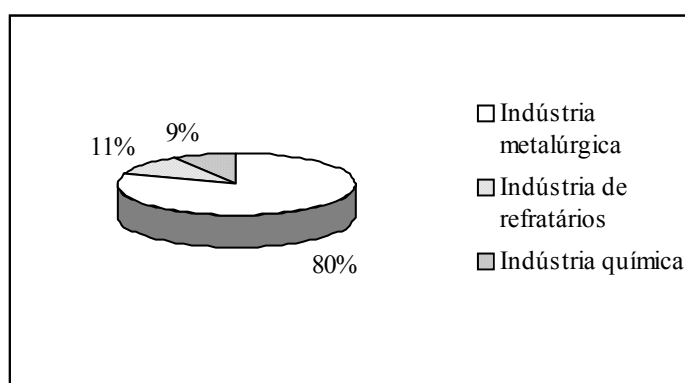


Figura 1. Emprego da cromita em diferentes setores industriais
Fonte: Luz, A.B; Lins, F.F. (2005)

A cromita é empregada na indústria como material refratário, na fabricação de tijolos refratários com magnesita (cromo-magnesita) e como camada isolante quimicamente neutra entre tijolos de magnesita e de sílica refratária para fornos de aço. É utilizada como matéria prima na produção de compostos químicos (cromatos, sais de cromo e de seus óxidos) usados como: pigmentos (em tintas), catalisadores, tanantes (para o curtimento de couro) e conservantes e inibidores de corrosão – usados no tratamento de madeira e no tratamento de água em torres de resfriamento. Uma aplicação importante destes compostos, na metalurgia, se situa na indústria de tratamentos superficiais (eletrodeposição de cromo metálico ou cromagem), (GIANETTI et al., 2005; MACHADO et al., 2005; ICDA, 2006). A Figura 2 mostra as aplicações do cromo a partir da cromita.

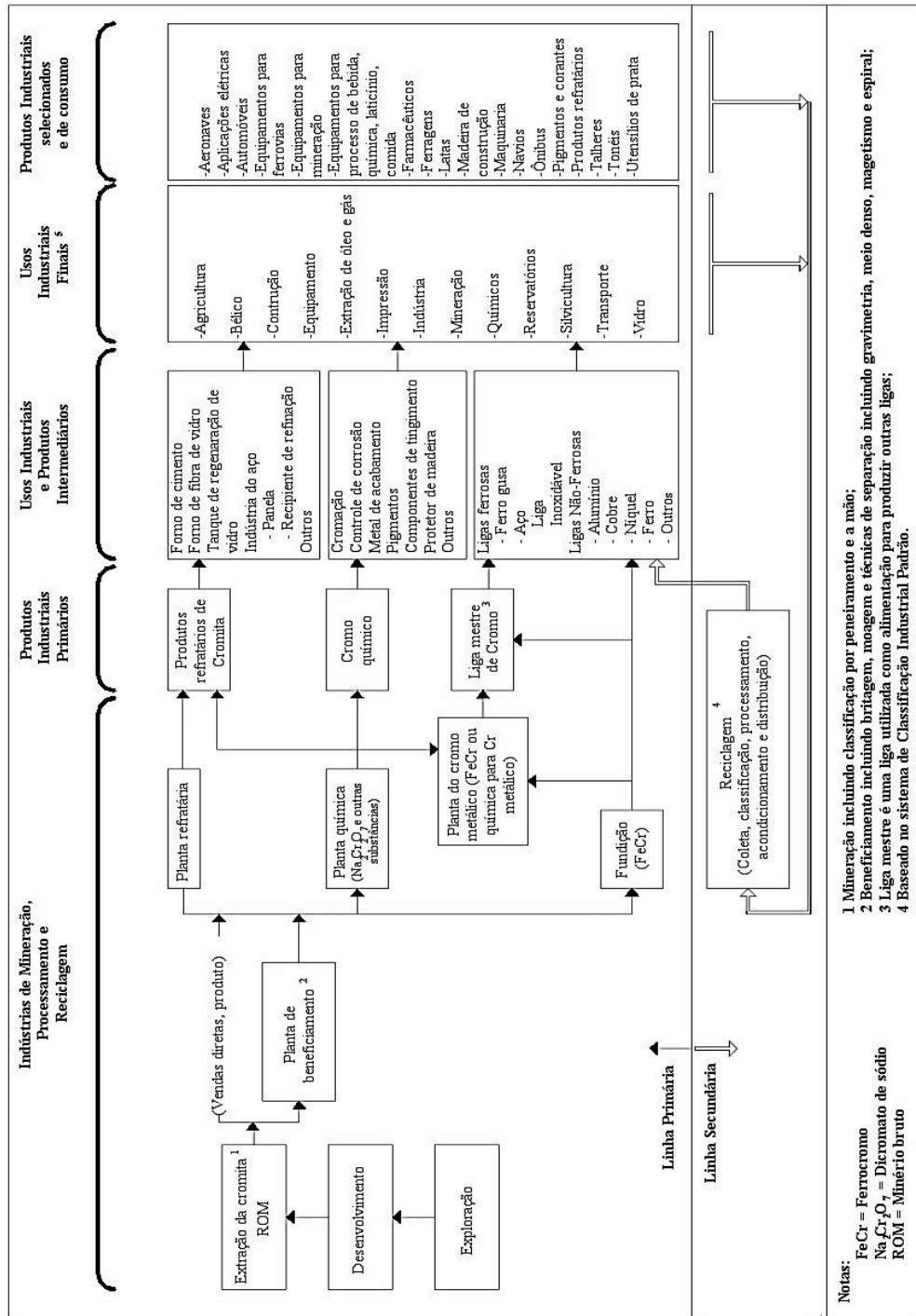


Figura 2. Fluxograma apresentando as aplicações do cromo a partir da cromita
 Fonte: Adaptado de ICDA (2006)

A produção mundial de cromo em 2005 atingiu 18,0 milhões de toneladas sendo África do Sul um dos maiores produtores de cromo 44,4% da produção seguido da Índia com 18,3% e do Casaquistão com 16,7% e da e o Brasil com 1,4% (DNPM 2006). A Tabela 1 apresenta a produção mundial de cromita (Cr_2O_3) dos últimos seis anos.

Segundo dados do sumário mineral brasileiro de 2006, a produção brasileira de ligas ferro-cromo atingiu aproximadamente 198 mil toneladas, distribuídas entre ferro-cromo alto carbono Fe-Cr-AC (84,8%), ferro-cromo baixo carbono Fe-Cr-BC (7,8%) e ferro-silício-cromo Fe-Si-Cr (7,4%), com decréscimo de 8,6% em relação a 2004 (DNPM 2006).

Tabela 1. Produção mundial de cromita dos últimos seis anos

Países	Produção [10^3T]											
	2005 ^(p)	%	2004	%	2003	%	2002	%	2001	%	2000	%
África do Sul	8000	44,4	7630	43,6	7410	47,81	6440	47,71	5500	44,69	6620	45,27
Brasil	253	1,4	253	1,4	155	1,00	114	0,84	178	1,45	253	1,73
Casaquistão	3000	16,7	3270	18,7	2930	18,90	2370	17,55	2050	16,65	2610	17,85
Índia	3300	18,3	2950	16,9	2210	14,26	1900	14,07	1680	13,65	1500	10,26
Outros Países	3447	19,2	3397	19,4	2795	18,03	2676	19,82	2900	23,56	3640	24,89
Total	18000		17500		15500		13500		12308		14623	

(p) dados preliminares

Fonte: DNPM (2006)

2.3 Cromo no meio ambiente e alternativas de reaproveitamento

O cromo é encontrado naturalmente em rocha, animais, plantas, solo, poeiras e névoas vulcânicas. No ar atmosférico, as concentrações são menores que $0,1\mu\text{g}/\text{m}^3$, e em águas não contaminadas os valores estão na faixa de fração $1,0\mu\text{g}$ a poucos $\mu\text{g}/\text{L}$. Na água do mar, as concentrações encontradas estão numa faixa entre 1 e $10\mu\text{g}/\text{kg}$; na maioria dos solos, o cromo é encontrado em baixas concentrações, de 2-60 mg/kg e somente uma fração desse cromo está disponível para as plantas (SEIBA, 2001).

Segundo Bueno (2003), os principais compostos de cromo que despertam interesse por prevalecer no ambiente e por apresentar um determinado risco para a saúde são os trivalentes (mineral de cromita e cromita cálcica, óxido de cromo, sulfato básico de cromo e ligas de cromo) e os hexavalentes (cromato sódico, cromato cálcico, trióxido de cromo). As espécies

de Cr(III) e Cr(VI) entram no ambiente devido aos efluentes descartados nas indústrias químicas, de curtimento de couros, de produção de aço, de eletrodeposição, nas tintas oxidantes, nas águas das torres de resfriamento e de lixiviação de aterros sanitários.

Bueno (2003) citando Visvanathan et al. relata que o metal também pode entrar no sistema de água potável oriundo de inibidores de corrosão usados nos tanques de água ou por contaminação da água subterrânea. Conforme Bueno (2003), os rejeitos contendo cromo emitidos por uma variedade de indústrias são produtores tanto de emissões gasosas como de efluentes líquidos os quais são transferidos para o solo e corpos de água, de onde são absorvidos pelas plantas, entrando desta forma na cadeia alimentar, conforme observado na Figura 3.

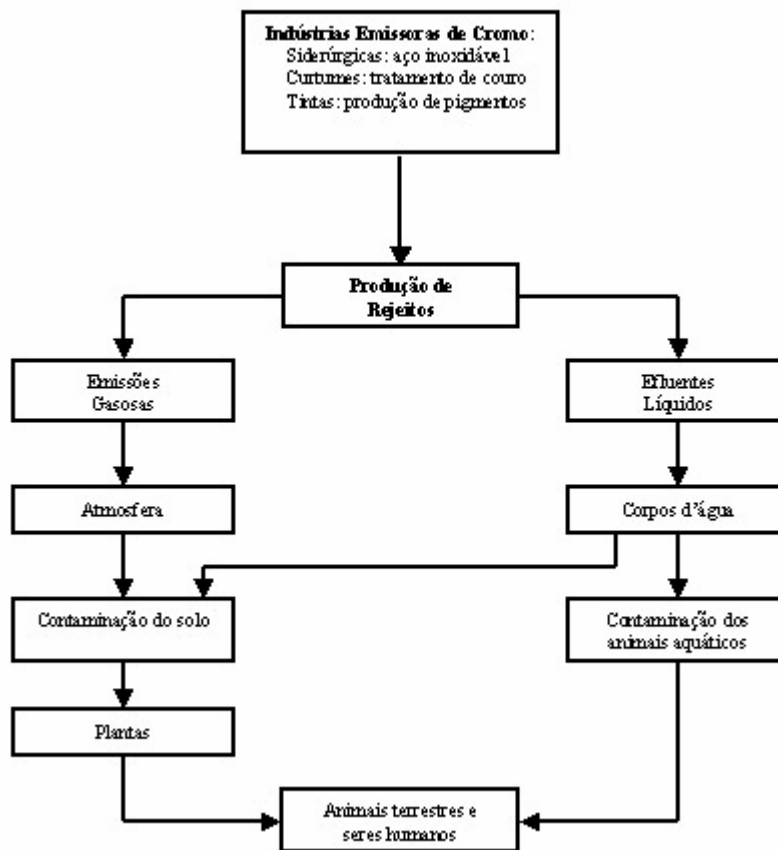


Figura 3. Fluxograma esquemático da contaminação ambiental pelo cromo
Fonte: Ferreira apud adaptado Bueno (2003)

Nolasco-Sobrinho e Tenório (2004) mostram que os resíduos gerados em aciarias produtoras de aço inoxidável brasileiras contêm cerca de 50% de ferro e o teor de cromo varia

de 7 a 16% –, sendo que o cromo na forma hexavalente foi detectado em quase todos os resíduos estudados. Resíduos com alto teor de cromo são gerados em diferentes etapas do processo de fabricação de aço inoxidável e em diferentes conversores.

Estes resíduos perigosos representam um problema para as indústrias siderúrgicas, porque a sua disposição requer monitoramento para que não causem problemas para o meio ambiente. Estes autores estudaram, em escala laboratorial, a recuperação do cromo e níquel contidos em resíduos siderúrgicos, na forma de poeiras e lamas, gerados na produção de aço inoxidável. Demonstrando que é possível recuperar os metais, para o níquel a recuperação foi total e para o cromo os teores atingidos foram próximos a 100 %.

Dados do relatório da FEPAM sobre geração de resíduos sólidos industriais, do ano de 2003 no estado do Rio Grande do Sul, mostram que são gerados cerca de 190 mil toneladas por ano de resíduos sólidos perigosos, sendo que somente no setor coureiro-calçadista são gerados 118 mil toneladas por ano e que no setor metalúrgico são gerados 20 mil toneladas por ano. Os resíduos provenientes das indústrias de curtume também possuem altos teores de cromo. De acordo com Godinho et al.(2001), as possíveis alternativas usadas para a destinação de resíduos de couro curtido ao cromo são: a produção de couro regenerado, a produção de materiais compostos para usos diversos, a separação de cromo e proteína, a disposição no solo (mais de 90% destes resíduos estão dispostos em aterros de resíduos industriais perigosos (ARIP)) e a incineração. Conforme Basegio, citado por Martins (2001), a combustão em leito fluidizado vem sendo apontada como uma rota para o tratamento e reciclagem desse tipo de resíduo, pois reduz a sua quantidade e fornece uma cinza rica em óxido de cromo que pode ser utilizada como matéria-prima por diferentes segmentos industriais. De acordo com Comte citado por Martins (2001), independentemente do tipo de equipamento utilizado (incineradores de placa fixa, com leito fluidizado ou rotativo), a destruição provocada pela incineração do couro curtido ao cromo (wet-blue) pode permitir, por possuir poder calorífico elevado, tanto a recuperação da energia quanto a recuperação do óxido de cromo – reciclado, neste caso, a partir das cinzas. Godinho et al. (2005) mostram que devido a alta concentração de óxido de cromo, Cr_2O_3 , presente nas cinzas geradas no processo de incineração de resíduos da indústria coureiro-calçadista, outras formas de recuperação do cromo podem ser viáveis, dentre elas: a sua redução à cromo metálico; rota química para obtenção do sal curtente sulfato básico de cromo; a sua utilização na indústria de tintas e pigmentos; ou, ainda, como inibidor de corrosão.

Ribeiro (2003) em seu trabalho abordou o processo de hidrólise enzimática da serragem de rebaixamento de couro curtido ao cromo (wet-blue), como alternativa de tratamento para este resíduo. Obtendo uma solução protéica com teores de cromo menores do que 0,56 ppm, demonstrando que pode ser empregado como alternativa para o tratamento da serragem.

Vieira (2004) estudou a recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração dos resíduos da indústria coureira e da indústria calçadista visando a produção de cromato de sódio obtendo um grau de recuperação do cromo superior a 96% na transformação de óxido de cromo (III) em cromato de sódio (VI).

Pereira (2006) estudou a produção do cromato de sódio e sulfato básico de cromo a partir das cinzas provenientes da incineração para uso em curtimento resultando um percentual de oxidação do cromo (Cr(III) a Cr(VI)) na faixa de 83% e basicidade do sulfato básico de cromo na faixa de 42 a 56% utilizado para curtimento em combinação com outros sais de basicidade mais baixa.

2.4 Metalurgia extrativa do cromo

Na metalurgia extrativa do cromo foi dada uma atenção especial à produção de ferro-ligas à base de cromo. A ênfase está na redução carbotérmica com a utilização do (baixo) forno elétrico (ou forno elétrico de redução). Nestes processos de redução-fusão, o objetivo é a obtenção da liga ferro-cromo alto carbono (FeCrAC). Também é feita uma breve descrição da produção da liga ferro-cromo baixo carbono (FeCrBC), com a utilização da redução metalotérmica.

2.4.1 Ferro-cromo alto carbono (FeCrAC)

Para poder ser usado prontamente pelos fabricantes de aço, o cromo do minério (cromita) deve ser convertido em cromo na forma metálica. A redução do minério o converte para a forma de ferro-liga. Assim, no mercado do cromo, a indústria dominante é a de ligas metálicas.

A cromita – matéria-prima para produção da liga ferro-cromo – apresenta-se sob as seguintes formas: minério bitolado (*lump*), minério bitolado melhorado, finos de minério e

concentrados. Eles podem ser sinterizados diretamente ou aglomerados por briquetagem, micropelotizados, pelotizados e sinterizados. A maior parte do minério de cromo produzido no mundo está na forma de finos de minério (Vanhanen, 1999).

A redução-fusão com energia elétrica (conforme será visto adiante) requer uma carga altamente permeável para dissipar os produtos gasosos das reações e para um bom funcionamento do forno. Portanto, há necessidade da utilização de minérios aglomerados. Segundo dados do DSIR (1992) existem cinco processos em uso para a realização da pelotização (processo de aglomeração):

- Outokumpu OY – Finlândia
- Processo S.R.C. – Showa Denko – Japão;
- Processo Lepol – Polysius AG – Alemanha;
- Processo N.K.K. – Japão;
- Processo Cobo – Suécia.

Conforme Chakraborty et al. (2005), a natureza da ganga, o estado de oxidação do ferro e a razão (Cr/Fe) são alguns dos fatores importantes, que distinguem a redutibilidade de vários minerais.

Segundo DSIR (1992), a cromita utilizado na Índia como matéria-prima para fabricação da liga ferro-cromo alto carbono pode ser de vários tipos: minério bitolado, minério de cromita friável ou finos de alto ou médio teor; contudo, são utilizados, também, concentrados, beneficiados provenientes tanto do bitolado de baixo teor quanto dos finos. A razão desejável de Cr/Fe (mínima) é de 1,8:1. Para cada tonelada produzida de FeCrAC são consumidos de 2,3 a 2,6 t de minério cromita e de 0,22 a 0,5 t de escorificantes, além da energia elétrica. Entre os escorificantes utilizados, pode-se citar o quartzito, dolomita, magnesita, bauxita, cal, etc. A decisão de qual escorificante que deva ser utilizado varia de planta para planta. O redutor – seja carvão ou coque – deve possuir algumas propriedades tais como: baixo teor de cinzas; baixo teor de fósforo, baixo teor de matéria volátil, mínimo custo, etc.

Rosenqvist (1974) comenta que a redução de metais menos nobres que o ferro, como por exemplo, manganês, cromo e silício, são produzidos por redução-fusão em fornos

elétricos. Estes metais são adicionados na fabricação do aço como ferros-ligas. No caso do cromo, o minério sempre contém algum óxido de ferro e silício – que acaba sendo incorporado à fase metálica. O ferro-cromo é produzido em um processo pirometalúrgico pela redução carbotérmica (carbono é o agente redutor) do óxido de cromo.

Assim, o ferro-cromo é uma liga de ferro contendo principalmente cromo, carbono e silício em teores menores. Ligas do tipo ferro-cromo são essenciais na produção de todas as variantes de aço inoxidável e na produção de aços especiais. Com a adição de cromo, obtêm-se aços com características de resistência à corrosão e com melhoria nas propriedades mecânicas de: dureza, resistência e elasticidade. Ligas de ferro-cromo com alto teor de carbono, com teor de cromo variando entre 50 a 60%, podem ser utilizadas eficientemente na produção de aços inoxidáveis e outras ligas especiais. Isto é possível por causa da disponibilidade de modernas tecnologias de descarburização: descarburização a vácuo (VOD) e descarburização com argônio (AOD) (DSIR, 1992).

Segundo Vanhanen (1999), as ligas de ferro-cromo são classificadas pelo seu teor de carbono:

- ferro-cromo de alto carbono, FeCrAC: carbono de 4 a 10% .
- ferro-cromo de médio carbono, FeCrMC: carbono de 0,5 a 4% .
- ferro-cromo de baixo carbono, FeCrBC: carbono de 0,01 a 0,5%.

O FeCrAC, como foi citado, é normalmente produzido em fornos elétricos de arco submerso (baixo forno de redução) através da redução carbotérmica do minério cromita. A Figura 4 ilustra a produção de ferro-cromo em um forno de arco submerso utilizado na Tata Steel, na Índia (Ranganathan, 2005).

Neste caso, cromita, coque e escorificantes são carregados no topo do forno. A carga é aquecida através de energia fornecida pelos três eletrodos submersos na carga. À medida que a carga desce no forno, ela é reduzida pelo carbono do coque e é fundida. O metal fundido e a escória são coletados no fundo do forno a intervalos regulares.

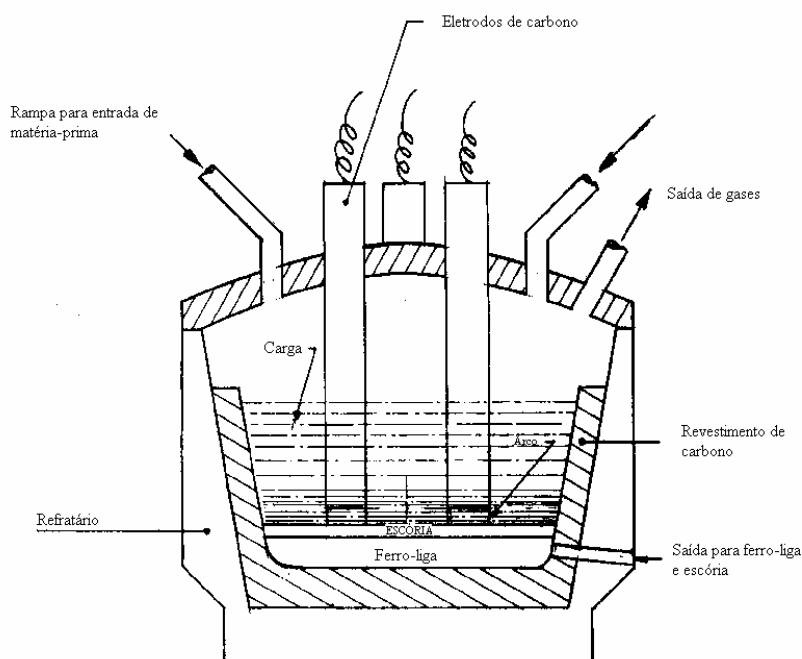


Figura 4. Produção do ferro-cromo alto carbono em forno de arco submerso

Fonte: Adaptado Ranganathan (2005)

O carregamento é contínuo. À medida que a carga é consumida dentro do forno, ela é recarregada através das rampas. Devido à ganga, quartzito é o principal escorificante adicionado à carga, pois controla a composição da escória, diminuindo a temperatura ‘liquidus’ e aumentando sua fluidez. Diferentes tipos de minério são carregados para o forno, dependendo da disponibilidade de minério e da localização da planta.

Certa proporção de silício é importante para tornar o metal fluido e, assim, facilitar o seu vazamento. Além do quartzito adicionado como escorificante, os minérios constituem uma fonte importante de silício na carga; porém, alto teor de silício reduz o valor da liga ferro-cromo.

Nas Tabelas 2 e 3 são mostradas composições químicas típicas do minério, da carga e do metal fundido, utilizados na planta de ferro-cromo da Tata Steel.

Tabela 2. Composição química típica do minério e da carga [% em peso]

	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	CaO	C
Minério	43,78	-	11,77	12,51	16,92	7,80	2,91	-
Carga	37,81	3,22	9,83	13,33	11,16	9,09	1,29	14,27
Escória	10,95	-	-	29,57	25,95	23,70	4,08	-

Fonte: Ranganathan (2005)

Tabela 3. Composição química típica do metal fundido[% em peso]

Cr	Fe	C	Si
62,29	26,8	7,82	3,09

Fonte: Ranganathan (2005)

Sumarizando, pode-se dizer que os seguintes passos tomam parte na produção de ferro-cromo de alto carbono, no forno elétrico a arco submerso:

- a) remoção de voláteis e umidade da carga através do seu aquecimento;
- b) redução dos óxidos de ferro e de cromo, com formação simultânea de carbonetos de ferro e de cromo;
- c) fusão dos elementos reduzidos, resultando na formação de ferro-cromo fundido;
- d) formação e fusão da escória;
- e) redução do cromo e do silício da escória.

Alguns produtores mundiais da liga ferro-cromo alto carbono com a especificação da composição química estão listados na Tabela 4.

