

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
MATERIAIS E METARLUGIA**

CLAUDIA ROSANE RIBEIRO ALVES

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

Porto Alegre

2013

CLAUDIA ROSANE RIBEIRO ALVES

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

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito para obtenção do título de título de Doutor em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Coorientador: Prof. Ing. Nestor Cezar Heck

Área de concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

Porto Alegre

2013

CLAUDIA ROSANE RIBEIRO ALVES

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

Aprovada em: 14 de junho de 2013.

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider – Orientador

Prof. Ing. Nestor Cezar Heck – Coorientador

Profa. Andréa de Moura Bernardes – PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Diosnel Rodriguez – Departamento de Engenharia/ UNISC

Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug – Departamento de Metalurgia/UFF

Este trabalho eu dedico aos meus pais
Rui e Neiva (in memoriam)
e aos meus amores **Luciano e Eduarda**
pela compreensão e amor.

AGRADECIMENTOS

A **Ogum** com sua lança, pela abertura de meus caminhos, e com seu escudo, minha proteção.

Ao meu orientador **Prof. Ivo André**, pelo apoio, orientação, amizade e por acreditar neste trabalho.

Ao meu coorientador **Prof. Nestor**, pelo apoio, amizade, pelo incentivo e disponibilidade nos assuntos da termodinâmica.

A minha **Grande Família**, pelo apoio, incentivo, carinho e pela grande corrente de amor.

Ao **Paulinho** (secretário do Lasid) e **Juliana**, pelas nossas conversas na hora do almoço.

Aos colegas do **Leamet** que compartilharam comigo minhas incertezas, ao **Pedro Buzin** pelas conversas técnicas, meu obrigada.

Aos bolsistas de iniciação científica **Bernardo** (meu guri de Livramento) e **Bárbara**, pela ajuda na preparação das matérias-primas.

Ao **Lasid** representado pelo **Prof. Wagner** e ao bolsista **Renan**, pelos ensaios realizados, que não foram poucos.

Ao **Laprom** representado pelo **Gerson**, pela disponibilização de equipamentos necessários à realização deste trabalho.

À **Silvia** (bibliotecária da Escola de Engenharia), pela ajuda em conseguir os artigos.

À **Beatriz** e **Alda (PPG3M)**, pela ajuda e apoio.

À **CAPES**, pela concessão da bolsa de doutorado.

Às empresas **CSN** representada pelos engenheiros **André Tarciso** e **Wellington**; **Ferbasa** representada pela **Mercedes Alves**; e **Gerdau** (usina Piratini) representada por **Leonardo Bittencourt** e **Renata**, pelas análises realizadas, colaborando para a conclusão desta pesquisa.

A todos que, mesmo indiretamente, tiveram participação neste trabalho.

A todos que torceram por mim, meu muitíssimo obrigada!

Rosa Parks sentou-se para que Martin Luther King pudesse andar.
Luther King andou para que Obama pudesse correr.
Obama está correndo para que nós possamos voar.
(JAY-Z, rapper americano)

RESUMO

A presença de elevados teores de elementos metálicos nos resíduos industriais desperta o interesse no seu reaproveitamento. O setor coureiro-calçadista, por exemplo, importante no estado do Rio Grande do Sul, produz resíduos perigosos provenientes da etapa de curtimento do couro ao *chromo*. A possibilidade de utilização deste importante metal contido no resíduo se tornou realidade a partir da introdução, em nível piloto, de uma unidade de incineração. A cinza dos resíduos é utilizada, neste trabalho, como matéria-prima para a produção de uma liga ferro-cromo do tipo alto carbono (FeCrAC) – que tem amplo emprego na produção de aço-inoxidável; outros resíduos industriais do Estado também são utilizados neste processo extrativo. A cinza – denominada CIAC neste trabalho –, matéria-prima principal e fonte de cromo, contém ~50% Cr₂O₃. Outros resíduos empregados como insumos foram: finos de carvão vegetal da produção de carvão para a preparação de alimentos, sílica proveniente de operações de polimento de peças de ágata, carepa de produtos siderúrgicos e casca de ovos. O cálculo da carga foi realizado com a ajuda da termodinâmica computacional, pela simulação do processo de redução carbotérmica na temperatura de 1600 °C e pressão de 1 atm. A simulação utilizou algumas metas como diretrizes: i) obtenção de uma escória com a menor temperatura *sólidus* possível; (ii) obtenção de uma escória de baixa viscosidade; e, (iii) obtenção de teores apropriados de Cr e C na liga. Devido ao alto teor de P da CIAC, um procedimento experimental para a redução deste elemento foi estabelecido tendo por base (i) o uso de reagentes baratos e (ii) a sinergia que decorre da conjugação destes reagentes. Para a produção da liga ferro-cromo, seis tipos de experimentos foram realizados variando-se a composição da carga (fontes do cromo e ferro) e dois lotes diferentes da cinza. Os teores de Cr e C nas ligas FeCr obtidas nos experimentos variaram entre: 50 - 60 % Cr e 7 - 10% C, demonstrando a possibilidade de reutilização do cromo contido nas cinzas, para produção da liga FeCr.

Palavras-chave: Resíduos industriais. Liga ferro-cromo. Cinzas de incineração.

ABSTRACT

The presence of high levels of metals in industrial waste arouses interest in its reuse. The leather-footwear industry, for example, important in the state of Rio Grande do Sul, produces hazardous Cr-containing waste from the leather tanning stage. The possibility for reuse of this important metal contained in the residue became a reality with the introduction, in a pilot project, of an incineration plant. The ash waste is used in this work as a raw material for the production of high carbon ferro-chrome type (FeCrAC) - which has wide use in the production of stainless steel; other industrial waste are also used in this extraction process. Ash - called CIAC thereafter - the main raw material and source of chromium, contains ~ 50% Cr₂O₃. Other residues employed as inputs were: coal fines from coal production plant for food preparation, silica from polishing operations from pieces of agate mill, scale from steel products and egg shell. The reactor load calculation was carried out with the help of computational thermodynamics, the simulation being of the carbothermic reduction process at a temperature of 1600 °C and 1 atm pressure. The simulation used as targets some guidelines: i) production of a slag with a lower *solidus* temperature as possible, (ii) or a low viscosity slag, and (iii) to provide suitable amounts of C and Cr in the alloy. Due to the high P content of CIAC, an experimental procedure for the reduction of this element was established based on (i) the use of inexpensive reagents, and (ii) the synergy arising from the combination of these reagents. For the production of ferro-chromium six types of experiments were performed varying the charge composition (sources of Cr and Fe) and two different lots of ash. The Cr and C contents in FeCr alloy in the experiments varied between 50 - 60% Cr and 7 - 10% C, demonstrating the possibility for reuse of Cr contained in the ashes for the production of FeCr alloy.

Key-words: Industrial waste. Ferro-chrome alloy. Leather incineration ash.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma apresentando as aplicações do cromo oriundo da cromita	21
Figura 2 - Fluxograma esquemático da produção de ferro-cromo na Ferbasa	22
Figura 3 - Escória (CaO +MgO) / Al ₂ O ₃ versus Si na liga	26
Figura 4 - Efeito da basicidade no teor de cromo das escórias.....	27
Figura 5 - Quantidade de P ₂ O ₅ extraído (kg) por tonelada de concentrado fosfáticos versus	38
Figura 6 - Fluxograma das etapas para obtenção de uma liga de Fe-Cr.....	42
Figura 7 - Fluxograma das etapas utilizada para o tratamento da CIAC visando a remoção do fósforo.....	49
Figura 8 - Plano esquemático dos experimentos segundo a forma química do Fe e do Cr.....	51
Figura 9 - Fluxograma esquemático e matérias-primas e insumos utilizados na produção da liga ferro-cromo em laboratório	52
Figura 10 - Diagrama SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ na temperatura de 1200 °C.....	55
Figura 11 - Composições da ganga (circulo) e da escória final corrigida (quadrado) considerando-se apenas o diagrama SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ na temperatura de 1600 °C	55
Figura 12 - Diagrama da iso-viscosidade na temperatura de 1500 °C	57
Figura 13 - Diagrama esquemático do forno que empregado nos ensaios de redução.....	58
Figura 14 - Aspecto da CIAC bruta destorroada	60
Figura 15 - Difração de raios-X da CIAC bruta	61
Figura 16 - Diagrama de Pourbaix para os compostos contendo fósforo (espécie predominante como uma função do potencial redox e pH); m (molalidade) = 1 calculado com o FactSage .	63
Figura 17 - Porcentagem teórica de fósforo dissolvido em uma solução de ácido clorídrico em água em relação à quantia de P total adicionada ao sistema, como uma função do pH, para 0,01, 0,1 e 0,2 mol de Ca ₃ (PO ₄) ₂ em 1 [L] de água calculado com o FactSage	64
Figura 18 - Fósforo contido no lixiviado em função do tempo	65
Figura 19 - Difratoograma de raios-X da liga de FeCr obtida no ensaio de redução experimento Tipo I (D) Lote 1 bruta	74
Figura 20 - Fotografia dos cadinhos utilizados no ensaio de redução com a escória extravasada (já sólida) coletada no fundo do tubo de grafita	77
Figura 21 - Representação gráfica do percentual de recuperação de cromo, em função da massa de cromo na liga metálica, experimentos A, B, C (materiais puros), experimento D (Tipo I, lotes 1 e2 bruta e tratada) e experimento F (Tipo II, lote 2 bruta e tratada).....	86

Figura 22 - Vista do botão (metal + escória) após a quebra do cadinho; experimento Puros (C)	87
Figura 23 - Vistas do experimento Tipo II (F) com CIAC tratada: a) escória b) metal c) cadinho de grafita em corte	87
Figura 24 - a) experimento Puros (A) b) experimento Puros (B).....	87
Figura 25 - a) experimento Puros (C) b) experimento Tipo I (D) CIAC bruta	88
Figura 26 - a) experimento Tipo I (E) CIAC bruta b) experimento Tipo II (F) CIAC tratada	88
Figura 27 - Ligas de FeCr fragmentadas dos experimentos: a) Puros (A) b) Puros (B) c) Tipo II (F) com CIAC tratada	88
Figura 28 - Imagem da escória aderida ao cadinho de grafita; experimento Tipo I (D) com CIAC bruta	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produtores mundiais de FeCrAC e especificação da composição química da liga ..	22
Tabela 2. Composição química das cinzas de incineração do couro, realizada por diferentes pesquisadores [% em massa]	35
Tabela 3. Resultados da análise ‘imediate’ e elementar do coque siderúrgico	43
Tabela 4. Resultados da análise imediata e elementar dos finos de carvão vegetal	44
Tabela 5. Composição química por FRX do pó de ágatas.....	45
Tabela 6. Especificações do reagente Ferro de pureza analítica	46
Tabela 7. Resultados da análise elementar da carepa.....	46
Tabela 8. Composição mineralógica da carepa, [%] em massa.....	47
Tabela 9. Painel resumo dos experimentos de produção da liga FeCrAC	50
Tabela 10. Carga inicial do forno para Cr ₂ O ₃ p.a, coque, ferro p.a , óxido fundentes puros (A).....	53
Tabela 11. Carga inicial do forno para Cr ₂ O ₃ p.a e resíduos (B)	53
Tabela 12. Carga inicial do forno para CIAC Lote 2 tratada, coque, óxido de cálcio p.a e ferro p.a (C).....	53
Tabela 13. Carga inicial do forno ensaio Tipo I (CIAC bruta e tratada).....	56
Tabela 14. Carga inicial do forno para os ensaios do Tipo II (CIAC bruta e tratada).....	58
Tabela 15. Composição química da CIAC bruta Lote 1 e da cromita [valores em % em massa]	61
Tabela 16. Análise elementar da CIAC bruta, resultado [% em massa]	62
Tabela 17. Análise elementar da CIAC (Lotes 2 e 3) bruta (antes do tratamento) e tratada (após tratamento de solubilização nos tempos preconizados: 1 e 2 dias, respectivamente), resultado [% em massa]	66
Tabela 18. Análise elementar da liga FeCr-Ac obtida no ensaio dos experimentos materiais puros (A), resultado % em massa	69
Tabela 19. Análise elementar da liga FeCr-Ac obtida no ensaio dos experimentos materiais puros (B), resultado % em massa	69
Tabela 20. Análise elementar da liga FeCr-Ac obtida no ensaio dos experimentos materiais puros (C), resultado % em massa	70
Tabela 21. Composição química da escória experimentos materiais puros (A) e CIAC + Puros (C), resultados em % em massa.....	71

Tabela 22. Análise elementar da liga FeCr-Ac obtida no ensaio dos experimentos Tipo I (D); resultado % em massa.....	73
Tabela 23. Composição química da escória, resultados em % em massa	75
Tabela 24. Composição química da escória, resultados em % em massa	77
Tabela 25. Análise elementar da liga FeCr-Ac obtida no ensaio dos experimentos Tipo II (F); resultado % em massa.....	80
Tabela 26. Composição química da escória obtido no experimento Tipo II, resultados em % em massa	80
Tabela 27. Análise elementar das ligas de FeCrAC obtidas pelas simulações e experimentos; resultados em % em massa	81
Tabela 28. Composição química das escórias, resultados em % em massa; e a basicidade binária (BAS = CaO/ SiO ₂).....	82
Tabela 29. Massa dos constituintes [g] obtidos no ensaio de redução inicial e final	83
Tabela 30. Recuperação do cromo, resultado em %.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

AOD: Argon Oxygen Descarburisation- Descarburação com argônio

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

Atm: Atmosfera

BAS: Basicidade

b.s: Base seca

CGEE: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos

CIAC: Cinza de incineração de aparas de couro

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

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 de ferro-cromo alto carbono

FeCrBC: Liga de ferro-cromo baixo carbono

FEPAM: Fundação Estadual de Proteção Ambiental

FERBASA: Companhia de Ferro Ligas da Bahia

FeSi: Liga de ferro-silício

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

ICP- OES: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

Kg: Kilograma

LASID: Laboratório de Siderurgia

LEAMET: Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia

Me: Metal

Me₃C: Carboneto de um metal qualquer

m³: metro cúbico

mg: miligrama

mm: milímetros

MeO: Óxido de um metal qualquer

NBR: Norma Brasileira Registrada

NMAB: National Materials Advisory Board – Conselho Nacional Consultivo de Materiais

p.a: Pureza analítica

PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos

SENAI: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

t: Tonelada

VOD: Vacuum Oxygen Decarburisation – Descarburização a vácuo

µg: micrograma

°C: graus Celsius

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1 CROMO E SUAS APLICAÇÕES	20
2.2 METALURGIA EXTRATIVA DO CROMO	21
2.2.1 Ferro-cromo alto carbono (FeCrAC)	21
2.2.2 Ferro-cromo baixo carbono (FeCrBC)	23
2.3 ESTUDOS TERMODINÂMICOS DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA.....	23
2.4 COMENTÁRIOS GERAIS SOBRE OS RESÍDUOS DO SETOR COUREIRO- CALÇADISTA.....	27
2.5 RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE RELEVÂNCIA DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL PARA A PRODUÇÃO DA LIGA FeCrAC	29
2.5.1 Cinzas de incineração de aparas de couro (CIAC)	30
2.5.2 Carepas de produtos siderúrgicos	32
2.5.3 Finos de carvão vegetal	32
2.5.4 Pó de ágata	33
2.5.5 Casca de ovos	34
2.6 FÓSFORO E DESFOSFORIZAÇÃO	34
2.6.1 Presença de fósforo na cinza de incineração do couro	35
2.6.2 Extração do fósforo	36
2.6.2.1 Minerais fosfáticos	36
2.6.2.2. Minérios de ferro	38
2.6.3 Remoção de fósforo na siderurgia	39
2.6.3.1 Desfosforação do ferro-gusa.....	39
2.6.3.2 Desfosforação do aço	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 MATERIAIS	42
3.1.1 Cinza de incineração de aparas de couro (CIAC)	43
3.1.2 Óxido de cromo	43
3.1.3 Coque	43
3.1.4 Finos de carvão vegetal	44
3.1.5 Óxido de silício	44
3.1.6 Pó de ágata	44

3.1.7 Óxido de cálcio	45
3.1.8 Casca de ovos	45
3.1.9 Ferro	45
3.1.10 Carepa siderúrgica	46
3.2 METODOLOGIA	47
3.2.1 Caracterização da CIAC	47
3.2.2 Tratamento para remoção do fósforo da CIAC	47
3.2.2.1 Estudo termodinâmico da lixiviação	47
3.2.2.2 Metodologia para a remoção do fósforo.....	48
3.2.3 Metodologia para a produção da ferro-liga	50
3.2.3.1 Estudo termodinâmico de redução carbotérmica.....	51
3.2.3.2 Produção da Liga Ferro-Cromo Alto Carbono (FeCrAC).....	51
3.2.4 Análises das ligas FeCr-AC e escória produzidas	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CIAC	60
4.2 TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DO FÓSFORO DA CIAC	62
4.2.1 Estudo termodinâmico da lixiviação	62
4.2.2 Tratamento para remoção do fósforo da CIAC	64
4.3 ENSAIOS DE REDUÇÃO.....	66
4.3.1 Experimentos ‘materiais puros’	67
4.3.1.1 Simulação termodinâmica	67
4.3.1.2 Resultados experimentais	68
4.3.2 Experimentos Tipo I	71
4.3.2.1 Simulação termodinâmica	71
4.3.2.2 Resultados experimentais	73
4.3.3 Experimentos Tipo II	77
4.3.3.1 Simulação termodinâmica	77
4.3.3.2 Resultados experimentais	79
4.4 RESUMO GERAL DAS SIMULAÇÕES E EXPERIMENTOS.....	81
4.5 IMAGENS.....	86
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	90
6 CONCLUSÕES	93
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento da produção industrial, há um conseqüente aumento da geração de resíduos industriais. As exigências impostas pelos órgãos ambientais instituídas pela Política Nacional de Resíduos Sólidos estimulam que as empresas busquem alternativas de não produzi-los, minimizá-los, reusá-los ou dispô-los de maneira correta (PNRS, 2010).

O custo da destinação adequada dos resíduos siderúrgicos, aliado à questão do valor agregado ao resíduo em vista do seu conteúdo metálico, está levando à pesquisa e implementação de novas formas de recuperação ou reaproveitamento. Alguns desses resíduos, devido à possibilidade de valorização comercial, estão sendo denominados coprodutos (PÉRET et al., 2008).

Os aços inoxidáveis representam uma classe de materiais de grande utilidade e valor no nosso mundo moderno. O cromo é introduzido no processo de produção de aço inoxidável tipicamente sob a forma de ferro-liga, que possui teor elevado desse metal. O cromo confere aos aços boa resistência mecânica e à corrosão.

A liga ferro-cromo contém ferro, carbono e cromo, sendo obtida a partir da redução do minério de cromo (cromita- $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$). Esse minério é encontrado no Brasil nas regiões norte, nordeste e sudeste. A produção da liga ferro-cromo, variedade de alto carbono (FeCrAC), é obtida pela redução do minério utilizando carvão ou coque como redutor. A produção tradicional da liga acontece em fornos elétricos de redução (FER) revestidos com refratários magnesianos ou uma pasta carbonosa.

Entre os escorificantes utilizados, pode-se citar o quartzito, dolomita, magnesita, bauxita e cal. A escória produzida no processo industrial tem uma composição similar à da ganga de quartzito, ajustada para que a temperatura liquidus se situe na faixa de 1700 a 1800 °C. No Brasil, as ligas de ferro-cromo são produzidas principalmente na região nordeste (DNPM, 2010).

Substâncias alternativas ao minério (portadoras de cromo) e a outros insumos também podem ser encontradas na diversidade dos resíduos industriais. Dentro dessa perspectiva, podem ser mencionados, no Estado do Rio Grande do Sul, os resíduos de couro curtidos ao cromo provindos do setor coureiro-calçadista (fonte de cromo), carepa de produtos siderúrgicos (fonte de ferro), finos de carvão vegetal da produção de carvão para preparação de alimentos (agente redutor), pó de ágata (fundente) e casca de ovos (fonte de CaO – escorificante).

Cabe mencionar que os resíduos do setor coureiro-calçadista perfazem uma grande parte do enorme passivo ambiental no Estado do Rio Grande do Sul. Com base no ano de 2002, quando ocorreu o inventário nacional de resíduos sólidos industriais, instituído pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental divulgou em seu relatório que o setor coureiro-calçadista era o maior gerador de resíduos sólidos industriais perigosos (Classe I, segundo a norma NBR 10.004) no Estado do Rio Grande do Sul, com uma geração de aproximadamente 118 mil toneladas/ano de resíduos sólidos perigosos.

Entre os diversos tipos de resíduos gerados pelo segmento coureiro-calçadista, as aparas de couro curtido ao cromo constituem um dos mais preocupantes em função do volume e de sua composição química. Esse resíduo é classificado como perigoso devido à presença de cromo trivalente empregado no processo de curtimento das peles (FEPAM, 2003).

Com vista à solução desse problema ambiental, pesquisadores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em parceria com órgãos de fomento e empresas privadas, projetaram e construíram uma planta piloto de incineração dos resíduos de couro. Nesse processo, há o aproveitamento energético e a redução drástica no volume de resíduos (a unidade incineradora apresenta uma capacidade nominal de processar 100 kg/h de resíduos sólidos contendo cromo).

A geração de cinzas da incineração de aparas de couro ocorre numa proporção de aproximadamente 6,5 kg de cinza por 100 kg de resíduo e retém todo o cromo das aparas. As cinzas apresentam um teor de óxido de cromo (Cr_2O_3) em torno de 50% (GODINHO et al., 2006) e são, por isso, fortes candidatas para fonte desse metal.

O fato de o Estado do Rio Grande do Sul ser um produtor de aços inoxidáveis e especiais torna a hipótese de utilização das cinzas de incineração de aparas de couro (CIAC) especialmente relevante. O uso concomitante de resíduos gerados em vários outros setores da economia regional, como insumos na produção de aço inoxidável, proporcionaria a utilização de materiais normalmente desperdiçados.

Dentro desse quadro se insere o objetivo geral do presente trabalho, que consistiu em produzir, em escala de laboratório, uma liga de ferro-cromo via processo pirometalúrgico, por redução carbotérmica, com a utilização do resíduo sólido da combustão (cinzas), rico em óxido de cromo, proveniente da incineração industrial de aparas de couro.

Os objetivos específicos foram os seguintes:

- a) caracterizar de forma química e física as cinzas de incineração de aparas de couro; carepa da produção de aço (fonte de ferro); finos de carvão vegetal (agente redutor); pó de ágata (fundente); e casca de ovos (escorificante);
- b) estudar, via processo hidrometalúrgico, procedimentos para a redução do fósforo nas cinzas de incineração de aparas de couro; utilizando método brando, com uso de insumos comuns e baratos na desfosforação das cinzas;
- c) estudar a termodinâmica do processo de produção pirometalúrgica da liga ferro-cromo alto carbono a partir desses resíduos industriais;
- d) analisar a qualidade da liga ferro-cromo e da escória obtida a partir das cinzas de incineração de aparas de couro, de forma comparativa com ligas comerciais obtidas a partir da cromita;
- e) avaliar a recuperação de cromo no processo metalúrgico.

2 REVISÃO DA LITERATURA

É apresentada, a seguir, uma revisão sucinta sobre o cromo e suas aplicações, a metalurgia extrativa do cromo, os fundamentos da redução carbotérmica, comentários gerais sobre os resíduos do setor coureiro-calçadista, resíduos industriais de interesse no presente trabalho e técnicas de desfosforização.

2.1 CROMO E SUAS APLICAÇÕES

O nome cromo advém do grego 'chroma', que significa 'cor', por causa das diferentes colorações que os compostos deste elemento apresentam. O cromo é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, poeiras e névoas vulcânicas. No ar atmosférico, as concentrações são menores do que $0,1\mu\text{g}/\text{m}^3$. 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 (SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F., 2001).

Como um elemento de liga, o cromo adicionado ao aço proporciona dureza e resistência às temperaturas elevadas, à corrosão e ao desgaste.

O principal mineral de cromo com importância econômica é a cromita ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$), um óxido mineral pertencente ao grupo dos espinélios. Contém geralmente 32,1% de FeO e 67,9% de Cr_2O_3 em sua composição. A cromita é mais abundante na África do Sul, Cazaquistão e Índia, havendo ocorrências no Brasil (o maior produtor da América do Sul) com reservas distribuídas nos estados da Bahia, Amapá e Minas Gerais (DNPM, 2010).

A cromita apresenta elevado ponto de fusão ($2.150\text{ }^\circ\text{C}$), baixo coeficiente de expansão e alta condutividade térmica, o que permite a sua utilização em areias de fundição. Devido a sua resistência ao calor, a cromita é utilizada também como material na fabricação de tijolos refratários para fornos.

Os compostos químicos de cromo (cromatos, dicromatos, sais e seus óxidos) são usados como: pigmentos (em tintas), curtentes (curtimento do couro), catalisadores, conservantes (no tratamento de madeira), inibidores de corrosão (para o tratamento de águas e torres de resfriamento) e revestimento (por eletrodeposição). No aço inoxidável, o cromo forma uma fina película estável e contínua de óxido sobre a superfície do aço, tornando-o resistente à corrosão (ICDA, 2012). A Figura 1 a seguir mostra as aplicações do cromo oriundo da cromita. A maior parte da cromita (90%) é empregada na indústria metalúrgica.

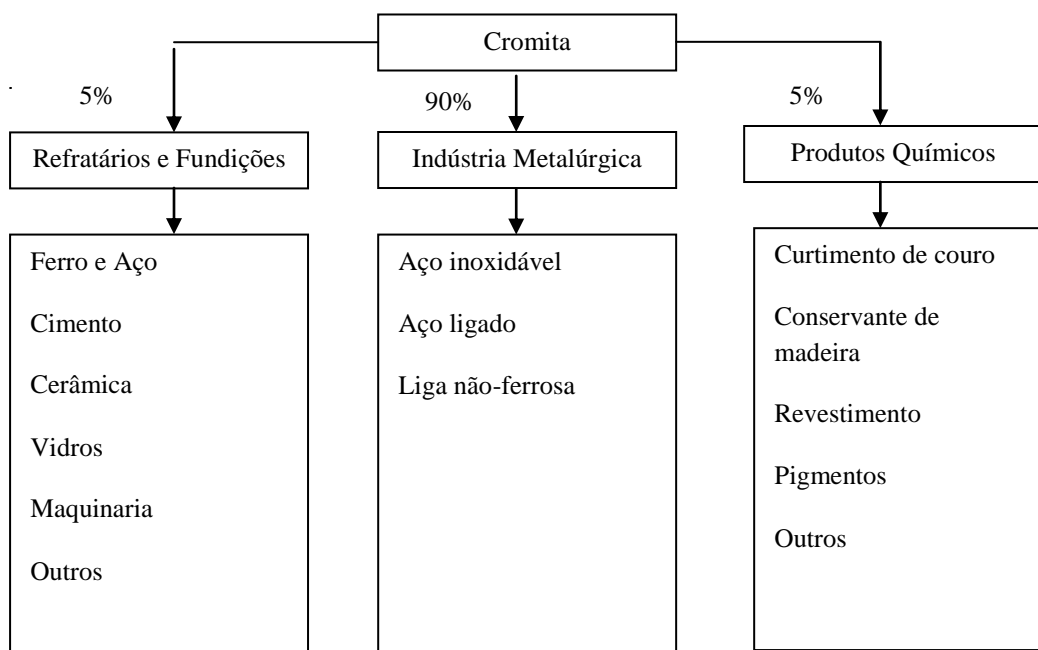


Figura 1. Fluxograma apresentando as aplicações do cromo oriundo da cromita.