Tabela 4. Produtores mundiais de FeCrAC, especificação da composição química da liga

Produtor	País	% Cr	%C	%Si máx.	%P máx	%S máx
Assamang Ltd.	África do Sul	51	6-7	3-6	0,02	0,05
Acesita	Brasil	52	8 máx	6	0,031	-
Ferbasa	Brasil	52-53	8 máx	4	0,035	0,04
Aksu FerroAlloy - OJSC; afiliada à TNC	Casaquistão	65-68	8-9	2	0,03	0,05
Zimasco Ltd	Zimbabue	62	8	3	0,03	0,07
Tata Steel Ltd.	Índia	64	6-8	4	0,025	-
Outokumpu	Finlândia	50-55	6-8	3-5	0,03	0,05

Fonte: ICDA (2005)

Niayesh (1986), utilizando um programa computacional de balanço de massa e energia para o estudo do uso da energia produzida pela combustão do carvão e oxigênio, comenta que em vez da energia de uma fonte eletrotérmica usada no processo convencional para produção de ligas ferro-cromo-carbono, a energia química obtida da combustão do carvão pelo oxigênio pode ser usada para a redução do minério de cromo.

Essa idéia tem sido utilizada em novos processos de redução. Todos fazem uso da pré-redução do minério seguida de uma etapa final de redução. As três propostas de reatores para a redução final são: (a) conversor estático utilizando nitrogênio e carvão de aquecimento; (b) conversor rotativo e, (c) forno de cuba, conforme mostra a Figura 5.

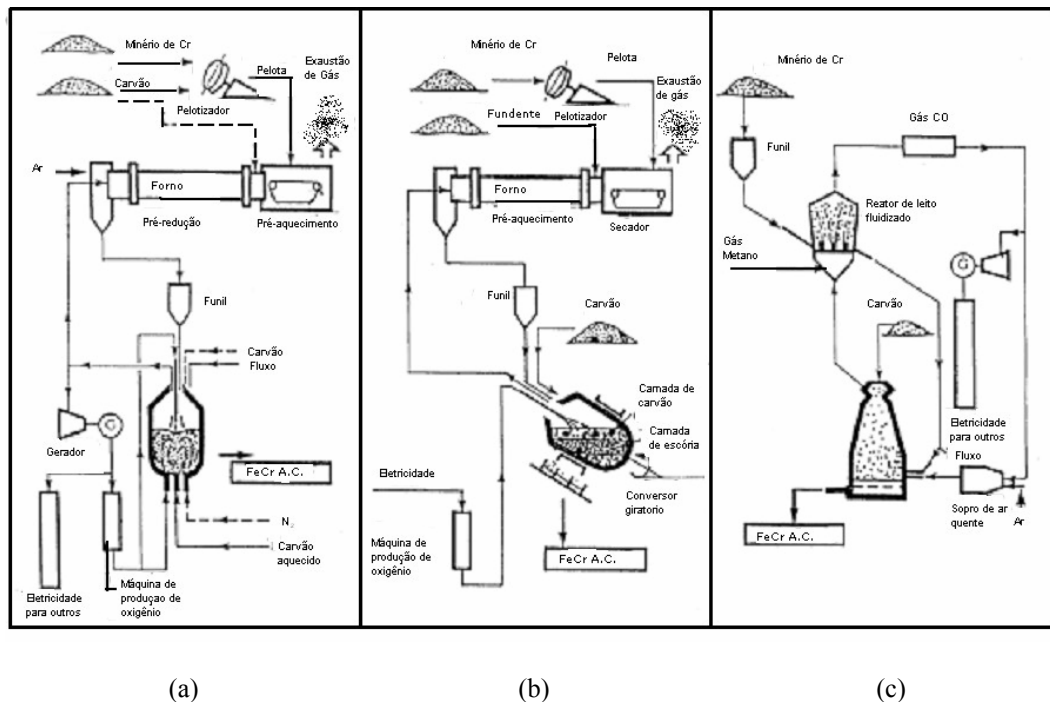


Figura 5. Processos do FeCr- a) Conversor LD-OB; Nippon Steel Corporation (NSC) e Japan Metals and Chemical (JMC) - b) Conversor giratório; Nippon Kokan Kabushiki Kaisha (NKK)- Japão - c) Alto-Forno; Kawasaki Steel Corporation (KSC)

Fonte: Adaptado Niayesh (1986)

Dados do DNPM (2006) mostram que o principal produtor de ligas de ferro-cromo no Brasil e o maior da América Latina é o grupo FERBASA (Companhia de Ferro Ligas da Bahia), que procede a industrialização do minério de cromo proveniente de suas minas na unidade metalúrgica localizada no município de Pojuca, no estado da Bahia.

Esta empresa é responsável por 74,20% da produção nacional de cromita e por 94,9% da produção baiana, produzindo minério de grau metalúrgico para produção de ligas de ferro-cromo dos tipos: ferro-cromo alto carbono (Fe-Cr-AC), ferro-cromo baixo carbono (Fe-Cr-BC) e ferro-silício-cromo (Fe-Si-Cr).

A Acesita S.A, é a única produtora integrada de aços planos inoxidáveis na América Latina, iniciou a produção de Fe-Cr-AC utilizando minério tipo 'lump' (bitolado) e

concentrado adquiridos da FERBASA, da Magnesita e da Mineração Vila Nova. A produção de ferro-cromo da Acesita não é comercializada, sendo consumida na fabricação de diversos tipos de aço na própria empresa.

A FERBASA possui 11 (onze) fornos para produção de ligas de cromo, dos quais 5 (cinco) fornos são utilizados na produção FeCrAC, com uma capacidade instalada de 180 mil toneladas por ano ICDA (2005). A Figura 6 mostra esquematicamente o processo de produção de ferro cromo alto carbono na Companhia de Ferros Ligas da Bahia – FERBASA.

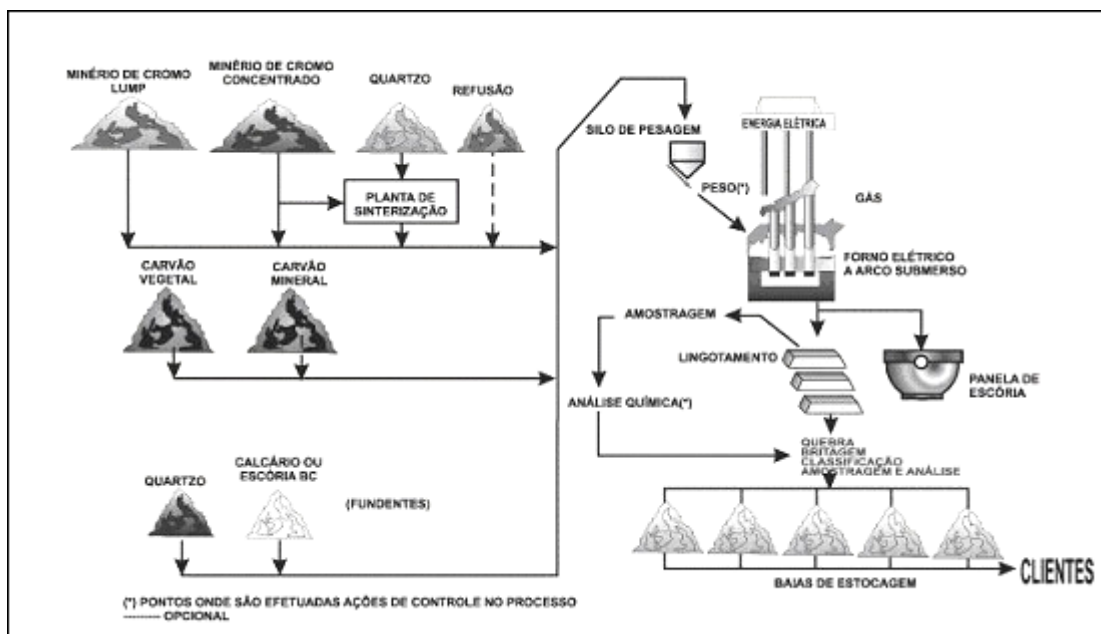


Figura 6. Fluxograma esquemático da produção de ferro-cromo alto carbono na Ferbasa
Fonte: Adaptado Ferbasa (2005)

Pode-se observar, na Figura 6, que a carga consiste em minério de cromo ‘lump’ (bitolado), minério de cromo concentrado, quartzo; agentes redutores (carvão mineral e carvão vegetal); fundentes (quartzo e calcário ou escória de baixo carbono).

Nodin Júnior (2002) comenta que existe escassez de relatos sobre alternativas tecnológicas específicas para a produção de ferro-cromo na bibliografia (tecnologias alternativas são também chamadas de *emergentes*). No Brasil, como uma tecnologia emergente destaca-se o processo Tecnored – do qual, o principal inventor é o engenheiro Marcos de Albuquerque Contrucci.

O processo Tecnoired é um processo de auto-redução que se baseia na utilização de aglomerados auto-redutores, onde o agente redutor – no caso, o carbono sob várias formas – é adicionado diretamente à mistura a ser aglomerada.

Segundo Contrucci et al. (1994), este processo presta-se para a produção de ferros-ligas por meio da redução-fusão utilizando para isso aglomerados curados a frio, produzidos a partir de finos de cromita e de um agente redutor carbonoso como: finos de carvão mineral ou vegetal, ou coque de petróleo. Estes materiais são misturados com agente fluxantes e ligantes, e então aglomerados na forma de pelotas ou briquetes. Estes aglomerados são carregados no forno Tecnoired caracterizado pela alimentação lateral do combustível e a queima secundária. A alimentação lateral previne a gaseificação do carbono – o que resulta em economia de combustível – enquanto que a queima secundária é responsável pela redução dos aglomerados.

Uma vez reduzidos, os aglomerados são fundidos em atmosfera redutora, onde ocorre a escorificação da ganga e das cinzas. Metal e escória acumulam-se no cadinho onde ocorre superaquecimento do metal e da escória. A Figura 7 mostra a representação esquemática do forno Tecnoired.

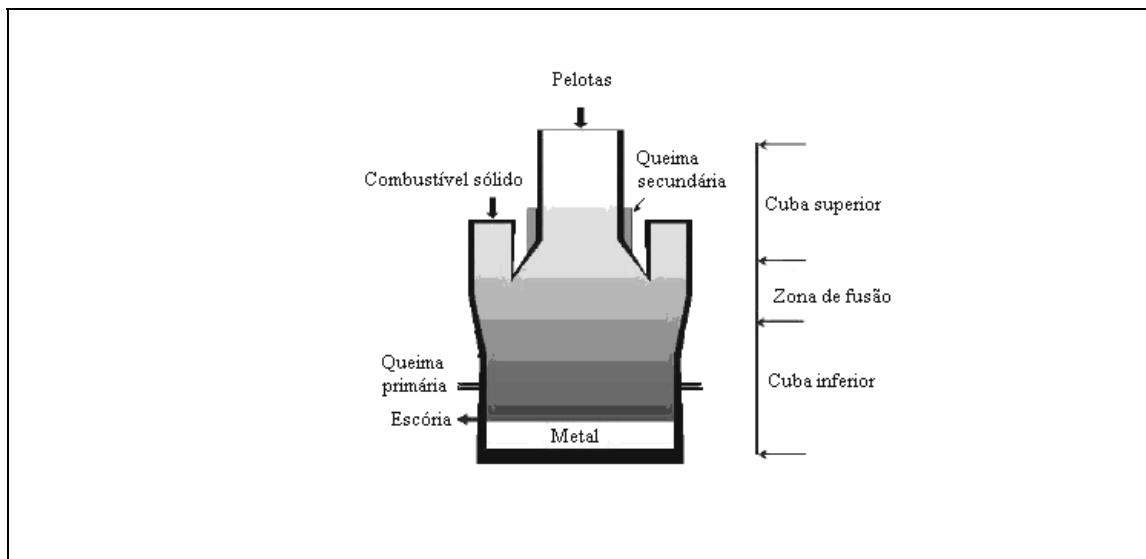


Figura 7. Representação do Forno Tecnoired (seção lateral)

Fonte: Adaptado Noldin Júnior (2002)

Conforme Contrucci et al. (1994), foram realizadas 11 (onze) campanhas experimentais procurando alcançar a máxima redução possível no estado sólido. Sob

determinadas condições de sopro foi possível vaziar ferro-cromo a um ritmo de 7 t/dia; a composição da liga pode ser observada na Tabela 5. Os resultados, quanto à composição química da liga, são considerados encorajadores.

Tabela 5. Faixa de composição do ferro-cromo produzido no forno TecnoRed [% massa]

Cr	C	Si	Cr ₂ O ₃ escória
50,6-53,5	7,4-7,8	1,9-3,0	3-9

Fonte: Contrucci et al. (1994)

2.4.2 Ferro-cromo baixo carbono (FeCrBC)

Rosenqvist (1974) afirma que, para obtenção de ferros-ligas com baixos teores de carbono, podem ser usados agentes redutores como: silício, alumínio e, ocasionalmente, magnésio. Este processo é chamado genericamente de redução metalotérmica.

Quando se utiliza o silício como agente redutor, o processo é denominado silicotermia, e esta reação de redução é muito exotérmica. Para obtenção de ferro-cromo com baixo teor de carbono, o silício é o agente redutor e os fornos utilizados são: um forno elétrico a arco e um forno elétrico de redução (FER).

No FER produz-se o FeCrSi (45% Si), cuja característica é ser isento de carbono; no outro, funde-se cal com o minério, numa espécie de ‘escória’ que é rica em óxido de cromo (30%Cr). A liga reage com a escória num sistema com duas painelas a contracorrente, no qual, em uma das pontas obtêm-se uma liga final com baixo teor em silício e, na outra, uma escória, com baixo teor em cromo. A redução é favorecida pela baixa temperatura e também pela basicidade da escória. Pode ser observado, na Figura 8, um fluxograma esquemático da produção de ferro-cromo baixo teor de carbono (FeCrBC) por silicotermia.

A utilização de alumínio como agente redutor (aluminotermia) pode produzir ferros-ligas e metais puros. Com alumínio, as reduções são mais exotérmicas que aquelas com silício e, em condições favoráveis, a reação pode ser autógena.

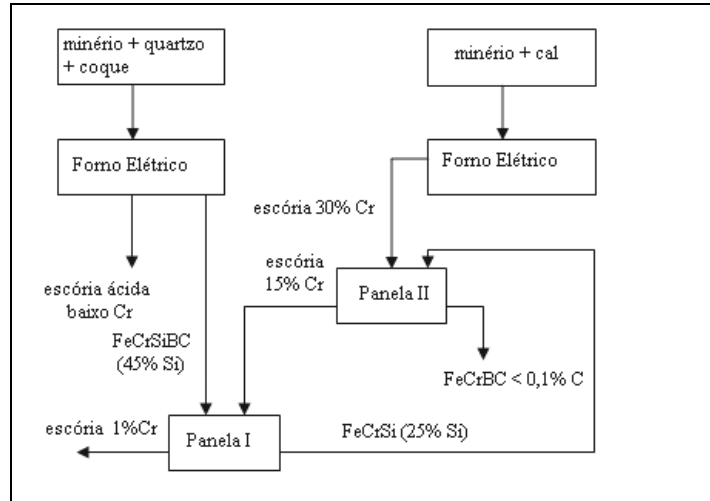


Figura 8. Fluxograma esquemático da produção FeCrBC
 Fonte: Adaptado Rosenqvist (1974)

2.5 Estudo termodinâmico da redução carbotérmica

O estudo termodinâmico da redução carbotérmica está dividido na redução do Cr_2O_3 , por meio dos sistemas Cr-O e Cr-O-C, e na redução com a inclusão do ferro no sistema, utilizando-se os sistemas Cr-O-C-Fe e Cr-O-C-Fe-Si-Ca.

2.5.1 Sistemas Cr-O e Cr-O-C

O estudo da estabilidade dos óxidos é importante, pois nela reside a base para o entendimento da sua redução até o metal que o constitui.

Seja a reação de formação de um óxido a partir de um mol de oxigênio:



A variação da energia de Gibbs da reação, a uma temperatura absoluta T, para o gás ideal, a 1 atm de pressão, é dada por (variação da energia de Gibbs padrão):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (p\text{O}_2) . \quad \dots (2)$$

Como ΔG° é função somente de T, para cada temperatura o equilíbrio da reação se dará para uma pressão única de O_2 .

Assim, pode-se construir um diagrama relacionando a respectiva pressão de O_2 (dada normalmente em termos de seu logaritmo) de equilíbrio entre o metal e o seu óxido como uma

função da temperatura. A Figura 9 mostra este diagrama construído para o óxido de cobre Cu_2O em equilíbrio com o cobre metálico.

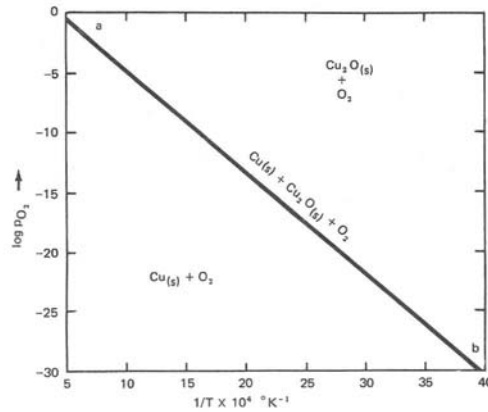


Figura 9. Diagrama do logaritmo da pressão de oxigênio em função do inverso da temperatura; óxido de cobre Cu_2O em equilíbrio com cobre metálico
Fonte: Gaskell (1973)

Como

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln (p\text{O}_2) , \quad \dots(3)$$

$$\Delta G^\circ = \sum G_{\text{Produtos}} - \sum G_{\text{Reagentes}} \quad \dots(4)$$

para uma isoterma, vê-se no diagrama (Figura9) que, acima da linha de equilíbrio da reação (1) está a região de estabilidade do óxido, onde a variação de energia de Gibbs (ΔG) é menor que zero e a pressão de oxigênio é maior do que a pressão de equilíbrio. Consequentemente, abaixo tem-se a região de estabilidade do metal, onde o óxido será reduzido.

Ellingham traçou as relações entre ΔG° e T, determinadas *experimentalmente*, para a oxidação – entre outras reações – de uma série de metais, relações que ficaram sendo conhecidas como diagrama de Ellingham, diagrama de ΔG° em função de T, cuja abcissa é a temperatura, e a ordenada é a variação de energia de Gibbs padrão da reação. Desta forma, o diagrama mostra a ordem de estabilidade de vários óxidos e revela possíveis agentes redutores dos óxidos mais nobres.

Segundo Rosenqvist (1974), alguns agentes redutores dos óxidos metálicos podem ser: carbono, monóxido de carbono, hidrogênio ou, em casos especiais, outros metais que demonstram uma grande afinidade pelo oxigênio como, por exemplo, silício e alumínio.

Para a redução dos óxidos metálicos é importante uma escolha adequada do agente redutor; o carbono é o agente redutor mais utilizado devido a seu baixo custo.

Reações de redução com carbono e monóxido de carbono, à semelhança de outras, são governadas pelo equilíbrio químico e pela cinética das reações. A termodinâmica do sistema C-O-Me nos mostra que o carbono forma dois óxidos gasosos em presença de oxigênio, de acordo com as reações:



Para se determinar as pressões parciais de O_2 , CO e de CO_2 em equilíbrio com o carbono da fase grafita – três incógnitas da fase gasosa – é necessária mais uma reação como, por exemplo,

$$P_{TOTAL} = pO_2 + pCO + pCO_2 \quad \dots(7)$$

Como pode ser visto, o equilíbrio deste sistema é dependente tanto da temperatura quanto da pressão total. Uma vez que a pressão total se mantenha constante (tipicamente com o valor de 1(um) atmosfera), as pressões parciais dos gases serão apenas uma função da temperatura.

Assim, uma vez determinados os valores, poder-se-ia traçar uma linha representando a pressão de O_2 de equilíbrio em função da temperatura sobre o diagrama de equilíbrio de fases mencionado (temperatura em função da pressão de O_2 , sistema Me-MeO).

O ponto de interseção entre as duas linhas denotará a temperatura mínima onde se estabelece o equilíbrio do sistema C-O-Me.

Naturalmente têm-se, simultaneamente, as pressões dos outros constituintes: CO e CO_2 . Contudo, outro caminho, mais tradicional, que consiste na ‘eliminação’ da pressão de oxigênio do sistema, é utilizado quando as condições redutoras são determinadas por meio da razão entre estes dois gases.

Parte-se da diferença entre as duas reações (5) e (6), do que resulta:



A reação (8) é conhecida como reação de Boudouard ou Baur-Glassner; a razão pCO_2/pCO , dada pela constante de equilíbrio, corresponderá ao equilíbrio entre as fases carbono grafita e atmosfera (CO e CO_2).

A reação que descreve o processo de redução do óxido tendo o monóxido de carbono como agente redutor é a seguinte:



A constante de equilíbrio da reação (9) é dada pelo mesmo quociente já encontrado na reação de Boudouard, ou seja, a razão pCO_2/pCO .

Este quociente, que é expresso em função do inverso da temperatura, nos dá um diagrama que denota as razões pCO_2/pCO nas quais o sistema contendo os gases CO e CO_2 e as fases condensadas Me e MeO estão em equilíbrio. A Figura 10 nos dá uma idéia numérica dessas relações para vários metais.

A área situada acima de cada uma das linhas corresponderá ao campo de estabilidade da fase MeO. Assim, as razões pCO_2/pCO mais importantes são aquelas que estão situadas abaixo da linha, pois correspondem ao campo de estabilidade da fase Me

A equação de van't Hoff,

$$\frac{d(\ln K)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad \dots(10)$$

mostra que algumas destas reações de redução são endotérmicas, enquanto que outras são exotérmicas.

Quocientes determinados pela reação de Boudouard também podem ser graficados sobre este diagrama (sempre lembrando que, para valores de pressão maiores (ou menores) do que a pressão de 1 atmosfera, a curva de Boudouard sofrerá uma translação correspondente, para cima, ou para baixo, Figura 10). Isto mostra que o carbono sólido pode ser utilizado como fonte de uma atmosfera redutora.

Equilíbrio simultâneo entre MeO, Me, $CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$ e $C_{(s)}$ ocorre em temperaturas onde as curvas correspondentes às duas reações (de Boudouard e a reação de redução de um óxido) se interceptam (caso exista a interseção!).

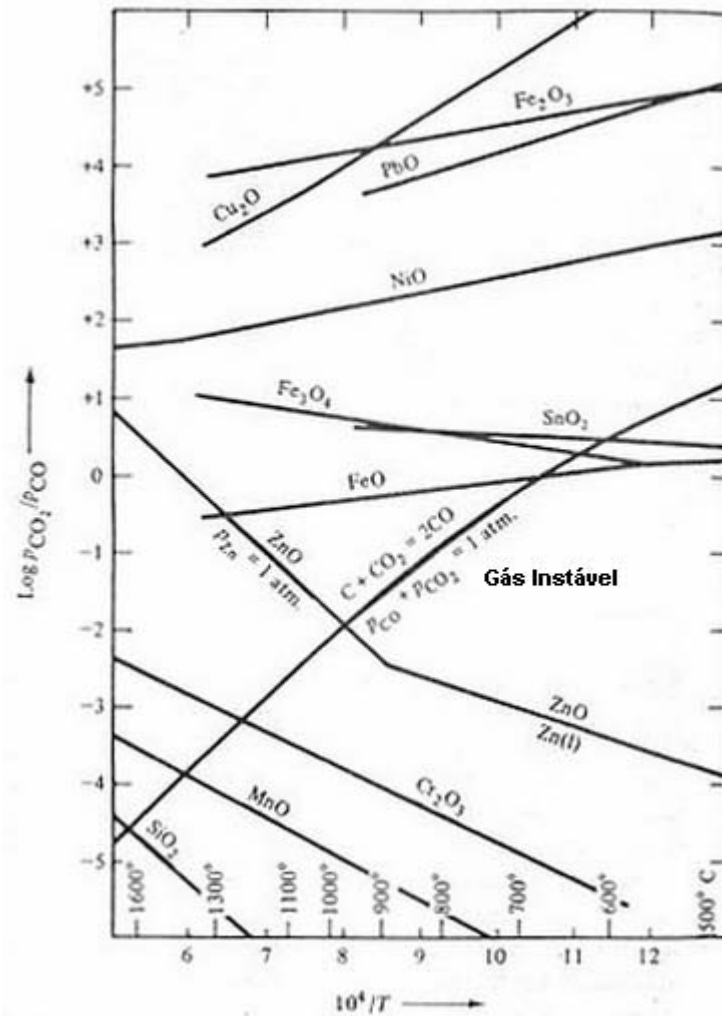


Figura 10. Quociente $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ de equilíbrio para redução de alguns óxidos de metais comuns e para a reação de Boudouard em função do inverso da temperatura
 Fonte: Rosenqvist (1974)

Esta interseção determina a **temperatura mínima termodinâmica** necessária para que o metal possa ser produzido. Para razões $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ mais redutoras, temperaturas maiores devem ser utilizadas. A temperatura real, no entanto, por questões de natureza tecnológica, deve considerar também os pontos de fusão do metal e da escória (ganga), e a maior dentre as três deve ser a efetivamente usada.

Se a interseção está ausente, ‘qualquer’ temperatura – em termos termodinâmicos – será suficiente. Assim, para a redução de óxidos de metais relativamente nobres (caso onde não haja intercessão), como cobre, níquel, chumbo, pode-se usar qualquer atmosfera prevista pela reação de Boudouard, pois as composições da atmosfera de equilíbrio entre Me e MeO sempre estarão abaixo daquelas necessárias para a redução do óxido.

A maioria dos óxidos metálicos são reduzidos pelo carbono em temperaturas elevadas, conforme mostra o diagrama da Figura 10, e os valores necessários – em certo número de casos – podem estar além dos limites práticos. Assim o limite superior é, evidentemente, dado pelo custo e pela tecnologia.

Como conclusão deve-se dizer que a atmosfera realmente encontrada dentro do reator será determinada pela cinética dos processos (a) de redução dos óxidos e (b) de gaseificação do carbono.

A formação de carbonetos pode limitar a aplicabilidade da redução pelo carbono, ainda que a temperatura não apresente obstáculo.

Sabe-se que o carbono, além de ser um agente redutor, também é capaz de se combinar com alguns metais. Quando a afinidade de um metal pelo carbono é baixa, eles formam uma solução líquida, e o metal líquido estará saturado com o carbono à temperatura do processo. Porém, quando a afinidade é alta, o emprego da redução carbotérmica não é aconselhado por formar somente carbonetos: caso do titânio e vanádio, por exemplo. Quando a afinidade é intermediária podem aparecer carbonetos no seio da solução. Por este motivo, os metais: ferro, manganês, cromo, estanho, chumbo e o zinco (este último é um caso especial) são os principais metais produzidos a partir da redução carbotérmica dos seus óxidos pelo carbono. Adiciona-se a esta lista alguns ferros-ligas, que também são produzidas por este processo. A Tabela 6 mostra o grau de afinidade dos metais com relação ao carbono.

Tabela 6. Grau de afinidade de diferentes metais em relação ao carbono

Afinidade	Metal	Implicações
Nenhuma	Preciosos, Cobre, Zinco	–
Muito baixa	Cobalto, Níquel, Magnésio	–
Mediana	Ferro, Manganês, Cromo	Formam soluções sólidas e líquidas com o carbono (ou misturas com carbonetos)
Mediana	Alumínio, Cálcio, Silício	Formam carbonetos insolúveis
Alta	Tântalo, Titânio, Vanádio, Háfnio, Nióbio, Zircônio, Berílio	Formam somente carbonetos

Fonte: Dados Coudurier (1973)

A formação de carbonetos, possibilidade prevista para certos metais, pode ser minimizada pela adição da quantidade apenas estequiométrica de carbono; o produto será uma mistura de carboneto com óxido não-reagido que, se aquecida, provocará a reação:

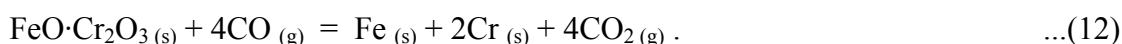


entre seus componentes pois, à pressão atmosférica, o equilíbrio deste tipo de reação endotérmica se desloca para a direita com o aumento da temperatura; por outro lado, à temperatura constante (pelo fato de haver a presença de um gás), o Me_3C pode ser convertido à metal e CO pelo decréscimo da pressão total no reator. Contudo, apesar da possibilidade da decomposição da fase carboneto pelo seu aquecimento com um excesso de óxido metálico, na prática, o metal resultante ainda conterà uma quantidade apreciável de carbono dissolvido.

Na operação de redução carbotérmica, o calor necessário para a fusão e para a redução pode ser fornecido de forma parcial ou total pela eletricidade mas, normalmente, provém da combustão de parte do agente redutor.

2.5.2 Sistema Cr-O-C-Fe

Segundo Zambrano (2005) a redução do minério cromita, em geral, pode ser representada por:



Conforme Zambrano (2005), citando Rankin, um dos mecanismos de redução do óxido do minério cromita é a redução pelo CO – formado pela gaseificação do carbono pelo CO_2 (reação de Boudouard). Em seu estudo, que considera a atividade da cromita como sendo 0,165, este autor sugere que a redução do óxido de cromo presente na estrutura se inicia a uma temperatura de 1150°C, dando um carboneto do tipo Cr_7C_3 .

Segundo Chakraborty et al. (2005), a redução do minério cromita pelo carbono tem sido estudada por diversos pesquisadores. Ranganathan et al. (2005), relatam que os óxidos de ferro são prontamente reduzidos em temperaturas em torno de 900°C, e a redução se completa à 1200°C. O carboneto de ferro (Fe_3C) formado na redução, por sua vez, ajuda na redução do óxido de cromo. Ferro e cromo formam uma solução líquida; por causa disto, a atividade do cromo diminui, acelerando a redução do Cr_2O_3 . A redução do Cr_2O_3 começa a 1200°C e

termina em 1400°C. À medida que a carga desce no forno, ela passa por várias zonas de temperatura. Sua composição varia progressivamente de acordo, até que os óxidos de ferro e cromo são completamente reduzidos a 1400°C. A escória do processo possui fração sólida e líquida, com a sólida sobrenadante. Por causa da temperatura desigual no forno, a distribuição do material fundido também é desigual. A maior parte do material fundido está presente próximo ao centro do forno. Pelo fato da redução dos óxidos estar completa à temperatura 1400 °C, é razoável esperar que o equilíbrio termoquímico entre o metal fundido e a escória se estabeleça para temperaturas acima de 1600 °C. Assume-se que estes dois líquidos atinjam o equilíbrio termoquímico, à medida que o metal passa através da camada de escória.

2.5.3 Sistema Cr-O-C-Fe-Si-Ca

Este sistema permite a presença de SiO_2 e CaO no equilíbrio, bem como seus compostos – inclusive a da escória líquida.

A escória do sistema SiO_2 - CaO é bem conhecida e pode ser vista na Figura 11. Para a temperatura de 1600°C, basicidades binária CaO/SiO_2 no entorno de 1 produzem, no equilíbrio, somente uma fase líquida. Uma fase líquida promove uma boa cobertura do banho e previne, com isso, a perda de calor e o ataque da atmosfera ao metal produzido.

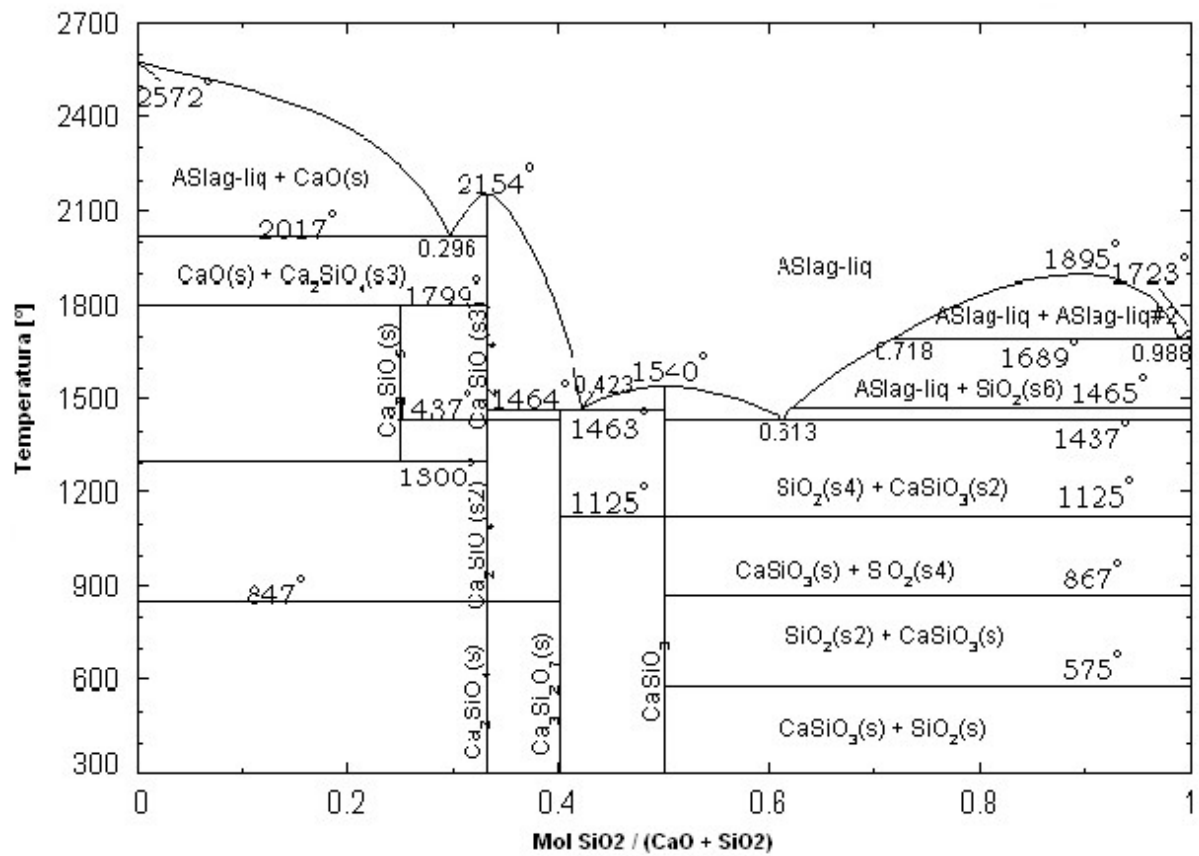


Figura 11. Sistema binário SiO₂-CaO

Fonte: Bale et al. (2002)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo da redução carbotérmica do óxido de cromo foi utilizado a simulação termodinâmica computacional como ferramenta, para a elaboração da liga ferro-cromo estão descritos a matéria-prima utilizada e os insumos utilizados.

O fluxograma da Figura 12 apresenta, esquematicamente, o procedimento experimental adotado para o desenvolvimento deste estudo.

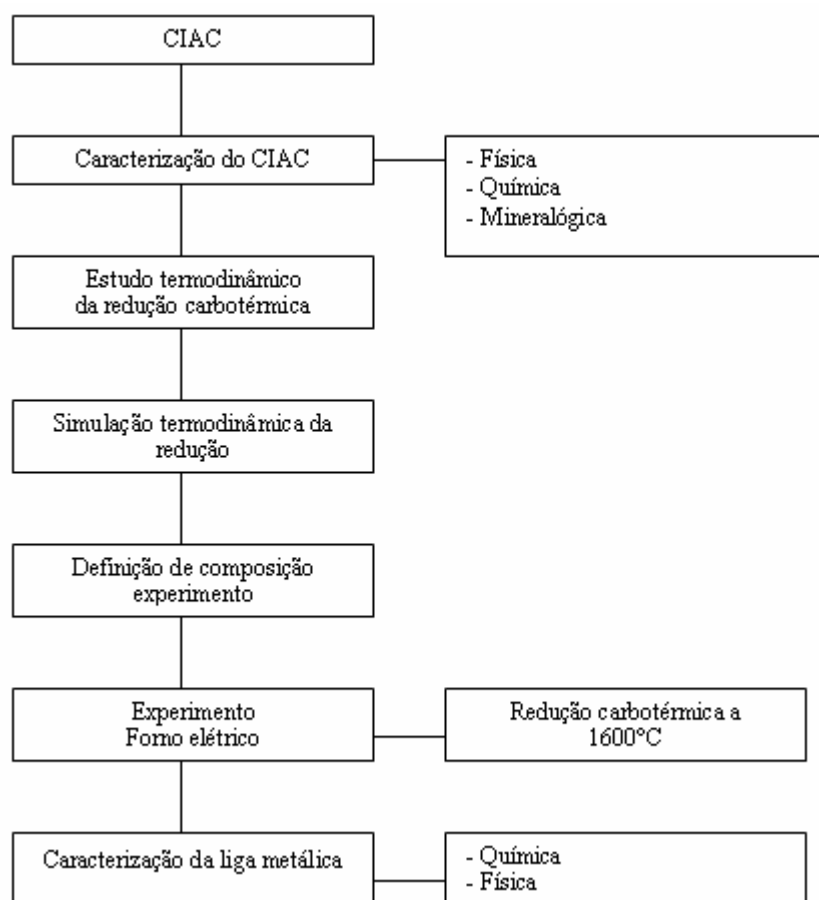


Figura 12. Fluxograma das etapas utilizadas para o desenvolvimento do experimento

3.1 Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados na produção da liga de ferro-cromo: cinzas da incineração de aparas de couro (CIAC), carvão e ferro. As especificações destes materiais estão listadas a seguir.

3.1.1 Cinza de incineração de aparas de couro (CIAC)

A matéria-prima principal utilizada neste estudo foi a cinza da incineração de aparas de couro. As amostras da CIAC foram doadas pelo Departamento de Engenharia Química – Laboratório de Processamento de Resíduos, LPR, – da UFRGS, proveniente da planta piloto instalada junto a empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda, localizada no município de Dois Irmãos. A planta piloto tem a capacidade de processar 100 kg/h de resíduos sólidos (GODINHO, 2006).

O resíduo (aparas de couro provenientes da indústria calçadista) foi processado num reator de leito fixo com tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC). O resíduo é introduzido pelo reator de gaseificação, no topo de equipamento. As cinzas geradas como subprodutos, são coletadas nos reatores de gaseificação (RG), reator de oxidação (RO), ciclone (CI), resfriador gás-ar (RF) e no lavador decantador (LD).

O reator de gaseificação (RG), que opera à temperatura de 650°C, tem por função a secagem do resíduo, perda de matéria volátil e a produção de gases combustíveis. A maior parte da cinza gerada no processo provém do reator de gaseificação, a qual fica depositada no cinzeiro localizado na base do reator de gaseificação. A CIAC utilizada neste estudo foi proveniente do reator de gaseificação. Na Figura 13 está representada a planta piloto de incineração.

A Figura 14 mostra uma fotografia do reator de gaseificação (RG).

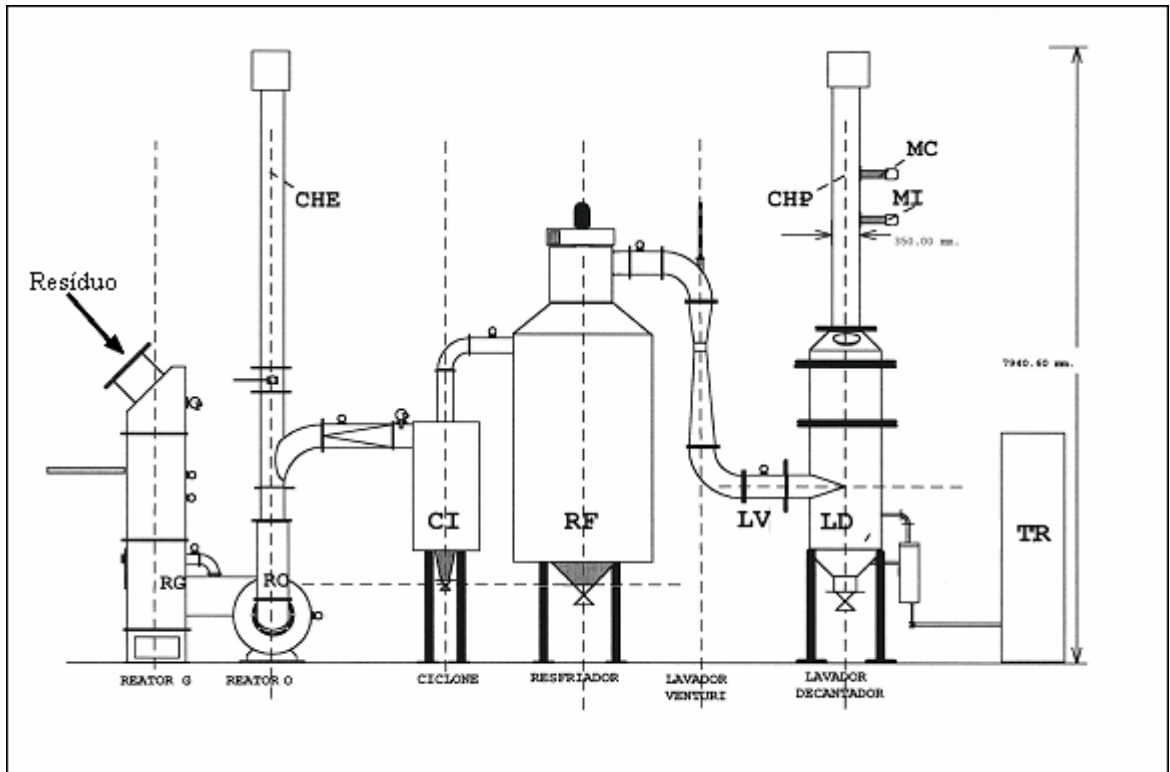


Figura 13. Representação esquemática da planta piloto de incineração em leito fixo com tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC).

Fonte: Godinho et al.(2005)



Figura 14. Fotografia do reator de gaseificação da planta piloto de incineração em leito fixo com tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC)

Fonte: Godinho et al. (2005)

Por ser gerada a partir de uma mistura de resíduos provenientes de diversas indústrias, a CIAC pode apresentar uma composição variável. Por causa disto, foram utilizadas neste estudo amostras de um mesmo lote. Tipicamente, as cinzas apresentam-se na forma de

torrões na faixa granulométrica abaixo de 25,4 mm. Para uma uniformidade da CIAC, ela foi cominuída e peneirada manualmente para uma granulometria inferior a 0,250 mm (60 mesh Tyler). A CIAC gerada no reator de gaseificação da planta piloto pode ser visualizada na Figura 15 antes e após o destorroamento.



Figura 15. Fotografias das cinzas de incineração de aparas de couro (CIAC); (a) original; (b) após cominuição

3.1.2 Insumos

Carvão

O carvão foi cedido pela Indústria Carbonífera Rio Deserto, localizada no estado de Santa Catarina. A análise imediata seguindo as normas NBR 8289, NBR 8290 e NBR 8293 (1983) e a análise de enxofre total conforme norma da ASTM D-4239 (1997) foram realizadas no Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia (LEAMET/UFRGS).

As análises elementares para a determinação das concentrações de carbono, hidrogênio e nitrogênio seguiram a norma ASTM D-5373 (1997) e foram realizadas no Laboratório de Combustíveis da Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (CIENTEC).

O carvão foi submetido a um processo de cominuição em um britador de mandíbulas e em um moinho de bolas, obtendo-se o material em uma granulometria inferior de 0,250 mm.

Os resultados da análise imediata e da análise de elementar podem ser vistos na Tabela 7.

Tabela 7- Resultados da análise imediata e elementar

	Análise	Resultado [%]
Imediata	Umidade higroscópica	0,50
	Teor de cinzas (b.s) ¹	11,95
	Teor matéria volátil (b.s) ¹	1,67
	Teor carbono fixo	86,38
Elementar	Carbono (b.s) ¹	78,53
	Enxofre total (b.s) ¹	0,86
	Hidrogênio (b.s) ¹	0,26
	Nitrogênio(b.s) ¹	1,28

(b.s)¹ base seca

Fonte: LEAMET

Ferro

O Ferro, com teor maior que 98%, foi da marca Merck. O material foi fornecido em granulometria de aproximadamente, 150 µm . A composição química do material conforme informações do fabricante está resumida na Tabela 8.

Tabela 8- Especificações do reagente ferro de pureza analítica

	Análise	Resultado (%)
Elementar	Ferro	> 98
	Arsênio	< 0,0005
	Cobre	< 0,01
	Chumbo	< 0,002
	Zinco	< 0,005

3.1.3. Reagentes para análise química

Para a análise química da matéria-prima e da liga ferro-cromo foram utilizados os seguintes reagentes:

- a) ácido clorídrico, marca Merck, P.A.;
- b) ácido fosfórico, marca Synth, P.A.;
- c) ácido nítrico marca Nuclear, P.A.;
- d) ácido sulfúrico marca Fmaia, P.A.;
- e) carbonato de sódio, marca Synth, P.A.;
- f) cloreto de sódio, marca Nuclear, P.A.;
- g) dicromato de potássio, marca Nuclear, P.A.;
- h) nitrato de prata, marca Merck, P.A. ;
- i) permanganato de potássio, marca Nuclear, P.A.;
- j) peróxido de sódio granulado, marca Fmaia, P.A.;

- k) persulfato de amônio, marca Vetec, P.A.;
- l) sulfato ferroso amoniacal, marca Vetec, P.A..

3.1.4 Equipamentos

Os equipamentos empregados no desenvolvimento do presente trabalho foram:

- a) analisador de carbono e enxofre por infravermelho Leco, modelo CS 244;
- b) analisador de carbono, hidrogênio e nitrogênio por infravermelho Leco, modelo CHN 600;
- c) analisador de enxofre por infravermelho Leco, modelo SC132;
- d) balança eletrônica Leco, modelo Leco 250;
- e) britador de mandíbulas Plangg, modelo J58;
- f) cadinhos de platina, níquel;
- g) cadinhos de grafite;
- h) chapa de aquecimento Quimis, modelo Q.313-11;
- i) difratômetro Siemens, modelo D5000, programa Diffrac-Plus-Eva;
- j) espectrômetro de absorção atômica Varian, modelo AA1275;
- k) forno elétrico Sanchis;
- l) forno resistivo Sanchis, modelo ESP 1640.;
- m) forno mufla Quimis, modelo Q.318-24;
- n) moinho de bolas Eberle, modelo S71A6;
- o) moinho planetário (moinho de bolas) Fritsch, modelo Pulverisette 5.

3.1.5 Software

Para a simulação termodinâmica foi utilizado a programa FactSage 5.3.1 (BALE et al., 2002).

3.2 Metodologia

A metodologia empregada na caracterização da cinza de incineração de aparas de cromo (CIAC), no estudo termodinâmico para produção da liga ferro-cromo e na produção da liga em escala de laboratório estão a seguir descritos.

3.2.1 Caracterização da CIAC

Com intuito de caracterizar a CIAC para posterior produção da liga metálica, foi realizada a análise mineralógica e elementar do material.

A análise mineralógica foi realizada por difração de raios x em um difratômetro Siemens, modelo D5000, programa Diffrac-Plus-Eva no Instituto de Geociências da UFRGS.

Para a caracterização química elementar, foi realizada uma série de análises, via úmida ou instrumental.

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram medidos conforme norma da ASTM D-5373 (1997). Este equipamento determina os teores de carbono e hidrogênio pela técnica de absorção de infravermelho, e de nitrogênio pela técnica de condutividade térmica. A determinação da concentração de enxofre foi realizada pela técnica de absorção de infravermelho, conforme norma da ASTM D-4239 (1997).

Para a determinação dos metais cromo, ferro, fósforo, cálcio, sódio, potássio e alumínio, a CIAC sofreu uma fusão alcalina. A técnica consiste na mistura de 0,1 g da CIAC com 0,8 g de carbonato de sódio em cadinho de platina, a qual é levada a um forno mufla a 950°C por 1 (uma) hora. Após, o material sofre uma digestão em meio ácido com uma solução de ácido clorídrico diluído a uma concentração de 1:1. A técnica para a determinação elementar dos metais foi efetuada por espectrometria de absorção atômica.

3.2.2 Estudo termodinâmico

Inicialmente foi realizado um estudo termodinâmico dos sistemas Cr-O e Cr-O-C, utilizando a termodinâmica computacional. Analisou-se, com base no diagrama de Ellingham, a formação de óxidos de cromo, carbonetos de cromo e a redução do óxido de cromo (Cr_2O_3).