Fonte: Adaptado de ICDA (2012).

2.2 METALURGIA EXTRATIVA DO CROMO

A maior parte da produção mundial de cromita é utilizada na indústria metalúrgica para a obtenção de Cr sob a forma de ligas ferro-cromo. Contudo, o cromo metálico pode ser obtido a partir do óxido de cromo produzido do dicromato de sódio, utilizando-se alumínio como agente redutor (aluminotermia) ou via lixiviação de uma liga de ferro-cromo, por meio de uma redução eletrolítica (NMAB, 1995).

A liga FeCr é uma liga que contém ferro e cromo, com a presença de carbono, silício e algumas impurezas. Com a adição de cromo, obtêm-se aços com características de resistência à corrosão e melhoria nas propriedades mecânicas, como: dureza, resistência e elasticidade.

A seguir, será feita uma breve descrição da produção da liga ferro-cromo, com a utilização da redução carbotérmica (carbono como redutor) e da redução metalotérmica (silício ou alumínio como redutores).

2.2.1 Ferro-cromo alto carbono (FeCrAC)

A produção da liga FeCrAC é realizada pela fusão redutora (*smelting*) da cromita em conjunto com um agente redutor (coque ou carvão vegetal) e fundentes (quartzito, dolomita etc.) em fornos elétricos de redução. A liga obtida contém Fe, C, Cr, Si e P (WETHMAR et al., 1975).

2.2.2 Ferro-cromo baixo carbono (FeCrBC)

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

Quando se utiliza o ferro-silício como agente redutor, o processo é denominado silicotermia; esta reação de redução é muito exotérmica. O processo utiliza dois fornos — um para a fusão da cromita e outro para a fusão da liga FeSi — e panelas em dois estágios para a redução. A redução é favorecida pela baixa temperatura e também pela alta basicidade da escória, obtendo-se a liga de ferro-cromo sem carbono e uma escória rica em sílica. A principal vantagem desse processo é poder produzir uma liga com carbono inferior a 0,03%, mas a recuperação do metal é baixa (BHONDE et al., 2007).

Conforme mencionado, a utilização de alumínio como agente redutor (na aluminotermia) pode produzir ferro-ligas e metais puros. Com alumínio, as reduções são muito mais exotérmicas do que aquelas com silício e, em condições favoráveis, a reação pode ser autógena. Esse processo é útil para produção *in situ* de ferro-cromo livre de carbono em pequena escala (BHONDE et al., 2007).

2.3 ESTUDOS TERMODINÂMICOS DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA

Conforme Coudurier et al. (1978), o metal cromo tem uma afinidade mediana com o carbono, formando soluções sólidas e líquidas com ele (ou misturas com carbonetos).

Na redução carbotérmica, o calor necessário para a fusão e para a redução pode ser fornecido de forma parcial ou total pela eletricidade (baixo forno elétrico). Todavia, na extração de muitos metais, ele provém da combustão de parte do agente redutor.

Para a redução dos óxidos metálicos, o carbono é o agente redutor mais utilizado devido ao baixo custo de produção da liga — fato que exige, porém, uma etapa de descarburização do metal líquido.

À semelhança de outras, as reações de redução com carbono e monóxido de carbono 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:



Da diferença entre as duas reações (1) e (2) resulta:



A reação (3) é conhecida como reação de Boudouard ou Baur-Glössner, e a razão $p\text{CO}_2/p\text{CO}$, 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 constante de equilíbrio da reação (4) é dada pelo mesmo quociente já encontrado na reação de Boudouard, ou seja, a razão $p\text{CO}_2/p\text{CO}$. Esta razão deverá ter um valor adequado, que será imposto pela reação de Boudouard.

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 represente um obstáculo intransponível.

A formação de carbonetos, possibilidade prevista pela termodinâmica 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:



Segundo Zambrano (2005), a redução do minério cromita 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 na reação de Boudouard). Em seu estudo, que considera a atividade da cromita como 0,165, esse autor sugere que a redução do óxido de cromo presente na estrutura do mineral se inicia a uma temperatura de 1150°C , dando um carboneto do tipo Cr_7C_3 .

Upadhyaya et al. (1986) citando Moore informam que a redução carbotérmica da cromita com plasma produz uma liga ferro-cromo com 12% C, e que a presença deste carboneto na liga é claramente detectada.

Farjadi e Azari (2004), por outro lado, relatam em seus estudos de redução a temperatura mais baixa com minérios de cromo iranianos, com uma alta relação $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e carbono presente na carga, a formação de carbonetos. Comentam que a presença de

carbonetos de cromo — tais como Cr_3C_2 e Cr_7C_3 — pode ser uma boa indicação da redução do minério no estado sólido.

Segundo Chakraborty et al. (2005), a natureza da ganga, o estado de oxidação do ferro e a relação Cr/Fe são alguns dos fatores importantes, capazes de distinguir a redutibilidade de diferentes tipos de cromita.

Ranganathan et al. (2005) relatam que os óxidos de ferro são prontamente reduzidos em temperaturas em torno de 900°C , e que a redução se completa a 1200°C . O carboneto de ferro (Fe_3C) formado na redução, por sua vez, ajuda na redução do óxido de cromo. Como o ferro e cromo formam uma solução líquida, 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 situa-se próximo ao centro do forno.

Pelo fato de a redução dos óxidos se completar 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.

Niemelä e Kauppi (2007) comentam que a produção de escória num forno de arco submerso é 1,1-1,6 t / t FeCr, dependendo das matérias-primas. Usando-se um controle de processo moderno e materiais da carga de boa qualidade, a composição da escória ideal pode ser alcançada. Os fatores importantes são: a temperatura, a composição da escória, a viscosidade e a condutividade elétrica. Os principais componentes da escória são: SiO_2 , MgO e Al_2O_3 . A escória também inclui óxidos de Cr, Fe e de cálcio. Fases comuns na escória são: vidros, espinélios e forsterita.

A composição química da escória é vital para a produção eficiente do ferro-cromo, e está baseada no diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$. A temperatura de vazamento é de 1700°C . A composição da escória é controlada com a proporção correta de quartzito na mistura da carga. Uma composição típica é: 30% SiO_2 , 26% Al_2O_3 , 23% MgO e 2% CaO . A escória é ácida com basicidade 0,8. Ela apresenta ainda um teor de cromo de cerca de 8% e de 4% de ferro. Quando calculada pela equação:

$$B_3 = \frac{0,0178 \times \% \text{CaO} + 0,0248 \times \% \text{MgO}}{0,0166 \times \% \text{SiO}_2 + 0,0098 \times \% \text{Al}_2\text{O}_3} \quad \dots(7)$$

A viscosidade tem um significado fundamental na separação metal / escória. A viscosidade da escória aumenta com o aumento dos teores de SiO_2 e Al_2O_3 , pois eles causam o crescimento das cadeias alumínio-silício.

Kockaday e Bisaka (2010) estudaram a redução dos minérios de cromo em um forno elétrico de corrente contínua aberto. Concluíram que a relação Cr/Fe no minério é importante, pois afeta diretamente a qualidade da liga de cromo, enquanto que os elementos de ganga afetam a taxa e a energia da reação de redução, além da composição química da escória. O teor de C e Si geralmente afetam a qualidade da liga de cromo, pois o aumento destes elementos já diminui o teor de cromo na liga.

A relação $(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ na escória é um dos fatores chave para a determinação do ponto de fusão da escória e da viscosidade; bem como das taxas de redução do minério. Aumentando-se esta razão nas escórias para valores maiores do que 2, mas de baixo teor de CaO, o teor de silício da liga diminui – como pode ser visto na Figura 3.

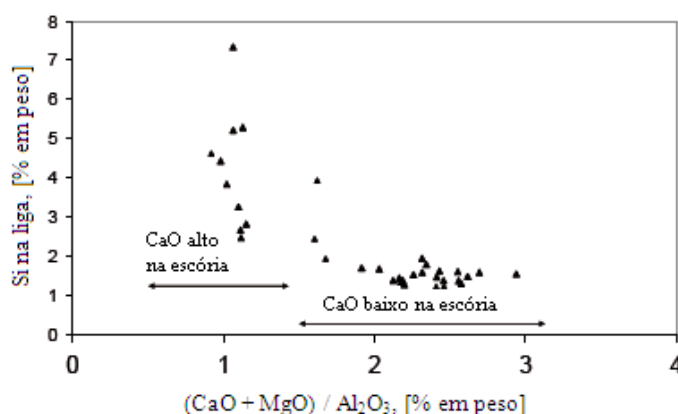


Figura 3. Escória $(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ versus Si na liga.

Fonte: Kockaday e Bisaka (2010)

O equilíbrio entre metal ($\text{Fe} - \text{Cr} - \text{Si} - \text{C}$) e escória ($\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CrO}_x - \text{FeO}_y$) sob atmosfera de argônio e monóxido de carbono nas temperaturas de $1500\text{ }^\circ\text{C}$ e $1600\text{ }^\circ\text{C}$ foi estudada por Akyüzüi e Eric (1992). A composição da escória foi ajustada de modo que a basicidade variasse de 0,4 a 1,5, com a basicidade definida por:

$$B = \frac{(\% \text{CaO} + \% \text{MgO})}{\% \text{SiO}_2} \quad \dots(8)$$

Com o aumento da basicidade, o teor de cromo na escória (calculado como Cr) diminui rapidamente: (i) para basicidade aumentando de 0,4 para 0,8 à $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (em atmosferas de argônio e monóxido de carbono) e (ii) de 0,8 a 1,0 à $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (para monóxido de carbono). A temperatura não afeta drasticamente a solubilidade final do cromo na escória, a qual tende a um valor limite de aproximadamente 0,15%, Figura 4.

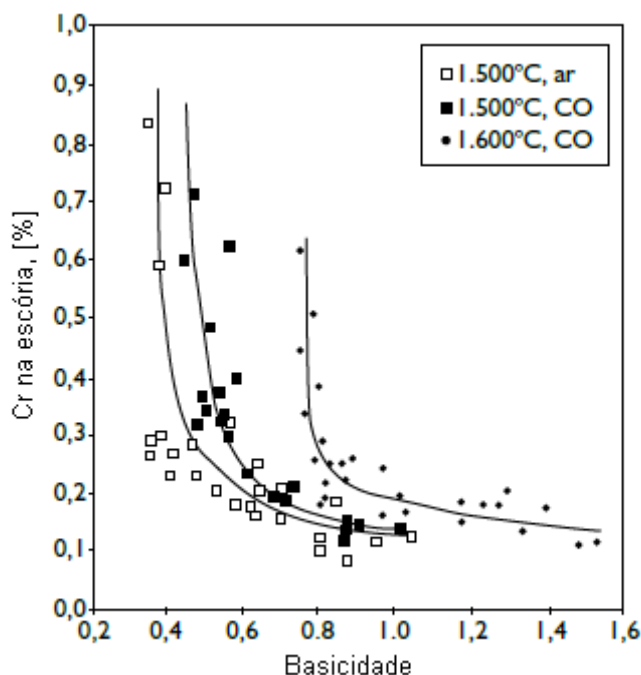


Figura 4. Efeito da basicidade no teor de cromo das escórias

Fonte: Akyüzüi e Eric (1992)

2.4 COMENTÁRIOS GERAIS SOBRE OS RESÍDUOS DO SETOR COUREIRO-CALÇADISTA

O ‘curtimento ao cromo’ sabidamente confere ao couro propriedades importantes, por exemplo, maior resistência e estabilidade. Isso se deve basicamente às ligações cruzadas estabelecidas por esse metal (grupos hidroxila de compostos de cromo III, que dão uma coloração azulada ao couro, chamado, por isso, de *wet blue*), que interligam — mas não limitam — o movimento das fibrilas de colágeno que constituem o couro (VARNALI e AMADO, 2002).

Não bastasse isso, se comparado a outros tanantes, o ‘curtimento ao cromo’ ainda oferece à indústria um menor tempo de processamento. Assim, por esses e outros motivos, ele é praticamente insubstituível e se constitui no método mais empregado nos curtumes do mundo — em cerca de 80-90% dos estabelecimentos industriais (BASEGIO et al., 2006).

Infelizmente, há que se levar em conta o fato de que cerca de 40% do total do cromo adicionado ao processo de curtimento acaba por não se ligar ao colágeno. O metal se perde e acaba alojando-se nos resíduos sólidos e líquidos do curtume (PINTO, 2001). Isso faz com que, no Brasil, o resíduo sólido seja enquadrado como perigoso (classe I) pela ABNT NBR 10004 (códigos de identificação: K193, K194 e K195).

Um agravante, nesse caso, é reconhecer que uma tonelada de peles salgadas produz apenas 200 kg – 250 kg de couro acabado. São gerados cerca de 450 kg – 730 kg de resíduos sólidos (inclusive lodos da ETE), podendo chegar a 1.000 kg. Aproximadamente 50% dos resíduos da cadeia produtiva estão contaminados por cromo (PACHECO, 2005). No Brasil, a produção de couro localiza-se principalmente nas regiões Sul e Sudeste, com respectivamente 44% e 34% dos estabelecimentos curtidores (PACHECO, 2005).

Os curtumes e estabelecimentos que efetuam acabamentos no couro no estado do Rio Grande do Sul, que foram alvo prioritário das ações da FEPAM desde 1990, informaram ao órgão estadual que destinam 85% do seu resíduo sólido perigoso para as centrais de resíduos ou aterros industriais próprios ou de terceiros (FEPAM, 2003).

Essa postura deve-se a uma combinação da conscientização social com a legislação ambiental — cada vez mais rigorosa, e que penaliza todos os envolvidos em crimes ambientais, tanto as empresas que produzem resíduos quanto as que os recebem. Por uma série de razões, no entanto, é cada vez maior o interesse em não deixar um passivo ambiental elevado para as futuras gerações. Assim, resulta-se imprescindível o desenvolvimento de processos de tratamento que limitem ou eliminem a necessidade de aterros para resíduos desse ramo industrial.

Quanto aos tipos de resíduos sólidos, pode-se dizer que há muitos. Considerando-se também o setor calçadista, vão desde os poliméricos (ex.: borracha estireno butadieno – SBR, EV, poliuretano – PU), passando pelos metálicos até o próprio material couro. Contudo, visto isoladamente, a indústria de curtumes gera (apenas) três grupos de resíduos sólidos: resíduos não-curtidos; curtidos; e lodo. Aqui, porém, apenas aqueles curtidos (ao Cr) terão destaque.

Pode-se dizer, grosso modo, que o tamanho do resíduo sólido já pode ser o parâmetro capaz de definir sua destinação. Pedacos de couro curtido (aparas, retalhos etc.), por exemplo — uma vez superada a eventual dificuldade de separação do restante dos resíduos —, tende a ser “reciclado” como tal. Assim, retalhos podem a ser unidos através da costura formando um ‘pano’ que serve, entre outros casos, para o revestimento de móveis, roupas etc.

Já os materiais pulverulentos (serragem da operação de rebaixamento e poeiras do lixamento e acabamento) — isoladamente ou misturados aos pedacos de couro — têm normalmente outro tipo de destinação. Já existe tecnologia para dar origem a um material usado na produção de calçados, denominado “couro regenerado” ou “reconstituído”, fabricado pela aglomeração das fibras da serragem por meio de ligantes (plástico ou látex, por exemplo) e conformação. Na indústria calçadista, ele é utilizado na produção de solados, saltos, viras, palmilhas, forros, entressolas e tiras de cabedal de sandálias (VELHO, 2007).

Contudo, por mais interessante que isso possa parecer, como todos os outros produtos da nossa civilização, calçados e outros produtos de couro também apresentam um tempo de vida útil e acabam, mais cedo ou mais tarde, por engrossar a ‘pilha’ dos objetos descartados *pós-consumidor*. No dia em que uma destinação *específica* for necessária, especialmente para os materiais que contêm cromo, certamente serão de grande valia os processos de tratamento abordados adiante.

A separação entre a fração orgânica e o cromo utilizando bases, ácidos e enzimas buscam a liberação do cromo das proteínas que constituem o colágeno do couro. Algumas técnicas tentam contornar a hidrólise — ou seja, não promover a digestão ou degradação da serragem — e são conhecidas pelo nome de *descromagem*. Recentemente, uma delas demonstrou experimentalmente ser possível reverter o mecanismo de fixação do cromo ao colágeno que ocorre por ocasião do curtimento com uma acentuada eficiência. O método, que ocorre em meio aquoso e tem a ajuda de um sal de potássio, é capaz de reduzir o teor de cromo da serragem de 4 até 0,2%, deixando-a intocada, na cor branca. Sem a presença da solução de proteína, a remoção do metal fica, então, simplificada (MALEK e HACHEMI, 2008).

Uma investigação procurou avaliar a serragem de couro dissolvida em ácido fosfórico a quente e a posterior incorporação do produto líquido à argamassa de cimento Portland (TACHARD, 2006), ao contrário da simples incorporação física da serragem ao concreto. O autor comenta o retardo acentuado no tempo de pega das pastas contendo o resíduo tratado, responsável pelo menor resultado de resistência à compressão dos corpos de prova em relação ao lote padrão, mas essa relação foi diminuindo ao longo do tempo. Contudo, em ensaios de lixiviação e solubilização realizados, o cromo contido permanece estabilizado na matriz, apresentando assim mais uma alternativa para destinação deste resíduo.

2.5. RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE RELEVÂNCIA DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL PARA A PRODUÇÃO DA LIGA FeCrAC

A produção da indústria metal-mecânica, coureiro-calçadista, de alimentos e de carvão vegetal gera diversos resíduos industriais com possibilidade de utilização na produção de uma liga FeCr. Dentre esses resíduos, destacam-se naturalmente aqueles que fornecem os elementos metálicos de interesse para o presente estudo (ferro e cromo) em teores significativos. Os outros resíduos industriais fornecem agentes de redução, fundentes e escorificantes adequados.

Uma breve descrição de todos esses resíduos encontra-se a seguir.

2.5.1 Cinzas de incineração de aparas de couro (CIAC)

Cerca de 300 toneladas por dia de aparas de couro curtidas ao cromo são geradas no Brasil, sendo estes resíduos depositados em aterros industriais. Uma das alternativas para tratar esse resíduo é o tratamento térmico por incineração, gaseificação e pirólise. Através desse tratamento — ao lado da valorização energética de resíduos —, a redução do volume é muito significativa (cerca de 90%) (GODINHO et al., 2007). Essa prática, no entanto, gera as cinzas da incineração de aparas de couro, denominadas aqui CIAC, que são ricas em óxido de cromo (40-50% Cr_2O_3 em massa). A busca de alternativas para a utilização, a reciclagem do metal Cr e o tratamento da CIAC têm sido o foco de pesquisas recentes.

Para avaliar a imobilização do cromo presente nas cinzas, Basegio et al. (2006) produziram um material refratário, adicionando cinza com alumina comercial. Os materiais foram secos, misturados, moídos e moldados como corpos cerâmicos. As amostras foram aquecidas até a temperatura de 1400 °C e mantidas nessa temperatura por 4h em um forno mufla. As amostras dos corpos cerâmicos foram caracterizadas quanto às suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas.

Os resultados mostram que o aumento do teor de cinza diminui a porosidade aparente e aumenta a resistência mecânica. As amostras mostraram propriedades compatíveis com as requeridas para produtos refratários. Testes de lixiviação e solubilização — de acordo com as regulamentações brasileira, alemã e holandesa — que foram realizados nos corpos cerâmicos mostraram que o lixiviado gerado na lixiviação não excede os limites fixados para resíduos perigosos. No entanto, a concentração de Cr, Cu e fénois em várias amostras excederam os limites de uma maneira que o produto possa ser considerado como não-inerte.

Fernandes e Ferreira (2007) estudaram a incorporação das cinzas como corantes e agentes fluidificantes para formulações de azulejos. As cinzas foram adicionadas a uma composição de azulejo comercial em diferentes proporções. Pellets confeccionados com as diferentes formulações foram sinterizados numa faixa de temperatura de 1180 °C a 1200 °C. Observou-se que a coloração do produto variou da tonalidade creme a castanho-escuro, de acordo com a quantidade de cinzas adicionada na formulação e a temperatura de sinterização. Os resultados experimentais revelaram que a incorporação desses resíduos resultou em azulejos com propriedades superiores em termos de absorção de água, densidade e resistência à flexão em comparação ao comercial.

O SENAI da Paraíba, em parceria com a empresa Courotex, desenvolveu um pigmento a partir das cinzas a ser utilizado na fabricação de tintas. O pigmento obtido contém 75% de Cr_2O_3 e 19% de MgO (SENAI, 2007).

Klug (2007), utilizando a termodinâmica computacional, avaliou o aproveitamento do cromo da cinza na produção de aço inoxidável. Neste estudo, observou-se que na temperatura de 1700 °C, apenas 6% de cromo, através da cinza, foram adicionados ao banho. Mas se a cinza for adicionada a um sistema escória-banho, no caso de um aço de baixa liga (pouco cromo), a maior parte do cromo adicionado será incorporado ao banho.

Testes preliminares de aplicação da cinza como corante em vidros soda-cal foram alvo de estudos de fusão realizados por Mendes et al. (2010) em escala de laboratório. Amostras de vidro (contendo 2% Cr₂O₃ em peso) produzido tanto com a cinza quanto com a cromita (o corante tradicional), foram comparadas em termos de composição química, distribuição de bolhas, homogeneidade e cor. A análise dos resultados indicou que ambas as fontes de cromo mostram comportamento similar.

Dettmer et al. (2010) estudaram a produção de sulfato básico de cromo, partindo do cromato de sódio obtido pela fusão da CIAC com nitrato de sódio. O sulfato básico obtido em laboratório apresentou algumas características que o diferenciam do sulfato comercial: superfície rugosa, presença de sulfato de sódio e thenardita na sua estrutura. De qualquer modo, a pesquisa demonstrou a possibilidade de produção do sulfato básico de cromo a partir da CIAC com propriedade de basicidade similar ao do produto comercial.

Estudos realizados por Padilha (2011) para a remoção do fósforo na CIAC visando ao uso metalúrgico da cinza (fonte de cromo) foram investigados através de um planejamento estatístico experimental utilizando ácido sulfúrico como agente lixiviante. Foram selecionadas as seguintes variáveis: (i) a temperatura, (ii) a concentração do ácido, (iii) a razão ácido/cinza e (iv) o tamanho de partículas da cinza. A máxima conversão predita pelo modelo foi de 99,0 ± 6,7% para 60°C de temperatura, 15% H₂SO₄ e 0,038 mm de tamanho de partícula. Experimentalmente, o resultado foi de 98,6% ± 4,2% de remoção de fósforo das cinzas nestas mesmas condições.

Estudos utilizando a termodinâmica computacional para a obtenção de uma liga de ferro-cromo a partir das cinzas foram realizados por Wenzel et al. (2012). Para o cálculo do equilíbrio termodinâmico, o sistema constituía-se das seguintes fases: ferro líquido, escória e gás, na temperatura de 1600 °C. Dois sistemas diferentes foram estudados: sistema 1 (Al₂O₃, CaO, Cr₂O₃, SiO₂, SO₄, Cl, Cl e Fe) e o sistema 2 (além dos compostos do sistema 1, este possuía ainda Fe₂O₃, TiO₂, CuO, P₂O₅, K₂O), assim englobando todos os compostos presentes na cinza. As ligas obtidas por redução carbotérmica apresentaram teores de cromo similares ao especificado, porém os teores de fósforo das ligas ultrapassaram em muito os valores especificados.

A produção de cromo via aluminotermia também foi analisada por meio da termodinâmica computacional. Assim, foram descritas as condições ótimas para obtenção de uma liga de ferro-cromo, que: (i) elimina o investimento em um forno de arco elétrico e, simultaneamente, (ii) conduz à produção de uma liga com baixo teor de C (fato que reduziria o custo da redução do teor de C na produção de aço inoxidável).

De acordo com os resultados obtidos na simulação para a redução aluminotérmica dos óxidos puros — de 1 mol de Cr_2O_3 e 0,8 mol de Fe_2O_3 (adicionado com 3,5 mols de CaO) usando 4 mols de Al —, a temperatura adiabática do sistema aumenta de 25 °C a 1.956 °C. Por conseguinte, a razão molar dos óxidos escolhidos produz uma liga contendo um teor de 51% de Cr.

Também foram realizadas simulações variando a quantidade de entrada do Al no sistema, 1 mole de Cr_2O_3 e 1,4 mole de Fe_2O_3 . Dessa observação resultou que grandes quantidades de Al podem reduzir o teor de cromo na liga. Baseado nos resultados, vislumbra-se uma nova possibilidade de redução das cinzas por aluminotermia, consolidando novas perspectivas para a eliminação de resíduos de curtimento de couro, com o uso da energia que eles contêm (ALVES et al., 2012).

2.5.2 Carepas de produtos siderúrgicos

A carepa é um resíduo gerado pelas usinas siderúrgicas e constitui-se principalmente de óxidos de ferro. Esse resíduo representa em torno de 1 a 2% na produção da usina e tem origem na oxidação da superfície do aço quando aquecido em alta temperatura, sob ar atmosférico.

A carepa é gerada durante as operações de lingotamento e laminação, sendo que em muitas usinas também provém das atividades de trefilação, forjaria e usinagem. As quantidades geradas podem superar 1000 toneladas por mês em função da escala de produção.

Buzin (2009), em seu estudo, desenvolveu briquetes autorredutores elaborados com carepa e finos de carvão vegetal. Os ensaios de redução atingiram de 77 a 94 % de taxa de conversão de ferro oxidado em metálico em 30 minutos, e temperatura variando de 1100 a 1260 °C. Obteve-se um grau de metalização dos briquetes ensaiados próximo a 90%.

2.5.3. Finos de carvão vegetal

A produção de carvão vegetal no Estado do Rio Grande do Sul gera quantidades expressivas de finos que têm pouca aplicação. Como o carvão vegetal é bastante friável,

durante as etapas de produção, estocagem, peneiramento e transporte, são gerados finos em quantidade variável, em função do tipo de processamento e de fatores relacionados à matéria-prima empregada.

Existem algumas iniciativas de utilização desses finos. No entanto, diante das dificuldades logísticas ou operacionais, tais utilizações ainda são tímidas para as quantidades geradas, que oscilam entre 500 a 800 toneladas por mês (BUZIN et al., 2010). Em sua maior parte, os finos gerados são simplesmente removidos dos locais de processamento e distribuídos sobre o solo das proximidades, por não apresentarem mercado consumidor sustentável. É importante salientar que a reatividade do carvão vegetal é normalmente superior à dos carvões minerais. Dessa forma, os finos de carvão vegetal são agentes redutores mais adequados quando se almeja atingir uma elevada cinética de redução sem necessidade de elevada resistência mecânica.

Bagatini (2011) avaliou diferentes materiais carbonosos (finos de carvão vegetal, carvão mineral e coque de petróleo) para confecção de briquetes autorredutores. A partir de ensaios em termobalança, foi avaliada a cinética de gaseificação dos redutores, verificando-se que o carvão vegetal é mais reativo entre os materiais testados e atinge mais rapidamente o valor máximo de fração reagida (igual a 1) na temperatura de 900 °C.

2.5.4. Pó de ágata

A ágata é um mineral de grande ocorrência no Rio Grande do Sul, com emprego no setor ornamental e na indústria cerâmica, sendo maior produtor mundial de ágata e ametista. O processo industrial compreende, basicamente, as operações de corte e/ou britagem, lavagem, desbaste (pré-formação, perfuração), tingimento, tratamento térmico e polimento (THOMÉ et al., 2010).

O pó de ágata é um rejeito proveniente da etapa de corte de chapas (neste caso, contaminado com óleo diesel ou naval) ou do polimento de seixos de ágata denominados comercialmente como “pedra rolada” (neste caso, isento de óleo). O pó de ágata, isento de óleo como no caso da “pedra rolada”, é composto por aproximadamente 99% de sílica (nas formas cristalinas, criptocristalina e amorfa). O tamanho das partículas fica na baixa entre 0,1 e 70 micrometros. Uma possível aplicação seria na produção de concretos e argamassas.

Tramontina et al. (1997) sugerem que o material apresenta características adequadas como material de preenchimento entre os agregados e também propriedades pozolâmicas. Contudo, estudos atuais estão demonstrando a potencialidade de desenvolvimento de reação álcali-agregado, com possibilidade de fissuração no concreto (CHIARO et al., 2013).

Todavia, poucos são os estudos para outros tipos de aplicação. Entre esses, pode-se citar a pesquisa por sinterização seletiva a Laser, em que o foco é a aglutinação e fusão do pó de ágatas para fabricação de produtos diversos (DAPPER et al., 2013).

2.5.5 Casca de ovos

A casca de ovos é rica em sais minerais, principalmente o carbonato de cálcio, que corresponde a 94% da massa da casca. A indústria alimentícia é uma grande consumidora de ovos. Há, conseqüentemente, a geração de um resíduo que são as cascas. Há também as indústrias de produção de ovos, que além do tradicional, produzem atualmente produtos de ovos sob a forma líquida e em pó — por causa da facilidade no transporte e conservação — e que apresentam esse tipo de resíduo.

Teoricamente, cascas de ovos reintroduzidas na ração de aves fechariam um ciclo de reaproveitamento do Ca, preservando as fontes não-renováveis desse elemento.

Oliveira et al. (2006), citando Boron e Neves, comentam que as cascas de ovos de processos industriais são destinadas à agricultura com a finalidade de corrigir o pH em solos ácidos. É um resíduo pouco valorizado, mas que representa um valor econômico potencial.

Aspectos ambientais devem ser considerados na valorização das cascas de ovos. O uso dessas cascas, consideradas fontes alternativas de CaCO_3 , além de diminuir o problema de poluição que acontece quando elas são descartadas diretamente no meio ambiente contendo um teor considerável de proteínas, pode também diminuir o impacto sobre as reservas naturais de rocha calcária — uma fonte natural não-renovável. Mediante a calcinação, o carbonato de cálcio se decompõe em óxido de cálcio, que pode ser utilizado no ramo siderúrgico como escorificante.

2.6. FÓSFORO E DESFOSFORIZAÇÃO

Na siderurgia, o fósforo é considerado um elemento prejudicial, resultante do processo de produção, que afeta a qualidade dos produtos de ferro e aço. Sua quantidade, por isso, deve ser bem controlada. Quando presente em aço inoxidável, ele é tolerado apenas em quantidades muito baixas ($P < 0,035\%$). Os efeitos prejudiciais de fósforo em aço incluem várias formas de fragilização que reduzem a resistência e ductilidade.

Será apresentado, a seguir, um breve relato sobre a extração, presença e a eliminação do fósforo da matéria-prima.

2.6.1 Presença de fósforo na cinza de incineração do couro

A alta concentração do óxido de cromo contido na cinza pode ser comparada com o mineral cromita ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$), substituindo-o na produção da liga ferro-cromo por redução carbotérmica. Em comparação com a cromita, no entanto, a cinza possui um teor muito alto de fósforo, prejudicial às propriedades dos aços. Além disso, seu teor varia em função do tipo de resíduo que está sendo incinerado, fato que se constitui num grande empecilho para o processamento industrial da cinza.

Na Tabela 2, pode-se observar a composição química da cinza, na forma de óxidos realizado por diferentes pesquisadores.

Tabela 2. Composição química das cinzas de incineração do couro, realizada por diferentes pesquisadores [% em massa]

Óxidos	Pesquisadores					
	Ferreira et al. (2000)	Bahillo et al. (2004)	Godinho (2006)	Pereira (2006)	Wenzel (2008)	Padilha (2012)
Al_2O_3	1,9	n.i	7,35	n.i	6,59	n.i
CaO	2,8	1,31	1,20	1,94	4,43	n.i
Cr_2O_3	29,0	55,07	55,91	55,01	62,29	55
MgO	0,5	1,14	n.d	0,71	n.i	n.i
P_2O_5	1,8	1,87	1,59	0,95	2,59	3,26
SiO_2	53,0	26,4	23,58	n.i	9,96	n.i

n.d: não detectável

n.i: não informado

Fonte: Autora (2012).

A presença de fósforo na cinza de incineração dos resíduos de couro deve ser oriunda de alguma etapa do processamento do couro (provavelmente da etapa de remolho — que é uma etapa de limpeza e reumectação das peles). O processo de remolho é a primeira etapa pela qual as peles passam, e é decisivo para as operações e processos posteriores.

O principal produto remolhante é a água, entretanto processos de remolho atuais exigem o emprego de vários produtos coadjuvantes, seja para acelerar o processo, para reduzir a quantidade de água, ou para evitar o ataque da estrutura fibrosa. Um dos produtos químicos colocados no banho de remolho são os polifosfatos, que exercem a função de reduzir significativamente o tempo de remolho (MOREIRA E TEIXEIRA, 2003).

O fósforo presente na cinza de incineração (CIAC) pode não estar sob a forma de P_2O_5 , mas provavelmente está ligado ao cálcio presente, sob a forma de Ca_3PO_4 .

2.6.2 Extração do fósforo

O P pode ser um elemento útil na indústria — especialmente na química — e na agricultura. A extração do fósforo dos minérios para sua utilização posterior é chamada de “*desfosforação*”. Como já foi citado, na metalurgia, ao contrário, ele geralmente é um elemento deletério, sendo necessária a sua eliminação — seja do minério, seja do produto metálico.

É conhecido que os tratamentos hidrometalúrgicos ácidos para extração do fósforo têm a capacidade de transformar as formas insolúveis de fósforo em outra, os quais são solúveis em água.

A seguir, será dado um panorama geral sobre a presença desse elemento nas matérias-primas naturais, com ênfase na extração do fósforo de minerais fosfáticos e na sua eliminação do minério de ferro.

2.6.2.1 Minerais fosfáticos

O fósforo existe na natureza com certa abundância. Seus minérios são rochas naturais que contêm mais de um tipo de fosfato. Embora o fósforo esteja presente em numerosos minerais, apenas os da série da apatita constituem minerais de minério, pois em quantidade e concentração suficientes, formam depósitos de valor econômico. Esses minérios podem, então, ser utilizados diretamente ou após beneficiamento, na manufatura de produtos comerciais. Sua aplicação principal é na agricultura como fertilizantes.

Da mina (rochas fosfatadas) até os produtos industriais (ácido fosfórico e seus derivados) e os campos de cultivo (fertilizantes), o fósforo segue vários caminhos. Um deles é o da recuperação de subprodutos com valor comercial a que se associa e redução/eliminação de agentes causadores de impactos ambientais, nomeadamente metais pesados e elementos radioativos.

A principal aplicação da apatita é na fabricação de ácido fosfórico para fertilizantes, devido à presença do componente fósforo. Dos fertilizantes fosfatados, 90% são obtidos por via química, 2% por via térmica e 6% são aplicados sob a forma natural. Os restantes 2% são obtidos de forma específica para outras aplicações (LUZ E LINS, 2008).

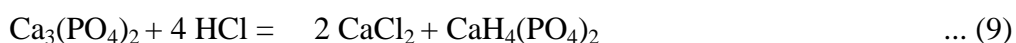
Podem ser utilizados dois processos na obtenção de ácido fosfórico: o processo pirometalúrgico e o processo hidrometalúrgico. No processo pirometalúrgico, é utilizado um forno para redução da rocha fosfática com redutor carbonoso (com alto teor de carbono fixo e baixo teor de matéria volátil). O fósforo elementar é recolhido no estado líquido em tanques

de condensação (FERNANDES et al., 2010). Já no processo hidrometalúrgico, são empregados ácidos minerais para efetuar sua lixiviação, usualmente o ácido sulfúrico. Contudo, a utilização do ácido sulfúrico provoca um grande impacto ambiental, devido ao fato de que o rejeito (fosfogesso- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) apresenta radioatividade pela presença do elemento rádio (HABASHI et al., 1987).

Habashi (2011) também comenta que a produção de fertilizantes fosfatados com a utilização de ácido sulfúrico, além do problema já citado anteriormente, envolve a utilização de reatores caros para a acidificação, necessitando de frequentes substituições dos agitadores danificados. A aplicação de técnicas hidrometalúrgicas, como a lixiviação *in situ* em pilhas ou em cuba, pode resolver esse problema. Nesse caso, o mineral de valor da rocha fosfática é dissolvido com ácido nítrico diluído (50-60% em volume) num reator a baixa temperatura (50-70°C). O produto final, o fosfato dicálcico (com 40% P_2O_5), que é insolúvel em água, mas solúvel em ácido cítrico, é um excelente fertilizante. Essa tecnologia não interfere na recuperação de urânio, se desejado, e permite a recuperação de terras raras.

Luz e Lins (2008) comentam que a única rota hidrometalúrgica de produção de ácido fosfórico seguida no Brasil é a sulfúrica. Nos últimos anos, porém, vêm sendo desenvolvidas pesquisas em laboratório para avaliação da viabilidade técnico-econômica dos processos que utilizam o ácido clorídrico e o ácido nítrico. Essas alternativas apresentam a vantagem de melhor aproveitamento do minério e dos rejeitos citados anteriormente, possibilitando a recuperação de subprodutos e redução de impactos ambientais.

A lixiviação com ácido clorídrico foi estudada por Zafar et al. (2006), utilizando amostras de rocha fosfática de baixo grau de calcário do distrito Abbotabad-Paquistão. A lixiviação foi realizada com ácido clorídrico diluído, com agitação à temperatura ambiente. A formação do fosfato monocálcico pode ser reduzida pelo uso proporcional do ácido diluído ou evitando-se a secagem do produto (para manter baixa a concentração do ácido). No entanto, parte da apatita pode ser dissolvida, formando fosfato monocálcico ($\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$) solúvel, mesmo sob condições específicas e controladas do processo de lixiviação, segundo:



O ácido pode ser usado para remover/reduzir o material calcário de baixo grau da rocha fosfática, uma vez que torna o teor de P_2O_5 aceitável.

Lapido-Loureiro e Melamed (2006) comentam que, em estudo comparativo de lixiviação efetuado com ácidos minerais concentrados, realizado num concentrado fosfático de Itataia (CE), verificou-se a melhor eficiência do ácido clorídrico. Essa observação pode ser confirmada na Figura 5.

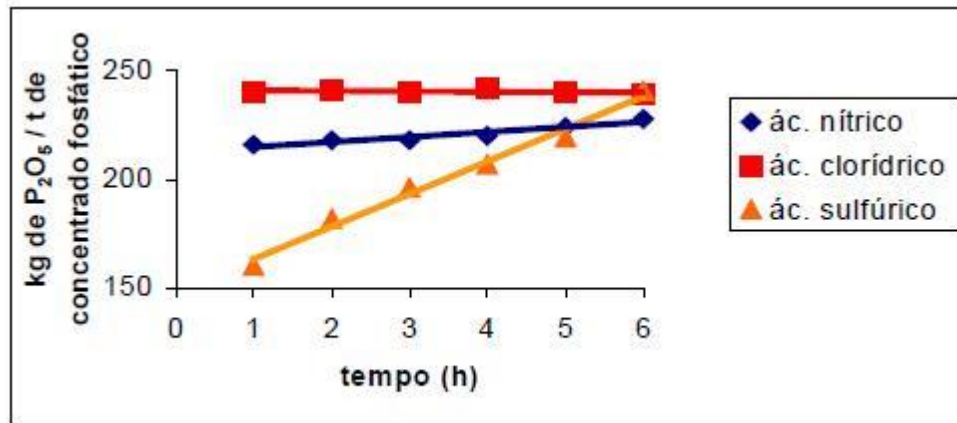


Figura 5. Quantidade de P₂O₅ extraído (kg) por tonelada de concentrados fosfáticos versus tempo de lixiviação.

Fonte: Lapido- Loureiro e Melamed (2006).

2.6.2.2 Minérios de ferro

No âmbito mundial, verifica-se a degradação das reservas e da produção de minério de ferro granulado (“lump”), tanto em volume quanto em qualidade. O Brasil ainda é um dos maiores produtores de minérios de ferro do mundo, seja em quantidade ou qualidade. Estudos mostram que novos jazimentos serão basicamente de itabirito (mais pobre em ferro), podendo gerar até 100% de “pellet feed” no beneficiamento. Isso se deve ao fato de que as reservas menos ricas em P, tipo ‘lumped’ (granuladas), estão escasseando.

Os tipos de minérios que substituirão o “lumped”, do tipo “pellet feed” e “sinter feed”, apresentam um teor mais elevado desse elemento. O resultado, no futuro próximo, é a expectativa de que os minérios lavrados terão maiores teores de fósforo e alumina (CGEE, 2010).

No momento, o minério é classificado quimicamente quanto ao teor de P, e os de maior teor sofrem uma penalização no preço (SILVA et al., 2012). No minério de ferro, o fósforo aparece normalmente associado ao mineral goethita, não existindo rigorosamente maneira de ser retirado durante o beneficiamento (ROBERTO, 2010).

Silva et al. (2012) estudaram o efeito da lixiviação com ácido sulfúrico em minério de ferro do quadrilátero ferrífero de Minas Gerais, no Brasil. Os testes de lixiviação ocorreram com agitação e a temperatura ambiente, controlando o pH da solução. Com a concentração de 0,2M de ácido sulfúrico, ocorre a melhor taxa de remoção do elemento fósforo do minério de ferro.

Xia et al. (2011) estudaram o efeito da lixiviação com ácido clorídrico em minérios de ferro chinês com alto teor de fósforo (45% Fe, 1,16% P e 8,2% Si). As condições ótimas do

experimento foram obtidas com 2,5 mol/L de ácido clorídrico, 25°C de temperatura, 30-40 minutos de reação com agitação. A eficiência da desfosforação excedeu a 98%.

Kokal et al. (2008) investigaram a retirada do fósforo em um minério Cazaquistânês, em uma planta piloto. O processo foi realizado em duas etapas: uma ustulação num forno rotatório seguido pela lixiviação com ácido sulfúrico diluído. A remoção do fósforo foi de 60%, com 97% de recuperação de ferro. As condições operacionais foram: ustulação do concentrado a 900 °C por 20 minutos ou mais com subsequente lixiviação sulfúrica (3-5%) por uma hora. Com um processo eficiente de extração de fósforo, o material restante da extração (rocha fosfática) pode ser utilizado como fonte de ferro.

Borges et al. (2008) estudaram um rejeito magnético onde se processa rocha fosfática. Uma análise química do material revelou altos teores de ferro (fases minerais: 69 % magnetita, 23% hematita e 6% ilmenita), com presença de fósforo e titânio. Esse rejeito sofreu lixiviação com ácido acético e clorídrico, com percentual de extração do fósforo de 0,4 e 73%, respectivamente. Os referidos autores comentam que reduzindo o teor de fósforo para níveis aceitáveis, se poderia incorporar esse rejeito a processos de sinterização e pelotização.

2.6.3 Remoção de fósforo na siderurgia

A produção do aço pode ser realizada em usinas integradas ou semi-integradas. As integradas são aquelas que operam a redução do minério, produção do ferro-gusa em altos fornos, produção do aço em conversores (a oxigênio) e sua conformação, obtendo o produto final. As usinas semi-integradas operam a produção do aço em fornos elétricos a arco (refino secundário) e conformação.

A retirada do fósforo ocorre nas etapas de conversão do ferro-gusa em aço no conversor e também na produção do aço via forno elétrico, no forno panela. Na remoção do fósforo (desfosforação), exige-se um ambiente com altos teores de oxigênio e escória com uma grande quantidade de cal (CaO) para que o refino ocorra com eficiência.

Na sequência, serão descritas algumas considerações sobre a desfosforação do ferro-gusa e do aço.

2.6.3.1 Desfosforação do ferro-gusa

Para aumentar a produção do aço em conversores e/ou nos fornos elétricos a arco, um pré-tratamento do ferro-gusa é realizado, de forma a minimizar os custos do refino. Esse pré-

tratamento consiste na remoção dos elementos silício, enxofre e fósforo (dessiliciação, dessulfuração e a desfosforação). No Brasil, a desfosforação do ferro-gusa é realizada no conversor. Entretanto, em alguns países, essa prática não é seguida, sendo realizada à parte, em outro reator (NUNES et al. 2011).

Embora os minérios de ferro brasileiros possuam uma alta qualidade quanto ao teor de ferro e pouca ganga, a qualidade do ferro gusa obtido depende da qualidade das matérias-primas empregadas. As matérias-primas portadoras de P em importância crescente são: minério, coque e o carvão vegetal. Nestas substâncias, o P está presente na forma de um óxido (oriundo da atividade biológica). Óxidos mais facilmente reduzidos que óxido de ferro (elementos mais ativos que o ferro) são incorporados ao ferro-gusa.

Aguiar et al. (2012) caracterizaram resíduos industriais para viabilidade de utilização como agentes dessulfurantes e desfosforantes de ferro-gusa líquido. Esses resíduos industriais são: resíduos de mármore, lama fina de aciaria e borra de alumínio.

O resíduo de mármore apresentou uma grande quantidade de CaO (que é o material mais utilizado na dessulfuração e desfosforação), além de MgO (que é utilizado para reduzir ao desgaste dos refratários). Já a lama fina de aciaria apresenta em sua composição FeO em torno de 85%, e esse teor tem possibilidade de utilização como desfosforante. A borra de alumínio apresenta em sua composição um percentual elevado de alumínio metálico que pode atuar como um desoxidante em uma mistura dessulfurante.

A quantidade de SiO₂ presente no resíduo de mármore e na borra de alumínio favorece a fase líquida da mistura dessulfurante, o que pode favorecer a dessulfuração. A granulometria fina dos resíduos também favorece seu uso. Os referidos autores comentam que tanto a composição química dos resíduos quanto sua granulometria seriam viáveis para serem utilizados como agentes dessulfurantes e desfosforantes do ferro-gusa.

Nunes et al. (2011) utilizaram uma mistura desfosforante de dolomita (fonte de CaO) e finos de minério de ferro (fonte de FeO) para o refino do gusa, realizado em panela. Logo após o início do vazamento do gusa na panela, ocorreu a adição da mistura desfosforante e a injeção de nitrogênio que promoveu a agitação do banho. Foram realizadas 12 corridas com uma redução média 50% do teor de fósforo, mostrando a eficiência da mistura desfosforante.

2.3.3.2 Desfosforação do aço

A desfosforação no conversor a oxigênio é iniciada na primeira etapa do sopro de oxigênio, quando as condições de baixa temperatura e elevado teor de FeO na escória

favorecem a reação de oxidação do fósforo. Já no forno elétrico a arco, se o aço a ser elaborado tiver especificações de fósforo baixo, um trabalho de escória deve ser realizado no final da fusão, ou seja, deve-se fluxar bem a escória com oxigênio. Por sua vez, essa escória deve possuir pelo menos 45% de CaO e 15% de FeO. Após esse trabalho, a escória deve ser retirada no grau máximo possível e ser substituída por uma escória nova (MOURÃO, 2007).

Carvalho (2012) desenvolveu uma metodologia para desfosforar o aço com a adição de briquetes de escória de FeSi e de carepa no conversor LD. Os resultados mostraram que a utilização desse método possibilitou a melhor partição do fósforo (cerca de 20%) e uma redução do tempo do sopro. A formação de escória foi mais rápida e houve uma redução no consumo de fundentes.

Tian (2009) utilizou uma dupla escória para a retirada de fósforo no conversor BOF (forno de oxigênio básico). A escória foi formada no início do sopro, quando fundentes foram adicionados. Depois de decorridos cinco minutos de tratamento, a escória foi vazada. Nesta prática, o teor de P atingiu 0,02%. O autor salienta que para esse teor de P no banho, é necessário um alto potencial de oxigênio no banho, basicidade acima de 2,5 e temperatura do ferro-gusa em torno de 1380 °C. Já na segunda escória, a presença dos íons de Fe³⁺ e uma alta basicidade favorecem a desfosforação. Contudo, a utilização dessa prática prejudica a produtividade devido à dupla basculação do conversor.

Chichko et al. (2009), em seus estudos, concluíram que a remoção do P é mais efetiva quando: (i) a CaO é introduzida assim que seja possível (ainda havendo fusão); (ii) a escória é renovada; (iii) a adição de CaO é dividida em porções individuais (este efeito fica mais marcante com uma renovação da escória muito efetiva); e (iv) quando há um aumento da massa de escória líquida.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas e os procedimentos utilizados na elaboração da liga ferro-cromo serão descritas a seguir, juntamente com os métodos analíticos para a sua caracterização. O fluxograma da Figura 6 apresenta uma visão global do procedimento experimental adotado neste estudo.

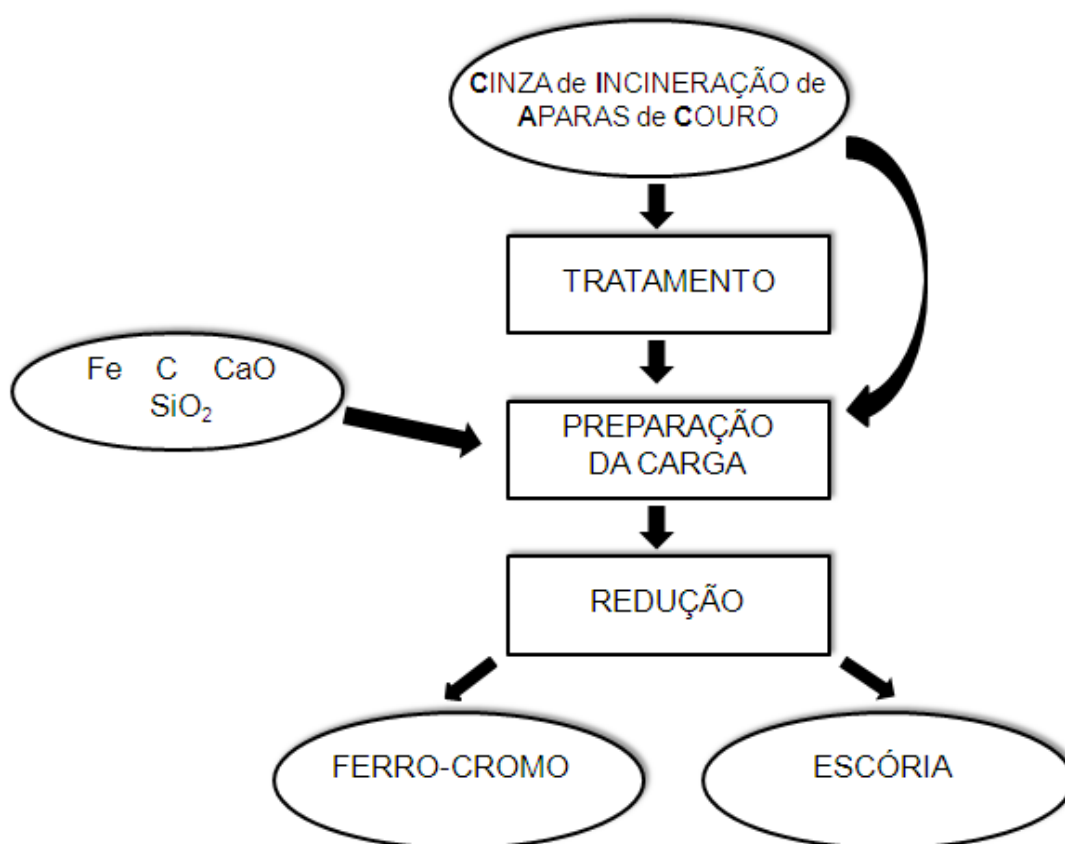


Figura 6. Fluxograma das etapas para obtenção de uma liga de Fe-Cr.

3.1 MATERIAIS

A matéria-prima principal (e fonte de cromo) na produção da liga ferro-cromo foi a cinza de incineração de aparas de couro. O coque e os finos de carvão vegetal foram os agentes redutores. Óxido de silício p.a. e pó de ágata foram utilizados como fundentes. Empregou-se como escorificantes o óxido de cálcio e casca de ovos. O ferro puro e carepa siderúrgica foram utilizados como fonte de ferro.

3.1.1 Cinza de incineração de aparas de couro (CIAC)

As amostras de cinza coletadas na planta piloto possuem coloração esverdeada, típica do óxido de cromo III. Por ser gerada a partir de uma mistura de resíduos provenientes de diversas indústrias do setor coureiro-calçadista, a CIAC pode apresentar uma composição variável. Não existe — nem é objetivo deste trabalho descrever — uma amostra que represente a CIAC.