Esse estudo foi complementado com a presença do ferro, silício e cálcio no sistema Cr-O-C (trata-se de uma fase líquida complexa), com objetivo de obtenção de uma ferro-liga a base de cromo. Foi dada uma atenção especial à presença de carbonetos de cromo na determinação do estado de equilíbrio do sistema.

As simulações tiveram como objetivo estudar as bases teóricas da redução e formação da liga metálica bem como fundamentar e direcionar os experimentos em laboratório. Na seqüência foram elaborados experimentos segundo as condições sugeridas pela análise termodinâmica.

Para o estudo e a simulação termodinâmica utilizou-se o aplicativo FactSage 5.3.1 do grupo CRCT – Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (projeto desenvolvido conjuntamente pelas universidades École Polytechnique de Montreal e McGill University, do Canadá). Este aplicativo está descrito na literatura por Bale et al.(2002).

A Figura 16 mostra a interface inicial do software, com os principais módulos operacionais. Neste aplicativo, o estado de equilíbrio é determinado pela minimização da energia de Gibbs do sistema.

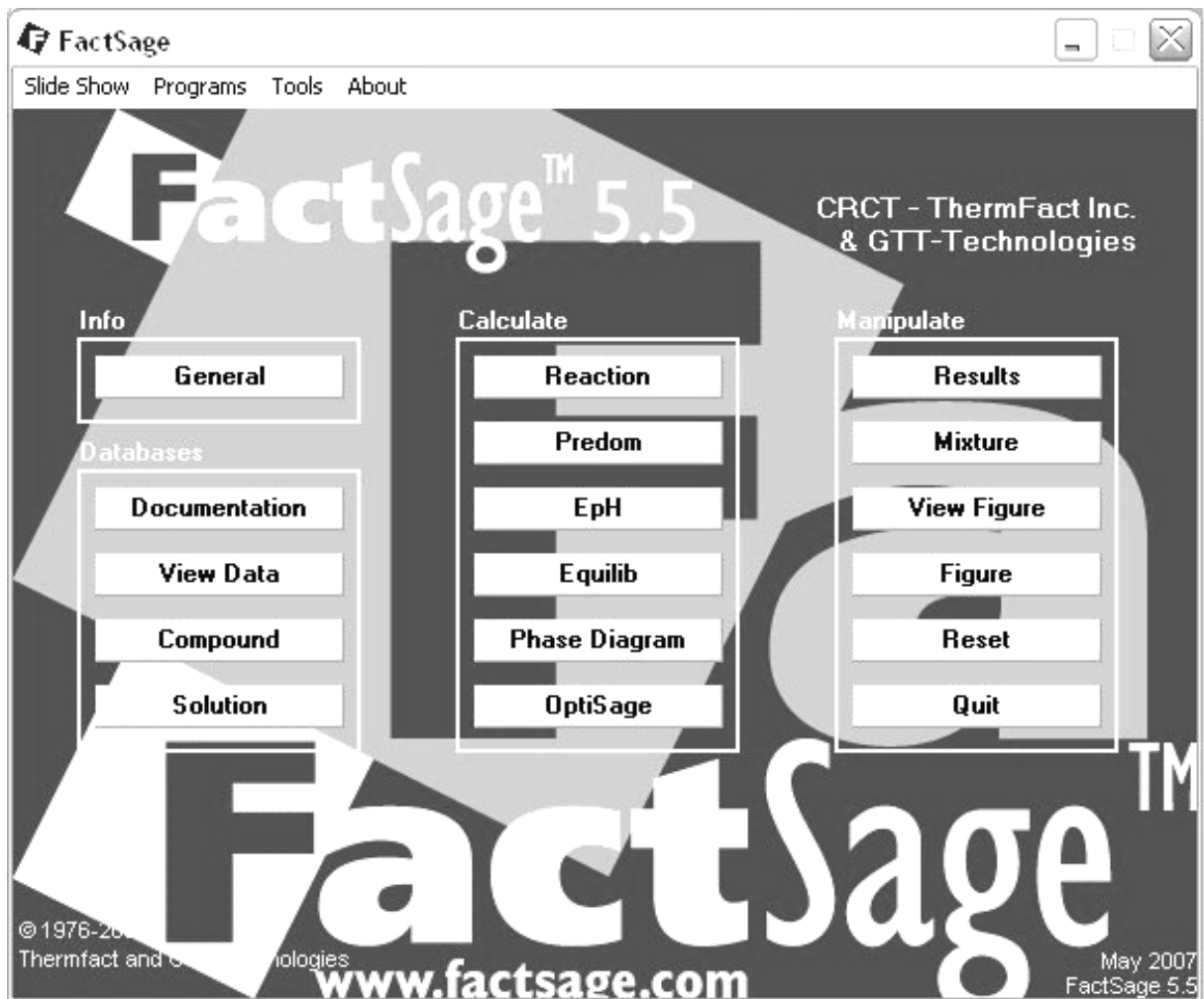


Figura 16. Interface inicial do aplicativo FactSage.

Fonte: Bale et al. (2002)

Os seguintes bancos de dados permitiram a realização da simulação:

- FactSage 5.00 soluções (2001), contendo dados de fases do tipo mistura (solução);
- FactSage 5.00 compostos (2001) dados de 4429 compostos puros sólidos, líquidos, gasosos e iônicos.

Embora disponíveis em um número elevado em um cálculo de equilíbrio – no máximo, de 40, quando a fase é do tipo mistura (solução), e muito maior quando é do tipo composto, as fases que efetivamente tomam parte de um equilíbrio termodinâmico do sistema são poucas, e seguem a regra das fases de Gibbs.

A Tabela 9 mostra os módulos usados especificamente para os diferentes cálculos na determinação do equilíbrio.

Tabela 9. Módulos específicos para cálculos, da determinação do equilíbrio do aplicativo FactSage

Módulos	Denominação no FACT	Utilização
Reação	Reaction	Calcula as variações das propriedades termodinâmicas incluindo os deltas (Δ)
Predominância	Predom	Permite calcular e traçar isotermas nos diagramas conhecidos como diagramas de área de predominância
Equilíbrio	Equilib	Calcula o estado de equilíbrio químico, inclusive as concentrações das espécies químicas nas misturas
Diagrama de fases	Phase Diagram	Calcula e traça os diagramas de fases em equilíbrio

Fonte: Bale et al. (2002)

Salienta-se que a fase ferro líquido (FeLQ) contempla o conceito de associados M^*O e M_2^*O (JUNG et al., 2004). Seus 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 solutos presentes no ferro líquido.

A Tabela 10 mostra as fases do tipo mistura (solução) de interesse para este estudo e suas espécies químicas (constituintes).

Tabela 10. Fases do tipo mistura (solução) e seus constituintes (cujas massas são calculadas pelo aplicativo e integram o equilíbrio) de importância neste estudo

Fase (estado)	Denominação no FACT	Constituintes (espécies químicas)
Gasosa (g)	gas_real	CO_2 , CO , O_2
Banho (l)	FeLQ	Fe , C , Cr , O , CrO , Cr_2O
Escória (l)	SLAG	FeO , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , CrO , Cr_2O_3 , Al_2O_3
Espinélio (s)	FeSP	$FeCr_2O_4$, Fe_3O_4
Óxido de Ca (s)	MeO	FeO , Fe_2O_3 , CaO
Óxido de Cr (s)	CORU	Cr_2O_3 , Fe_2O_3

Fonte: Bale et al. (2002)

3.2.3 Produção da liga

Para a produção da liga, foram conduzidos 3 (três) grupos de experimentos com distintas condições de massa e temperatura.

1° Experimento

A produção de ferro liga foi realizada no forno Sanchis modelo ESP 1640 localizado no Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) do Departamento de Engenharia Química UFRGS. Para a produção da liga foram utilizados cadinhos de grafita com as seguintes dimensões altura 3,4 cm e diâmetro interno 2,0 cm.

Foram realizados quatro experimentos à temperatura de 1600°C. O gás inerte argônio foi injetado pela parte superior do forno a uma vazão de 5 L/min. As taxas de aquecimento do forno e o patamar (na temperatura máxima) foram as seguintes: 10°C/min (de 20°C a 1400°C); 5°C/min (de 1400°C a 1600°C) e 15min a 1600°C. As taxas de resfriamento foram: 5°C/min (de 1600°C a 1400°C) e 3°C/min (de 1400°C a 1100°C).

A composição da carga, definida pela simulação termodinâmica, seguiu a seguinte proporção: para cada 100g de Cr_2O_3 , 31g de carbono e 45g de ferro. Devido ao tamanho do cadinho, o total da carga foi de 7,4 g. A CIAC e o carvão foram compactados dentro do cadinho, onde foi feita uma cavidade central para adição do ferro, conforme Figura 17. Esta disposição foi pensada para facilitar a formação de um ‘botão’ metálico de ferro-cromo. Para proteger da ação do oxigênio, foi feita uma cobertura com carvão.

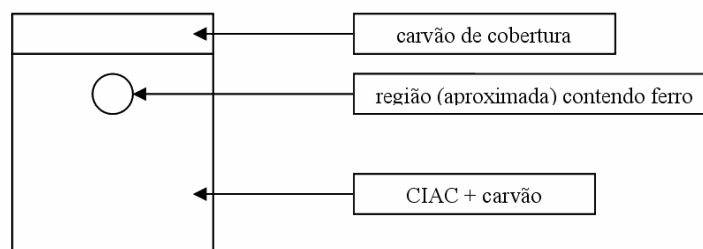


Figura 17. Distribuição da carga no cadinho de grafite

Na Figura 18 são mostrados o forno e os cadinhos na redução-fusão da CIAC para produção da liga metálica.

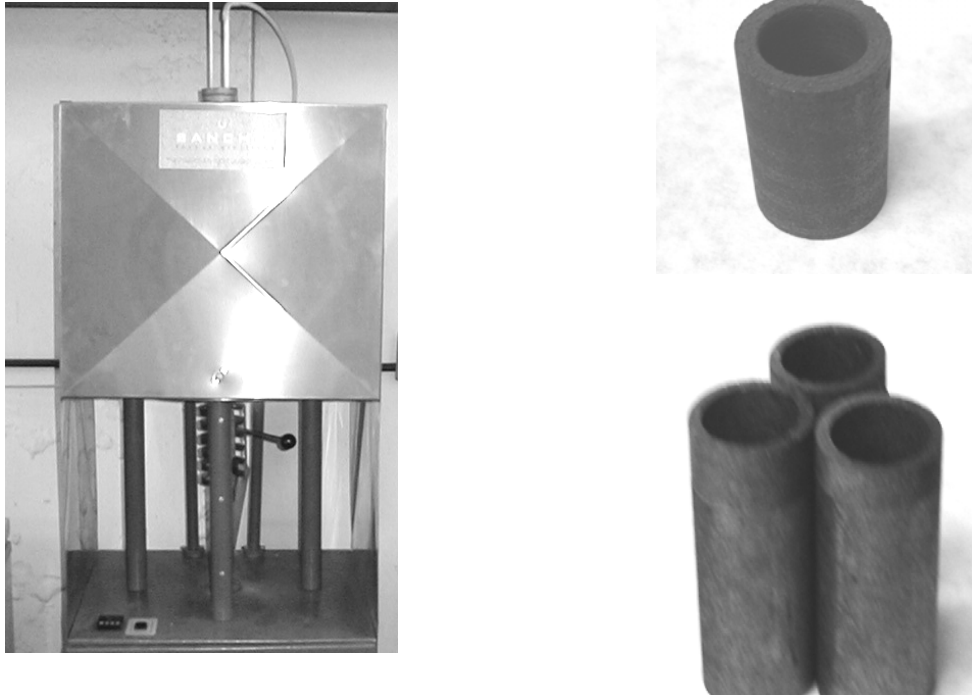


Figura 18. Forno e cadinhos utilizados na redução-fusão para produção da liga metálica no LPR.

2º Experimento

O segundo experimento foi realizado no mesmo forno e nas mesmas condições de aquecimento e resfriamento. As modificações realizadas foram no sentido de empregar uma maior massa de material e proporcionar um tempo maior na temperatura patamar. Para a produção da liga foram utilizados cadinhos de grafita com dimensões 8,0 cm de altura e diâmetro interno de 3,0 cm. A temperatura de 1600°C foi mantida por 60 (sessenta) minutos. A proporção entre os materiais foi mantida a mesma, porém o total da carga foi de 87 g.

3º Experimento

Devido à restrição do forno Sanchis modelo ESP 1640 para obtenção de maiores quantidades de liga (material fundido), um outro experimento foi realizado no forno elétrico marca Sanchis, localizado no Laboratório de Siderurgia (LASID) da UFRGS. Nestes experimentos foi utilizada a temperatura de 1300°C, devido a este forno não alcançar à temperatura de 1600°C. As dimensões do cadinho empregado são de 9,5 cm de altura e 4,0 cm de diâmetro interno.

As amostras foram mantidas dentro do forno por um período de 2 horas até chegar a temperatura patamar de 1300°C. Esta temperatura foi mantida por 30 minutos e após aguardou-se o resfriamento do material dentro do forno até temperatura ambiente.

A composição da carga foi mantida igual relação obtida na simulação termodinâmica. Foram realizados três experimentos com diferentes distribuições da carga, conforme Figura 19.

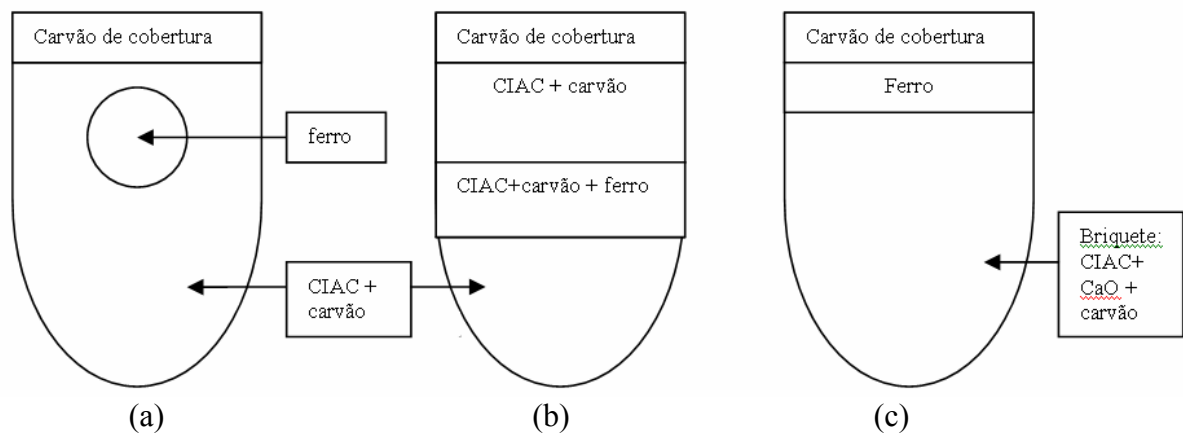


Figura 19. Distribuição da carga nos cadinhos de grafite, para redução carbotérmica à temperatura de 1300°C; a) RED 6, b) RED 7, c) RED 8

Na Figura 20 são mostrados o forno e os cadinhos na redução-fusão da CIAC para produção da liga metálica no Forno do LASID.

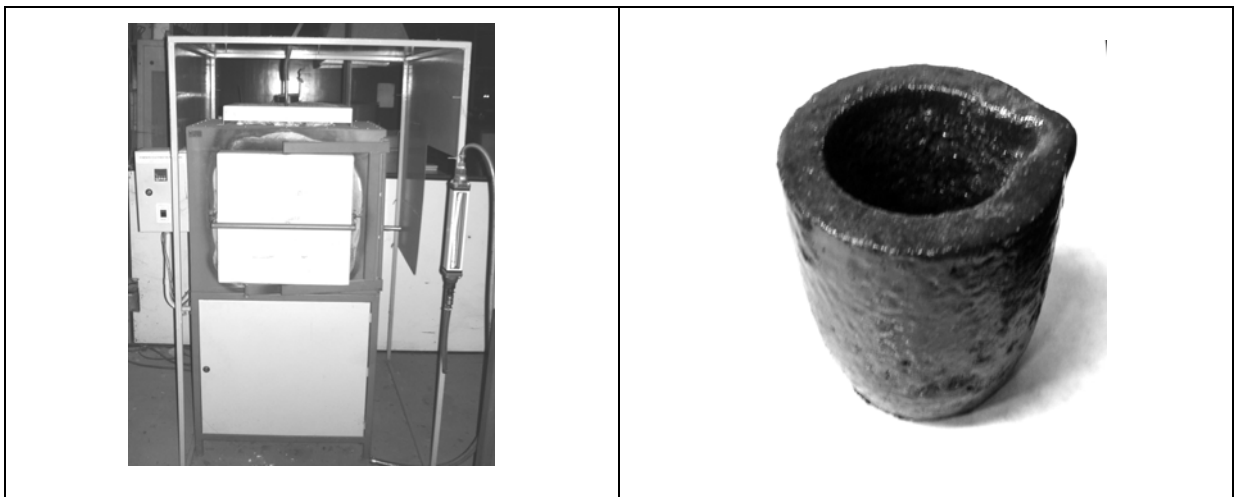


Figura 20. Forno e cadinhos utilizados na redução-fusão para produção da liga metálica no LASID.

A Tabela 11 apresenta um resumo dos experimentos conduzidos.

Tabela 11. Resumo dos experimentos

Conjunto	Ensaio	Forno	Temperatura [°C]	Tempo Patamar [min]	Carga [g]	Configuração
1°	RED 1	LPR	1600	15	7,4	CIAC e carvão compactado com ferro na cavidade central e carvão de cobertura
	RED 2	LPR	1600	15	7,4	CIAC e carvão compactado com ferro na cavidade central e carvão de cobertura
	RED 3	LPR	1600	15	7,4	CIAC e carvão compactado com ferro na cavidade central e carvão de cobertura
	RED 4	LPR	1600	15	7,4	CIAC e carvão compactado com ferro na cavidade central e carvão de cobertura
2°	RED 5	LPR	1600	60	87	CIAC e carvão compactado com ferro na cavidade central e carvão de cobertura
3°	RED 6	LASID	1300	30	96	CIAC e carvão compactado na parte inferior com ferro na cavidade central e carvão de cobertura
	RED 7	LASID	1300	30	96	CIAC e carvão compactado na parte inferior e camada sobreposta CIAC, carvão e ferro, CIAC e carvão camada superior e carvão de cobertura
	RED 8	LASID	1300	30	172,67	CIAC, CaO e carvão em briquetes na parte inferior e ferro em camada sobreposta e carvão de cobertura

Outro experimento foi feito, em maior escala, com intuito de se produzir uma massa de ferro-liga no entorno de 1 kg. Este experimento foi realizado na Escola de Educação Profissional de Farroupilha ETFAR/UCS localizada no município de Farroupilha, RS. No Apêndice A é apresentada a metodologia da realização do experimento.

3.2.4 Análise da liga

Para a caracterização das ligas metálicas obtidas, estas foram cominuídas em um moinho planetário devido à pequena quantidade de material, para posterior análise.

Para a determinação das concentrações de carbono e enxofre das ligas metálicas, foi utilizada a norma ASTM E 1019 (1994), a qual determina os teores de carbono e enxofre pela técnica de absorção de infravermelho.

Para a determinação do teor de cromo contido na liga metálica foi seguida a norma ASTM E 363 (2003). Na qual em um cadinho de níquel 0,2g da liga sofreu uma fusão com 2,5g peróxido de sódio. O cromo foi oxidado a dicromato com persulfato de amônio em presença de íons prata como catalisador. O cromo foi determinado por titulação com sulfato ferroso amoniacal até acentuada diferença de potencial.

Para a determinar a recuperação mássica da fase metálica foi utilizado a seguinte equação para o cálculo da recuperação:

$$R_{mm} = (\text{massa fase metálica obtida (g)} / \text{massa da carga (g)}) \times 100 \quad \dots(13)$$

Onde: R_{mm} = recuperação mássica da fase metálica;

Foi utilizada a seguinte equação para determinação da recuperação mássica de cromo da fase metálica:

$$R_{Cr} = (\text{massa fase metálica obtida (g)} \times \text{teor de cromo obtida (\%)} / \text{massa de cromo da carga}) \quad \dots(14)$$

Onde: R_{Cr} = recuperação mássica de cromo.

Foi utilizada uma liga comercial de ferro-cromo alto carbono para comparação dos resultados com as ligas metálicas obtidas em laboratório. As especificações da composição química do FeCrAC conforme fornecida pelo fabricante estão descritas na Tabela 12.

Tabela 12. Especificação da composição química do FeCrAC fornecida pelo fabricante

Elementos	% especificado	% mínimo	% máximo
C	7,4	5	8
Cr	52,4	50	100
P	0,028		0,04
S	0,028		0,05
Si	3,7		4
Ti	0,23		5
Relação Cr/P	1,871		

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no decorrer deste trabalho, bem como a discussão dos mesmos.

4.1. Caracterização das cinzas de incineração de aparas de couro (CIAC)

Uma fotografia das cinzas de incineração de aparas de couro após cominuição é apresentada na Figura 21. A CIAC apresenta uma coloração esverdeada típica do óxido de cromo, proveniente do processo incineração.

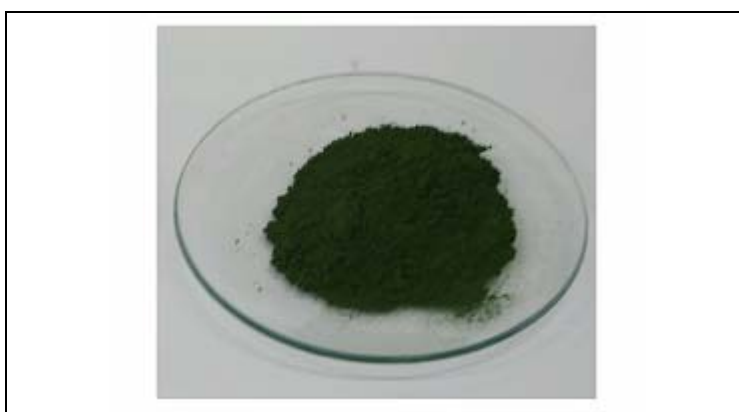


Figura 21. Fotografia das cinzas de incineração de aparas de couro após cominuição

A Tabela 13 apresenta o resultado da análise elementar das cinzas de incineração de aparas de couro. Pode-se observar que o elemento majoritário é o cromo. A presença de carbono e nitrogênio é bastante baixa, indicando que o processo de combustão foi bastante eficiente. Godinho (2006) citando Gómez-Moreno afirma que uma concentração de carbono inferior a 0,7% na cinza sugere uma boa performance da combustão.

Tabela 13. Análise elementar da CIAC

Elemento químico	Resultado [% em massa]
Cromo	59,4
Alumínio	3,5
Ferro	1,7
Cálcio	1,3
Carbono	0,1
Nitrogênio	0,07
Hidrogênio	0,1
Enxofre	0,3

A análise de difração de raio-X identificou a presença de eskolaita (Cr_2O_3), quartzo (SiO_2 -forma hexagonal), cristobalita(SiO_2 -forma tetragonal), cromita de alumínio ($\text{Fe}(\text{Al}_3\text{Cr})_2\text{O}_4$) e cromato de cálcio (CaCrO_4). O resultado obtido na difração de raio-X está apresentado na Tabela 14 e Figura 22. Este resultado é confirmado pelos estudos realizados por Godinho (2006).