As amostras utilizadas neste estudo foram coletadas em tempos distintos formando, assim, três lotes. Por sua importância (como fonte de Cr) e complexidade, a sua caracterização será descrita detalhadamente no capítulo “Resultados e discussão”.

3.1.2 Óxido de cromo

O óxido de cromo que foi utilizado como fonte de cromo, de pureza analítica, é da marca Vetec, contendo um teor mínimo de 99%; ferro teor máximo de 0,02%; e SO₄ teor máximo 0,01%.

3.1.3 Coque

O coque utilizado como redutor é um coque siderúrgico já utilizado por Machado (2011). O resultado das análises imediata e elementar é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados da análise ‘imediata’ e elementar do coque siderúrgico.

	Análises	Resultado [%]
Imediata	Teor de cinzas (b.s.) ¹	9,61
	Teor matéria volátil (b.s.) ¹	1,21
	Teor carbono fixo	89,18
Elementar	Carbono total (b.s.) ¹	90,17
	Enxofre total (b.s.) ¹	0,77
	Hidrogênio (b.s.) ¹	1,17
	Nitrogênio (b.s.) ¹	1,48

¹ (b.s.) = base seca

Fonte: Machado (2011).

3.1.4 Finos de carvão vegetal

Outro redutor utilizado foi o material fino de carvão vegetal, proveniente do Município de Brochier – RS. Conforme mencionado, trata-se de um resíduo proveniente da classificação (por peneiras) do carvão vegetal produzido comercialmente para a preparação de alimentos. Não foi possível determinar as espécies florestais que deram origem à amostra, sendo mais provável que seja uma mistura de material procedente de eucalipto e de acácia negra. O resultado das análises imediata e elementar dos finos de carvão vegetal, conforme as normas ASTM D3172-73, ASTM D 3173-87, ASTM D 3174-82, ASTM D 3175-82, ASTM D 4239/2011 e ASTM D 5373/2008, respectivamente, pode ser visualizado na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados da análise imediata e elementar dos finos de carvão vegetal

	Análises	Resultado [%]
Imediata	Umidade higroscópica	7,27
	Teor de cinzas (b.s.) ¹	5,96
	Teor matéria volátil (b.s.) ¹	23,86
	Teor carbono fixo	70,19
Elementar	Carbono total (b.s.) ¹	80,36
	Enxofre total (b.s.) ¹	0,07
	Hidrogênio (b.s.) ¹	3,12
	Nitrogênio (b.s.) ¹	1,12

¹ (b.s.) = base seca

Fonte: Flores (2011)

3.1.5 Óxido de silício

O óxido de silício utilizado como fundente é de pureza analítica (especificação do fornecedor), com teor mínimo de 94,66%, da marca Brasil Minas.

3.1.6 Pó de ágata

A sílica microcristalina, utilizada como fundente, é originária do setor mineral de beneficiamento de ágata no Planalto Médio do Estado do Rio Grande do Sul. Trata-se de um material proveniente da operação de produção de “pedras roladas” ornamentais.

A composição química foi determinada através da técnica de fluorescência de Raios-X (MARISCO et al., 2009). Na Tabela 5, pode ser visualizada a composição química da sílica microcristalina.

Tabela 5. Composição química por FRX do pó de ágatas

Composição	Resultado [%]
SiO ₂	98,94
FeO ₂	0,64
Al ₂ O ₃	0,19
CaO	0,08
SO ₃	0,06
K ₂ O	0,04
TiO ₂	0,04

Fonte: Marisco et al. (2009).

3.1.7 Óxido de cálcio

O óxido de cálcio utilizado como escorificante é de pureza analítica com teor mínimo de 95% CaO. O reagente foi adquirido da Vetec, com perda por ignição de 3%.

3.1.8 Casca de ovos

A casca de ovos é rica em carbonato de cálcio. Esse material foi gentilmente cedido pela indústria de ovos Naturovos, com sede na cidade de Salvador do Sul – RS. A amostra de casca de ovos foi recebida na forma triturada. Sofreu apenas um processo de lavagem em água para separação da matéria mineral (casca) da fração orgânica (película ou membrana). Após, foi seca em estufa para obtenção do carbonato de cálcio e calcinada à temperatura de 782°C para a decomposição em óxido de cálcio e CO₂(gasoso).

Para a determinação da quantidade de óxido de cálcio e de fósforo na casca de ovo, ela foi submetida a um procedimento de digestão ácida assistida por radiação em micro-ondas. Após a etapa de digestão, a solução foi analisada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP – OES) no Laboratório do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Os teores encontrados para o óxido de cálcio e fósforo foram de 74,4% e 0,016%, respectivamente.

3.1.9 Ferro

O Ferro é de pureza analítica, com teor maior do que 98%, da marca Merck. As especificações do fabricante podem ser vistas na Tabela 6.

Tabela 6. Especificações do reagente Ferro de pureza analítica

	Análises	Resultado [%]
Elementar	Arsênio	< 0,0005
	Cobre	<0,01
	Chumbo	<0,002
	Zinco	< 0,005

3.1.10 Carepa siderúrgica

A carepa é um resíduo gerado pelas usinas siderúrgicas e é constituída principalmente de óxidos de ferro. A carepa foi adquirida de uma usina siderúrgica semi-integrada, tendo por origem a etapa de laminação. Esta carepa foi alvo de estudo por Lopes (2011).

Para a determinação da composição por diferentes técnicas analíticas, a carepa foi inicialmente submetida a um processo de secagem. A análise química elementar foi realizada através da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP – OES) no Laboratório de Química Inorgânica da UFRGS, e é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados da análise elementar da carepa

	Análises	Resultado [%]
Elementar	Ferro	72,0
	Manganês	0,56
	Cromo	0,06
	Alumínio	0,02
	Níquel	0,02

Fonte: Lopes (2011)

O teor de umidade foi analisado pela diferença de massa entre o início e fim da secagem das carepas em estufa, a uma temperatura de 105°C, durante 24 horas. Para a determinação da quantidade de óleo, também pela diferença de massa, após a secagem, as carepas foram submetidas a um aquecimento de 305 °C durante o período de 1 hora. Os resultados encontrados foram: teor de umidade de 3,3% e ausência de óleo.

A determinação de carbono e enxofre da carepa foi realizada conforme a norma ASTM E 1019 (1994) e seus teores são 0,03% C e 0,027% S. Eles confirmam a ausência de óleo. A distribuição do ferro na forma de óxidos na carepa pode ser visualizada na Tabela 8. Os valores foram encontrados na análise por espectroscopia Mössbauer.

Tabela 8. Composição mineralógica da carepa, [%] em massa.

Constituintes	FeO* (wustita)	Fe₃O₄* (magnetita)	Fe₂O₃* (hematita)
[%]	66,3	19,6	4,2

*desconsidera-se a quantidade de umidade.

Fonte: Lopes (2011)

3.2 METODOLOGIA

A metodologia empregada na caracterização da CIAC, o tratamento para redução do teor de fósforo por lixiviação, bem como a preparação da carga e a redução dos óxidos estão descritos a seguir.

3.2.1 Caracterização da CIAC

Como citado anteriormente, foram utilizados três lotes de amostras da CIAC. Para garantir uniformidade, todos os lotes foram quarteados e cominuídos em moinho orbital de porcelana, e peneirados manualmente para uma granulometria inferior a 0,250 mm.

No Lote 1, usado para a determinação dos metais, a CIAC sofreu uma fusão alcalina. A técnica consistiu na mistura de 0,1 g da CIAC com 0,8 g de carbonato de sódio em cadinho de platina que é levada a um forno mufla a 950 °C por 1 (uma) hora. Após essa etapa, o material sofreu uma digestão em meio ácido com uma solução de ácido clorídrico diluído numa concentração de 1:1. A técnica usada na determinação elementar dos metais foi a espectrometria de absorção atômica.

As amostras dos Lotes 2 e 3 da CIAC sofreram uma digestão ácida assistida por radiação micro-ondas. Após a etapa de digestão, a solução foi analisada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP – OES) no Laboratório do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

3.2.2 Tratamento para remoção do fósforo da CIAC

3.2.2.1 Estudo termodinâmico da lixiviação

Para a simulação termodinâmica da lixiviação, foi empregado o aplicativo FactSage (versão 6.1) — software descrito na literatura especializada por Bale et al. (2002). Nesse

aplicativo, o estado de equilíbrio é determinado pela minimização da energia de Gibbs do sistema. O objetivo dessa etapa é o estudo da dissolução do P da CIAC. Por razões que serão esclarecidas adiante, o estudo concentrou-se na lixiviação por HCl.

O banco de dados utilizado na simulação é denominado FACT53 – FactSage; compostos e gases (2009). Uma descrição minuciosa dos íons e compostos utilizados será feita no capítulo Resultados e discussão.

3.2.2.2 Metodologia para a remoção do fósforo

Para a remoção do fósforo (desfosforação) contido na CIAC, foi utilizado o método de lixiviação ácida. Foram utilizados nesse tratamento os Lotes 2 e 3 da CIAC.

Inicialmente, foram feitos testes preliminares com os ácidos nítrico, clorídrico e sulfúrico para se avaliar o efeito dos diferentes ácidos aplicados na literatura. O lixiviado foi analisado de forma quantitativa por meio da espectrometria de luz visível — técnica utilizada para a análise de fósforo em diversos materiais. O método empregado, contudo, foi adaptado de um específico para a análise de P em aços. Como se tratava de uma série de testes *exploratórios*, apenas para discernir entre diferentes ácidos, foi considerado suficiente.

Essa análise preliminar confirmou a informação da literatura: do melhor desempenho do ácido sulfúrico e clorídrico sobre o nítrico, e do ácido clorídrico sobre o sulfúrico no presente caso.

Intencionalmente, em vez do uso de ácido clorídrico, optou-se pela produção de HCl *in situ* a partir de soluções aquosas de H₂SO₄ e de NaCl.

Quatro vantagens são decorrentes do uso dessa técnica:

- (i) o aquecimento *autógeno* da solução pelas reações exotérmicas (que ativam os processos, aumentando a velocidade das reações);
- (ii) a presença de HCl no ‘estado nascente’, que apresenta elevada reatividade;
- (iii) a suspensão do uso direto do HCl (ácido difícil de ser manuseado, dada a sua elevada reatividade, com a produção do gás Cl₂ — irritante das mucosas — e de transporte caro, uma vez que ~70% da massa do ácido *concentrado* é água); e,
- (iv) diminuição dos custos do processo (tanto o NaCl quanto o H₂SO₄ são produtos de baixo custo).

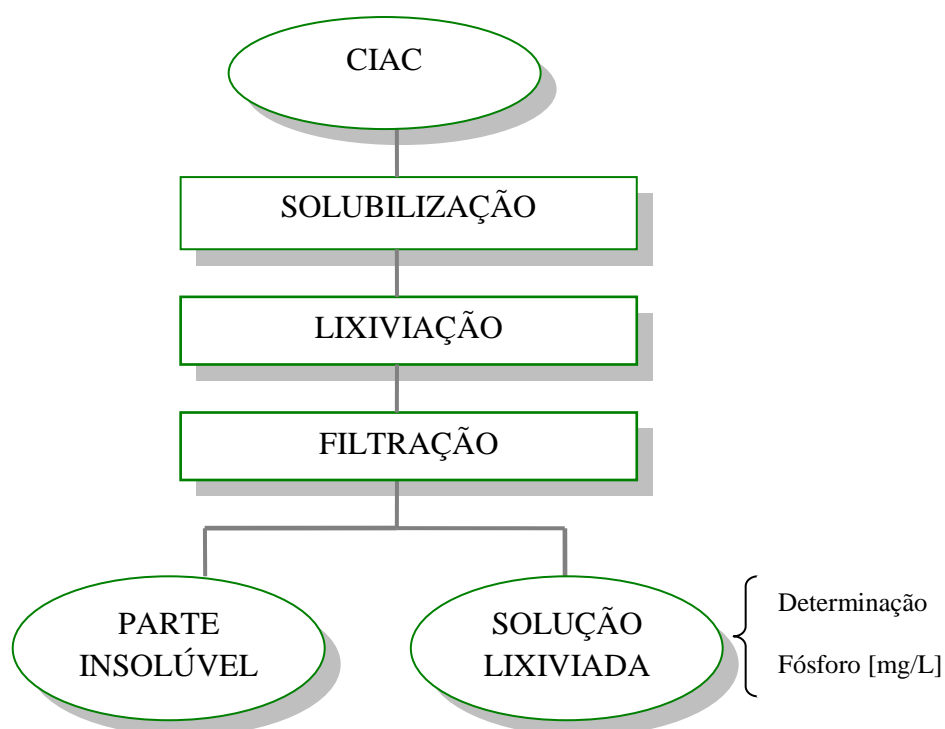


Figura 7. Fluxograma das etapas utilizadas para o tratamento da CIAC visando à remoção do fósforo.

A técnica de lixiviação consistiu de três partes (Fig. 7):

(a) Solubilização: inicialmente, adiciona-se NaCl à CIAC em um copo béquer até que todo o sal seja incorporado. Na sequência, adiciona-se um pouco de água com o intuito de dissolver o sal e formar uma massa pastosa homogênea. Por fim, adiciona-se à massa pastosa o ácido sulfúrico concentrado, aos poucos, misturando-se bem os dois reagentes. O material semipastoso é deixado, então, em repouso durante um certo tempo para reagir. Tendo-se em vista a importância deste tempo para o sucesso do tratamento, foi feito um estudo específico para a sua determinação.

(b) ‘Lixiviação’: depois da reação, água destilada aquecida é adicionada à massa, inicialmente semipastosa no béquer para efetivar a lixiviação propriamente dita.

(c) Filtração: esta etapa tem por objetivo a separação física entre a solução (lixívia contendo o fósforo) e material sólido (CIAC tratada). A filtração foi realizada em Kitasato a vácuo, lavando-se o material sólido repetidamente com água destilada aquecida.

A solução lixiviada foi submetida a uma análise química por espectrometria na faixa visível, para a constatação da retirada do fósforo contida na CIAC, segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. A parte insolúvel do processo de lixiviação, que representa a fração majoritária da CIAC, sofreu na sequência uma secagem na temperatura de 105°C em estufa elétrica, de modo a prepará-la para a análise elementar por espectrometria de emissão óptica.

Foi utilizada a seguinte equação para determinação do percentual de fósforo extraído da CIAC:

$$\%P \text{ extraído} = \frac{(\%P_{\text{CIAC Bruta}} - \%P_{\text{CIAC Tratada}})}{(\%P_{\text{CIAC Bruta}})} \times 100 \quad \dots(10)$$

3.2.3 Metodologia para a produção da ferro-liga

Para o presente estudo, foram feitas simulações termodinâmicas e testes experimentais. Na Tabela 9, é apresentado de forma resumida o procedimento dos seis tipos de experimentos utilizados neste estudo, bem como a descrição da carga. Na Figura 8, por outro lado, classificam-se e apresentam-se os diferentes tipos de experimentos utilizados neste estudo, considerando as formas químicas do *ferro* e do *romo*.

Tabela 9. Painel resumo dos experimentos de produção da liga FeCrAC

Carga	Puros + Puros (A)	Puros + Resíduos (B)	CIAC + Puros (C)	CIAC + Resíduos		
				Tipo I		Tipo II
				(D)	(E)	(F)
Fonte de Cr	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CIAC	CIAC	CIAC	CIAC
Fonte de C	Coque	Finos de carvão vegetal	Coque	Finos de carvão vegetal	Finos de carvão vegetal	Finos de carvão vegetal
Fonte de Fe	Fe p.a.	Carepa	Fe p.a.	Fe p.a.	Carepa	Carepa
Fonte de CaO	CaO p.a.	Casca de ovos	CaO p.a.	CaO p.a.	CaO p.a.	Casca de ovos
Fonte de SiO ₂	SiO ₂ p.a.	Pó de ágata	SiO ₂ p.a.	Pó de ágata	Pó de ágata	-
Meta	Verificar a viabilidade de redução do Cr ₂ O ₃	Verificar o comporta- mento dos resíduos	Verificar a viabilidade de redução do CIAC	Produção de liga FeCr	Produção de liga FeCr	Produção de liga FeCr
Fator de correção da escória	Basicidade binária (CaO/SiO ₂) BAS = 1,2		Basicidade binária (CaO/SiO ₂) BAS = 1,2	Baixa T <i>liquidus</i>		Baixa viscosidade (BAS = 1,2)
Simulação	Sim	Não	Não	Sim	Não	Sim

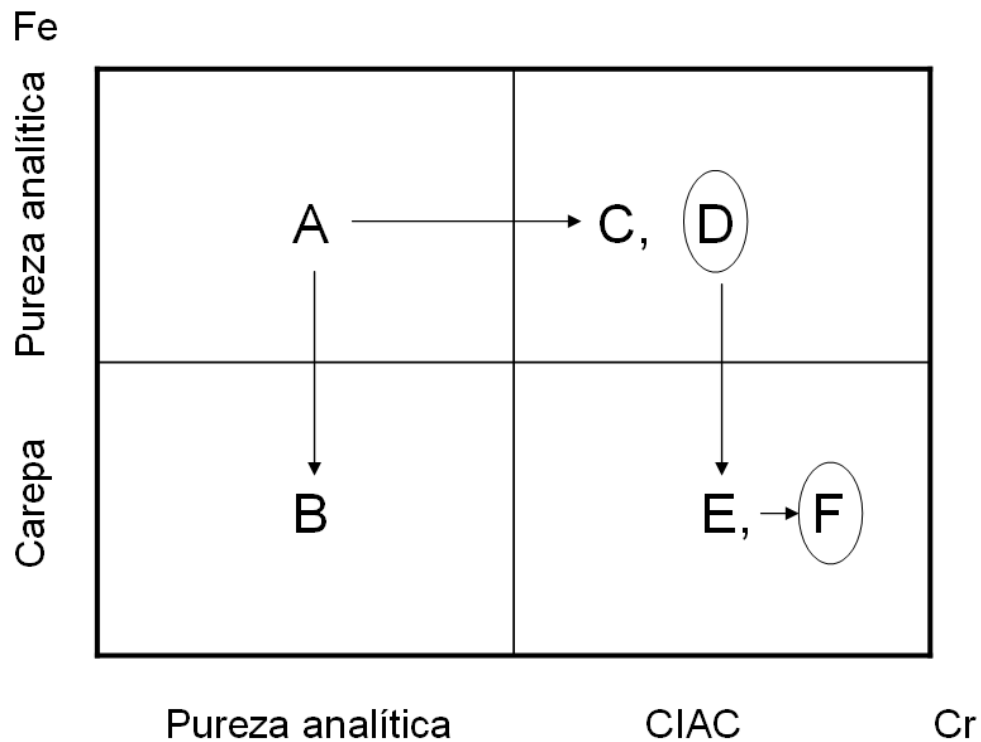


Figura 8. Plano esquemático dos experimentos segundo a forma química do Fe e do Cr.

3.2.3.1 Estudo termodinâmico de redução carbotérmica

Para a simulação termodinâmica, foi empregado o software FactSage (versão 6.1). O objetivo desta etapa consistiu na determinação da composição e quantidade dos materiais da carga.

Os seguintes bancos de dados permitiram a realização da simulação:

1. FSstel – FactSage; compostos intermetálicos e ligas (2009);
2. FToxid – FACT; óxidos e soluções de óxidos (escórias) (2009);
3. FACT53 – FactSage; compostos e gases (2009).

O aplicativo e seus bancos de dados foram utilizados para realizar uma simulação da redução carbotérmica da carga. Nessa simulação, utilizou-se a temperatura de 1600°C e 1 atm de pressão. Os dados de entrada no sistema representam os principais compostos presentes na CIAC (Cr_2O_3 , SiO_2 , CaO , Al_2O_3 e Fe_2O_3) e aqueles adicionados para correção da ganga (SiO_2 e/ou CaO) ou para a redução de óxido de cromo.

3.2.3.2 Produção da Liga Ferro-Cromo Alto Carbono (FeCrAC)

Os constituintes da carga, cadinhos e o forno utilizado na produção da liga ferro-cromo podem ser visualizados no fluxograma esquemático da Figura 9.

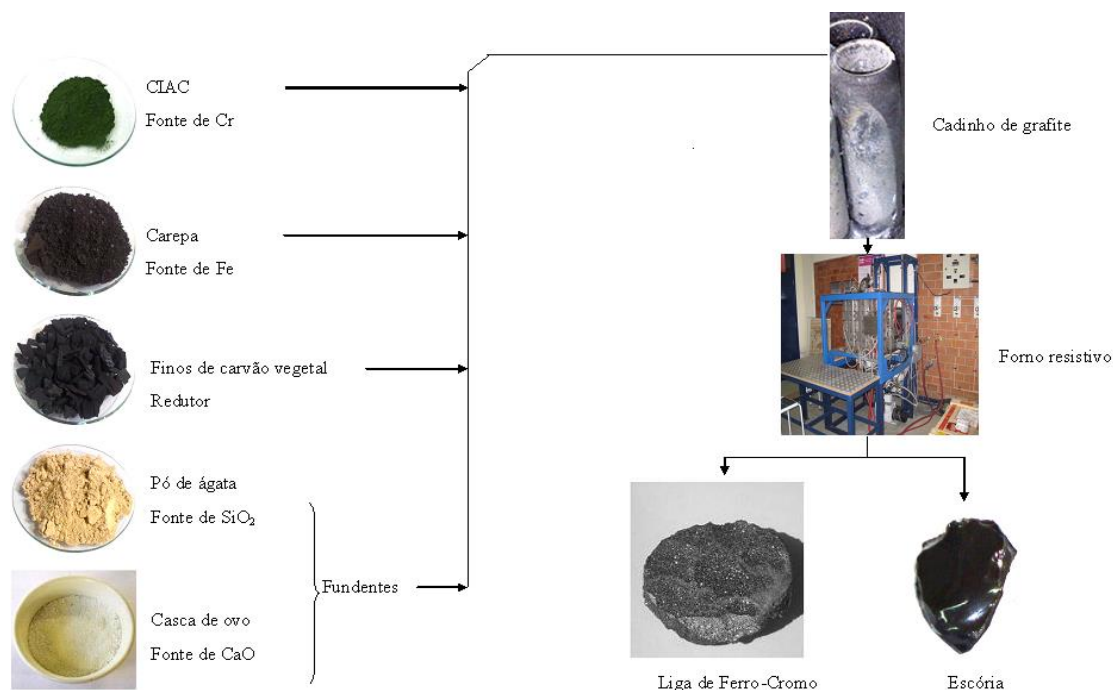


Figura 9. Fluxograma esquemático e matérias-primas e insumos utilizados na produção da liga ferro-cromo em laboratório.

Duas abordagens experimentais com a utilização da CIAC como matéria-prima principal (fonte de cromo) foram adotadas neste trabalho e serão abordadas a seguir. Na primeira delas, a meta foi intensificar a *separação* metal/escória, situando-se a composição da escória num ponto onde a temperatura *líquidus* fosse a menor possível; na segunda, buscou-se uma composição em que a viscosidade da escória fosse a mais adequada. Elas serão apresentadas, adiante, como Experimentos dos Tipos I e II, respectivamente.

Além dessas duas abordagens experimentais principais, abordagens com o objetivo de se realizar comparações — ou seja, facilitar a análise entre diferentes condições/reagentes — e verificações de viabilidade também foram feitas. Nesses experimentos, utilizaram-se reagentes com “pureza analítica” (p.a.) em associação com resíduos industriais citados anteriormente, em uma sequência lógica.

Partindo-se da premissa de que os fabricantes da liga FeCrAC almejam um teor de Cr entre 50-56 % e de carbono por volta de 9 %, estabeleceu-se que a massa dos componentes Fe–Cr–C que entrariam no sistema, em números inteiros, seria: 38 g Fe, 60 g Cr e 10 g C. Contudo, tendo-se em vista a natural variação na composição da CIAC e a sua influência na composição da escória, e a massa perdida para a atmosfera, os valores reais são algo diferente, e foram obtidos via simulação termodinâmica.

a) Experimentos com reagentes Puros

Nos experimentos ‘puros’ utilizou-se uma composição da carga que tem como característica básica o emprego de alguns componentes com pureza analítica, p.a. Eles

formam três grupos distintos de experimentos e foram realizados antes dos experimentos dos tipos I e II.

No primeiro (A), com a exceção do coque, todos os demais componentes têm pureza analítica. No segundo (B), só o Cr_2O_3 tem pureza analítica. Já no terceiro (C), somente a fonte de Cr (CIAC) e o coque não têm a pureza analítica. Salientando que a CIAC pode ser bruta (somente sofreu processo de cominuição) e tratada (tratamento de remoção do fósforo).

As Tabelas 10, 11 e 12 detalham essas informações para uma melhor compreensão desses experimentos.

Tabela 10. Carga inicial do forno para Cr_2O_3 p.a, coque, ferro p.a , óxido fundentes puros (A)

Composição da carga	Composição química	Quantidade de entrada teórica [g]
Cr_2O_3 p.a (54%)	Cr_2O_3	87,7
Coque (10,3%)	Portador de C	16,8
Ferro p.a. (23,4%)	Portador de Fe	38,0
Óxido de cálcio p.a (6,8%)	CaO	11,0
Óxido de silício p.a (5,5%)	SiO_2	9,0
Total		162,5

Tabela 11. Carga inicial do forno para Cr_2O_3 p.a e resíduos (B)

Composição da carga	Composição química	Quantidade de entrada teórica [g]
Cr_2O_3 p.a (44,3%)	Cr_2O_3	60,0
Finos de carvão vegetal (17,5%)	Portador de C	23,7
Carepa (20,8%)	Portador de Fe	37,9
Casca de ovos (5,5%)	Portador de CaO	7,5
Pó de ágata (4,6%)	Portador de SiO_2	6,2
Total		135,3

Tabela 12. Carga inicial do forno para CIAC Lote 2tratada, coque, óxido de cálcio p.a e ferro p.a (C)

Composição da carga	Composição química	Quantidade de entrada teórica [g]
CIAC (60,5%)	Cr	60,00
	Si	16,00
	Al	9,23
	Ca	1,92
	Fe	4,40
	O	66,60
	Outros	27,90
Coque (15,5%)	Portador de C	48,0
Ferro p.a. (10,9%)	Fe	33,6
Óxido de cálcio p.a (13,0%)	CaO	40,0
Total		307,6

b) Experimentos Tipo I

Ensaio do Tipo I foram realizados com os Lotes 1 e 2, conforme já mencionado. A composição da carga foi normalizada da seguinte maneira: para cada 100 g de CIAC (com aditivos para correção de ganga) foram utilizados 15 g de Fe e 30 g de C (ver resultados da simulação). Nesses experimentos, utilizou-se ferro metálico como fonte de material ferroso. O carbono empregado teve origem nos finos de carvão vegetal.