Tabela 14. Resultados da análise de difração de raio-X da CIAC

Afastamento interplanar (d)	Mineral	Fórmula molecular
d= 4,05	cristobalita	SiO_2
d= 3,63	cromatite	CaCrO_4
d= 3,35	quartzo	SiO_2
d= 2,66	eskolaita	Cr_2O_3
d= 2,48	cromita de alumínio	$\text{Fe}(\text{Al}_3\text{Cr})_2\text{O}_4$

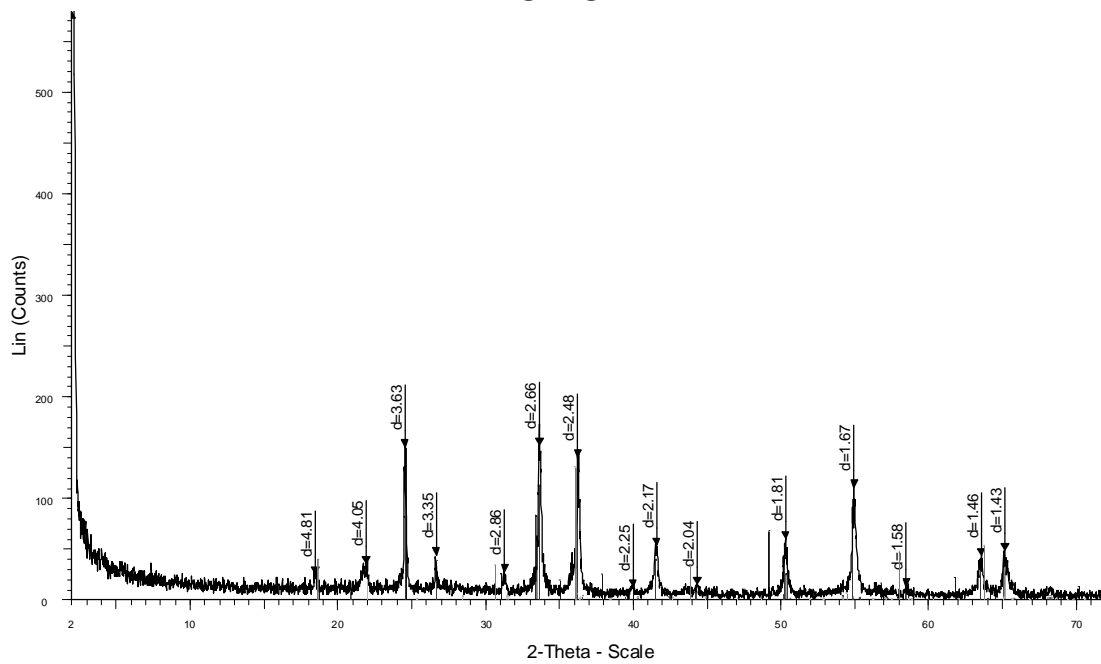


Figura 22. Difratograma da análise de difração de raio-X da CIAC

4.2 Estudo termodinâmico

São apresentados os resultados dos cálculos de equilíbrio envolvendo os sistemas Cr-O, Cr-O-C, Cr-O-C-Fe e Cr-O-C-Fe-Si-Ca.

4.2.1 Sistemas Cr-O e Cr-O-C

De acordo com a termodinâmica, a produção de um metal ou liga metálica pela redução de óxidos normalmente envolve a pirometalurgia, e a redução carbotérmica.

A Figura 23 mostra o diagrama da variação de energia de Gibbs padrão, ΔG° , em função da temperatura para a formação dos óxidos de cromo (diagrama de Ellingham) até o limite de estabilidade dos óxidos.

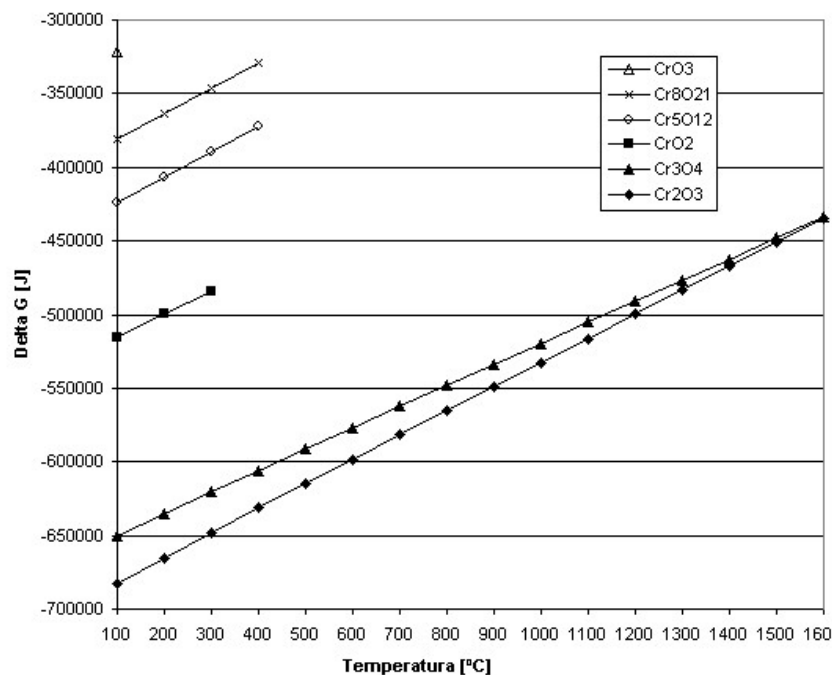


Figura 23. Variação energia de Gibbs por mol de oxigênio gasoso em função da temperatura para formação dos óxidos de cromo; calculado com o FactSage

Fonte: Bale et al. (2002)

Nota-se na Figura 23 que o óxido de cromo mais estável, em qualquer temperatura, é o Cr_2O_3 . Como ΔG° é função somente de T, para cada temperatura, o equilíbrio de cada uma das reações se dará para uma pressão única de O_2 .

A pressão de oxigênio em equilíbrio com o Cr_2O_3 , em função da temperatura, calculada segundo a reação;



pode ser vista na Figura 24 (estas pressões estão além da capacidade das bombas de vácuo e, portanto, só podem ser obtidas por métodos químicos).

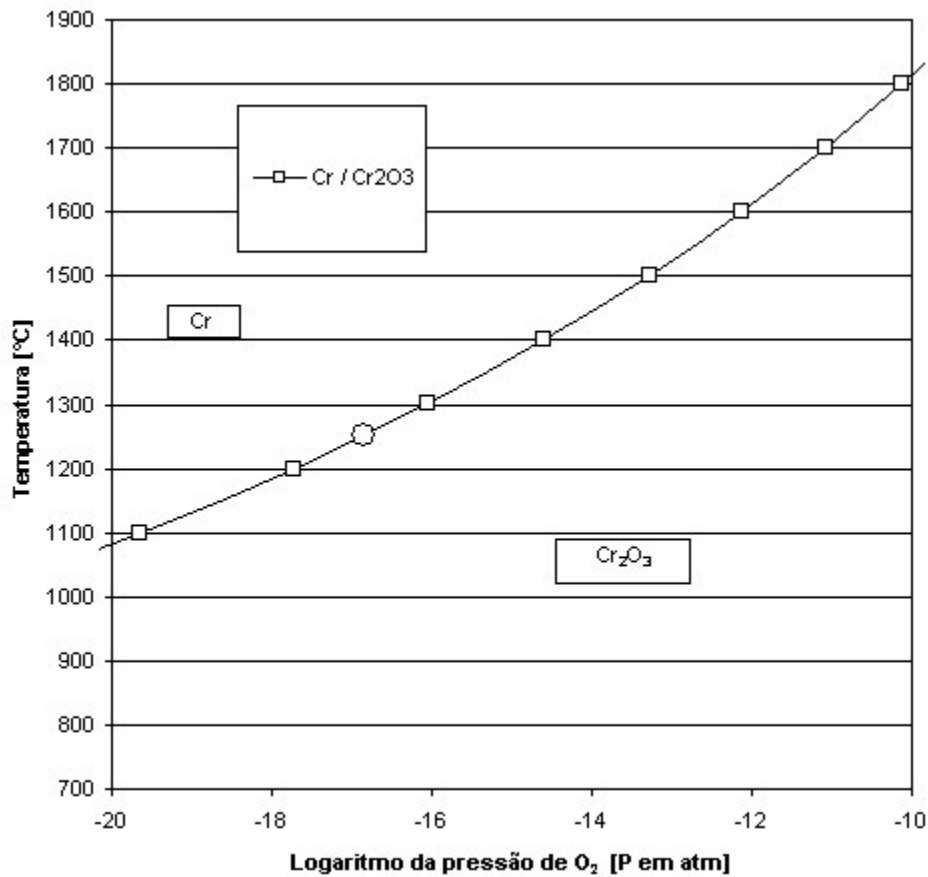


Figura 24. Temperatura [°C] de equilíbrio $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ em função do logaritmo da pressão de oxigênio gasoso; calculado com o FactSage

Fonte: Bale et al. (2002)

No diagrama da Figura 24, para uma isoterma, à direita da linha de equilíbrio da reação (13) está a região de estabilidade do óxido, onde a variação de energia de Gibbs (ΔG) é menor que zero e a pressão de oxigênio é maior do que a pressão de equilíbrio, conseqüentemente, à esquerda tem-se a região de estabilidade do metal, onde o óxido será reduzido.

Um metal, ao se oxidar, pode formar vários óxidos e, conforme a temperatura, um deles será o mais estável.

Um diagrama considerando simultaneamente todos os óxidos pode ser visto na Figura 25.

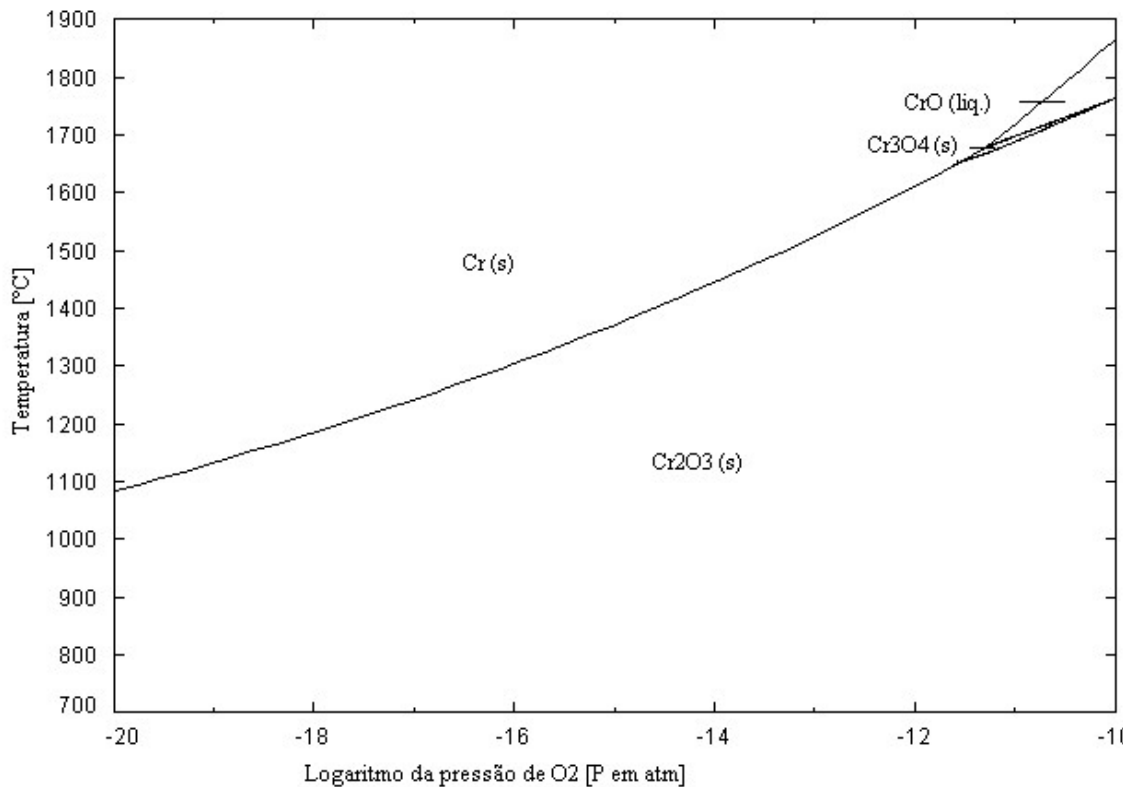


Figura 25. Diagrama de fases Cr-O₂ calculado com o FactSage

Fonte: Bale et al. (2002)

Para a redução dos óxidos metálicos, o carbono é o agente redutor mais utilizado devido a seu baixo custo.

De acordo com a termodinâmica, a redução carbotérmica do óxido de cromo pode ser estudada com auxílio do sistema Cr-O-C.

Conforme mencionado na revisão da literatura, pode-se determinar as pressões parciais de O_2 , CO e de CO_2 em equilíbrio com o carbono da fase grafita em função da temperatura e da pressão total.

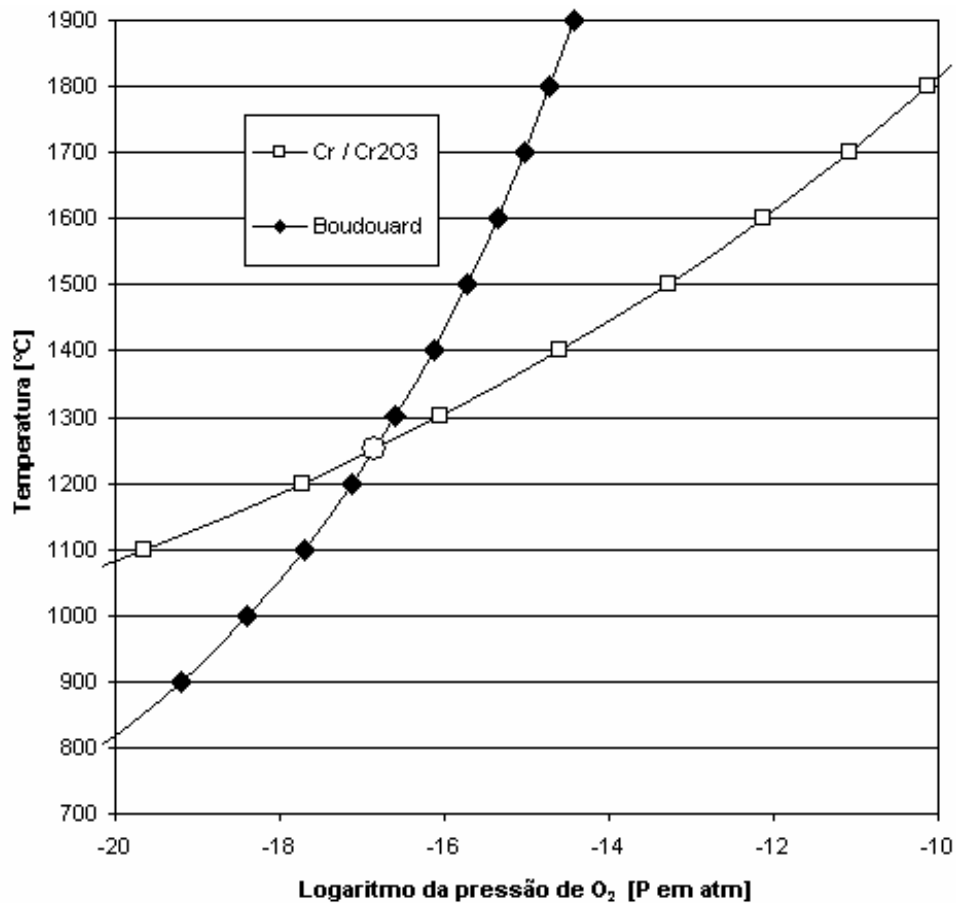
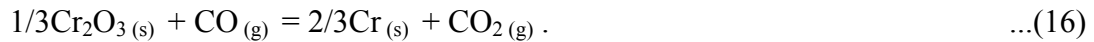


Figura 26. Temperatura [°] de equilíbrio Cr/ Cr_2O_3 e C/ $CO+CO_2$ para pressão total de 1[atm], no caso da reação de Boudouard em função do logaritmo da pressão de oxigênio gasoso calculado com o FactSage

Fonte: Bale et al. (2002)

A pressão de O₂ de equilíbrio, obtida a partir de cálculos, foi expressa na forma de gráfico em função da temperatura sobre o diagrama de equilíbrio de fases mostrados na Figura 25 (temperatura em função da pressão de O₂, sistema Cr-Cr₂O₃ e C-CO+CO₂).

Tradicionalmente, contudo, a análise do tema foi feita a partir da reação de redução do óxido de cromo pelo CO:



As razões de equilíbrio pCO₂/pCO foram expressas no gráfico em função do inverso da temperatura absoluta que podem ser vistas no diagrama da Figura 26.

Verifica-se que a informação do diagrama da Figura 24 está contida no diagrama da Figura 27, agora sob o ponto de vistas dos gases CO e CO₂. Para uma isoterma, razões pCO₂/pCO menores que aquelas do equilíbrio provocam a redução do óxido de cromo e vice-versa.

Pode-se ver, com o auxílio da equação de van't Hoff, que esta reação de redução é endotérmica. O gás redutor CO tem, normalmente, origem na reação de Boudouard (8).

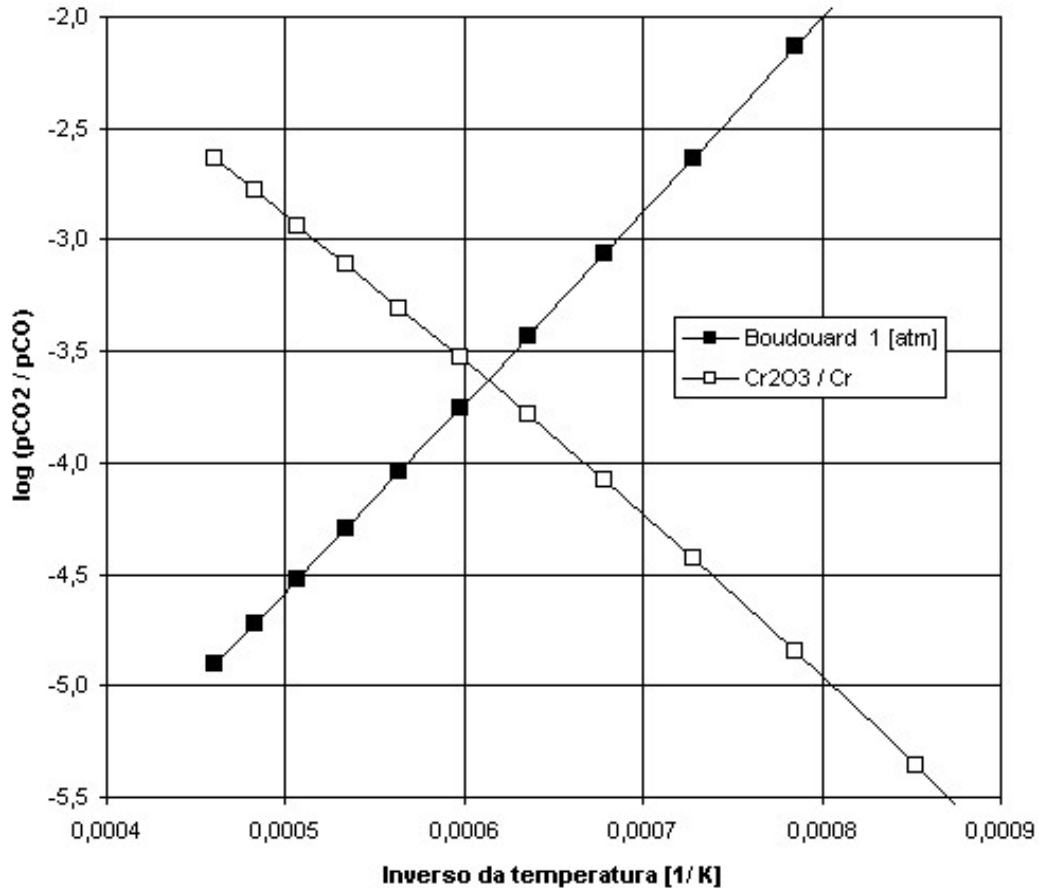


Figura 27. Logaritmo do quociente p_{CO_2}/p_{CO} em função do inverso da temperatura absoluta para a reação de redução do Cr_2O_3 (quadrados abertos) e de Boudouard 1 [atm] (quadrados negros) calculado com o FactSage

Fonte: Bale et al. (2002)

Conforme a revisão bibliográfica, quocientes p_{CO_2}/p_{CO} determinados pela reação de Boudouard também podem ser expressos na forma de gráficos sobre este mesmo diagrama (no caso, para a pressão de 1 atmosfera) Figura 27. Analisado-se conjuntamente os resultados, vê-se que atmosferas geradas pela reação de Boudouard em temperaturas acima de $1360^\circ C$ ($1/K = 6,12E-04$) seriam capazes de reduzir o óxido de cromo do CIAC, ver Figura 27.

Segundo Beneduce (2002), a redução do minério de cromo (cromita) só se completaria caso a temperatura fosse maior que cerca de $1248^\circ C$, referente à redução do Cr_2O_3 puro.

Pelo fato do cromo ser ávido por carbono e formar carbonetos, contudo, a análise anterior não mostra toda a complexidade deste sistema.

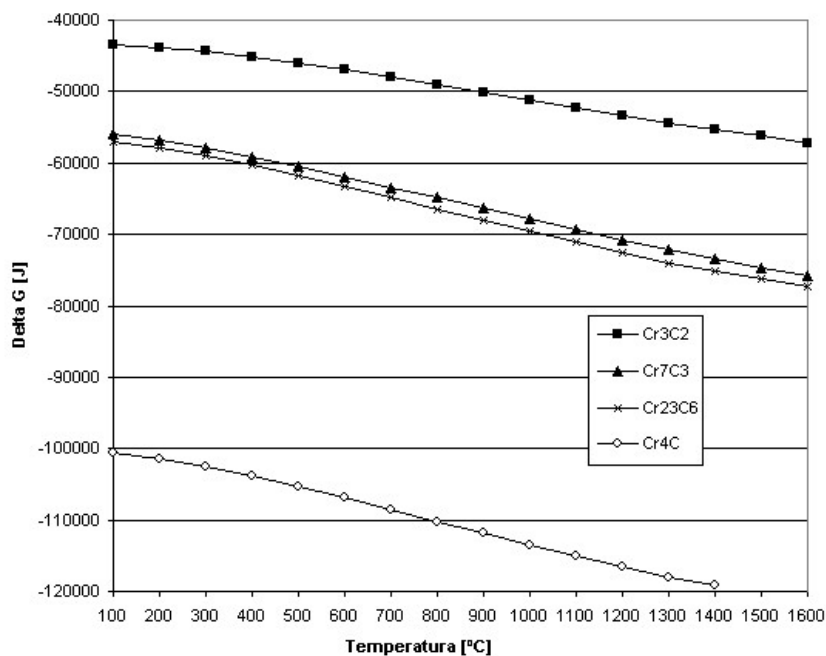


Figura 28. Variação energia Gibbs por mol de oxigênio em função da temperatura para formação dos carbonetos de cromo; calculado com o FactSage

Fonte: Bale et al. (2002)

Observa-se na Figura 28 que à temperatura de 1600°C, o carboneto mais estável será o Cr₂₃C₆, seguido pelo Cr₇C₃.

Um estudo conjunto da redução dos óxidos de cromo com a possibilidade de formação do metal e dos carbonetos, será realizado a seguir.

A melhor forma de se estudar este tema é aquela que utiliza o diagrama ternário Cr-O-C como base para a representação da energia livre de Gibbs para as diferentes fases do sistema.

Como todas as fases são binários dos sistemas C-O, Cr-O e Cr-C, necessita-se apenas diagramas **binários** para se apresentar à redução do Cr₂O₃ (diagramas mostrados

nas Figuras 29 e 30) mantendo-se todos os sistemas à temperatura de 1600°C e à pressão constante de 1 atmosfera.

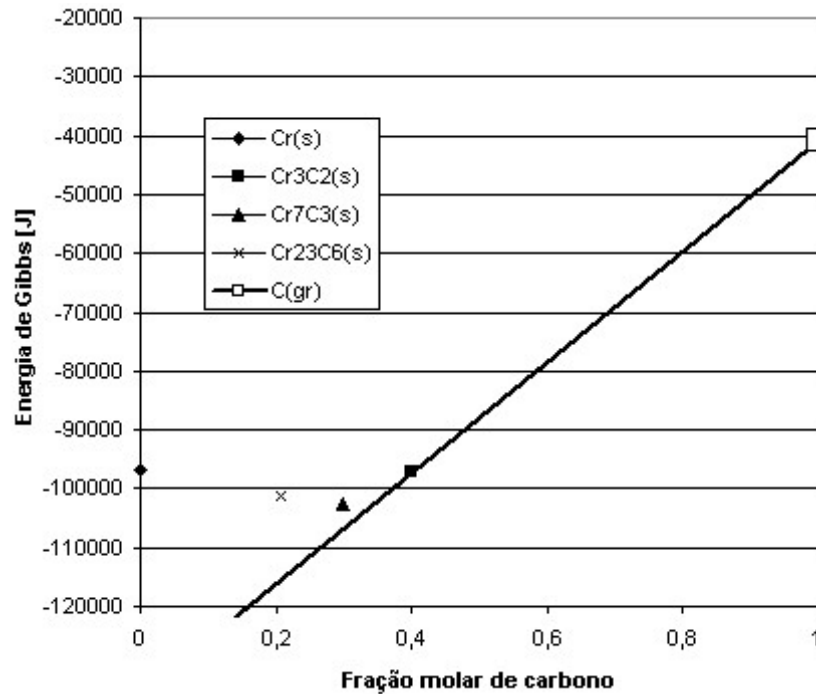


Figura 29. Sistema binário Cr-C; Energia de Gibbs em função fração molar de carbono; calculado com o FactSage

Fonte: Bale et al. (2002)

Pode-se observar, na Figura 29, para o sistema Cr-C, que, para a fração molar de 0,4 a 1 de C, haverá no equilíbrio no máximo as fases: Cr₃C₂ e grafita.

Ressalta-se que o carboneto mais estável, para a temperatura de 1600°C, não confirma a informação normalmente obtida a partir do diagrama de Ellingham, Figura 28, pois para este diagrama de Ellingham não há restrição na massa de cromo.

Já para o sistema C-O no equilíbrio, observa-se na Figura 30, que apresenta para a fração molar de oxigênio desde 0 (zero) até aproximadamente 0,5, tomam parte as seguintes fases: grafita e gás.

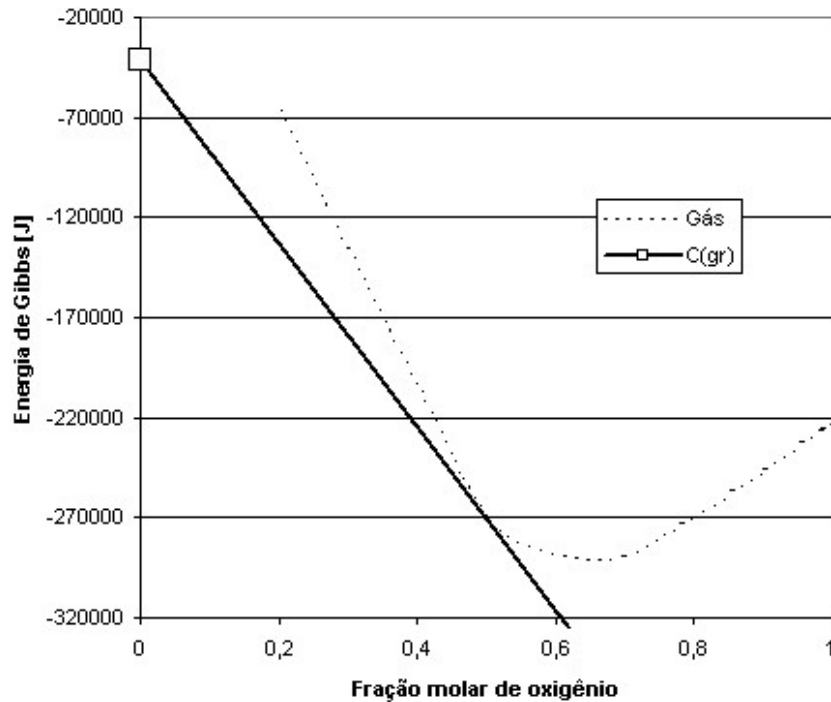


Figura 30. Sistema binário C-O; Energia de Gibbs em função fração molar de oxigênio; calculado com o FactSage

Fonte: Bale et al. (2002)

Observa-se pela Tabela 15 que a composição do gás no sistema C-O com à pressão total de 1(atm) [atm], nesta faixa de fração molar de oxigênio, é a seguinte (pressões em [atm]): $\text{CO} = 1,00\text{E}+00$; $\text{CO}_2 = 5,07\text{E}-05$; $\text{O}_2 = 1,41\text{E}-12$ – ou seja, a atmosfera do sistema é praticamente $\text{CO}(\text{g})$. Ela corresponde àquela de fração molar de oxigênio de aproximadamente 0,5.

Disso tudo resulta que, num sistema ternário Cr- O- C, com uma fração molar elevada de carbono, haverá no equilíbrio, a presença das fases Cr_3C_2 , grafita e gás. Logo, a redução carbotérmica de Cr_2O_3 em presença de carbono sólido no sistema, dará como produtos apenas as fases: carboneto, grafita e gás.

Tabela 15. Composição da fase gasosa do sistema binário C-O; à temperatura 1600°C e pressão total 1atm; pressões parciais em [atm] e energia de Gibbs [J]

mol O	mol C	mol grafita	pO ₂	pCO ₂	pCO	G equilíbrio
1,00	0,00	0,00	1,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	-2,22E+05
0,90	0,10	0,00	7,78E-01	2,22E-01	1,05E-04	-2,47E+05
0,80	0,20	0,00	5,00E-01	5,00E-01	2,94E-04	-2,69E+05
0,70	0,30	0,00	1,43E-01	8,56E-01	9,00E-04	-2,89E+05
0,60	0,40	0,00	1,73E-07	5,00E-01	5,00E-01	-2,88E+05
0,50	0,50	0,20	1,41E-12	5,07E-05	1,00E+00	-2,69E+05
0,40	0,60	0,20	1,41E-12	5,07E-05	1,00E+00	-2,24E+05
0,30	0,70	0,40	1,41E-12	5,07E-05	1,00E+00	-1,78E+05
0,20	0,80	0,60	1,41E-12	5,07E-05	1,00E+00	-1,32E+05
0,10	0,90	0,80	1,41E-12	5,07E-05	1,00E+00	-8,66E+04
0,00	1,00	1,00	1,41E-12	5,07E-05	1,00E+00	-4,09E+04

Fonte: calculado com o FactSage (Bale et al. 2002)

A bibliografia confirma o resultado desta simulação. Segundo Downing (1975), num sistema com pressão total de uma atmosfera, Cr₂O₃ e C coexistem até 1147°C, quando reagem formando Cr₃C₂ e CO. Já Perdomo-González et al. (2003), constataram, por análise por difração de raios X da liga, a presença das fases Cr₇C₃, cementita e silicatos de cromo e ferro. Seu estudo foi realizado com o uso de cromitas refratárias (teor de Cr₂O₃ na cromita menor que 40%) utilizando como agente redutor o coque com teor de cinzas de 12% para obtenção de liga ferro-cromo. A redução carbotérmica da cromita refratária pelo coque (25% acima do estequiométrico) foi realizada em forno elétrico a arco, com temperaturas variando entre 1500 - 1600°C.

Rosenqvist (1974) cita, contudo, que a formação de carbonetos pode ser minimizada pela adição da quantidade apenas estequiométrica de carbono, na tentativa de ser obter o metal.

A possibilidade da existência de carbonetos entre os produtos também pode ser analisada com o auxílio de um **diagrama de áreas de predominância**. Um diagrama deste tipo, para a temperatura de 1600°C, foi construído e pode ser visto na Figura 31. Diagramas desse tipo são conhecidos na literatura como diagrama de *Kellogg*.

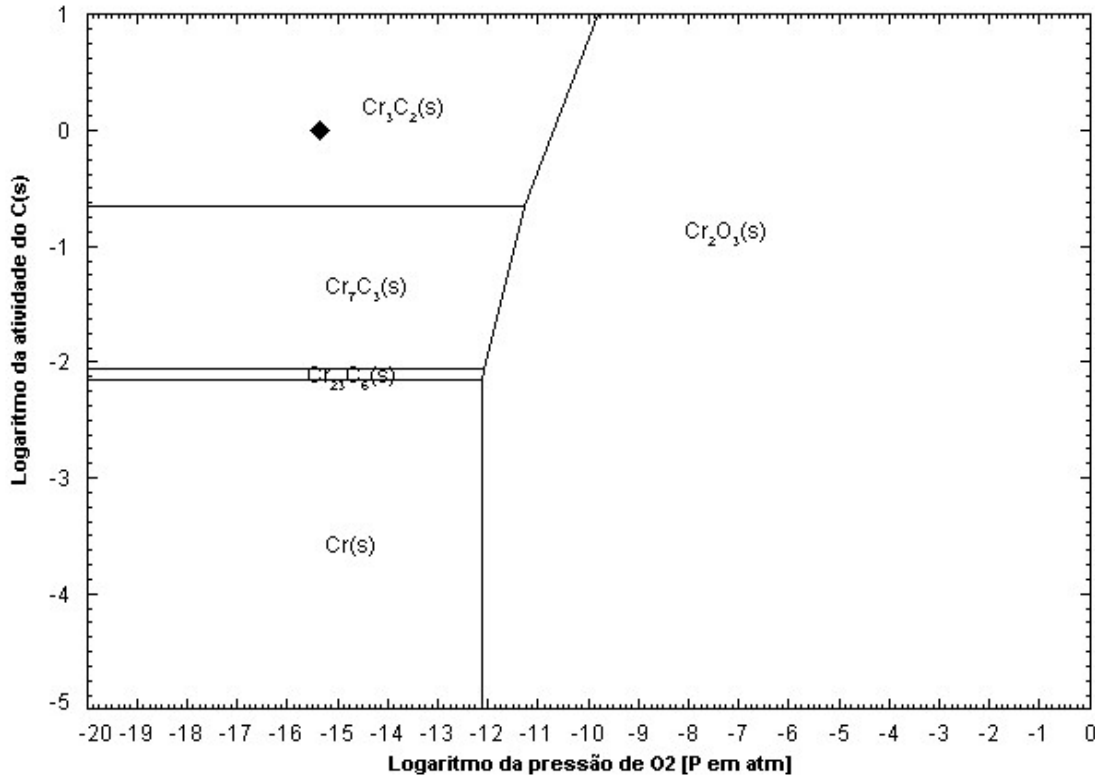


Figura 31. Diagrama de áreas de predominância para o sistema Cr-O-C; isoterma: 1600°C; calculado com o FactSage

Fonte: Bale et al. (2002)

Fica evidente que uma atmosfera redutora gerada pela presença de carbono sólido não é capaz de produzir o cromo metálico, gerando apenas o carboneto Cr_3C_2 – o que confirma o resultado obtido pela análise anterior. O ponto assinalado (losango fechado) na Figura 31 corresponde à composição de um sistema onde a atividade do carbono é unitária – como é o caso da reação de Boudouard.

Conforme os cálculos de Anacleto e Ostrovski (2004) dados de Knacke et al., a redução carbotérmica do óxido de cromo (Cr_2O_3) puro, em condições padrões, procede espontaneamente em temperaturas acima de 1113°C, formando o carboneto Cr_3C_2 .

4.2.2 Sistema Cr-O-C-Fe

O fato da produção de cromo metálico não ser viável através da redução carbotérmica não inviabiliza o aproveitamento do cromo contido na CIAC. Conforme mencionado anteriormente, o cromo é introduzido no processo de produção do aço inoxidável sob a forma de uma ferro-liga. Tendo em vista estes fatos, optou-se por estudar a produção de uma liga ferrosa contendo cromo.

Utilizando carbono sólido como agente redutor, conforme a reação de redução do minério cromita (10) e baseando-se nas relações p_{CO}/p_{CO_2} , foi obtido o gráfico descrito na Figura 32.

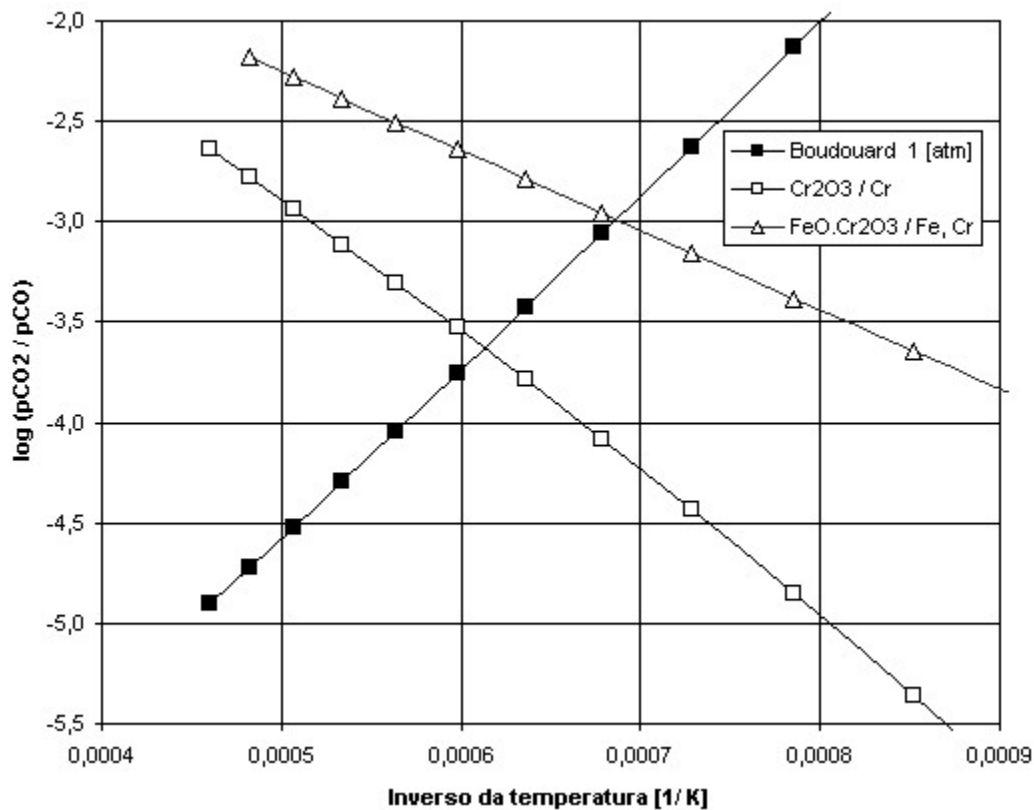


Figura 32. Logaritmo do quociente p_{CO_2}/p_{CO} em função do inverso da temperatura absoluta para a reação de redução do Cr_2O_3 (quadrados abertos), de Boudouard 1 [atm] (quadrados negros) e de redução da cromita ($FeO \cdot Cr_2O_3$; triângulo aberto) calculado com o FactSage

Fonte: Bale et al. (2002)

Observa-se que atmosferas geradas pela reação de Boudouard em temperaturas acima de 1100°C ($1/K = 7,28E-04$) seriam capazes de reduzir cromita. Segundo Zambrano (2005), a redução da cromita dando ferro e cromo se daria a 1180°C com atividade da cromita sendo unitária.

Várias outras reações químicas, que contemplam a produção de carbonetos, poderiam ser lembradas para incluir o ferro no sistema Cr-O-C – como é feito tradicionalmente. Ao invés disso optou-se, novamente, por uma análise mais avançada, capaz de levar em consideração não apenas os compostos contendo ferro, mas sim uma fase metálica líquida representando a liga durante o processo de redução.

Com este pressuposto, foi realizada uma simulação do processo de redução do óxido Cr_2O_3 na temperatura de 1600°C, usando-se 100 g da Cr_2O_3 variando-se a quantidade de carbono e ferro adicionados à carga, mantendo-se o sistema à pressão de 1 atm. Os resultados estão apresentados na Tabela 16 e nas Figuras 33, 34, 35 e 36.

Tabela 16. Massa [g], de diferentes fases (compostos e misturas), em função da quantidade de ferro e carbono, durante a redução carbotérmica do Cr_2O_3 a 1600°C

	Fe [g]					Fe [g]			
	0,1	1	10	100		0,1	1	10	100
C [g] 0,1 1 10 100	Corundum				C [g] 0,1 1 10 100	$Cr_7C_3(s)$			
	99.65	99.61	99.46	79.25		0.07			
	96.69	96.46	96.10	89.50		2.29	0.65		
	67.10	66.87	64.62	60.94		24.54	22.89	6.43	
0,1 1 10 100	Fe líq.				0,1 1 10 100	$Cr_3C_2(s)$			
	0.29	1.27	2.96	98.05					
	0.29	2.96	12.76	102.11					
	0.29	2.96	29.61	127.63					
	0.23	2.32	23.17	182.73		78.83	77.67	66.07	
0,1 1 10 100	Fe Spinel				0,1 1 10 100	C (grafita)			
			0.18	22.80					
				7.33					
						65.73	65.49	62.06	

Observando-se a Tabela 16, vê-se que há apenas uma pequena quantidade da fase Fe-Spinel, que se formou entre 0,1-1 g de carbono e 10-100 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). Os outros resultados estão representados na forma de gráficos conforme as Figuras 33, 34, 35 e 36.

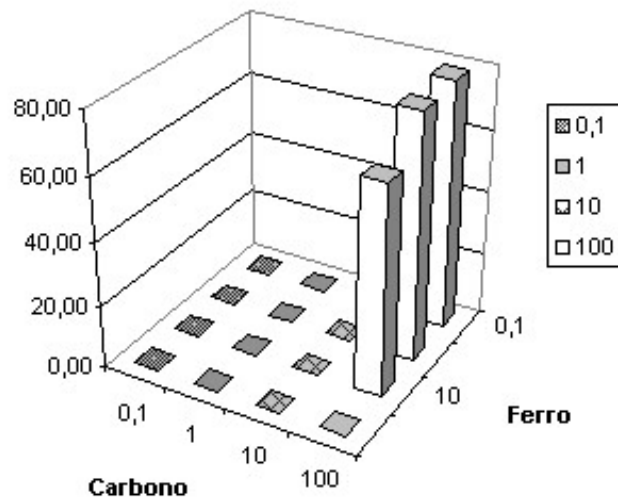


Figura 33. Representação da massa do carboneto Cr_3C_2 no sistema, em função das quantidades de carbono e de ferro adicionadas

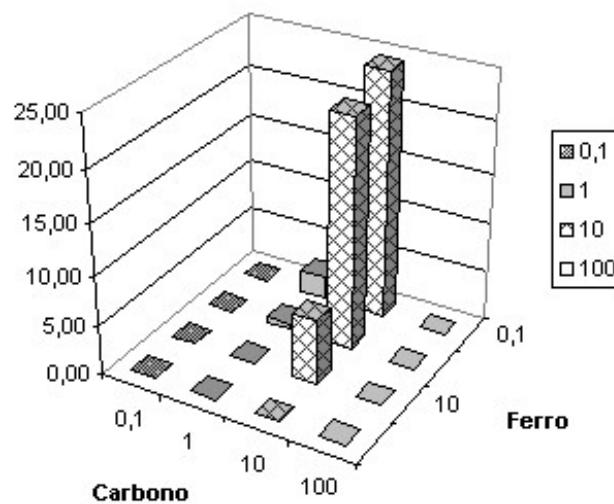


Figura 34. Representação da massa do carboneto Cr_7C_3 no sistema, em função das quantidades de carbono e de ferro adicionadas

Nas Figuras 33 e 34 pode-se notar que, para o sistema contendo 100 g de ferro, não há formação de carbonetos para qualquer quantidade de carbono. Maiores quantidades de carbonetos são formados com 0,1g de ferro adicionado.

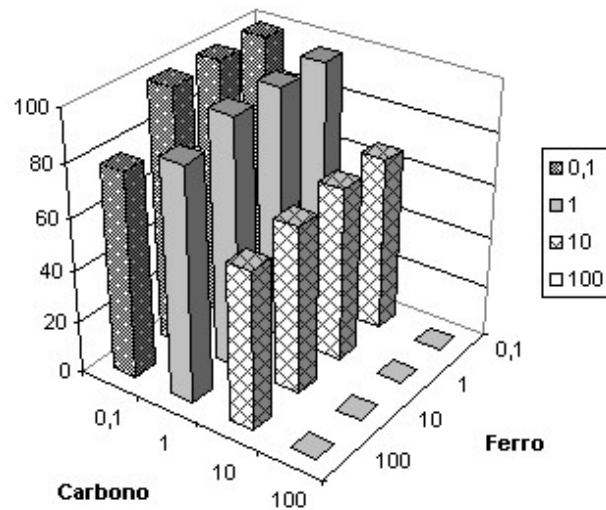


Figura 35. Representação da massa de corundum no sistema, em função das quantidades de carbono e de ferro adicionadas

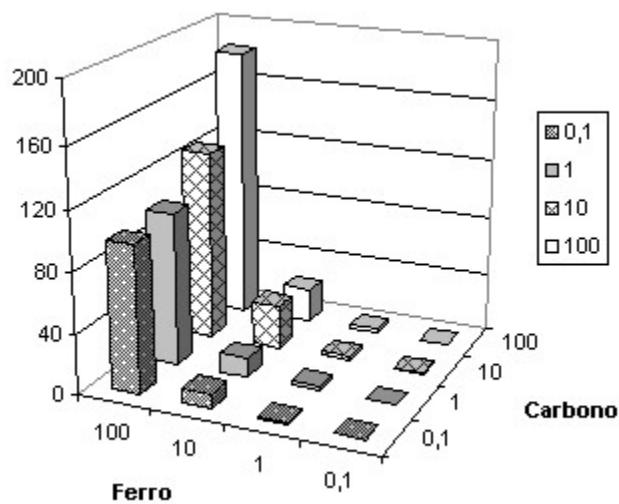


Figura 36. Representação da massa de ferro líquido no sistema, em função das quantidades de carbono e de ferro adicionadas (eixos invertidos)

Na Figura 35 nota-se que para sistemas contendo massas de carbono e ferro entre os valores de 0,1 – 10 g, para ambos, o ‘corundum’ (fase que, apesar do nome, é constituída praticamente só de Cr_2O_3) não sofre redução; na Figura 36 vê-se que grandes quantidades de ferro líquido são formadas com a adição de 100g de ferro.

A partir dos resultados vistos nas Figuras 33e 34, tendo-se em mente as 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, variando-se tanto a quantidade de carbono quanto a de ferro adicionados. Estes resultados, para a formação dos carbonetos Cr_3C_2 e Cr_7C_3 , podem ser vistos na Tabela 17 e na Figura 37 sob a forma de gráfico.

Tabela 17. Massa [g], de carbonetos Cr_7C_3 e Cr_3C_2 em função da quantidade de ferro e carbono adicionados durante a redução carbotérmica do Cr_2O_3 a 1600°C

C [g]	10g Fe		30g Fe		45g Fe		50g Fe	
	Cr_7C_3	Cr_3C_2	Cr_7C_3	Cr_3C_2	Cr_7C_3	Cr_3C_2	Cr_7C_3	Cr_3C_2
8	1,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	6,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12	11,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14	16,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16	21,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
18	26,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	31,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
25	43,51	0,00	6,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	54,99	0,00	10,57	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31	44,53	7,39	4,17	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00
32	24,55	28,37	0,00	10,12	0,00	0,00	0,00	0,00
33	4,57	49,35	0,00	21,90	0,00	0,28	0,00	0,00
34	0,00	61,84	0,00	32,41	0,00	10,24	0,00	2,85
35	0,00	61,84	0,00	40,04	0,00	18,22	0,00	10,90
40	0,00	61,84	0,00	40,29	0,00	20,96	0,00	14,52
45	0,00	61,84	0,00	40,29	0,00	20,96	0,00	14,52
50	0,00	61,84	0,00	40,29	0,00	20,96	0,00	14,52
100	0,00	61,84	0,00	40,29	0,00	20,96	0,00	14,52

Para uma quantidade de carbono variando entre 8 a 30g só existe o Cr_7C_3 para uma quantidade de 10g de ferro adicionado, sendo início e término da sua formação, respectivamente 8 e 33 g de carbono adicionado. Sendo na faixa de 31 a 33 g de carbono

adicionado e 10 g de ferro coexistem os carbonetos Cr_7C_3 e Cr_3C_2 e mantém-se aproximadamente constantes a quantidade total de carbonetos, em 52- 54g.

Para maiores quantidades de carbono, acima de aproximadamente 33 g, só existe o Cr_3C_2 e sua quantidade é inversamente proporcional à massa de ferro adicionado ao sistema.