Com o intuito de serem alcançados os seguintes objetivos: (i) obter uma escória totalmente líquida numa grande faixa de temperatura (com um ponto *liquidus* por volta de 1250 °C) de modo a facilitar a separação líquido/líquido entre o metal líquido e a escória (materiais originalmente sólidos, misturados na carga); (ii) proteger o banho metálico do contato com a atmosfera; e (iii) criar uma fase líquida capaz de acolher os constituintes indesejáveis do banho metálico, a sua composição foi otimizada no sistema ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (embora houvesse outros constituintes).

Na correção da ganga da CIAC, o teor de alumina foi tomado por base e assumido ser constante. Dessa forma, foram necessárias apenas adições de CaO e SiO_2 à ganga. A seguir, nas Figuras 10 e 11, são apresentados os diagramas de fases do sistema ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ na temperatura de 1200 °C — onde existe uma pequena porção de escória líquida —, e na temperatura de 1600 °C (com a composição inicial da ganga e a composição final da escória, respectivamente).

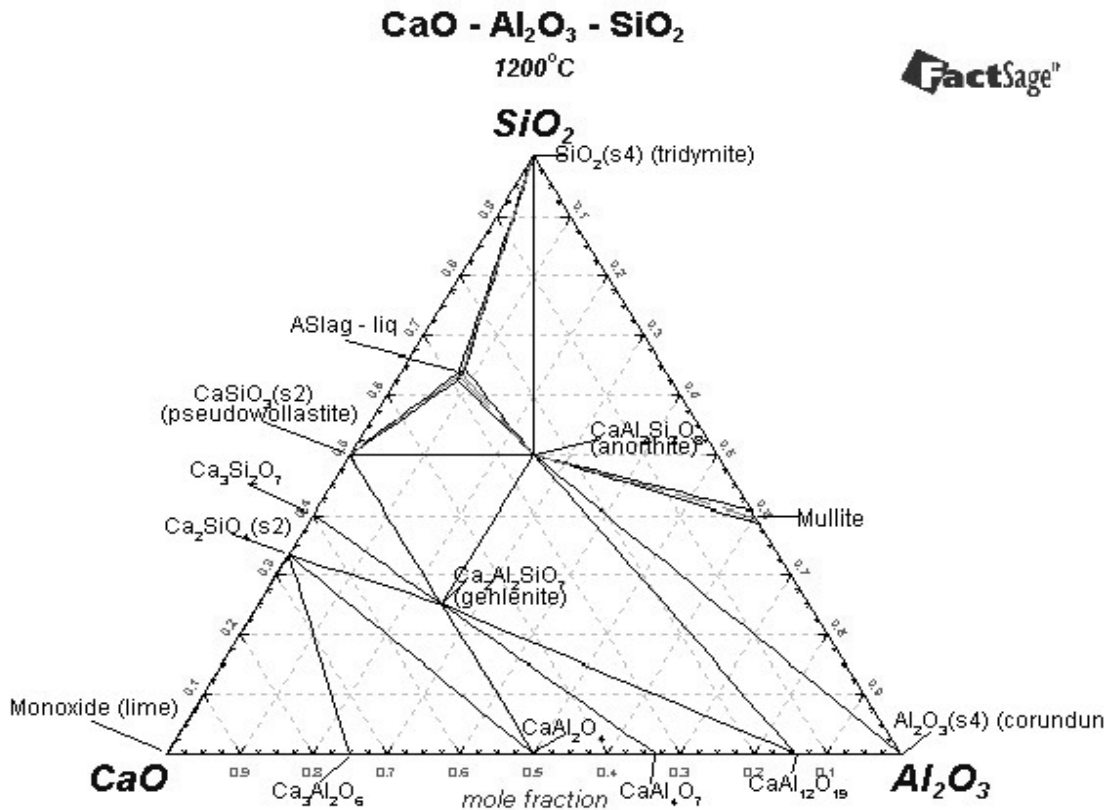


Figura 10. Diagrama SiO₂-CaO-Al₂O₃ na temperatura de 1200 °C

Fonte: FactSage

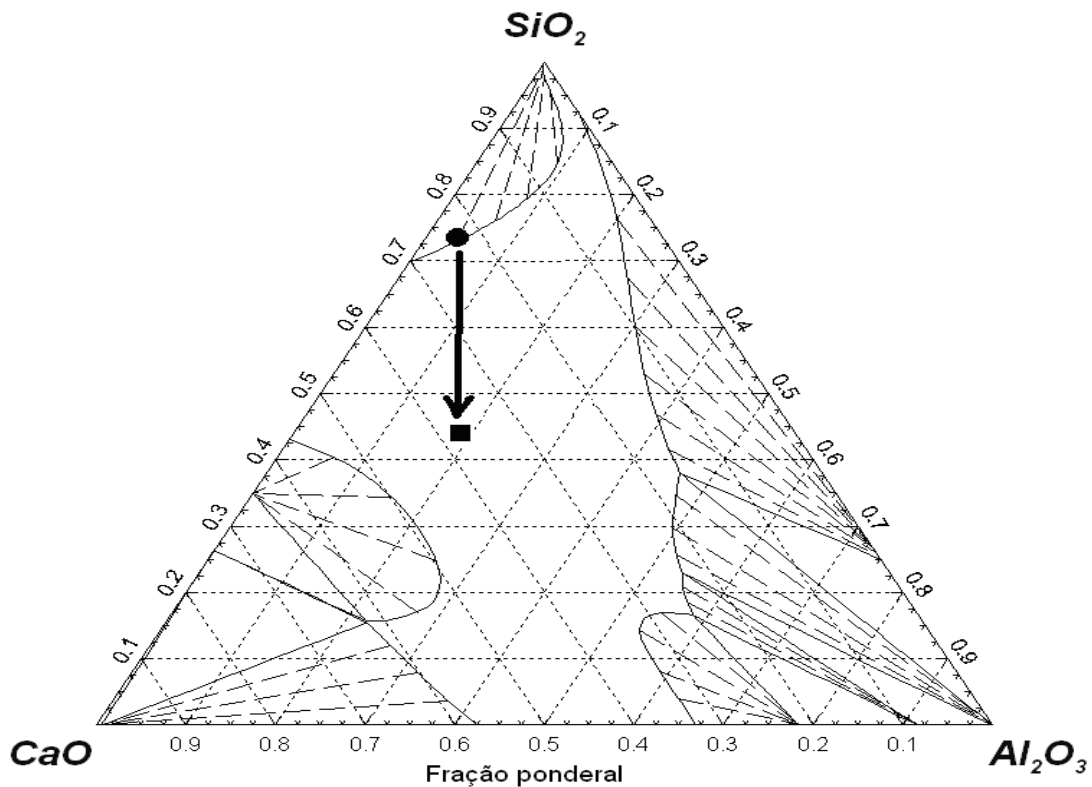


Figura 11. Composições da ganga (circulo) e da escória final corrigida (quadrado) considerando-se apenas o diagrama SiO₂-CaO-Al₂O₃ na temperatura de 1600 °C.

Fonte: FactSage

A quantidade de carbono adicionado para redução foi superestequiométrica, pois que ele deveria ser suficiente para garantir (i) tanto a redução dos óxidos da CIAC e (ii) o teor de carbono da liga (iii), quanto uma atmosfera redutora acima da carga.

O balanço de massa inicial da carga no forno é mostrado na Tabela 13.

Tabela 13. Carga inicial do forno ensaio Tipo I (CIAC bruta e tratada)

Composição da carga	Composição química	Quantidade de entrada teórica (<i>input</i>) [g]
CIAC (51,0%)	Cr	31,7
	Si	12,2
	Al	3,2
	Ca	8,6
	Fe	1,4
	Outros	42,9
Finos de carvão vegetal (15,8%)	Portador de C	31,0
Ferro p.a. (7,6%)	Fe	15,0
Óxido de cálcio p.a. (18,4%)	CaO	36,0
Pó de ágata (7,1%)	Portador de SiO ₂	14,0
Total		196,0

Para facilitar a *reação* entre os constituintes da carga, ela foi compactada (socada) dentro dos próprios cadinhos de grafita (confeccionados em laboratório a partir de material proveniente de eletrodos usados de forno elétrico a arco com dimensões de 165 mm de altura e 31 mm de diâmetro interno), reproduzindo uma situação de briquetagem. Foram realizados quatro ensaios nas mesmas condições, dois ensaios utilizando CIAC bruta e outros dois com CIAC tratada (tratamento de remoção de fósforo).

c) Experimentos Tipo II

Ensaio do Tipo II foram realizados apenas com o Lote 2, conforme mencionado. Para a produção da liga ferro-cromo, a composição da carga foi normalizada da seguinte maneira: para cada 100 g de CIAC (com aditivo para correção da ganga) foram utilizados 26 g de Fe (carepa) e 38 g de C (ver resultados da simulação). O material ferroso adicionado aqui, ao contrário do tipo I, era constituído pela carepa. O carbono empregado teve origem nos finos de carvão vegetal.

De acordo com o que já foi referido anteriormente, nos ensaios do Tipo II almejou-se a obtenção de uma escória de baixa viscosidade. Na Figura 12, a seguir, visualiza-se o diagrama

de iso-viscosidades do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ na temperatura de $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Nesse diagrama, verifica-se que a viscosidade depende fundamentalmente da relação CaO/SiO_2 .

Com intuito de atingir uma menor viscosidade e simultaneamente uma basicidade binária próxima de 1,2 (em relação ao diagrama ternário $\text{SiO}_2\text{ - CaO - Al}_2\text{O}_3$), foi necessária somente a adição de óxido de cálcio. Ao se efetuar a correção da ganga, foi possível tirar proveito da sinergia entre uma baixa viscosidade e uma basicidade elevada.

A correção levou em conta apenas a adição de CaO . A meta de composição das escórias era a seguinte: 18,6% Al_2O_3 ; 44,7% CaO e 36,6% SiO_2 .

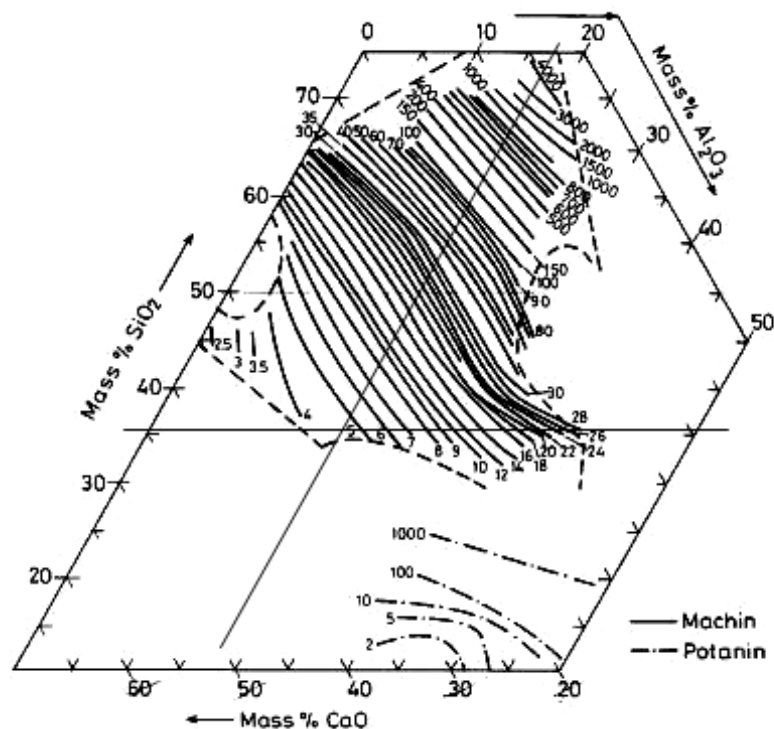


Figura 12. Diagrama da iso-viscosidade na temperatura de $1500\text{ }^\circ\text{C}$ Machin et al.
Fonte: Slag Atlas (1995)

A quantidade de carbono superestequiométrica dos experimentos do Tipo II é necessária não somente para (i) a redução dos óxidos da CIAC e (ii) a saturação da ferro-liga, mas também para (iii) se efetuar a redução dos óxidos presentes na carepa, além de (iv) garantir uma atmosfera redutora acima da carga. Disso resultou que, em relação aos experimentos do Tipo I, uma quantidade maior de carbono teve de ser adicionada.

As massas dos componentes da carga inicial do forno pode ser vista na Tabela 14, apresentada a seguir.

Tabela 14. Carga inicial do forno para os ensaios do Tipo II (CIAC bruta e tratada)

Composição da carga	Composição química	Quantidade de entrada teórica [g]
CIAC (53,6%)	Cr	60,00
	Si	16,00
	Al	9,23
	Ca	1,92
	Fe	4,40
	O	66,60
	Outros	27,90
Finos de carvão vegetal (20,2%)	Portador de C	70,0
Carepa (14,1%)	Portador de Fe	49,0
Casca de ovo (12,1%)	Portador de CaO	42,0
Total		347,0

Todos os ensaios de redução foram realizados à temperatura de 1600 °C em um forno resistivo Linn, modelo HT-2100, representado de forma esquemática na Figura 13. Esse forno é basicamente um tubo de grafite vertical com um diâmetro interno de 145 mm, colocado em um ambiente isolado termicamente. Durante a operação, a câmara recebeu uma injeção contínua de argônio de alta pureza para remoção dos gases derivados da redução.

O aquecimento do forno foi realizado na razão de 5 °C por minuto até ser atingida a temperatura de 1650 °C (1600 °C dentro do tubo de grafite). A carga foi mantida nessa temperatura por 30 minutos para os ensaios do Tipo 1 e 60 minutos para os ensaios do Tipo 2. Após o ensaio, ela foi resfriada dentro do forno até a temperatura ambiente.

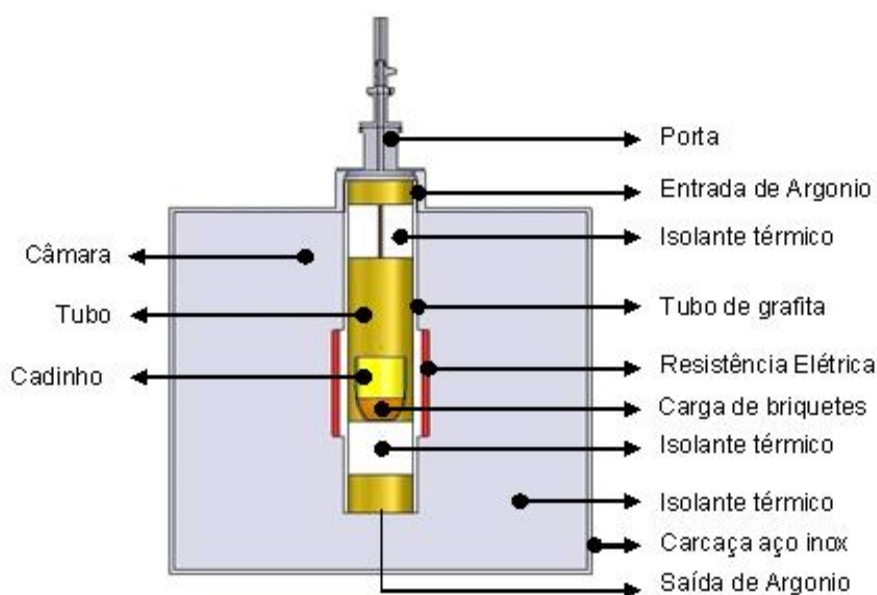


Figura 13. Diagrama esquemático do forno que empregado nos ensaios de redução

Fonte: Buzin apud adaptado de Bielefeldt et al. (2007)

3.2.4 Análises das ligas FeCr-AC e escória produzidas

Para caracterização da liga obtida, foram realizadas várias análises. A determinação de carbono e enxofre foi feita conforme a norma ASTM E 1019 (1994) com os equipamentos LECO CS 444, LECO CS 444 e CS 600. Essas análises foram efetuadas na CSN e Ferbasa, respectivamente. As análises do cromo, fósforo e do silício foram feitas pela técnica de fluorescência de raios-X – PANALYTICAL AXIONS FAST, realizadas na CSN. No entanto, nas análises dos mesmos elementos realizadas na Ferbasa, as técnicas foram as seguintes:

- Método clássico volumétrico por iodometria indireta para Cromo Total
- Método clássico gravimétrico, desidratação com ácido perclórico para o Silício
- Método clássico volumétrico com cloreto de estanho II – dicromato de potássio para o Ferro Total
- Fósforo – Espectrofotometria UV – Visível (azul de molibdênio – método JIS)

Um outro conjunto de ligas para a determinação do cromo foi analisada pela técnica descrita na norma ASTM E363 (2003); as determinações de silício e fósforo, por espectrometria por plasma induzido – ICP; e o carbono e enxofre, determinados no equipamento LECO CS 444. As análises foram realizadas na Gerdau.

Para a caracterização de todas as escórias, usou-se a técnica fluorescência de raios-X, realizadas na Gerdau.

Para a determinação do percentual de recuperação de cromo obtido nos ensaios de redução, foi utilizada a seguinte equação:

$$RCr = \frac{(M \text{ da liga (g)} \times \% Cr \text{ na liga} + 100 + M \text{ da escória (g)} \times \% Cr \text{ na escória} + 100)}{(M \text{ da CIAC (g)} \times \% Cr \text{ na CIAC} + 100)} \times 100 \quad \dots(11)$$

Onde: RCr = recuperação de cromo

M = massa (g)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos no presente trabalho, bem como a sua discussão.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CIAC

Uma fotografia da CIAC após a cominuição é demonstrada na Figura 14. A CIAC apresenta uma coloração esverdeada típica do óxido de cromo, gerado no processo de incineração.



Figura 14. Aspecto da CIAC bruta destorroada.

Fonte: Autora (2007)

Na Figura 15, é apresentada a análise mineralógica da CIAC bruta obtida por difração de raios-X. Os resultados demonstram que os principais compostos cristalinos presentes no material são os seguintes: a eskolaita (Cr_2O_3), o quartzo (SiO_2), a cristobalita *alfa* (SiO_2) e a anidrita (CaSO_4). Também foram identificadas outras espécies contendo cromo, como a cromatita (CaCrO_4) e a cromita de alumínio ($\text{Fe}(\text{Al}_3\text{Cr})_2\text{O}_4$). Este resultado pode ser confirmado pelos estudos realizados por Godinho (2006). Nos estudos de Fernandes e Ferreira (2007), as cinzas produzidas pela incineração de resíduos de couro de Portugal, além de conterem cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), quartzo (SiO_2) e anidrita (CaSO_4), evidenciam a presença do rutilo (TiO_2).

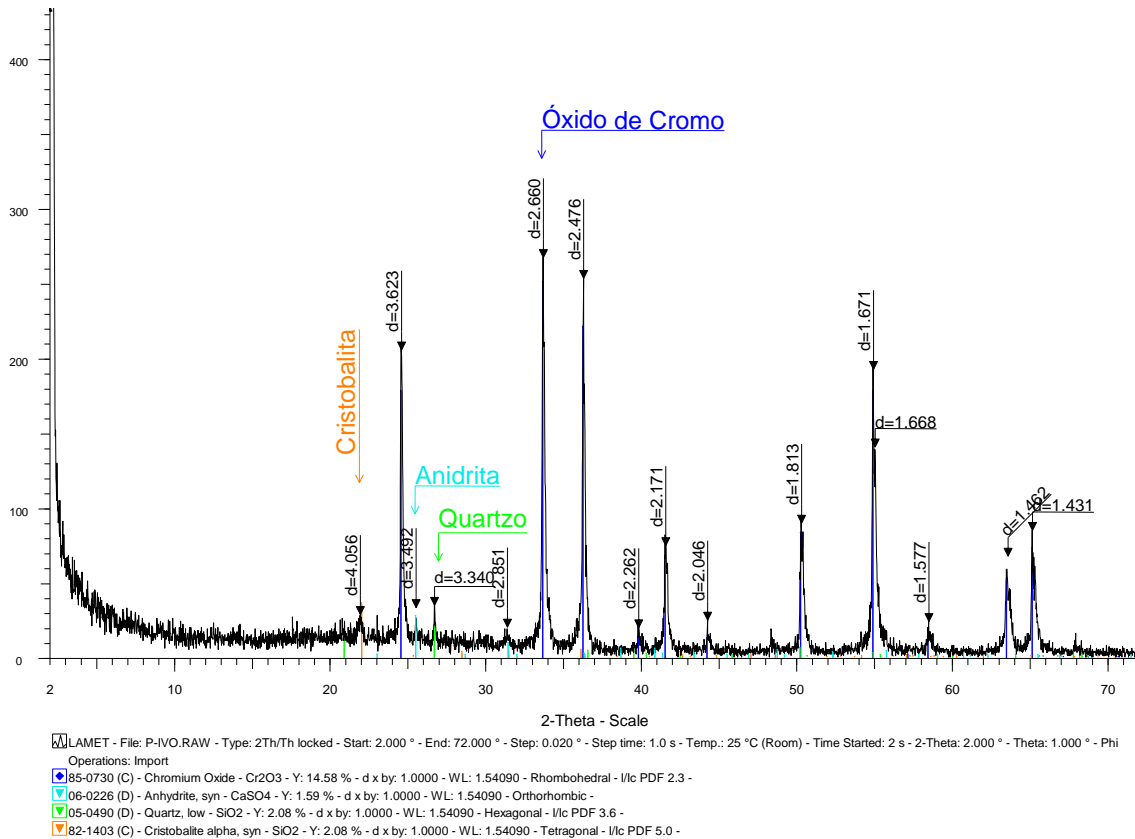


Figura 15. Difração de raios-X da CIAC bruta.

Na Tabela 15, mostra-se a composição química da CIAC bruta Lote 1 e também o resultado de uma comparação com o concentrado de cromita utilizado por Zambrano (2009) e Beneduce (2002) em seus estudos, pois este concentrado é matéria-prima para a produção de FeCr. Observa-se que há similaridade nas concentrações de ferro e cromo, contudo a concentração de fósforo é alta em comparação com a da cromita.

Tabela 15. Composição química da CIAC bruta Lote 1 e da cromita [valores em % em massa].

	Al	C	Ca	Cr	Fe	P	S	Si	Mg
CIAC	4,51	0,1	3,3	29,73	11,5	0,288	0,3	14,1	NA
Cromita*	9,15	NA	0,27	28,19	13,1	0,007	NA	2,65	9,37

* Cromita - minério concentrado; convertido para % elementar

NA – não analisado

Fonte: Autora (2011)

Além disso, fica clara a diferença entre as gangas — silicosa na CIAC e magnésiana na cromita. Este fato é de fundamental importância nas questões associadas à correção das escórias.

Os resultados da análise elementar da CIAC bruta nos Lotes 1, 2 e 3 são apresentados na Tabela 16. Pode-se observar que as concentrações de cromo estão condizentes com aquelas obtidas por Godinho (2006), que descreve concentrações de cromo que variaram de 30 a 50%. Os baixos valores de C e N indicam que o processo de combustão foi eficiente, promovendo a remoção quase completa da matéria orgânica.

Tabela 16. Análise elementar da CIAC bruta, resultado [% em massa].

Elemento químico	CIAC Bruta		
	Resultado [% em massa]		
	Lote 1	Lote 2	Lote 3
Al	4,51	4,96	3,15
C	0,10	NA	NA
Ca	3,30	1,03	1,76
Cr	29,73	32,27	14,26
Fe	11,51	2,39	2,36
N	0,07	NA	NA
P	0,288	2,47	1,34
S	0,31	0,31	1,01
Si	14,12	8,61	4,98
Ti	<0,3	0,30	3,40

NA - não analisado

Fonte: Autora (2012)

4.2 TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DO FÓSFORO DA CIAC

4.2.1 Estudo termodinâmico da lixiviação

A liga ferro-cromo, que constitui a base para a fabricação de aço inoxidável, deve ter um conteúdo de fósforo previamente ajustado para valores baixos — uma vez que a remoção ou ajuste da concentração desse elemento durante a produção de aço inoxidável é difícil e tende a causar uma significativa perda de cromo para a escória. Assim, durante a produção da liga FeCr, devido às condições fortemente redutoras do processo pirometalúrgico, existe a forte tendência de incorporação da maior parte — se não do total — do elemento P contido nas matérias-primas utilizadas.

Foi empregado fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) para simular os compostos contendo fósforo presentes na CIAC. Três quantidades diferentes de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — 0,01, 0,1 e 0,2 mol

— que correspondem a 0,62, 6,2, e 12,4 gramas de P, respectivamente, foram adicionadas à água. A reação do HCl com fosfato de cálcio foi descrita anteriormente na equação (8) no capítulo 2. Revisão da Literatura, item ‘2.6 Fósforo e desfosforação’. E dependendo da quantidade de ácido utilizada, também pode formar ácido fosfórico (LAPIDO-LOUREIRO, 2000), conforme a equação (11):



O produto final, sob a forma iônica, da reação (8) é o H_2PO_4^- . Estes resultados estão de acordo com o diagrama de Pourbaix (que mostra apenas as espécies predominantes) para soluções levemente e fortemente ácidas contendo P (Figura 16).

Vários íons e espécies aquosas foram usados nas simulações da lixiviação do fósforo. Mostradas na sequência a seguir, estão apenas as que contêm P: $\text{PH}_3(\text{aq})$, $\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}(\text{aq})$, $\text{HPO}_3^{2-}(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{PO}_3^-(\text{aq})$, $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-(\text{aq})$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{aq})$.

Para a simulação da lixiviação da CIAC em uma solução aquosa de ácido clorídrico, foi utilizado 1 L de água, com uma quantidade *variável* de HCl. O pH da solução foi registrado para cada quantidade de HCl utilizada.

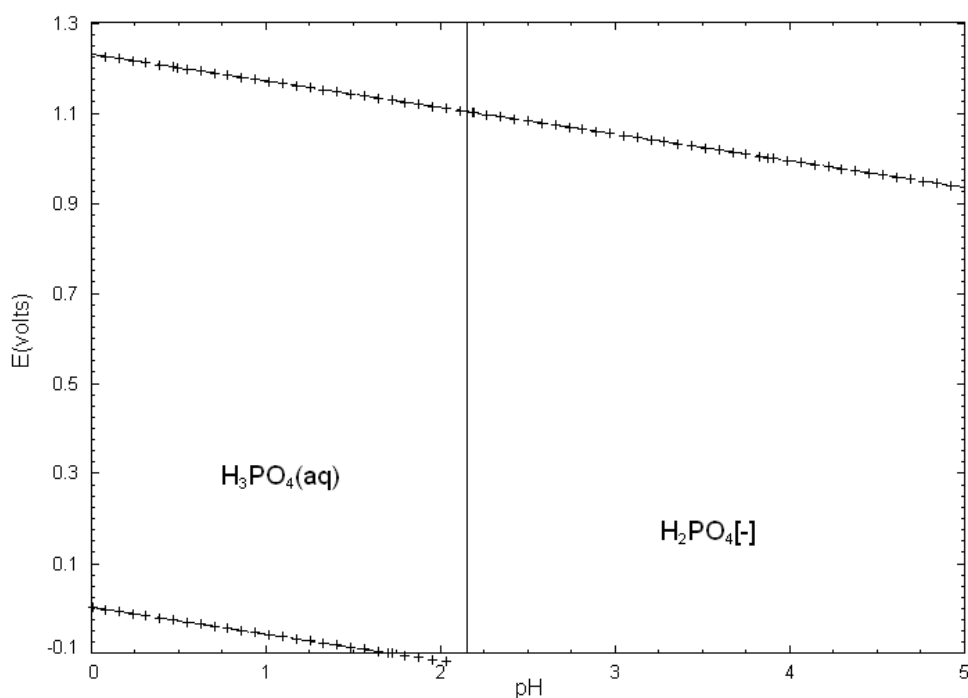


Figura 16. Diagrama de Pourbaix para os compostos contendo fósforo (espécie predominante como uma função do potencial redox e pH); m (molalidade) = 1 calculado com o FactSage
Fonte: Bale et al. (2002)

Na Figura 17 são apresentados os resultados da simulação em função do pH. Nessa figura, o P (na sol. aquosa) expressa a soma das quantidades desse elemento em cada uma das substâncias portadoras de P presentes na solução aquosa, enquanto que P (total) exprime a quantidade de P adicionada ao sistema como fosfato de cálcio. O quociente entre os dois expressará, portanto, a capacidade do meio lixiviante de solubilizar o P.

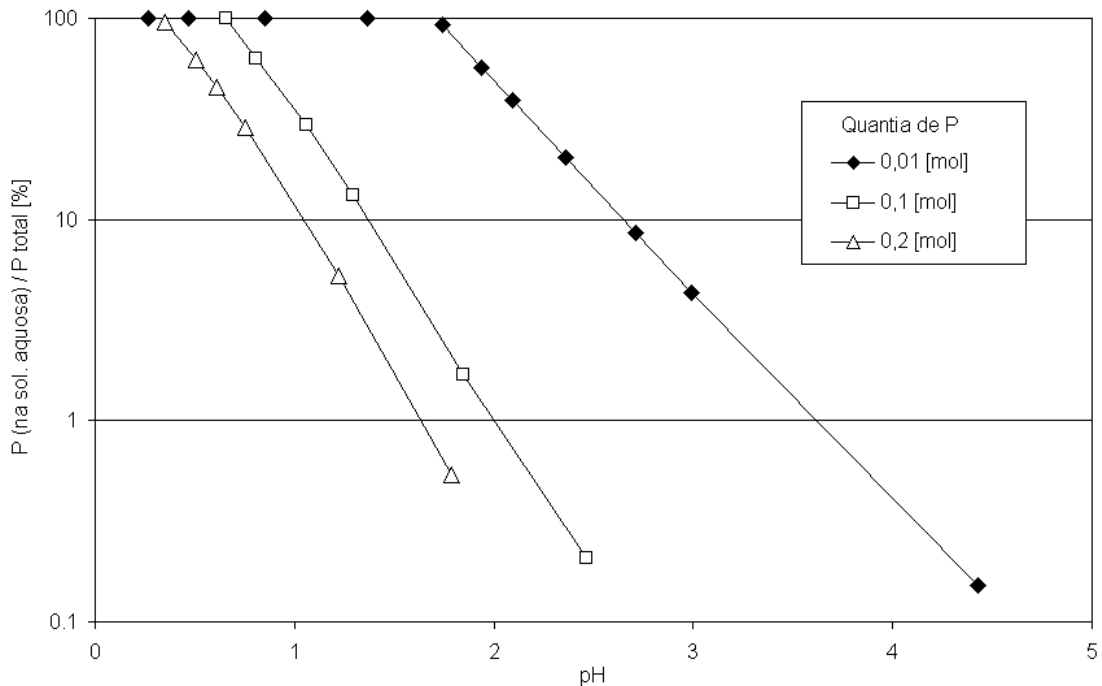


Figura 17. Porcentagem teórica de fósforo dissolvido em uma solução de ácido clorídrico em água em relação à quantia de P total adicionada ao sistema, como uma função do pH, para 0,01, 0,1 e 0,2 mol de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ em 1 [L] de água calculado com o FactSage.

Fonte: Bale et al. (2002)

Pode-se afirmar, a partir dos resultados, que valores baixos para o pH da solução podem dissolver na solução aquosa de HCl quantias elevadas de fosfato de cálcio; ou, ao contrário, valores mais elevados de pH podem ser insuficientes para se atingir cem por cento teórico de dissolução.

4.2.2 Tratamento para remoção do fósforo da CIAC

Conforme foi mencionado no capítulo 3 Materiais e Métodos, foram utilizados os Lotes 2 e 3 da CIAC. Também foi referido anteriormente que o tratamento consistiu na lixiviação ácida da CIAC pela produção de HCl *in situ* através da mistura de soluções aquosas de H_2SO_4 com NaCl.

Para cada 100 g de CIAC foram utilizados: (i) 4 g de NaCl; (ii) 16 mL de H₂O; e por último, (iii) 8 mL de H₂SO₄, em temperatura ambiente. Utilizaram-se as proporções mássicas de H₂SO₄ / NaCl de 2: 1 e de H₂SO₄ / H₂O de 1: 2. Considerando a reação completa, são gerados aproximadamente 2,5 g de HCl.

O resultado do tratamento exploratório de extração do P da CIAC, obtido por meio de análise de alíquotas da solução lixiviada, pode ser observado na Figura 18.

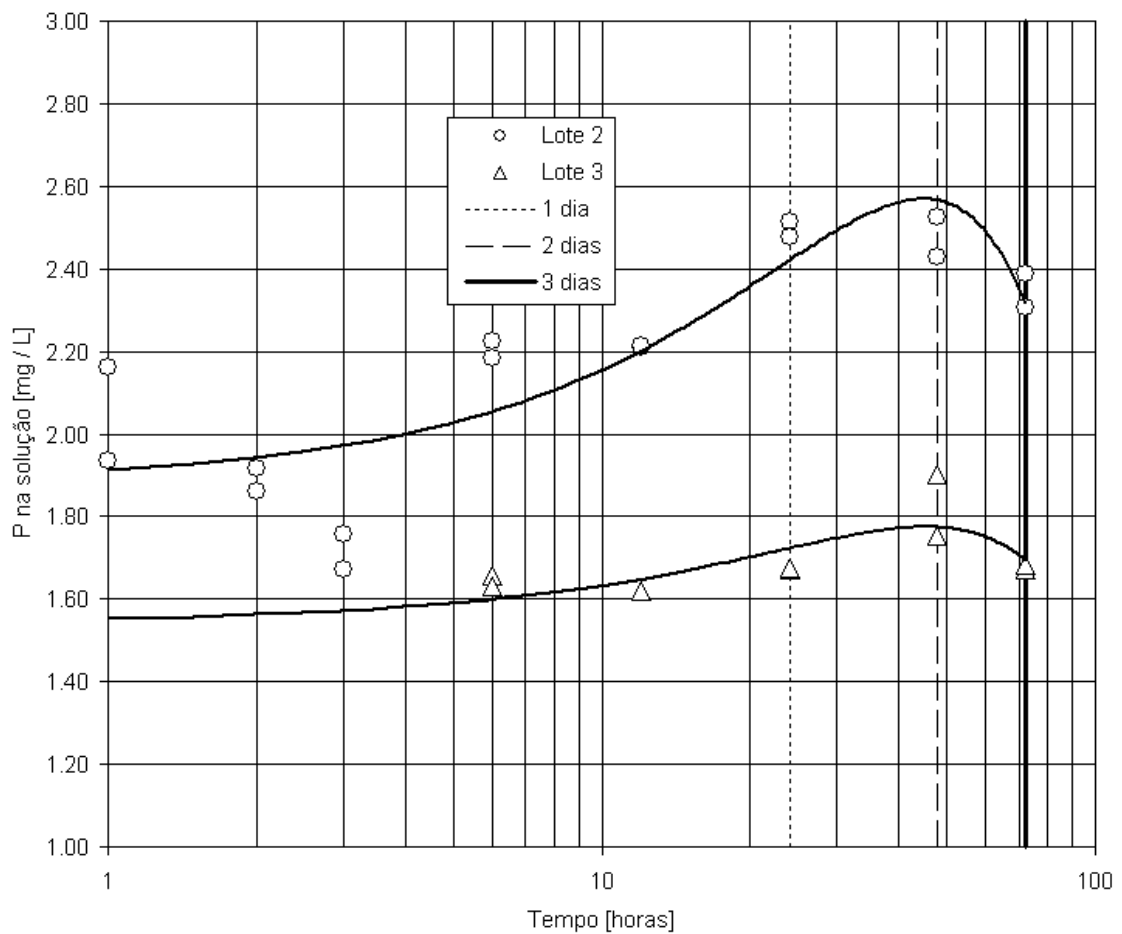


Figura 18. Fósforo contido no lixiviado em função do tempo

Fonte: Autora (2011).

Os resultados demonstraram que a quantidade de fósforo na solução tem um comportamento tal, em função do tempo, que leva à conclusão de que a manutenção dos sólidos para um longo período de tempo em contato com a solução pode não proporcionar uma vantagem extraordinária na extração do P da CIAC.

Por causa desse comportamento, adotou-se como *tempo de repouso* das amostras (tratamento de lixiviação) de 1 (um) dia para o Lote 2 e de 2 (dois) dias para o Lote 3. Os resultados da composição química de CIAC após tratamento de extração do fósforo (Lotes 2 e 3) estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Análise elementar da CIAC (Lotes 2 e 3) *bruta* (antes do tratamento) e *tratada* (após tratamento de solubilização nos tempos preconizados: 1 e 2 dias, respectivamente), resultado [% em massa].

CIAC				
Elemento	Lote 2		Lote 3	
	Bruta	Tratada	Bruta	Tratada
Al	4,96	4,14	3,15	2,46
Ca	1,03	0,67	1,76	1,45
Cr	32,27	32,61	14,26	13,53
Fe	2,39	1,98	2,36	2,07
P	2,47	1,06	1,34	0,62
S	0,31	0,60	1,01	1,68
Si	8,61	9,33	4,68	4,94
Ti	0,30	0,31	3,40	3,56

Fonte: Autora (2011)

Conforme pode ser visto a partir dos valores indicados, o teor de fósforo é diferente nas duas amostras (por causa de lotes diferentes de amostras). Isso se deve à heterogeneidade natural na composição dos resíduos que são incinerados. Comparando-se os resultados das análises efetuadas antes do tratamento (*bruta*) e após a lixiviação (*tratada*), é possível observar que há uma diminuição acentuada nos níveis de P. O percentual de P extraído da CIAC foi de 57% para o Lote 2 e de 53% para Lote 3, calculado conforme a equação (9).

Estudos realizados por Padilha (2011) para a remoção do fósforo na CIAC utilizando ácido sulfúrico como agente lixiviante e com aquecimento mostram 98% de remoção de fósforo das cinzas. Esse mesmo autor utilizou nos seus experimentos um ataque em condições muito mais rigorosas — com aquecimento, agitação e uma solução mais concentrada de ácido.

4.3 ENSAIOS DE REDUÇÃO

Adotaram-se para os ensaios de redução os procedimentos mencionados no capítulo 3 Materiais e Métodos. A seguir, serão apresentados os resultados da simulação e os experimentais.

4.3.1 Experimentos ‘materiais puros’

4.3.1.1 Simulação termodinâmica

Para a simulação termodinâmica da redução carbotérmica da carga foi utilizado o aplicativo FactSage (versão 6.1). Na sequência, está transcrito o resultado da simulação da redução carbotérmica com materiais com pureza analítica, Puros + Puros (A).

T = 1600.00 C

P = 1.00000E+00 atm

V = 1.53707E+01 dm³

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gram
Cr	6.0000E+01
Fe	3.8000E+01
C	1.5000E+01
Ar	3.9948E+00
SiO ₂	4.5000E+00
CaO	5.5000E+00

	EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	FUGACITY
PHASE: gas_ideal	mol		atm
Ar_FACT53	1.0000E-01	1.0000E+00	1.0000E+00
TOTAL:	1.0000E-01	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: LIQUID	gram	MASS FRACTION	ACTIVITY
Fe	3.7997E+01	3.4675E-01	1.9923E-01
C	1.1638E+01	1.0620E-01	1.0303E-02
Cr	5.9921E+01	5.4683E-01	6.7137E-02
Si	2.2987E-02	2.0978E-04	1.6791E-04
O	1.1097E-04	1.0127E-06	2.5809E-05
CrO	4.6482E-04	4.2419E-06	2.5437E-05
Cr ₂ O	3.1581E-04	2.8820E-06	9.7933E-06
SiO	7.9444E-05	7.2499E-07	6.7054E-06
Ca	1.2108E-07	1.1050E-09	7.3031E-08
CaO	5.6936E-06	5.1958E-08	3.7779E-07

TOTAL:	1.0958E+02	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: ASlag-liq	gram	MASS FRACTION	ACTIVITY
SiO2	4.4507E+00	4.4251E-01	1.1509E-01
CaO	5.5000E+00	5.4683E-01	3.8655E-03
FeO	4.2776E-03	4.2530E-04	6.4187E-04
Fe2O3	1.6085E-06	1.5992E-07	2.4503E-12
CrO	9.3118E-02	9.2582E-03	1.8555E-02
Cr2O3	9.7943E-03	9.7380E-04	1.6438E-05
TOTAL:	1.0058E+01	1.0000E+00	1.0000E+00
	gram		ACTIVITY
C_graphite(s)_FACT53	3.3622E+00		1.0000E+00

Verifica-se que a liga FeCr — que apresenta um teor de 54,7 % Cr e 10,6 % de C — atinge o objetivo. A natureza da escória é nitidamente CaO-SiO₂, com basicidade binária (B) de 1,24. O excesso de carbono planejado foi suficiente, pois 3,4 gramas de carbono restariam após o ensaio.

Para os experimentos “puros” seguintes (Puros+ resíduos(B) e CIAC + puros(C)) não foi feita nenhuma simulação. A simulação não distinguiria entre alguns dos elementos das cargas — por exemplo, o carbono provindo com os componentes das cargas dos tipos B e C —, ou as características das cargas são de tal ordem que as simulações que foram efetuadas com os experimentos Tipos I e II são suficientes para este tipo de análise.

4.3.1.2 Resultados experimentais

Conforme já foi mencionado, os ensaios dos experimentos ‘materiais puros’ foram realizados com reagentes de ‘pureza analítica’ (p.a.) em associação com resíduos industriais. As fontes de cromo foram: Cr₂O₃ p.a. e CIAC (Lote 2 tratada). As amostras foram reduzidas na temperatura de 1600 °C (permanência nesta isoterma de 60 minutos) e após, foram resfriadas dentro do forno. A carga foi constituída por: Cr₂O₃ p.a, ferro p.a., coque, CaO p.a. e SiO₂ p.a.

Os resultados dos ensaios dos experimentos materiais puros (A) podem ser observados na Tabela 18. Adicionalmente, nessa tabela apresenta-se a especificação para liga FeCrAC comercial dada pelo Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior do Brasil — Secretária de Comercio Exterior do Brasil — circular Secex 77-2003.

Tabela 18. Análise elementar da liga FeCr-Ac obtida no ensaio dos experimentos materiais puros (A), resultado % em massa.

Carga		Análise da liga FeCrAC					
Cr ₂ O ₃ p.a	Massa da carga (g)	Massa (g)	Composição química				
			% C	% Cr	% P	% S	% Si
Especificação da liga FeCr-AC comercial-circular Secex 77- 2003			6 - 9	50 (mín.)	0,04	0,03	5 (máx.)
Cr ₂ O ₃	163,1	100,2	8,91*	63,40*	0,031*	0,048*	0,79*
Cr ₂ O ₃	163,1	100,2	9,04**	54,37**	0,015**	0,051**	4,39**
Cr ₂ O ₃	127,8	72,9	9,19*	55,08*	4,01*	0,043*	1,72*

*análises realizadas na CSN

**análises realizadas na Ferbasa

Fonte: Autora (2012)

Quando comparados os resultados experimentais aos da simulação, verifica-se que as ligas obtidas apresentam teores de Cr mais elevados e teores de C inferiores aos da simulação. Observa-se também que a composição da liga obtida está em conformidade com o especificado na ‘circular Secex’.

A redução dos materiais puros (B) também foi efetuada nas mesmas condições da anterior. A carga era constituída por: Cr₂O₃ p.a, carepa, finos de carvão vegetal, casca de ovos, pó de agata. O resultado do experimento pode ser observado na Tabela 19.

Tabela 19. Análise elementar da liga FeCr-Ac obtida no ensaio dos experimentos materiais puros (B), resultado % em massa.

Carga		Análise da liga FeCrAC					
Cr ₂ O ₃ p.a	Massa da carga (g)	Massa (g)	Composição química				
			% C	% Cr	% P	% S	% Si
Especificação da liga FeCr-AC comercial-circular Secex 77- 2003			6 - 9	50 (mín.)	0,04	0,03	5 (máx.)
Cr ₂ O ₃	128,7	64,6	9,45	63,89	0,09	0,016	0,76

Análise realizada na CSN

Fonte: Autora (2012)

Comparando-se o experimento (A) com o experimento (B), nos quais a fonte de carbono passou de coque para finos de carvão vegetal, ocorreu um pequeno aumento no teor de carbono, passando de 9,04% (n=3) para 9,45 % e uma redução no teor de S (os finos de carvão vegetal possuem teores de S menores do que o coque). Já em relação ao teor de P, houve um aumento (é sabido que o carvão vegetal possui teor de P mais elevado que no carvão mineral). Esta constatação é confirmada em estudos realizados por Machado et al. (2011), que avaliaram a reatividade ao CO₂ de diferentes carvões nacionais (mineral e vegetal) visando à injeção em altos-fornos. A análise elementar e análise imediata indicam que o alto teor de enxofre (1%) e o elevado teor de cinzas (15,7%) são fatores limitantes para uso deste carvão mineral no processo PCI (pulverized coal injection). A composição química das cinzas dos carvões mostra teores elevados de SiO₂ e Al₂O₃ no carvão mineral e teores elevados de CaO e SiO₂, e teores de P₂O₅ de 0,05% no carvão mineral e de 1,29 % no carvão vegetal, sendo que o teor de P alto no carvão é indesejado na produção de aço.

O experimento CIAC + Puros (C), assim com nos experimentos anteriores, ocorreu na temperatura de 1600 °C (permanência nesta isoterma: 60 minutos) e, após, foi resfriado dentro do forno. A carga foi constituída por: CIAC tratada (Lote 2), ferro p.a., coque, CaO p.a. e SiO₂ p.a. A composição química da liga obtida nestes experimentos CIAC + puros (C), pode ser observada na Tabela 20.

Tabela 20. Análise elementar da liga FeCr-Ac obtida no ensaio dos experimentos materiais puros (C), resultado % em massa.

Carga		Análise da liga FeCrAC					
CIAC	Massa da carga (g)	Massa (g)	Composição química				
			% C	% Cr	% P	% S	% Si
Especificação da liga FeCr-AC comercial-circular Secex 77- 2003			6 - 9	50 (min.)	0,04	0,03	5 (máx.)
Lote 2 tratada	148,3	53,4	7,56	55,09	1,52	0,5	8,62

Análise realizada na CSN

Fonte: Autora (2012)

O resultado obtido no experimento materiais puros (C) corrobora para que os valores mais alto de P, S e Si na liga, em comparação aos experimentos (A) e (B), provém da composição da CIAC como fonte de cromo.

A composição química das escórias obtidas nos experimentos materiais puros (A) e CIAC + Puros (C) pode ser observada na Tabela 21, juntamente com o valor da basicidade binária ($BAS = CaO / SiO_2$). Não foi realizada análise do experimento materiais puros (B) por insuficiente quantidade de escória para análise.

Tabela 21. Composição química da escória experimentos matérias puros (A) e CIAC + Puros (C), resultados em % em massa.

Cr ₂ O ₃ / CIAC	Análise da escória								
	Massa (g)	Composição química							
	% Al ₂ O ₃	% CaO	% Cr ₂ O ₃	% MgO	% P ₂ O ₅	% S	% SiO ₂	BAS	
Cr ₂ O ₃ (A)	8,6	3,66	37,86	0,41	3,78	0,008	0,068	52,08	0,73
Lote 2 tratada (C)	31,7	25,18	31,42	0,37	3,69	0,013	3,31	33,21	0,95

Fonte: Autora (2012)

A natureza da escória do experimento matérias puros (A) é de SiO₂-CaO, com basicidade (BAS) igual a 0,73 – inferior ao obtido na simulação, 1,24. A natureza da escória do experimento CIAC + Puros (C) é SiO₂ – CaO – Al₂O₃, com basicidade igual a 0,95. O teor elevado de Al₂O₃ no experimento CIAC tratada + Puros (C) deve-se à composição da CIAC.

4.3.2 Experimentos Tipo I

4.3.2.1 Simulação termodinâmica

Uma simulação termodinâmica foi realizada com os dados da carga do experimento do Tipo I (CIAC + finos de carvão vegetal + Fe p.a + CaO p.a + pó de ágata (D)). Os resultados estão transcritos a seguir.

T = 1600.00 C

P = 1.00000E+00 atm

V = 4.30312E+02 dm³

STREAM CONSTITUENTS AMOUNT/gram

Cr 3.2210E+01

Si 8.6100E+00

Al	4.9600E+00
Fe	2.3900E+00
Ca	1.0300E+00
S	0.0000E+00
C	4.0000E+01
P	0.0000E+00
O	5.6700E+01
Fe	1.5000E+01
Ar	4.0000E+00
CaO	3.6000E+01
SiO2	1.4000E+01
O	0.0000E+00

	EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	FUGACITY
PHASE: gas_ideal	mol		atm
CO_FACT	2.6993E+00	9.6419E-01	9.6419E-01
Ar_FACT	1.0013E-01	3.5766E-02	3.5766E-02
CO2_FACT	1.3164E-04	4.7022E-05	4.7022E-05
O2_FACT	1.1495E-15	4.1059E-16	4.1059E-16
TOTAL:	2.7996E+00	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: LIQUID	gram	MASS FRACTION	ACTIVITY
Fe	1.7389E+01	3.0892E-01	1.6600E-01
C	5.7025E+00	1.0131E-01	1.0319E-02
Cr	3.2210E+01	5.7223E-01	7.0310E-02
Al	1.6422E-03	2.9175E-05	6.4779E-05
Si	9.8555E-01	1.7509E-02	1.1618E-02
O	5.0110E-06	8.9023E-08	2.1193E-06
AlO	1.6283E-05	2.8928E-07	2.5635E-06
Al2O	2.9215E-06	5.1903E-08	2.8257E-07
CrO	2.1980E-05	3.9050E-07	2.1874E-06
Cr2O	1.5640E-05	2.7785E-07	8.8195E-07
SiO	2.4821E-04	4.4096E-06	3.8098E-05
Ca	1.8040E-06	3.2049E-08	1.2746E-06
CaO	4.4870E-06	7.9714E-08	5.4143E-07

TOTAL:	5.6289E+01	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: ASlag-liquid	gram	MASS FRACTION	ACTIVITY
FeO	1.8536E-03	2.4034E-05	4.5365E-05
SiO2	3.0311E+01	3.9302E-01	5.3694E-02
CaO	3.7441E+01	4.8548E-01	5.5397E-03
Al2O3	9.3686E+00	1.2148E-01	7.4670E-03
Fe2O3	4.7877E-07	6.2080E-09	1.0883E-15
TOTAL:	7.7123E+01	1.0000E+00	1.0000E+00
	gram		ACTIVITY
C_c<graphite>(s)_FSstel	1.8754E+00		1.0000E+00

Observa-se que a liga FeCr apresenta um teor de 57,2 % Cr e 10,0 % de C. A natureza da escória é, agora, CaO-SiO₂-Al₂O₃, com basicidade binária BAS = 1,24. O excesso de carbono planejado é suficiente. Ainda restariam 1,9 g após o ensaio.

4.3.2.2 Resultados experimentais

Conforme já foi referido, os ensaios do Tipo I (D) foram realizados com os Lote 1 e 2. As amostras foram reduzidas na temperatura de 1600 °C (permanência nesta isoterma: 30 minutos) e após, foram resfriadas dentro do forno. A carga era constituída por: CIAC (51%), ferro p.a. (7,6%), finos de carvão vegetal (15,8%), CaO p.a. (15,8%) e pó de ágata (7,1%) para uma quantidade de carga de 196 g (entrada teórica, *input*). Os resultados dos ensaios podem ser observados na Tabela 22.

Tabela 22. Análise elementar da liga FeCr-Ac obtida no ensaio dos experimentos Tipo I (D); resultado % em massa.

Carga		Análise da liga FeCrAC					
Lotes	Massa da carga (g)	Massa (g)	Composição química				
CIAC bruta / CIAC tratada		% C	% Cr	% P	% S	% Si	
Especificação da liga FeCr-AC comercial- circular Secex 77- 2003		-	6 - 9	50 (mín.)	0,04	0,03	5 (máx.)
Lote 1- bruta	148	42,4	7,50	49,98	0,027*	0,045	2,8
Lote 1- bruta	133,1	42,4	7,76	50,64	0,028*	0,039	2,21

Lote1-tratada	148	39,9	7,86	50,93	0,022*	0,074	4,03
Lote1 tratada	146,5	36,4	8,08	53,17	0,030*	0,030	3,42
Lote 2- bruta	152,7	52,8	7,93	56,87	6 **	0,033	3,72
Lote 2- bruta	152	53	7,89	59,03	5,97**	0,143	4,18
Lote 2-tratada	140,3	41,6	7,43	60,84	4,32**	0,076	4,31
Lote 2-tratada	140,6	46,7	6,68	58,32	4,01**	0,119	4,81

* análises realizadas na GERDAU por espectrometria de plasma induzido-ICP

** análises realizadas na CSN por fluorescência de raios-X

Fonte: Autora (2012)

Observa-se que na liga FeCr-Ac, os valores obtidos para C, Cr, Si estão condizentes com o especificado pela circular da Secex. Contudo, os valores obtidos para P e S não são adequados em comparação com a liga comercial. Por outro lado, os teores de P na CIAC do Lote 1 bruta e tratada apresentam-se aceitáveis.