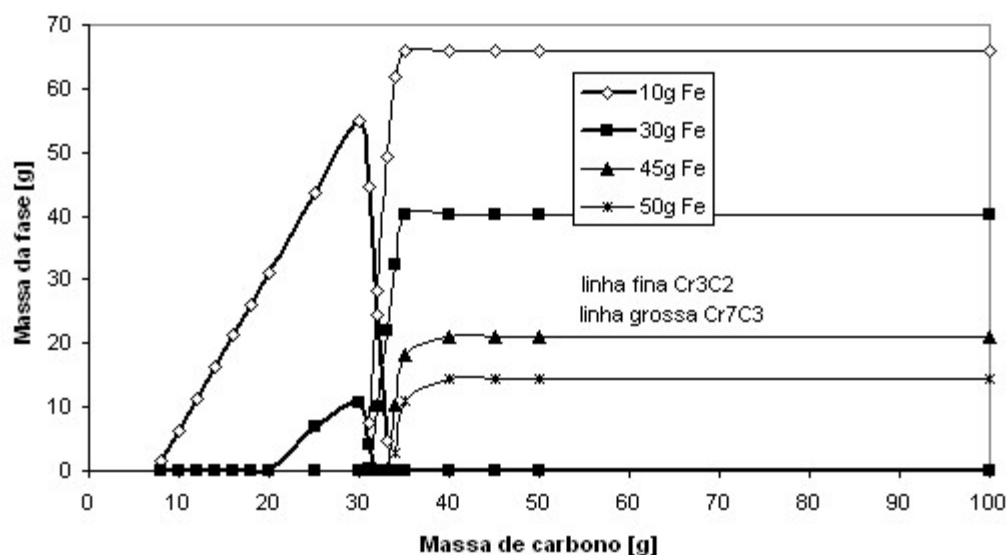


Figura 37. Massa de carbonetos em função da massa de ferro e de carbono adicionados

Com base nestes resultados foi elaborada uma simulação capaz de verificar as condições ideais para os testes de laboratório.

Os seguintes dados foram utilizados aqui: 100 g Cr_2O_3 , 31 g de carbono e 45 g de ferro. A temperatura foi mantida em 1600°C e a pressão continuou sendo 1 atm. Para esta quantidade de reagentes e temperatura 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 a fase ferro líquido e gás são encontrados no equilíbrio – conforme havia sido sugerido inicialmente.

Foi obtida a quantidade 120,77 g da fase metálica. A composição do ferro líquido, em termos dos elementos majoritários, pode ser vista na Figura 38. Com 7,32 g de carbono, 45 g de ferro e 68,42 g de cromo.

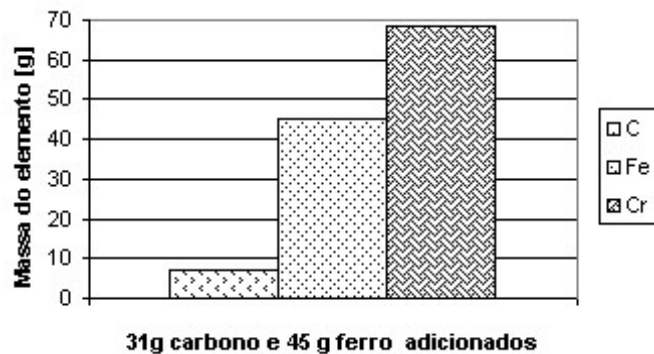


Figura 38. Massa do elemento [g] na fase metálica líquida; sistema com 31g C e 45g Fe adicionados

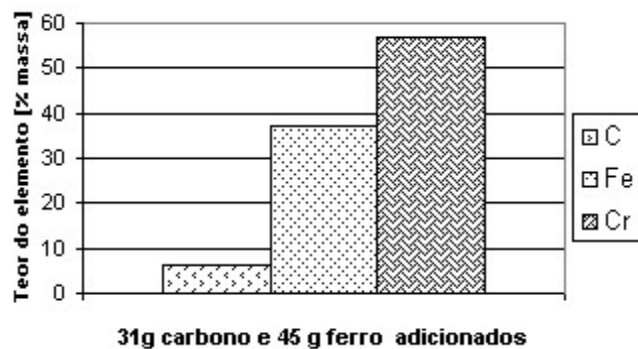


Figura 39. Teor do elemento [% massa] na fase metálica líquida; sistema com 31g C e 45g Fe adicionados

Na Figura 39 observam-se os teores dos elementos na fase metálica líquida (Fe-Cr): 6,06%C, 37,26%Fe, e 56,65%Cr. Segundo a circular Secex77-2003, do Ministério do

Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - Secretária de Comercio Exterior, 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% Si; 0,04% de P; 0,03% S. Observa-se, então, que o teor de cromo, com 57%, ultrapassa, e o teor de carbono, de 6%, ficou no limite inferior daqueles admitido para as ferros-ligas de cromo de alto teor de carbono.

4.2.3 Sistema Cr-O-C-Fe-Si-Ca

A ganga da cinza possui uma natureza química diferente; em comparação com o minério cromita, ela se destaca por ter um teor elevado de SiO_2 . Para se contornar os custos e geração de novos resíduos provenientes de um beneficiamento mineral que reduzisse o teor de SiO_2 , a cinza foi usada na forma ‘como recebida’. Para refletir a natureza variável da matéria-prima, foram usadas nestas simulações duas composições, correspondentes aos tipos ‘alto teor’ e ‘baixo teor’ de Cr_2O_3 .

A composição correspondente ao tipo ‘baixo teor’ de Cr_2O_3 – corresponde à composição química proveniente da análise por fluorescência de raios-X (Godinho 2006) – é a seguinte: 55,9 % Cr_2O_3 ; 23,6 % SiO_2 e 1,2 % CaO . Para a redução foram utilizadas as seguintes massas de Fe e redutor: 45 g de Fe e 31 g de C. Na redução ainda restam cal e grafita.

Os resultados mostram a produção de uma ferro-liga contendo: 46,04 % Fe; 3,54 % C; 39,13 % Cr e 11,29 % Si.

Já a composição correspondente ao tipo ‘alto teor’ de Cr_2O_3 – corresponde à composição química proveniente da análise por absorção atômica – é a seguinte: 87 % Cr_2O_3 ; 6 % SiO_2 e 2 % CaO . Para a redução foram utilizadas as seguintes massas de Fe e redutor: 45 g de Fe e 31 g de C.

Os resultados mostram a produção de uma ferro-liga contendo: 39,02 % Fe; 6,93 % C; 51,61 % Cr e 2,43 % Si. Na redução ainda resta cal.

Na CIAC com ‘baixo teor’ de Cr_2O_3 é evidente que o teor de cromo inferior e o teor de silício é superior aos limites especificados na circular Secex77-2003, porém, este problema pode ser resolvido com um balanço de massa apropriado, que corrija a massa de Fe do sistema.

Foram feitas, também, simulações mais refinadas, considerando-se uma escória **líquida**, no equilíbrio, com basicidade **unitária** (significa adição de CaO ao sistema). Os resultados mostraram a produção de uma liga com teor mediano de cromo e elevado teor de silício (aproximadamente de 40%), com teor de carbono muito baixo – de acordo com o material que descreve a produção de FeCrBC. Isso e a quantidade excessiva de escória (em relação ao banho metálico) justificariam o beneficiamento da cinza (fato que foge ao escopo deste trabalho).

4.3 Produção da liga em escala de laboratório

A Tabela 18 resume os resultados obtidos nos diferentes experimentos de produção da liga ferro-cromo a partir da CIAC. A Tabela mostra a recuperação em massa da fase metálica, a recuperação em massa de cromo na fase metálica, bem como os teores de cromo, carbono e enxofre. As Figuras 40 a 42 apresentam fotografias da liga produzida.

Tabela 18. Resumo dos experimentos

Conjunto	Ensaio	Recuperação mássica da fase metálica [%]	Recuperação mássica de Cr [%]	% Cr	% C	% S	Observação
1°	RED 1	45	27	18,67	5,15	0,28	Fase metálica brilhante. Pouca distinção entre metal e escória. Dificuldade de separação metal/escória. Fácil cominuição
	RED 2	43	26	18,71	4,56	0,22	Fase metálica brilhante. Pouca distinção entre metal e escória. Dificuldade de separação metal/escória. Fácil cominuição
	RED 3	52	35	21,03	4,97	0,20	Fase metálica brilhante. Pouca distinção entre metal e escória. Dificuldade de separação metal/escória. Fácil cominuição
	RED 4	33	19	17,03	4,39	0,22	Fase metálica brilhante. Pouca distinção entre metal e escória. Dificuldade de separação metal/escória. Fácil cominuição
2°	RED 5	51	35	21,89	9,0	0,54	Fase metálica brilhante. Pouca distinção entre metal e escória. Dificuldade de separação metal/escória. Fácil cominuição
3°	RED 6	32	ND	ND	ND	ND	Fase metálica opaca. Boa distinção entre metal e escória. Facilidade de separação metal/escória. Difícil cominuição.
	RED 7	36	ND	ND	ND	ND	Fase metálica opaca. Boa distinção entre metal e escória. Facilidade de separação metal/escória. Difícil cominuição
	RED 8	78	69	28,11	7,0	0,35	Fase metálica brilhante. Boa distinção entre metal e escória. Facilidade de separação metal/escória. Fácil cominuição
Liga Ferro-Cromo Comercial				50,47	6,77	0,029	Fase metálica brilhante. Fácil cominuição

ND = Não determinado

Nos dois primeiros conjuntos de experimentos, a recuperação mássica de metal variou entre 33 e 52 %, enquanto que o teor de cromo na ferro-liga ficou em média 19%. O teor de enxofre mesmo estando acima do máximo especificado pela liga comercial não é tão crítico,

considerando que a fonte de redutor (carbono) pode ser trocada. O teor de carbono se mostrou, em alguns resultados, maior que o teor da liga comercial (RED5 e RED8), mas, de modo geral, ficou próximo ao esperado pela simulação. Não são mostrados resultados para os experimentos RED 6 e RED 7, pois o material resistiu aos esforços de moagem. Isso é um indicativo de que o material é tenaz – uma característica normal de ligas ricas em ferro.

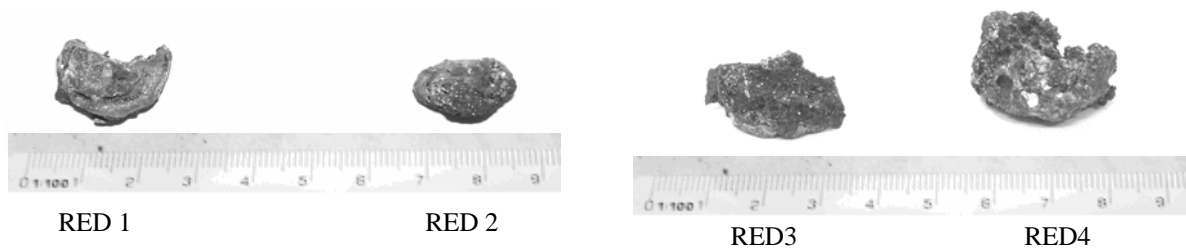


Figura 40. Fotografias das ligas metálicas obtidas à temperatura de 1600°C com patamar de 15 minutos

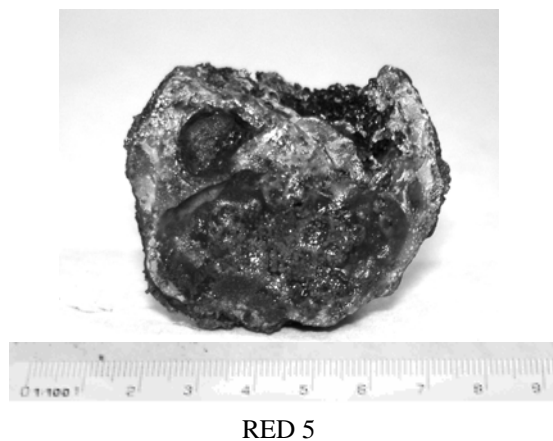


Figura 41. Fotografias da liga metálica obtida à temperatura de 1600°C com patamar de 60 minutos

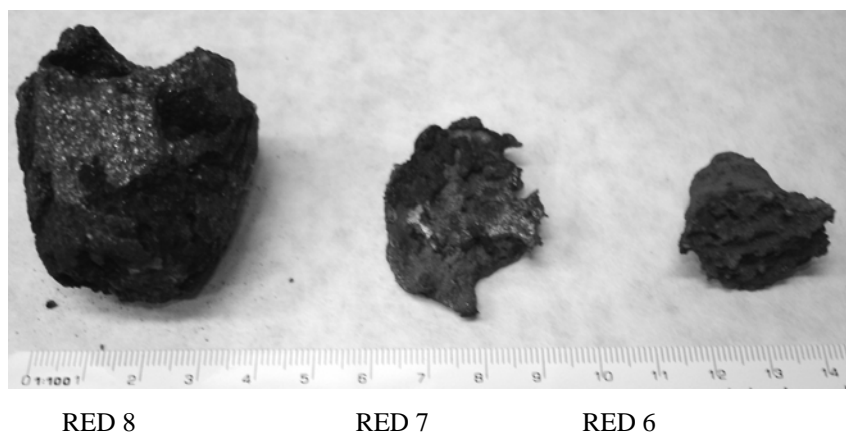


Figura 42. Fotografias das ligas metálicas obtida à temperatura de 1300°C

O comportamento do material mostra, desta forma, indiretamente, que a redução carbotérmica não foi eficiente – já que sabidamente as ligas ferro-cromo apresentam um caráter frágil.

Um aspecto digno de consideração, que se tornou claro após os experimentos, é o relacionado com a pouca massa dos experimentos. Esta característica provocou uma baixa separação entre os dois materiais: metal e escória, mascarando os resultados e dificultado algumas avaliações. Dentre elas, a quantificação das frações mássicas dos dois componentes. Um ensaio em maior escala, capaz de contornar este empecilho, acabou tendo dificuldades de outra natureza, conforme está escrito no apêndice. Neste experimento também seria testado o uso de briquetes como carregamento do forno de redução.

O experimento RED 8 foi realizado com temperatura mais baixa, porém, com adição de pedaços de briquete (preparados para o experimento em maior escala) como carga. Da análise dos seus resultados pode-se dizer que tanto a briquetagem, quanto o uso da cal podem ser fatores significativos para a redução do cromo da CIAC.

Os resultados também mostram que não apareceu diferença significativa quanto as variáveis tempo e temperatura. A disposição da carga, contudo, parece ser importante.

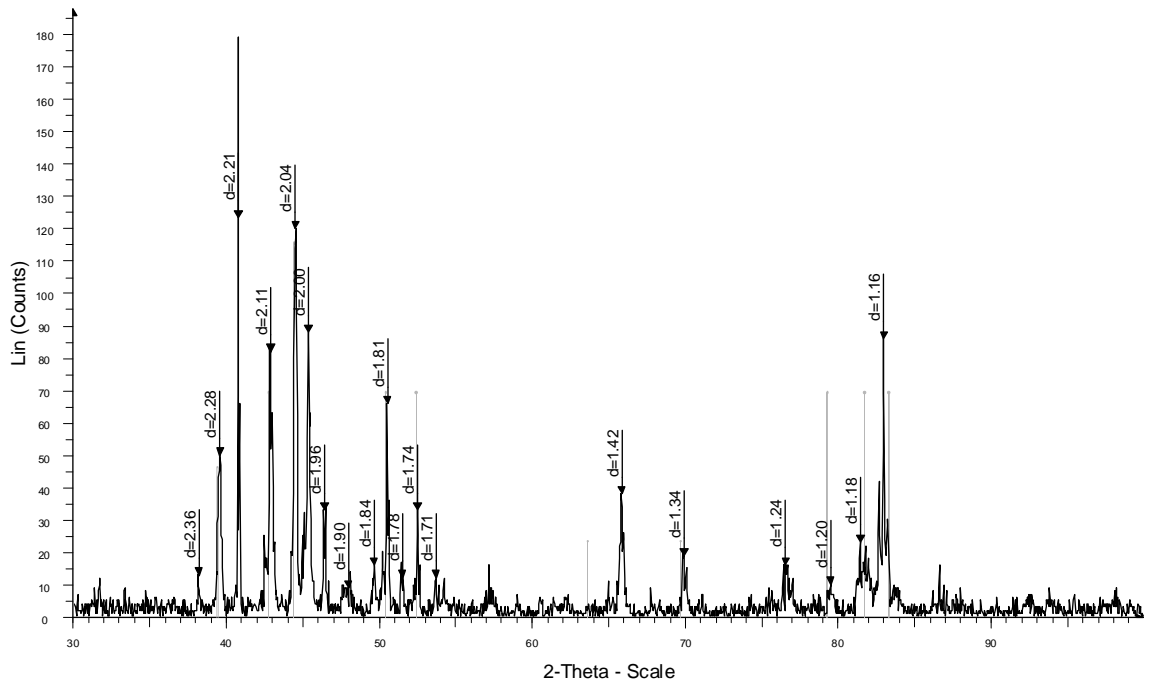


Figura 43. Difratoograma da liga FeCrAC comercial

Os difratogramas das análises por raios-X das amostras de FeCrAC comercial e da liga RED5 podem ser vistos nas Figuras 43 e 44 respectivamente.

Na análise de difração de raio-X da liga FeCrAC comercial foi observada, pelo difratograma, a presença do carboneto de cromo $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ nos afastamentos interplanares 2,28; 2,21; 2,11; 2,00; 1,81; 1,74; 1,34; 1,20; 1,18 e 1,16.

Na análise de difração de raio-X da liga RED 5 foi observada a presença dos carbonetos de cromo $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ e $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$.

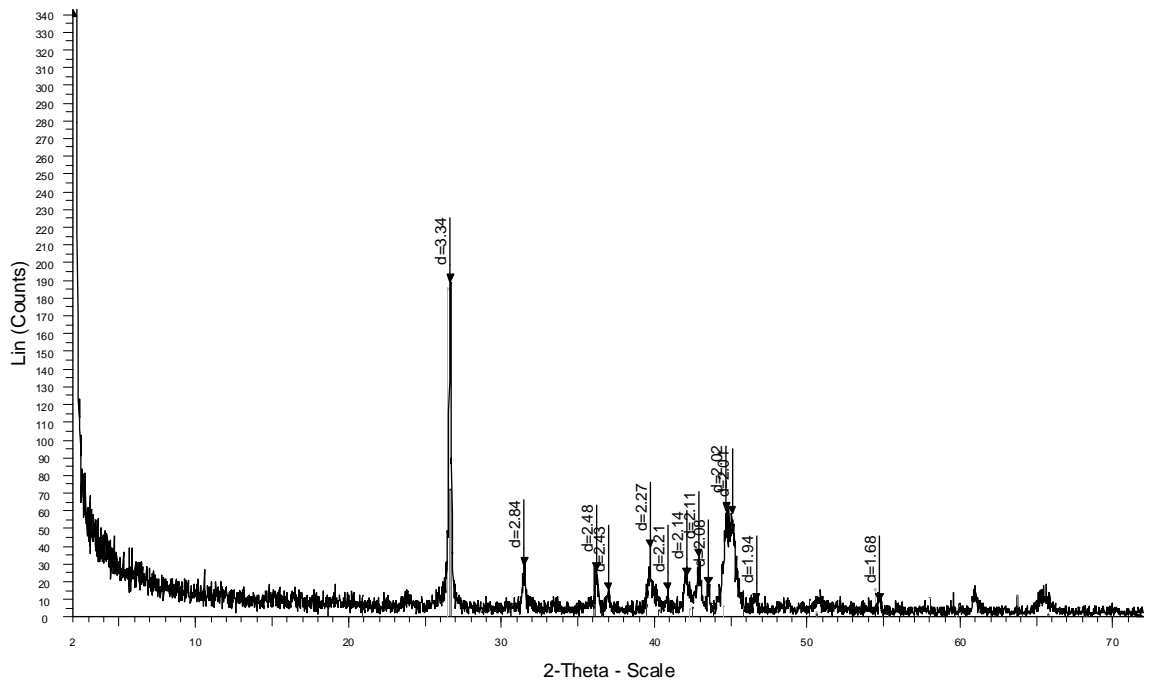


Figura 44. Difratoograma da liga RED 5

A presença dos carbonetos de cromo $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ e $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ na liga RED 5 pode ser imputada ao resfriamento lento dentro do forno.

A Tabela 19 mostra algumas raias características dos principais minerais e compostos presentes no difratograma do experimento RED 5. A existência de minerais como, por exemplo, a eskolaita, quartzo e a cromita de alumínio, certamente se deve ao fato, já mencionado, da baixa separação entre o metal e a escória, uma vez que estes minerais fazem parte da composição da CIAC.

Tabela 19. Resultados da análise de difração de raios-X da liga RED 5

Afastamento interplanar (d)	Mineral	Fórmula molecular
d= 3,34	quartzo	SiO ₂
d= 2,48	cromita de alumínio	Fe(Al ₃ Cr) ₂ O ₄
d= 2,43	pirita	Fe ₂ S
d= 2,00	(Cr,Fe) ₇ C ₃	(Cr,Fe) ₇ C ₃
d= 1,94	(Cr,Fe) ₂₃ C ₆	(Cr,Fe) ₂₃ C ₆
d= 1,68	eskolaita	Cr ₂ O ₃

5 CONCLUSÕES

Tendo em vista as condições do presente trabalho, de produção ferro-cromo, e os resultados apresentados, pode-se concluir que:

- a) a amostra estudada de cinzas de aparas de couro (CIAC), que apresenta em sua composição 56% de cromo (na forma de óxido de cromo), pode ser utilizada como matéria prima para obtenção de ferro-liga de cromo;
- b) o estudo termodinâmico demonstrou a viabilidade de produção de uma liga ferro-cromo a partir da seguinte proporção de matérias-primas: 100 g de CIAC, 31 g de carbono e 45 g de ferro a uma temperatura ideal de 1600°C.
- c) os estudos em laboratório demonstraram a possibilidade de produção de uma liga-ferro-cromo em laboratório com 28,1 % de Cr, 7,0 % de C, e 0,35 % de S com uma recuperação metalúrgica de cromo de 69%.
- d) as principais variáveis influentes no processo em laboratório estão relacionadas a massa da carga, configuração da disposição do cadinho, adição de cal (como escorificante) e utilização do material na forma de briquetes.
- e) devido às condições utilizadas no presente trabalho, a influência da variável temperatura não ficou muito clara;
- f) o melhor resultado foi obtido com aplicação simultânea das variáveis: adição de cal e utilização do material na forma de briquetes – embora não se tenha a influência de cada uma delas isoladamente.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros são:

- a) Realizar estudos com um forno de maior versatilidade quanto à adição de carga e temperatura, a fim de se obter uma melhor partição entre a fase metálica e a escória;
- b) Estudar detalhadamente as variáveis: adição de escorificantes(cal e outros), temperatura, tempo na temperatura do patamar e formas de aglomeração;
- c) Estudar por meio da termodinâmica computacional a produção da escória;
- d) Analisar completamente a escória e a liga ferro-cromo em termos das suas composições elementares.

REFERÊNCIAS

- ANACLETO, N.; OSTROVSKI, O. Solid-state reduction of chromium oxide by methane-containing gas. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 35B, Aug, 2004, p.609-615.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. **ASTM D 4239**: standard test method for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high temperature tube furnace combustion methods, 1997.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. **ASTM D 5373**: standard test method for instrumental determination of carbon, hydrogen and nitrogen in laboratory samples of coal and coke, 1997.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. **ASTM E 1019**: standard test method for determination of carbon, sulfur, nitrogen, and oxygen in steel and in iron, nickel, and cobalt alloys, 1994.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. **ASTM E 363**: standard test method for chemical analysis of chromium and ferrochromium, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8289**: carvão mineral- determinação do teor de cinzas. Rio de Janeiro, 1983.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8290**: carvão mineral- determinação do teor de matérias voláteis. Rio de Janeiro, 1983.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8293**: carvão mineral- determinação de umidade. Rio de Janeiro, 1983.
- BALE, C.W., *et al.* FactSage thermochemical software and databases. **Calphad**, v. 26, n.2, June, 2002, p.189-228.
- BENEDUCE NETO, F. **Cinética da redução carbotérmica de cromita brasileira (concentrado Jacurici)**, 2002. Tese (doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.
- BUENO, B.Y.M. **Aspectos cinéticos da remoção de cromo(III) por flotação de precipitados**, 2003. Dissertação (mestrado), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- CHAKRABORTY, D., RANGANATHAN, S., SINHA, S.N., Investigations on the carbothermic reduction of chromite ores. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v.36B, Aug., 2005, p. 437- 444.
- CONTRUCCI, M.A. , *et al.* O processo tecnored para produção e fusão de metais e ligas. In: 49, 1994, São Paulo. **Congresso Anual, Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais**, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, ABM, out., p.129-147.