O difratograma da análise por raios-X da amostra da liga obtida no ensaio de redução, experimento Tipo I (D), pode ser vista na Figura 19.

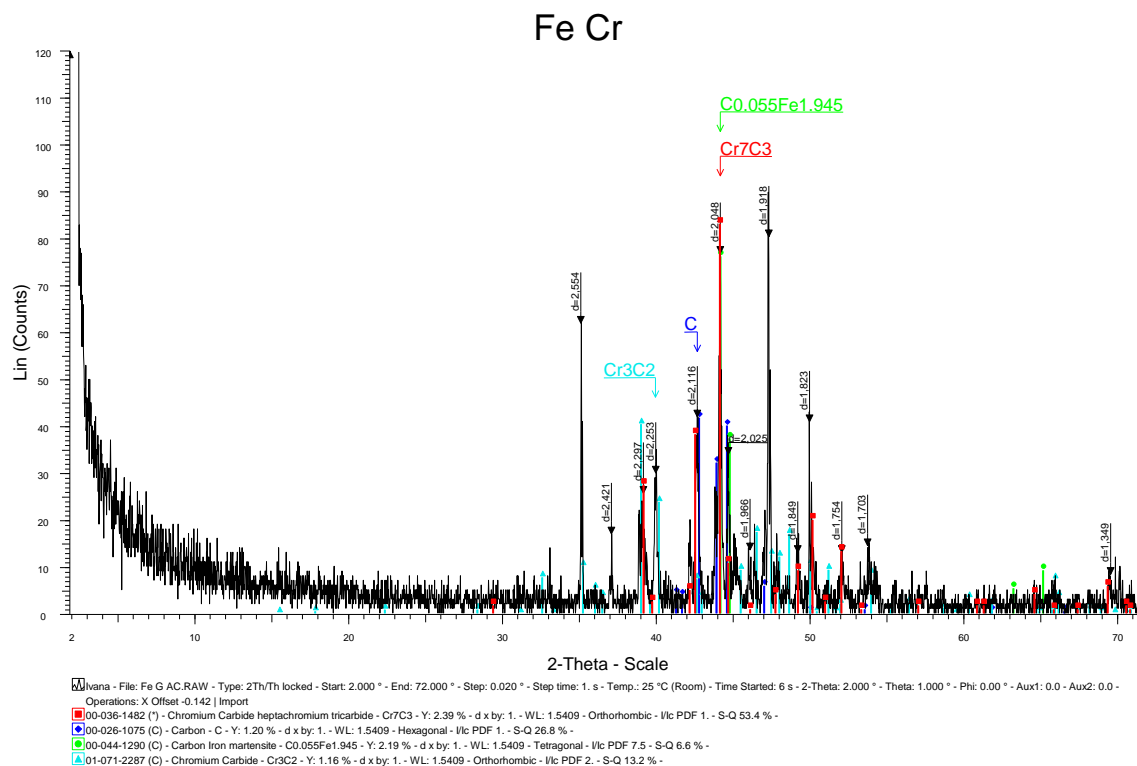


Figura 19. Difratograma de raios-X da liga de FeCr obtida no ensaio de redução experimento Tipo I (D) Lote 1 bruta.

Na análise de difração da liga, experimento Tipo I (D), foi observada a presença dos carbonetos de cromo Cr_3C_2 e Cr_7C_3 . Na análise por difração de raios-X de uma liga experimental utilizando uma cromita refratária como matéria-prima e coque como agente redutor, Perdomo-González et al. (2003) também constataram a presença das fases Cr_7C_3 , cementita e silicatos de cromo e de ferro.

Segundo Dowing (1975), em um sistema com pressão total de 1(uma) atmosfera, Cr_2O_3 e C coexistem até 1147 °C, quando reagem formando Cr_3C_2 e CO. Já Upadhyaya et al. (1986), citando Moore, descrevem que na redução carbotérmica da cromita se obteve uma liga de ferro-cromo com 12% C e foi detectada a presença do carboneto Cr_7C_3 . Farjadi e Azari (2004), por sua vez, comentam que a presença de carbonetos de cromo — tais como Cr_3C_2 e Cr_7C_3 — pode ser uma boa indicação da redução do minério no estado sólido.

A composição química da escória obtida nos experimentos do Tipo I (D) pode ser observada em detalhes na Tabela 23, juntamente com o valor da basicidade binária (BAS = $\text{CaO} / \text{SiO}_2$).

Tabela 23. Composição química da escória, resultados em % em massa

Lotes CIAC bruta / CIAC tratada	Análise da escória								
	Composição química								% S
Massa (g)	% Al_2O_3	% CaO	% Cr_2O_3	% MgO	% P_2O_5	% SiO_2			
Lote 1- bruta	43,2 ⁽¹⁾	11,94	36,13	0,34	5,55	0,020	41,78	1,3	0,86
Lote 1- bruta	38,5 ⁽¹⁾	11,82	36,64	0,25	5,50	0,018	41,72	1,30	0,88
Lote 1-tratada	45,0 ⁽²⁾	10,06	36,45	0,56	5,10	0,027	43,10	1,80	0,85
Lote 1-tratada	39,6 ⁽²⁾	9,98	36,67	0,52	5,06	0,028	43,08	1,80	0,85
Lote 2- bruta	54,6 ⁽³⁾	17,43	38,5	0,05	2,77	0,009	39,32	0,53	0,98
Lote 2- bruta	40,7 ⁽³⁾	18,06	34,67	1,28	2,44	0,256	39,97	0,51	0,87
Lote 2-tratada	37,0 ⁽⁴⁾	15,97	33,7	0,09	3,65	0,013	41,27	3,02	0,82
Lote 2-tratada	38,4 ⁽⁴⁾	16,09	33,14	0,15	3,57	0,016	42,11	2,42	0,79

⁽¹⁾escória vítrea

⁽³⁾escória vítrea com coloração violeta

Fonte: Autora (2012)

⁽²⁾escória amorfa

⁽⁴⁾escória amorfa, com aparência de cimento

Observa-se que na escória, os elementos majoritários são, respectivamente: SiO_2 , CaO e Al_2O_3 . Ranganathan et al. (2005) e também Niemelä e Kauppi (2007), pesquisando a produção de ferro-cromo em um forno de arco submerso, relatam a obtenção de uma escória com elementos majoritários: SiO_2 , MgO e Al_2O_3 , respectivamente. Niemelä e Kauppi (2007) comentam que a adição de quartzito na mistura da carga controla a composição correta da escória. A composição típica da escória é: 30% de SiO_2 , 26% de Al_2O_3 , 23% de MgO e 2% de CaO e um teor de cromo de 8%. Nota-se que os teores de cromo (% Cr_2O_3) nas escórias obtidas nos experimentos variaram de 0,05 a 1,28 %.

A basicidade binária das escórias, para ambos os lotes, foi em média de 0,86, mas a basicidade na CIAC bruta é maior do que a da CIAC tratada (em ambos os lotes), e os valores são inferiores aos obtidos na simulação. Ainda citando Niemelä e Kauppi (2007), a escória é ácida e sua basicidade ternária (equação 7) — que leva em consideração, além da CaO e SiO_2 , os óxidos MgO e Al_2O_3 — é 0,8. Os resultados deste trabalho, recalculados com essa mesma equação, apresenta o resultado médio de 0,96 para o Lote 1 e 0,83 para o Lote 2.

Um experimento similar ao Tipo I(D) foi realizado trocando-se o Fe p.a. por carepa. Usou-se também a CIAC Lote 1, finos de carvão vegetal, pó de ágata e CaO p.a. O experimento foi denominado Tipo I (E). A temperatura do ensaio foi de 1600 °C (manutenção neste patamar por 30 minutos), e os cadinhos foram resfriados dentro do forno.

Foram realizados dois ensaios com CIAC tratada, um com CIAC bruta e um com Cr_2O_3 p.a. Este último não pôde ser caracterizado, pois devido ao fato que será descrito a seguir, havia quantidade insuficiente de amostra.

No momento da retirada dos cadinhos do forno, percebeu-se um acontecimento inusitado: a escória havia transbordado sobre os cadinhos de grafite devido à formação de uma espuma ocasionada pelos gases gerados no processo de redução. Esses gases arrastaram o conteúdo líquido (ou pastoso) do interior do cadinho para fora dele. A Figura 20 ilustra o fenômeno.

As ligas obtidas possuíam um formato de pastilhas com aproximadamente 25 mm de diâmetro e pesavam em média algo próximo a 49 g. Possuíam brilho metálico, e em contato com um ímã, atração magnética. A escória formada tinha um brilho vítreo e frágil, mas não foi possível realizar sua caracterização.

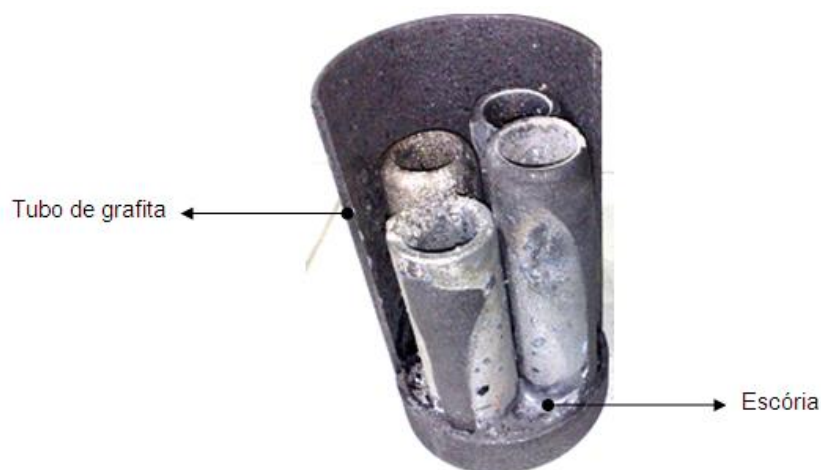


Figura 20. Fotografia dos cadinhos utilizados no ensaio de redução com a escória extravasada (já sólida) coletada no fundo do tubo de grafita

Fonte: Autora (2012)

Os resultados da composição das ligas obtidas no ensaio do experimento Tipo I(E) (CIAC + carepa + finos de carvão vegetal + pó de ágata + CaO p.a.) podem ser visualizados na Tabela 24. Com diferentes métodos analíticos empregados.

Tabela 24. Análise elementar da liga FeCr-Ac obtida no ensaio dos experimentos Tipo I (E); resultado % em massa.

Carga		Análise da liga FeCrAC					
Lote 1	Massa da carga (g)	Massa (g)	Composição química				
CIAC bruta / CIAC tratada			% C	% Cr	% P	% S	% Si
Especificação da liga FeCr-AC comercial-circular Secex 77- 2003			6 - 9	50 (min.)	0,04	0,03	5 (máx.)
Bruta	153,7		7,81*	58,09*	4,02*	0,09*	3,65*
Tratada	164,9		8,78*	59,08*	3,77*	0,23*	2,61*
Tratada	155,9		6,76**	48,77**	0,88**	0,23**	0,6**

* análises realizadas na CSN

** análise realizada na Ferbasa

Fonte: Autora (2012)

4.3.3 Experimentos Tipo II (F)

4.3.3.1 Simulação termodinâmica

Uma simulação termodinâmica foi realizada com os dados da carga do experimento do Tipo II (F). Os resultados estão transcritos a seguir.

T = 1600.00 C

P = 1.00000E+00 atm

V = 4.25647E+02 dm3

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gram
Cr	6.0000E+01
Si	1.6000E+01
Al	9.2300E+00
Fe	4.4400E+00
Ca	1.9200E+00
S	0.0000E+00
C	5.0000E+01
P	0.0000E+00
O	7.0490E+01
Fe	3.3560E+01
Ar	3.9900E-01
CaO	4.2000E+01
SiO2	0.0000E+00
O	0.0000E+00

	EQUIL AMOUNT	MOLE FRACTION	FUGACITY
PHASE: gas_ideal	mol		atm
CO_FACT	2.7591E+00	9.9634E-01	9.9634E-01
Ar_FACT	9.9880E-03	3.6068E-03	3.6068E-03
CO2_FACT	1.3904E-04	5.0210E-05	5.0210E-05
O2_FACT	1.2141E-15	4.3844E-16	4.3844E-16
TOTAL:	2.7692E+00	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: LIQUID	gram	MASS FRACTION	ACTIVITY
Fe	3.7999E+01	3.4481E-01	1.9653E-01
C	1.1444E+01	1.0384E-01	1.0319E-02
Cr	6.0000E+01	5.4445E-01	6.6137E-02
Al	5.0803E-03	4.6100E-05	9.8422E-05
Si	7.5448E-01	6.8464E-03	5.0839E-03
O	9.9028E-06	8.9860E-08	2.1900E-06

AlO	4.8891E-05	4.4364E-07	4.0247E-06
Al2O	1.3328E-05	1.2094E-07	6.7404E-07
CrO	4.0860E-05	3.7077E-07	2.1262E-06
Cr2O	2.7347E-05	2.4816E-07	8.0640E-07
SiO	2.1465E-04	1.9478E-06	1.7228E-05
Ca	3.4994E-06	3.1755E-08	1.8156E-06
CaO	1.2631E-05	1.1462E-07	7.9696E-07
TOTAL:	1.1020E+02	1.0000E+00	1.0000E+00
PHASE: ASlag-liquid	gram	MASS FRACTION	ACTIVITY
FeO	1.9086E-03	2.0148E-05	5.5501E-05
SiO2	3.2615E+01	3.4428E-01	2.5090E-02
CaO	4.4686E+01	4.7171E-01	8.1543E-03
Al2O3	1.7430E+01	1.8399E-01	1.9020E-02
Fe2O3	9.4446E-07	9.9697E-09	1.6832E-15
TOTAL:	9.4733E+01	1.0000E+00	1.0000E+00
	gram		ACTIVITY
C_c<graphite>(s)_FSstel	5.4163E+00		1.0000E+00

Observa-se que a liga FeCr apresenta um teor de 54,4 % Cr e 10,4 % de C. A natureza da escória é, novamente, CaO-SiO₂-Al₂O₃, com basicidade binária BAS = 1,37. O excesso de carbono planejado é suficiente, pois restaram 5,42 g após a redução.

4.3.3.2 Resultados experimentais

Conforme já mencionado, esses ensaios foram realizados apenas com CIAC do Lote 2, temperatura de 1600 °C (mantido nesta temperatura por 60 minutos) e resfriados dentro do forno. A carga era constituída por: CIAC (53,6%), carepa (14,1%), finos de carvão vegetal (20,2) e casca de ovos (12,1%) com uma quantidade de entrada teórica (*input*) da carga de 347 g. Os resultados estão demonstrados na Tabela 25.

Observa-se que o teor de P da CIAC bruta é superior à da CIAC tratada, contudo ele ainda ultrapassa o valor da especificação.

Tabela 25. Análise elementar da liga FeCr-Ac obtida no ensaio dos experimentos Tipo II (F); resultado % em massa

Carga		Análise da liga FeCr-AC					
Lote 2 CIAC bruta / CIAC tratada	Massa da carga (g)	Massa (g)	Composição química				
			% C	% Cr	% P	% S	% Si
Especificação da liga FeCr-AC comercial-circular Secex 77- 2003			6 - 9	50 (min.)	0,04	0,03	5 (máx.)
bruta	120,3	44,0	12	53,11	5,02	0,034	1,67
bruta	149,4	51,6	7,83	56,01	5,74	0,025	1,73
bruta	139,9	45,5	9,97	50,97	1,18	0,017	1,08
tratada	261,2	95,4	10,29	56,97	1,65	0,049	2,81
tratada	260,5	93,5	8,79	58,87	1,63	0,054	2,71
tratada	152,1	50,9	8,84	63,82	1,88	0,065	1,74
tratada	152,2	50,0	8,51	58,92	1,79	0,114	2,85

Análises realizadas na CSN
Fonte: Autora (2012)

A composição química da escória obtida nos experimentos do Tipo II (F) pode ser observada na Tabela 26, juntamente com o valor da basicidade binária (BAS = CaO/ SiO₂).

Observa-se que, na escória dos experimentos Tipo II (F), os elementos majoritários são, respectivamente: CaO, SiO₂ e Al₂O₃. Nesta, os teores da CaO e da Al₂O₃ aumentaram em relação aos experimentos do Tipo I (D).

Com relação à basicidade, houve um pequeno aumento, com valores de 1,1 para ambas (CIAC bruta e tratada). Contudo, os valores são inferiores aos obtidos na simulação da redução, igual a 1,37.

Tabela 26. Composição química da escória obtido no experimento Tipo II, resultados em % em massa.

Lote 2 CIAC bruta / CIAC tratada	Análise da escória								
	Massa (g)	Composição química							
% Al ₂ O ₃		% CaO	% Cr ₂ O ₃	% MgO	% P ₂ O ₅	% S	% SiO ₂	BAS	

Bruta	30,8*	25,74	35,07	0,57	3,24	0,029	0,60	32,73	1,07
Bruta	31,7	23,84	36,77	0,13	3,05	0,022	0,62	33,63	1,09
Bruta	33,9	23,99	37,77	0,66	3,06	0,056	0,25	32,08	1,18
Tratada	60,4**	22,15	37,02	0,25	2,69	0,012	1,49	34,78	1,07
Tratada	57	22,73	36,26	0,2	2,66	0,015	1,69	34,76	1,04
Tratada	34,5	20,09	38,13	1,18	2,68	0,036	3,55	33,67	1,13
Tratada	34,9	20,23	37,78	0,59	2,71	0,012	3,62	32,79	1,15

* escória vítrea, com coloração violeta

**escória vítrea, com coloração cinza-claro

Fonte: Autora (2012)

4.4 RESUMO GERAL DAS SIMULAÇÕES E EXPERIMENTOS

Na Tabela 27, apresenta-se a composição das ligas de FeCrAC obtidas com todas as simulações e os tipos de experimentos.

Tabela 27. Análise elementar das ligas de FeCrAC obtidas pelas simulações e experimentos; resultados em % em massa, especificações: segundo circular Secex 77-2003.

Composição química da liga FeCrAC					
	% C	% Cr	% P	% S	% Si
Especificação	6 - 9	50 (mín.)	0,04	0,03	5 (máx.)
Puros (A) = Cr ₂ O ₃ p.a + Ferro p.a + Coque + SiO ₂ p.a + CaO p.a					
Simulação	10,6	54,7			0,02
n=3	9	57,7	0,02	0,05	1,3
Puros (B) = Cr ₂ O ₃ p.a + Carepa + Finos de carvão vegetal + Casca de ovos					
n=1	9,4	63,9	0,09	0,02	0,76
Puros (C) = CIAC + Ferro p.a + Coque + CaO p.a					
n=1	7,6	55	1,5	0,5	8,6
Tipo I (D) = CIAC + Ferro p.a + Finos de carvão vegetal + Pó de ágata + CaO p.a					
Simulação	9,6	64,9			4,3
Lote 1					
n=2 Bruta	7,6	50,3	0,028	0,04	2,5
n=2 Tratada	8	52	0,026	0,05	3,7

Lote 2					
n=2 Bruta	7,9	58	6	0,09	4
n=2 Tratada	7,1	59,6	4,2	0,1	4,6
Tipo I (E) = CIAC + Carepa + Finos de carvão vegetal + Pó de ágata + CaO p.a					
Lote 1					
n=1 Bruta	7,8	58,1	4,0	0,09	3,6
n=2 Tratada	7,8	53,9	2,3	0,2	1,6
Tipo II (F) = CIAC + Carepa + Finos de carvão vegetal + Casca de ovos					
Simulação	10,4	54,4			0,68
Lote 2					
n=3 Bruta	9,9	53,4	4,0	0,025	1,5
n=4 Tratada	9,1	59,6	1,7	0,07	2,5

Fonte: Autora (2012)

Observa-se nas ligas obtidas que os 5 maiores teores de cromo foram nos experimentos em ordem decrescente: Puros (B), Tipo II Lote 2 tratada (F), Tipo I Lote 2 tratada (D), Tipo I Lote 2 bruta (E) e Tipo I (D) Lote 2 bruta.

Uma visão geral da composição das escórias obtidas em todos os experimentos e simulações está mostrada na Tabela 28.

Tabela 28. Composição química das escórias, resultados em % em massa; e a basicidade binária (BAS = CaO/ SiO₂).

Composição química da escória de FeCrAC					
	% Al ₂ O ₃	% CaO	% Cr ₂ O ₃	% SiO ₂	BAS
Puros (A) = Cr ₂ O ₃ p.a + Ferro p.a + Coque + SiO ₂ p.a + CaO p.a					
Simulação		54,7		44,3	1,2
n=1	3,7	37,86	0,4	52,08	0,7
Puros (C) = CIAC + Ferro p.a + Coque + CaO p.a					
n=1	25,2	31,4	0,3	33,2	1
Tipo I (D) = CIAC + Ferro p.a + Finos de carvão vegetal + Pó de ágata + CaO p.a					
Simulação	18,2	40,3		41,4	1

Lote 1					
n=2 Bruta	11,9	36,4	0,3	41,8	0,9
n=2 Tratada	10	36,6	0,5	43,1	0,8
Lote 2					
n=2 Bruta	17,7	36,6	0,7	39,6	0,9
n=2 Tratada	16	33,4	0,1	41,7	0,8
Tipo II (F) = CIAC + Carepa + Finos de carvão vegetal + Casca de ovos					
Simulação	18,4	47,1		34,4	1,4
Lote 2					
n=3Bruta	24,5	36,5	0,4	33,8	1,1
n=4 Tratada	21,3	37,3	0,6	34	1,1

Os dados iniciais e finais dos experimentos estão colocados na Tabela 29.

Tabela 29. Massa dos constituintes [g] obtidos no ensaio de redução inicial e final.

	Carga (g)	Carvão de cobertura (g)	Total (carga+ carvão de cobertura)	Carvão residual (g)	Material volátil (g)	Botão (metal+escória) (g)	Total (carvão residual+ material volátil + botão)	Botão após quebra do cadinho (g)
	inicial	inicial		final	final	final		final
Puros (A) = Cr ₂ O ₃ p.a + Ferro p.a + Coque + SiO ₂ p.a + CaO p.a								
Sim.	127	-	127	3,4		109,6(metal)	123,1	
	163,1	1,0	164,1	-	55,3	108,8	164,1	102(metal)
	127,8	1,2	129	-	44,2	84,8	129	83,6
Puros (B) = Cr ₂ O ₃ p.a + Carepa + Finos de carvão vegetal + Casca de ovos								
	128,7	1,0	129,7	-	56,1	73,6	129,7	64,6(metal)
Puros (C) = CIAC + Ferro p.a + Coque + CaO p.a								
	305,3	2,4	307,7	0,5	104,0	203,2	307,7	191
	148,3	1,2	149,5	0,5	53	96,5	149,5	90,7

Tipo I = CIAC + Ferro p.a + Finos de carvão vegetal + Pó de ágata + CaO p.a

Sim.	253,3	-	253,3	5,6		92,2(metal)	193,7	
Lote 1								
Bruta	148	2,3	150,3	0,1	51,6	98,7	150,3	85,6
Bruta	133,1	1,6	134,7	0,3	46,3	88,4	134,7	80,9
Trat.	148	2,7	150,7	1,1	57,5	93,2	150,7	76,2
Trat.	146,5	2,5	149	0,8	57,8	91,2	149	76,2
Lote 2								
Bruta	152,7	1,7	154,4	-	60,9	93,5	154,4	52,8(metal)
Bruta	152	1,7	153,7	-	46,1	107,6	153,7	53,0(metal)
Trat.	140,3	1,7	142	-	51,8	90,2	142	83,7
Trat.	140,6	1,7	142,3	-	51,1	91,2	142,3	80,0

Tipo II = CIAC + Carepa + Finos de carvão vegetal + Casca de ovos

Sim.	283,2	-	283,2	8,8	-	110,2(metal)	213,7	
Lote 2								
Bruta	120,3	1,3	121,6	-	46,8	74,8	121,6	44,0(metal)
Bruta	149,4	1,6	151	-	57,5	93,5	151	51,6(metal)
Bruta	139,9	1,1	141	0,6	56	85	141	84,4
Trat.	261,2	4,0	265,2	0,5	102	162,7	265,2	155,8
Trat.	260,5	2,8	263,3	0,5	102,7	160,6	263,3	150,5
Trat.	152,1	1,1	153,2	-	59,9	93,3	153,2	85,4
Trat.	152,1	1,3	153,4	-	60,4	93	153,4	84,9

Sim. = simulação

Trat. = tratada

Foi designado de botão (metal + escória), sendo a massa sólida obtida após redução da carga. Observa-se que após a quebra do cadinho (para separação do metal e escória), ocorrem perdas de material que ficam aderidas ao cadinho e perdas na separação do metal e escória.

A recuperação de cromo obtido em todos os experimentos, calculada conforme a equação (10), pode ser observada na Tabela 30. Não considerando os experimentos dos materiais puros, o maior valor da recuperação de cromo foi obtido no experimento Tipo II (F) Lote 2, tratada com média de 98%.

Tabela 30. Recuperação do cromo, resultado em %

Experimentos	% Recuperação de cromo	Média
Puros (A) = Cr ₂ O ₃ p.a + Ferro p.a + Coque + SiO ₂ p.a + CaO p.a		
	117,9	
	128,2	123,1
Puros (B) = Cr ₂ O ₃ p.a + Carepa + Finos de carvão vegetal + Casca de ovos	111,7	
Puros (C) = CIAC + Ferro p.a + Coque + CaO p.a	100,6	
Tipo 1 (D) = CIAC + Ferro p.a + Finos de carvão vegetal + Pó de ágata + CaO p.a		
Lote 1		
Bruta	98,9	
Bruta	92,1	95,5
Tratada	91,9	
Tratada	87,9	89,9
Lote 2		
Bruta	93,1	
Bruta	97,0	95,0
Tratada	93,1	
Tratada	83,5	88,3
Tipo II (F) = CIAC + Carepa + Finos de carvão vegetal + Casca de ovos		
Lote 2		
Bruta	80,9	
Bruta	99,6	
Bruta	80,4	87,0
Tratada	89,8	
Tratada	90,9	
Tratada	110,8	
Tratada	100,9	98,1

Expressos na forma de gráfico, os resultados de recuperação de cromo pode ser visualizado na Figura 21.