COUDURIER, L.; HOPKINS, D. W.; WILKOMIRKY, I. **Fundamentals of metallurgical processes**. Pergamon Press, 1978.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL- DNPM, **Ministério de Minas e Energia**, Brasil, 2007. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2005/CROMO%202005rev.doc> Acessado em: 06/07/2007

DOWNING, J.H. Smelting chrome ore. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 39, set., 1975, p.853-856.

DEPARTMENT OF SCIENCE AND INDUSTRIAL RESEARCH -DSIR. **Tecnology in Indian Charge Chrome Industry**, Ministry of Scienc and Technology, Government of Índia, 1992. Disponível em: <http://www.dsir.nic.in/reports/techreps/tsr079.pdf> Acessado em: 13/06/2005

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL-FEPAM HENRIQUE LUIS ROESSLER. **Relatório sobre a geração de resíduos sólidos industriais no Estado do Rio Grande do Sul**, Maio, 2003. Disponível em: http://www.fepam.rs.gov.br/noticias/noticia_detalhe.asp?id=313-55k Acessado em: 03/02/2006.

COMPANHIA DE FERRO LIGAS DA BAHIA- FERBASA. **Produção de ferro-cromo**. Disponível em: <http://www.ferbasa.com.br>. Acessado em 23/06/2005.

GALVANUM- CURIOSIDADES. **Cromo**. Disponível em: <http://www.galvanum.com.br/curiosid.htm>. Acessado em:23/06/2005.

GASKELL, D.R. **Introduction to metallurgical thermodynamics**. Mcgraw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1973.

GIANNETTI, B.F., *et al.* **Nosso cromo de cada dia**: Benefícios e riscos, Laboratório de físico-química teórica e aplicada, Instituto de ciências exatas e tecnologia da Universidade Paulista, Revistas nossos livros. Disponível em: <http://www.hotttopos.com.br/regep8/biaggio.htm> Acessado em: 13/02/2006.

GODINHO, M. **Determinação dos parâmetros cinéticos da reação do farelo de couro com oxigênio e o dióxido de carbono**, 2001. Dissertação (mestrado), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GODINHO, M. Apresentação da planta piloto de incineração de resíduo de couro power point. Disponível em http://www.ucs.br/ucs/tplSemMenu/institutos/isam/tecnologias_ambientais/programa/universidades2.pdf acessado em 13/06/2005

GODINHO, M. **Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista**, 2006.Tese (doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

INTERNATIONAL CHROMIUM DEVELOPMENT ASSOCIATION - ICDA. Disponível em: <http://www.idcachromium.com/home.php>. Acessado em: 25/01/2006.

JUNG, I-H.; DECTEROV, S.A.; PELTON, A.D. A Thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 35B, n. 3, June, 2004, p.493-507.

LUZ, A.B.; LINS, F.F. Rochas & minerais industriais: usos e especificações, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005, p. 351-373.

MARTINS, C.M. **Determinação das espécies de cromo nas cinzas da incineração de couro wet-blue em reatores de leito fixo e leito fluidizado**, 2001. Dissertação (mestrado), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR - SECRETÁRIA DE COMÉRCIO EXTERIOR- SECEX, **Circular 77**, Outubro, 2003, Brasil. Disponível em: <http://www.desenvolvimento.gov.br/sitio/legislacao/outros/cirSecex/cirSecex2003.php>. Acesso em: 01/10/2006.

NIAYESH, M.J. An assessment of smelting reduction processes in the production of Fe-Cr-C alloys. **Council for Mineral Technology (Mintek)**, Africa do Sul, p. 1-5, 1986.

NOLASCO-SOBRINHO, P.J.; TENÓRIO, J.A.S. Reciclagem da poeira e lama geradas na fabricação de aço inoxidável. **Revista da Escola de Minas**, Ouro Preto, v.57, n. 2, abr./jun., 2004.

NODIN JÚNIOR, J.H. **Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores**, 2002. Dissertação (mestrado), Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

NÚCLEO INOX -NÚCLEO DE DESENVOLVIMENTO TÉCNICO MERCADOLÓGICO DO AÇO INOXIDÁVEL. **Estatísticas anuais**. Disponível em: <http://www.nucleoinox.org.br/>. Acessado em: 06/07/2007.

PERDOMO-GONZÁLEZ, R., *et al.* Empleo de cromitas refractarias para la obtención de fundentes aglomerados utilizados en la soldadura automática por arco sumergido (SAW), **Rev. Metal. Madrid**, Madrid, v. 39, ago., p.268-278, 2003.

PEREIRA, S.V. **Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo**, 2006. Dissertação (mestrado), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

RANGANATHAN, S., *et al.* Control of silicon in high carbon ferrochromium produced in submerged arc furnace through redistribution of quartzite in the charge bed. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 32, n. 2, apr., 2005, p. 177-184.

RIBEIRO, K. C. R. **Hidrólise de resíduos de couro curtido ao cromo**, 2003. Dissertação (mestrado), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ROSENQVIST, T. **Principles of Extractive Metallurgy**. Tokyo: McGraw-Hill, 1974.

SISTEMA ESTATUAL DE INFORMAÇÕES AMBIENTAIS DA BAHIA - SEIABA. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Cadernos de referência, v. 5, 100p, CRA, 2001, Salvador. Disponível em: <<http://www.seia.ba.gov.br/>>. Acessado em 15/01/2006.

VANHANEN, M.R. **Finnish Expert Report on Best Available Techniques in Ferrochromium Production**. Finnish Environment Institute, Helsinki, 1999, Disponível em: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=58426&lan=EN>. Acessado em: 13/06/2005

VIEIRA, M.S. **Recuperação do cromo nas cinzas provenientes da incineração de resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista visando a obtenção de cromato de sódio(VI)** , 2004. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ANEXO A

Análise da CIAC e do Carvão

ANEXO A

Resultados das análises realizadas pelo Instituto de Geociências, de difratometria de raios-X realizadas nas amostras da CIAC, FeCrAC comercial e RED5.

RESULTADOS ANÁLISES

<i>Pedido</i>	Amostra	% C_(b.s.)	% H_(b.s.)	% N_(b.s.)	% St_(b.s.)
21066	Cinza Incineração	0,13	0,114	0,07	0,28
	Carvão	78,53	0,26	1,28	0,82

Abreviaturas: (b.s.0) = base seca; Uh = umidade higroscópica; C = Carbono; H = hidrogênio; N = Nitrogênio; PCS = poder calorífico superior; TID = Temperatura Inicial Deformação; TA = Temperatura Amolecimento; TH = Temperatura de Hemiesfera; TF = temperatura de Fluidez

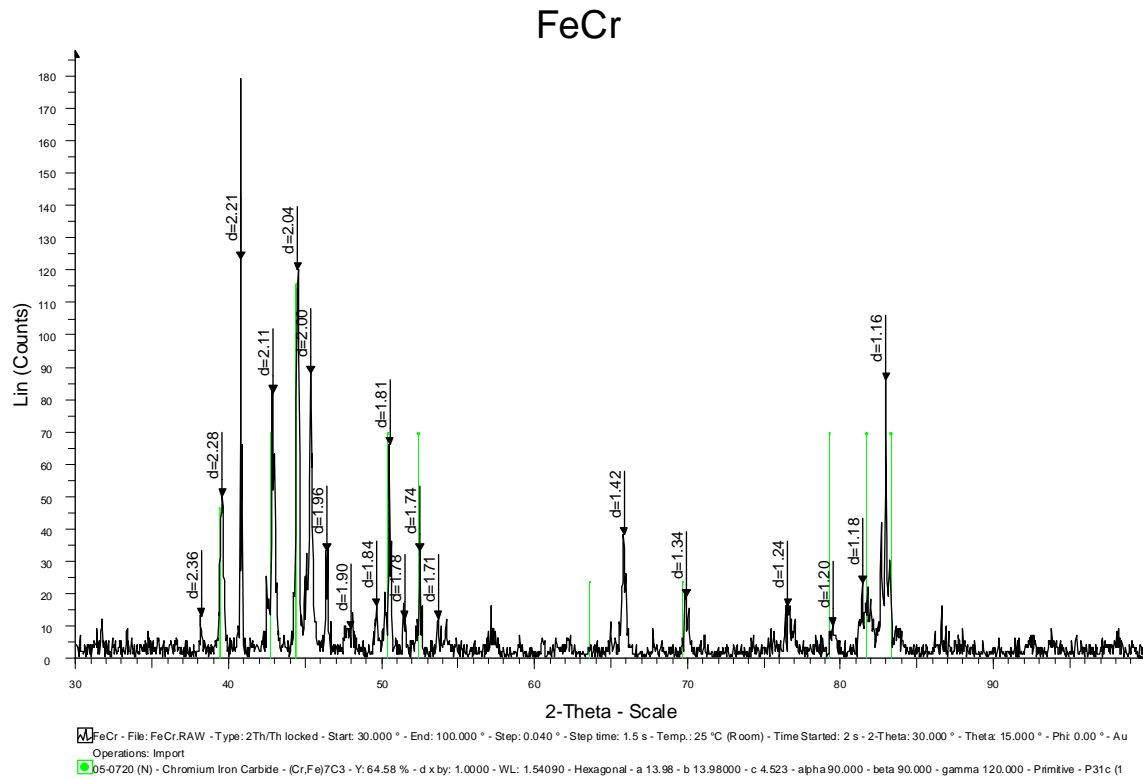
Métodos:

- ABNT: NBR 8292: Preparação da amostra; NBR 8293: umidade;
- ASTM: D-5865: poder calorífico superior por bomba calorimétrica isoperibol; D-5373: carbono, hidrogênio, nitrogênio (combustão da amostra com detecção por infravermelho e condutividade térmica), utilizando instrumental da LECO Corporation, modelo CHN - 600; D-4239: enxofre total (combustão da amostra com detecção por infravermelho), utilizando instrumental da LECO Corporation, modelo SC – 132.
- DIN 51730/1998: Determinação da fusibilidade das cinzas de carvão em microscópio de aquecimento com registro do ensaio por filmagem em vídeo.
- RESULTADOS EXTRAOFICIAIS ENVIADOS VIA MAIL EM 23/08/2007 Para Claudia

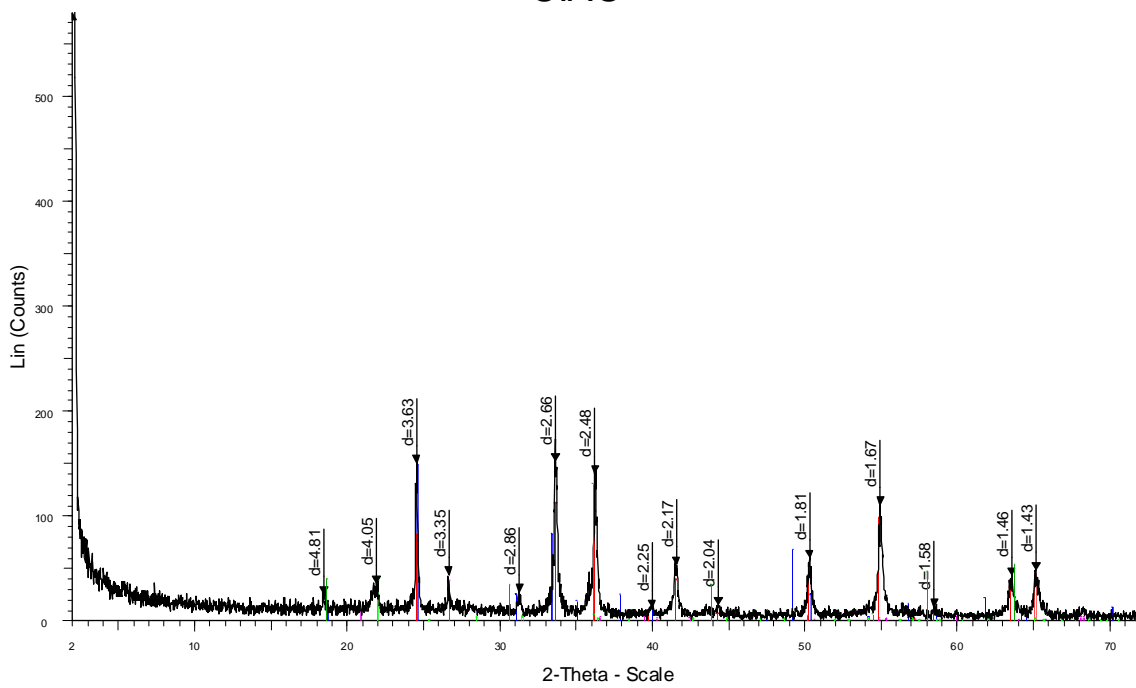
ANEXO B**Análise de difração de raios-X CIAC, FeCrAC comercial e RED 5**

ANEXO B

Resultados das análises realizadas pelo Instituto de Geociências, de difratometria de raios-X realizadas nas amostras da CIAC, FeCrAC comercial e RED5.



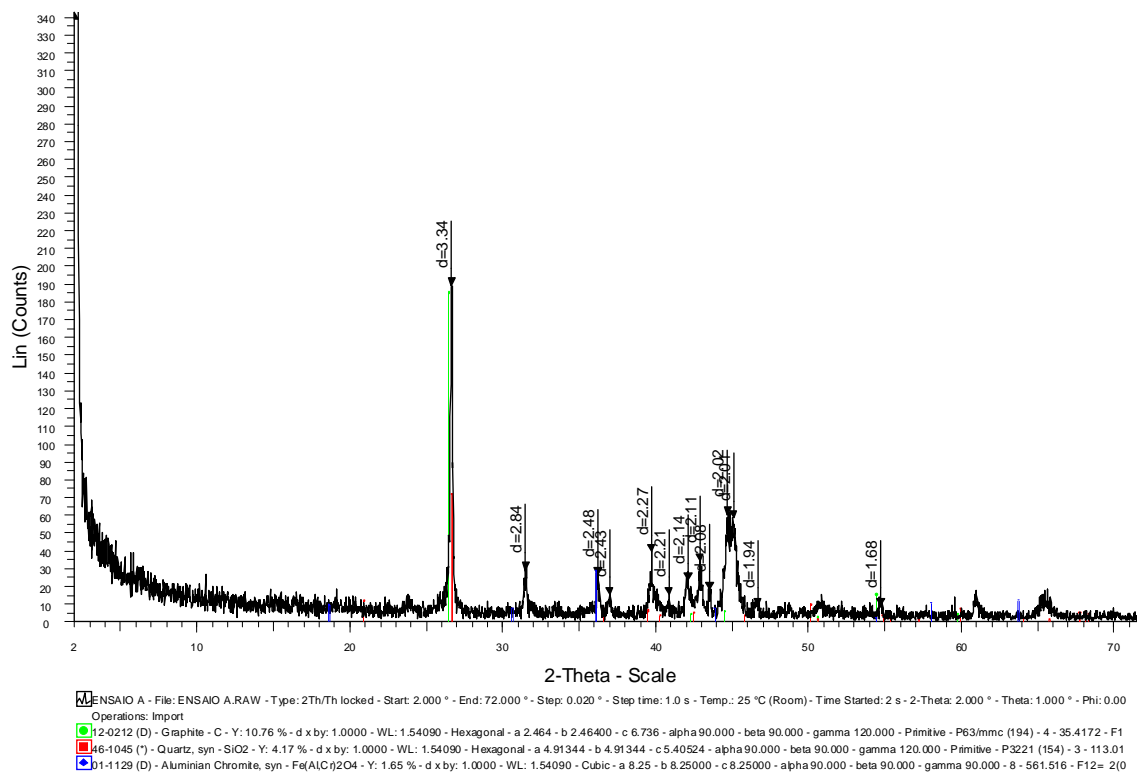
CIAC



CIAC - File: CIAC.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.0 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.00 ° - Aux1: Operations: Import

■ 38-0458 (*) - Chromite, syn - CaCrO_4 - Y: 8.33 % - d x by: 1.0000 - WL: 1.54090 - Tetragonal - a 7.242 - b 7.24200 - c 6.290 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Body-centred - I41/amd (141) - 4 -
■ 01-1129 (D) - Aluminian Chromite, syn - $\text{Fe}(\text{AlCr})_2\text{O}_4$ - Y: 7.29 % - d x by: 1.0000 - WL: 1.54090 - Cubic - a 8.25 - b 8.25000 - c 8.25000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - 8 - 561.516 - F12= 2(0)
■ 38-1479 (*) - Eskolaite, syn - Cr_2O_3 - Y: 6.25 % - d x by: 1.0000 - WL: 1.54090 - Hexagonal (Rh) - a 4.95876 - b 4.95876 - c 13.5942 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167) - 6 -
■ 39-1425 (*) - Cristobalite, syn - SiO_2 - Y: 2.08 % - d x by: 1.0000 - WL: 1.54090 - Tetragonal (Rh) - a 4.9732 - b 4.97320 - c 6.9236 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P41212 (92) - 4 - 171.2
■ 86-1630 (C) - Quartz low - SiO_2 - Y: 2.08 % - d x by: 1.0000 - WL: 1.54090 - Hexagonal - a 4.91410 - b 4.91410 - c 5.40600 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3121 (152) - 3 - 113.05

RED5



As análises por Difractometria de raios X são realizadas com o difratômetro Siemens D5000 do Centro de Estudos de Petrologia e Geoquímica (CPGq) do Instituto de Geociências, equipado com goniômetro Θ - Θ . No equipamento utilizou-se a faixa de 2° até 75° na análise no método pó. O passo (step) foi de $0,02^\circ$ e o tempo de amostragem (step time) foi de 1 seg. Na emissão de raios X foi utilizado ânodo de cobre (Cu), utilizando-se voltagem de 40 kV e intensidade de corrente de 25 mA.

Para análise dos dados obtidos do difratômetro de raios X foi utilizado o programa DIFFRAC-PLUS-EVA®.

Através desta técnica são identificados e caracterizados as fases minerais presentes (quando maiores que aproximadamente 5% do total), possibilitando uma análise mineralógica semiquantitativa das amostras na fração total pelo método pó.

APÊNDICE

Metodologia do experimento

APENDICE

No apêndice é apresentada a metodologia da realização do experimento.

Produção de ferro-cromo em forno de indução

Neste apêndice será descrito o experimento para a produção de ferro-cromo em forno à indução. O objetivo deste experimento é a produção de uma quantidade significativa de ferro-cromo, na faixa de 1 kg de ferro-liga. Tendo em vista que não há fornos dentro da UFRGS desta capacidade, aptos a atingir a temperatura de 1600°C, buscou-se fora das dependências da universidade um local que possibilitasse a realização deste experimento. O local que se dispôs a executar o experimento foi a Escola de Educação Profissional de Farroupilha, ETFAR/UCS, ligada à Universidade de Caxias do Sul, UCS.

Fabricação dos briquetes

Para a realização deste experimento, que simulou em menor escala a produção industrial, a carga, composta pela CIAC, juntamente com o redutor (carvão) e o óxido de cálcio, ou cal (de pureza analítica), sofreu um processo de aglomeração que a deixou na forma de briquetes. O objetivo da adição do CaO era o ajuste da basicidade binária da escória final. A quantidade de CIAC e de carvão adicionada para confecção dos briquetes seguia a previsão da simulação termodinâmica da carga. A CIAC e o carvão foram homogeneizados e levados a uma prensa hidráulica para a fabricação dos briquetes em um molde cilíndrico de aço, capaz de produzir um briquete no formato de disco com 5,5 cm de diâmetro e 1,6 cm de altura. Foi aplicada uma carga de 40 (quarenta) toneladas durante 3 (três) minutos sobre a carga. Decorrido este tempo, retirava-se um briquete do molde. A Figura 01 apresenta os briquetes confeccionados.

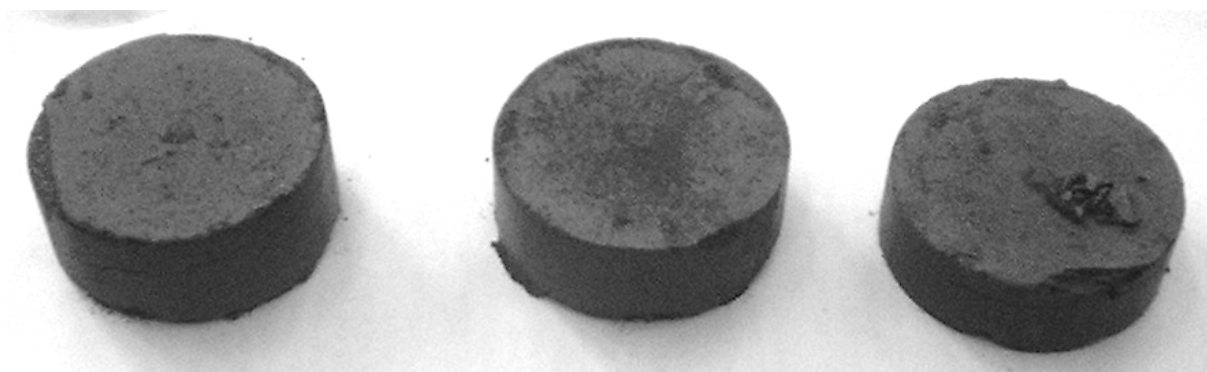


Figura 01. Fotografia dos briquetes confeccionados

Carga do forno

- Briquetes : 2kg CIAC; 0,5 kg Carvão; 0,24 kg CaO

- Ferro: 0,783 kg (sucata de aço ABNT 1020)

Fusão-redução da carga e vazamento do metal

O forno utilizado na fusão é um forno de indução da empresa INDUCTOTHERM, com potência de 35 kW, e cadinho de 15kg. A Figura 02 mostra uma fotografia do forno utilizado no experimento.



Figura 02. Forno utilizado para fusão e redução da carga

O forno foi aquecido sob potência máxima, com um lastro de sucata de aço ABNT 1020 e após foram adicionados os briquetes. Como era esperado, os briquetes ficaram sobrenadando no banho metálico. Assim, adicionou-se 3kg de sucata de aço para que o seu

peso afundasse os briquetes no banho metálico. A sucata, simultaneamente, levaria o teor de Cr no banho ao valor previsto. O material foi agitado por meio de uma haste.

Durante o processo de fusão, constatou-se que havia o problema da carga estar atacando o refratário. Por causa disto, o experimento teve que ser encerrado antecipadamente, sem que todos os briquetes pudessem ser adicionados. No total, apenas 7 (sete) briquetes (de 30) foram adicionados ao banho. Devido a este contratempo, o metal teve que ser vazado, abortando, assim, o experimento. A Figura 03 mostra o vazamento para a coquilha.



Figura 03. Transferência do metal líquido para a coquilha.

Resultados

Por causa do contratempo citado, não se investiram muitos recursos na análise do material produzido, sendo apenas constatado que o teor de carbono final foi 1,2%, e o material apresentou uma característica de ser duro e quebradiço.

As Figuras 03 mostra o material recém vazado. A Figura 04 mostra uma metalografia do material metálico atacado com Nital.

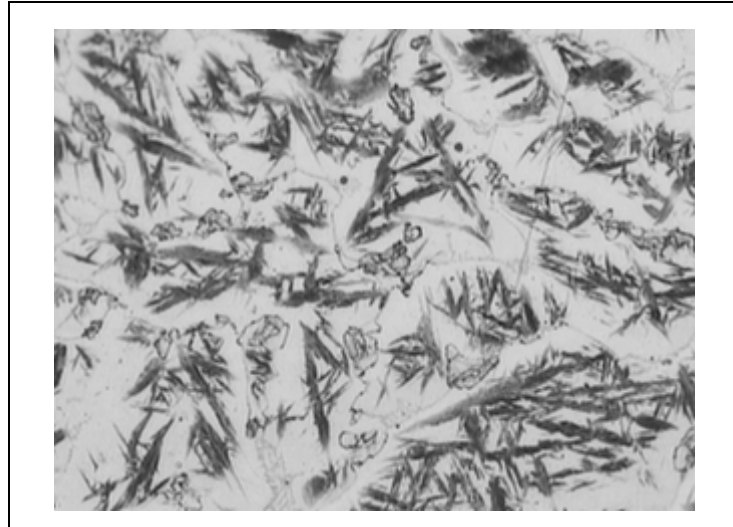


Figura 04. Metalografia da liga