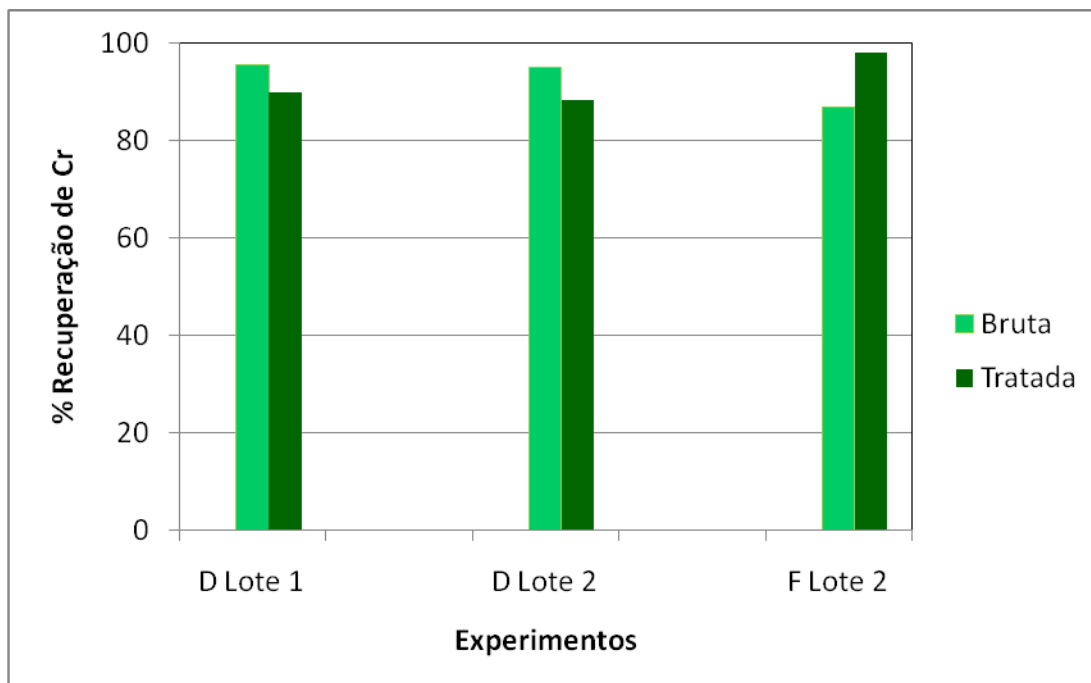


Figura 21. Representação gráfica do percentual de recuperação de cromo, em função da massa de cromo obtido na liga metálica, experimento D (Tipo I, lotes 1 e 2) bruta e tratada) e experimento F (Tipo II, lote 2 bruta e tratada).

Fonte: Autora (2012)

Nos experimentos Tipo I (D), para os Lote 1 e 2, a recuperação de cromo é maior para a CIAC bruta do que a CIAC tratada. Entretanto, no experimento Tipo II (F), há uma inversão — a recuperação é maior para a CIAC tratada.

4.5 IMAGENS

A seguir, são apresentadas imagens (fotografias) dos materiais obtidos após os ensaios de redução como: botão (metal + escória), metal, escória e cadinho de grafite.

Na Figura 22, apresenta-se o botão (metal +escória) obtido após a quebra do cadinho no experimento Puros (C). Observa-se o aspecto da escória amorfa /compacta (tipo cimento), de coloração acinzentada.

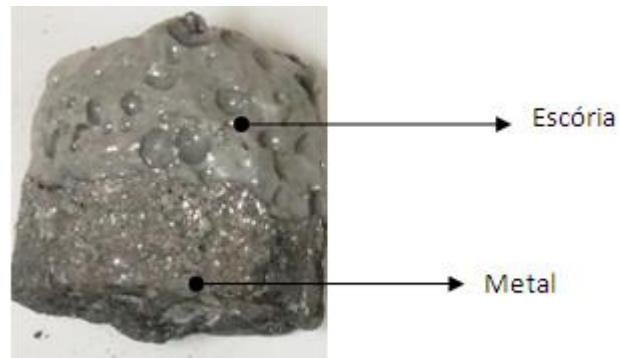


Figura 22. Vista do botão (metal + escória) após a quebra do cadinho; experimento Puros (C)
Fonte: Autora (2012)

Na Figura 23, o experimento Tipo II (F), podem ser vista a escória, o metal e um corte do cadinho de grafite vazio (após a retirada do botão). Verifica-se que no metal está aderida uma pequena porção de escória e pode-se notar o seu aspecto vítreo. No cadinho de grafite, resta aderida um pouco de escória.

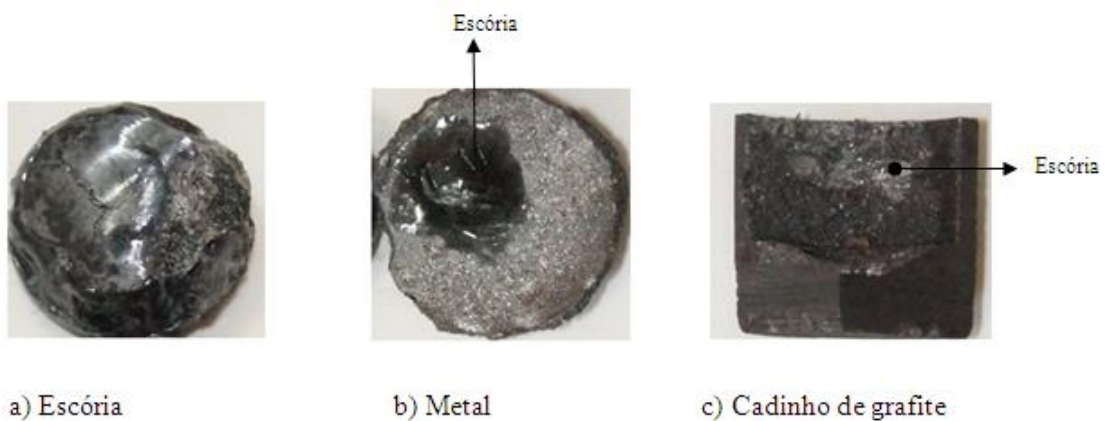


Figura 23. Vistas do experimento Tipo II (F) com CIAC tratada: a) escória b) metal c) cadinho de grafite em corte
Fonte: Autora (2012)

Nas Figuras 24 a 26 apresentam-se imagens de algumas ligas produzidas.

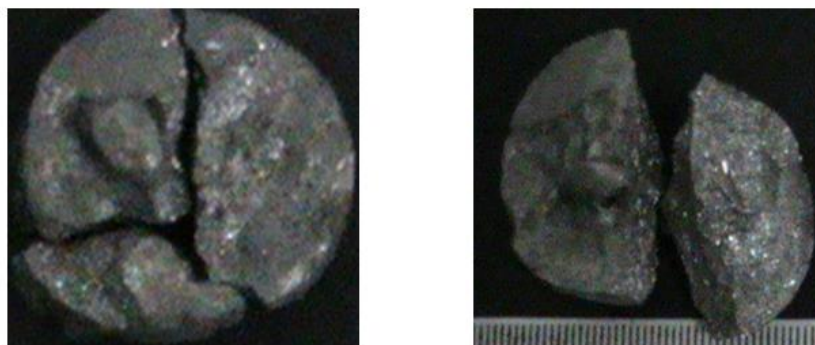


Figura 24. a) experimento Puros (A)
Fonte: Autora (2012)

b) experimento Puros (B)

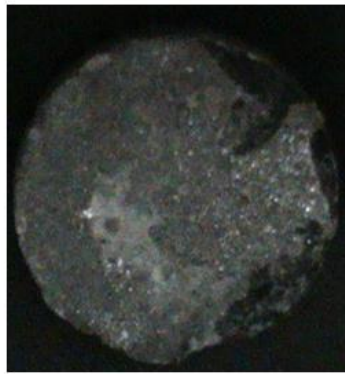
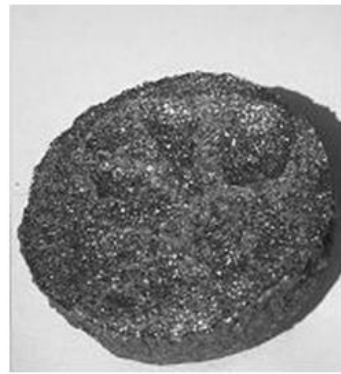


Figura 25. a) experimento Puros (C)
Fonte: Autora (2012)

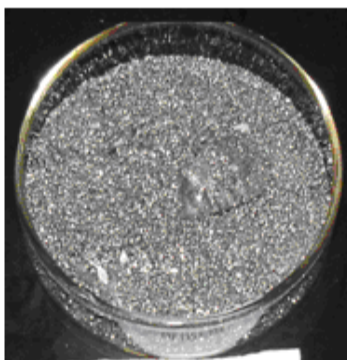


b) experimento Tipo I (D) CIAC bruta

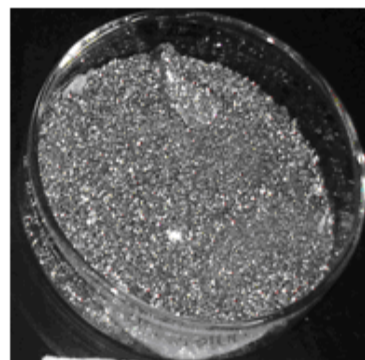


Figura 26. a) experimento Tipo I (E) CIAC bruta b) experimento Tipo II (F) CIAC tratada
Fonte: Autora (2012)

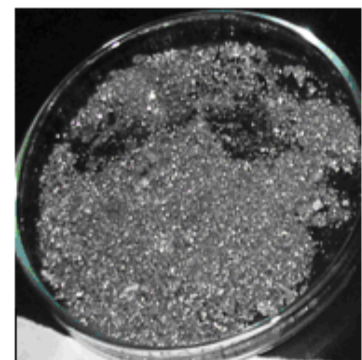
Na Figura 27, apresentam-se as ligas após fragmentação para posterior cominuição (necessária para a caracterização da liga). É claramente visível o brilho metálico das ligas FeCr.



a) Puros (A)



b) Puros (B)



c) Tipo II (F) CIAC tratada

Figura 27. Ligas de FeCr fragmentadas dos experimentos: a) Puros (A) b) Puros (B) c) Tipo II (F) com CIAC tratada

Fonte: Autora (2012)

Na Figura 28, é apresentada a imagem da escória aderida ao cacinho de grafite, obtida com o microscópio ótico de luz refletida — salienta-se a coloração violácea da escória.



Figura 28. Imagem da escória aderida ao cacinho de grafite; experimento Tipo I (D) com CIAC bruta
Fonte: Autora (2012)

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nos parágrafos seguintes será apresentada uma síntese final, com diferentes considerações sobre o presente trabalho de investigação da produção de uma liga FeCr, alto carbono, a partir de resíduos industriais.

A composição de um resíduo industrial qualquer jamais será perfeitamente conhecida em função do tempo, pois é dependente do *mix* de materiais utilizado na produção dos bens dos quais o resíduo deriva — algo que, por sua vez, tem uma dependência numa função de múltiplas variáveis, desde as técnicas empregadas até as matérias-primas e insumos, para citar algumas. Eles não têm nenhuma similaridade com as fontes de minerais não-renováveis, que se apresentam constituindo corpos minerais com dimensões e distribuição da composição do mineral de valor conhecida (ou, ao menos, estimável). Assim, as dificuldades decorrentes deste fato sobre os processos de tratamento de resíduos industriais são facilmente imagináveis.

Também a caracterização química de um resíduo industrial qualquer é uma tarefa diferente daquela de caracterizar uma matéria-prima, pois as técnicas aplicadas — na maior parte — têm de ser adaptadas das normas clássicas para a determinação de ‘produtos’ bem estabelecidos. Martins (2006) comenta que, para uma caracterização bem fundamentada de um resíduo, é necessária a utilização de várias técnicas que, interpretadas em conjunto, permitem o estabelecimento de um ‘modelo químico e estrutural’ do resíduo.

No caso da CIAC, a composição química é especialmente variável, por ser gerada a partir de uma mistura indeterminável de *outros resíduos* provenientes, por sua vez, de diversas indústrias do setor coureiro-calçadista que obedecem a critérios de custo e disponibilidade, além daqueles intrínsecos ao processo de incineração.

De qualquer modo, a utilização da cinza de incineração de aparas de couro é muito atraente, pois possui um teor de óxido de cromo similar ao teor do óxido no mineral cromita — muito embora a *ganga* da cromita tenha uma natureza mineralógica distinta, fato que se reflete no processo algo diferente empregado na extração industrial do cromo a partir dela. O aproveitamento desta cinza no ramo metalúrgico, em específico na siderurgia do aço inoxidável tem, assim, fundamento na quantidade elevada de cromo, pois 100 kg da cinza da incineração seriam suficientes para a produção de cerca de 5 kg de ferro-cromo (do tipo alto teor de carbono).

A utilização desse cromo eliminaria a necessidade de extração de certa quantidade de cromita da natureza, diminuindo a pressão sobre um recurso mineral não-renovável — além de consumir um resíduo industrial que, de outra forma, deveria ser destinado num ARIP. Parte desse resíduo infelizmente terminará na escória do aço inoxidável¹ — fato ainda não perfeitamente contornável. No entanto, uma análise mais atenta revela que, mesmo assim, essa reutilização do Cr tem justificativa.

Assim, considerando que a produção do aço inoxidável seja independente de se usar ou não a ferro-liga proveniente da CIAC, exatamente a *mesma* quantidade de Cr terminará na escória. É fácil verificar que isso, então, representa apenas uma *diminuição* na eficiência da reutilização do cromo da CIAC — que não será mais de 100%, mas nem por isso terá sua importância diminuída.

Essa cinza possui em sua composição um valor expressivo de fósforo, enquanto que este elemento no aço tem de ser o menor possível, e a sua eliminação durante a produção do aço inoxidável beira à impossibilidade. Assim, o tratamento para a retirada do P da CIAC foi um dos focos deste trabalho.

Um fato de grande relevância é que se buscou a utilização de uma técnica barata e prática (dispensando aquecimento, agitação da amostra, uso de reagentes caros e de difícil manipulação, como é o caso do HCl). Um efeito decorrente dessa técnica está na redução da produção de resíduos ou com a necessidade de tratamento de efluentes — fato considerado de elevada importância, em se tratando justamente de um trabalho realizado na área ambiental.

O rendimento da extração foi relativamente baixo — cerca de 50% —, mas o objetivo de reduzir o teor de P na CIAC foi alcançado. Além disso, sabe-se que ele pode ter a sua eficiência ampliada, se for um pouco mais intensivo. Padilha (2012), por exemplo, descreve um rendimento acima de 90%, porém seu tratamento pode ser identificado como agressivo, com utilização de reagentes caros e considerável gasto de energia para aquecimento e agitação.

Uma medida razoável para a extração de P na CIAC deveria tomar em consideração que seu teor é *variável* de lote para lote. Assim, seria razoável abordar este tema a partir das seguintes ações: (i) fazendo-se um ajuste da agressividade do tratamento de lixiviação (de acordo com o lote); (ii) fazendo-se um *blende* de cargas com o objetivo de se reduzir o teor de P médio delas; (iii) ou uma combinação entre estas duas abordagens. O teor de P na liga ainda

¹ É importante salientar que o Cr contido na escória da produção da ferro-liga é insignificante, ao contrário daquele teor obtido na escória do aço inoxidável, por causa das condições extremamente redutoras do processo extrativo empregado na obtenção da ferro-liga.

poderia ser manipulado com a escória, seja com uma composição mais adequada, seja com um processo em estágios (um pouco mais complicado, em se tratando de pirometalurgia).

Quanto aos ensaios de redução, foram realizados seis tipos de experimentos, nos quais o comportamento da CIAC (fonte de cromo) foi avaliado em relação à fonte de ferro: ou de pureza analítica (representando a sucata) ou proveniente da carepa — um importante resíduo da siderurgia, como se vê na Tabela 9. A recuperação de cromo após redução da CIAC fica acima de 88%. Constata-se que a produção da liga FeCrAC é viável a partir das cinzas de incineração, com a utilização de outros resíduos industriais como insumos.

Na redução carbotérmica para a produção industrial da liga FeCrAC, utiliza-se o *baixo forno de redução* (também denominado *forno elétrico de redução*). Esse equipamento é um item considerável no investimento em capital de um empreendimento econômico de produção de Fe-Cr. Além da utilização de energia elétrica (um insumo de grande peso no custo de um produto no Brasil), ele requer uma operação contínua para que o retorno do capital investido seja de relativo baixo impacto no custo da ferro-liga.

Se for pensado exclusivamente para a aplicação da CIAC, esse reator deveria ser descartado e substituído pela redução carbotérmica em batelada, em um cadinho de grafita, aquecido por queimadores a gás. O custo mais elevado desse tipo de produção não deveria ter como base de comparação os custos de produção da ferro-liga industrial, mas sim, os diversos benefícios ambientais decorrentes de todos os processos ambientalmente mais saudáveis relacionados ao presente projeto.

Deve-se salientar o aproveitamento de resíduos de outros setores industriais do Estado do Rio Grande do Sul não somente da CIAC (setor coureiro-calçadista), como: carepa de produtos siderúrgicos, finos de carvão vegetal, pó de ágata — que é um rejeito da etapa de corte de chapas ou do polimento — e a casca de ovos que é fonte de óxido de cálcio utilizado no ramo siderúrgico como escorificante. Assim, é uma nova alternativa de insumos para produção da liga de ferro-cromo, sendo que esta liga é produzida na região nordeste do Brasil.

6 CONCLUSÕES

Tendo em vista as condições e os resultados do presente trabalho (de produção de liga ferro-cromo por redução carbotérmica da cinza desfosforada da incineração de resíduos de couro), pode-se concluir que:

- As amostras de cinzas da incineração de aparas de couro (CIAC) utilizadas neste trabalho deixam claro que, por causa da (relativamente) ampla variação na sua composição, tanto com relação ao teor de cromo (desde 15% até 32%), quanto ao teor de fósforo (0,3 a 2,5 %), requer uma operação criteriosa da mistura de matéria-prima para garantir elevados teores de Cr;
- O tratamento para remoção do fósforo da cinza baseado na lixiviação ácida com HCl, porém, com a produção de HCl *in situ* — conforme descrito no trabalho — se revelou parcialmente eficaz. A redução do teor de P contido nas amostras de CIAC foi de 57% para o Lote 2 e de 53% para Lote 3. Isso mostra que o caminho percorrido está correto, pois une baixo custo, uso de ácido pouco agressivo, de mais fácil manipulação e relativa abundância. Por causa do sucesso apenas parcial, contudo, este item necessitará futuramente de mais pesquisa — conforme é sugerido adiante.
- A simulação termodinâmica demonstrou a sua viabilidade como método para programar a produção da liga ferro-cromo na temperatura de 1600 °C e pressão de 1atm, fornecendo a proporção de matérias-primas necessárias para a produção tanto da ferro-liga quanto da escória, mais adequadas para cada tipo de experimento.
- Os experimentos demonstram que o método empregado é capaz de produzir uma ferro-liga de elevado valor econômico a partir de resíduos da indústria, especialmente daquela estabelecida no sul do Brasil.

A recuperação mássica de cromo obtido nos experimentos Tipos I e II variou de: 90 - 96% Lote 1 e de 80-95% Lote 2 para os experimentos Tipo I e para Tipo II de 87-98% para o Lote 2.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuro são as seguintes:

- a) Intensificar em certo grau as condições de *lixiviação*, objetivando reduzir ainda mais o teor de fósforo na ferro-liga.
- b) Realizar estudos com um forno de maior versatilidade e capacidade para trabalhar mais intensamente com a *escória*, de forma a reduzir o teor de P no banho líquido. Isso poderia ser verificado tanto pela troca da escória empregada durante o processo (reator em estágios) quanto pela alteração da sua composição (ou ambos).
- c) Realizar experimentos com a carga na forma aglomerada (briquetes);
- d) Realizar experimentos aumentando ainda mais a participação de resíduos industriais na carga: CIAC, carepa, finos de carvão vegetal, pó de ágata e casca de ovos.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, F. N. Characterization of industrial wastes for their use in steelmaking. **Rev. Esc. Minas** [online]. 2012, vol. 65, n. 3, p. 319-326. ISSN 0370-4467. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590>>. Acesso em: 10 jan. 2013.
- AKYÜZÜ, M.; ERIC, R. H. Slag-metal equilibrium in the smelting of high-carbon ferrochromium. **Journal of the African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 92, n. 4, p. 101-110, 1992.
- ALVES, C. R. R.; BUZIN, P. J. W. K.; SCHNEIDER, I. A. H.; HECK, N. C. Theoretical study of the aluminothermic reduction of leather incineration ashes for FeCr ferroalloy production. In: 67º Congresso Anual da ABM, 2012, Rio de Janeiro. **Anais...** CD ROM. Rio de Janeiro: ABM, 2012.
- BAGATINI, M. C. **Estudo de reciclagem da carepa através de briquetes autorredutores para uso em forno elétrico a arco**. Tese (doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- BAHILLO, A.; ARMESTO, L.; CABANILLAS, A.; OTERO, J. Thermal valorization of footwear leather wastes in bubbling fluidized bed combustion. **Waste Management**, v. 24, p. 935-944, 2004.
- BALE, C.W.; CHARTRAND, P.; DEGTEROV, S.A.; ERIKSSON, G.; HACK, K.; BEN MAHFOUD, R.; MELANÇON, J.; PELTON, A.D.; PETERSEN, S. FactSage thermochemical software and databases. **Calphad**, v. 26, n. 2, june, p.189-228, 2002.
- BASEGGIO, T.; HAAS, C.; POKORNY, A.; BERNARDES, A. M.; BERGMANN, C. P. Production of materials with alumina and ashes from incineration of chromium tanned leather shavings: Environmental and Technical Aspects. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 1156-1164, 2006.
- BENEDUCE NETO, F. **Cinética da redução carbotérmica de cromita brasileira (concentrado Jacurici)**. Tese (doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- BHONDE, P.J.; GHONDGAONKAR, A. M.; ANGAL, R.D. Various techniques to produce low carbon ferrochrome. In: INFACON XI, International Ferro-Alloys Congress, New Delhi, India. **Anais...**, p. 85-90, 2007.
- BORGES, A. A.; LUZ, J. A. M.; FERREIRA, E. E. Caracterização da parcela magnética de minério fosfático de carbonatito. **Revista da Escola de Minas**, v. 61, n. 1, p. 29-34, 2008.
- BUZIN, P. J. W. K. **Desenvolvimento de briquetes autorredutores a partir de carepas de processamento siderúrgico para utilização em forno elétrico a arco**. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- BUZIN, P.J.W.K.; VILELA, A.C.F.; TUBINO, R.M.C.; SCHNEIDER, I.A.H. Avaliação do potencial de utilização de finos de carvão vegetal produzidos no estado do Rio Grande do Sul

na reciclagem de resíduos siderúrgicos, In: VII Simpósio Internacional da Qualidade Ambiental, PUC-RS. **Anais...** Porto Alegre-RS, 2010.

CARVALHO, F. B. **Redução do teor de fósforo dos aços em convertedores LD através de adição de briquetes.** Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

CGEE - CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, Ministério da Ciência e Tecnologia. Siderurgia no Brasil 2010-2025, série documentos técnicos, n. 9, Brasília, 2010.

CHICHKO, A. A.; MATOCHKIN, V. A.; SOLOBEV, V. F.; CHICHKO, A. N. Controlling the dephosphorization of steel during melting a semiproduct in the ASF. **Russian Metallurgy (Metally)**, n. 7, p. 576-580, 2009.

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

DETTMER, A.; NUNES, K. G. P.; MARCÍLIO, N. R.; GUTTERRES, M. Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 710-714, 2010.

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, Ministério de Minas e Energia, Brasil, 2007. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2005/CROMO%202005rev.doc>>. Acesso em: 20 ago. 2012.

DOWNING, J. H. Smelting Chrome Ore. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 39, september, p. 853-856, 1974.

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

FARJADI, M. H.; AZARI, J. Effect of chrome ore quality on ferrochrome production efficiency. In: Tenth International Ferroalloys Congress, INFACON X: Transformation through Technology, Cape Town, South Africa. **Anais...**, p. 103-107, 2004.

FEPAM- FUNDAÇÃO ESTATUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL 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_detanhe.asp?id=313-55k>. Acesso em: 03 fev. 2006.

FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B.; CASTILHOS, Z. C. Agrominerais para o Brasil, Rio de Janeiro: **CETEM/MCT**, 2010, p. 45-60.

FERNANDES, H. R.; FERREIRA, J. M. F. Recycling of chromium-rich leather ashes in porcelain tiles production. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4657-4663, 2007.

FERREIRA, M. J.; XARÁ, E.; ALMEIDA, M. F.; BARLA, M.; FERRER, F. USING Ashes from incineration of chromium sulphate tanned leather scrap. Part 1: Characterization of ashes and chromium extraction. **Journal of the Society Technologists and Chemists**, v. 64, p. 271-275, 2000.

FLORES, I. V. **Estudos de materiais carbonosos alternativos para utilização em autorredução**. Trabalho de diplomação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

GODINHO, M. **Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista**. Tese (doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

HABASHI, F. The future of dicalcium phosphate. In: SME Annual Meeting, Denver, Colorado, United States. **Anais...**, reprint 11-056, 2011.

HABASHI, F.; AWADALLA, F. T.; XIN-BAO, Y. The hydrochloric acid route for phosphate rock. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 38, p. 115-126, 1987.

HOCKADAY, S. A. C.; BISAKA, K. Some aspects of the production of ferrochrome alloys in pilot dc arc furnaces at Mintek. In: **The Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future**, Helsinki, Finland. **Anais...**, p. 367-376, 2010.

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

KLUG, J. L. **Simulação termodinâmica da adição de Cr₂O₃ em escória para o aproveitamento do cromo do resíduo da incineração de couro**. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

KOKAL, H. R.; FARIAS, J. M.; CHOP, S. V. A roasting- leaching demonstration plant for removal of phosphorus from iron ore. In: Hydrometallurg 2008: Proceedings of the Sixth International Symposium, Society for Mining, Metallurgy and Exploration. **Anais...**, p. 431-438, 2008.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. Problemática da produção de produção de ácido fósforico seguindo as rotas clorídrica e nítrica, com recuperação de subprodutos: estado da arte, **CETEM**, 2000.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; MELAMED, R. O fósforo na indústria brasileira: uma abordagem minero-metalúrgica, séries estudos e documentos, n. 67, **CETEM/MCT**, 2006.

LOPES, M. F. **Caracterização de carepas de laminação com vista à reciclagem no forno elétrico a arco**. Trabalho de diplomação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

LUZ, A. B.; LINS, F. F. Rochas & minerais industriais: usos e especificações, 2. ed. Rio de Janeiro: **CETEM/MCT**, 2008, p. 140-180.

MACHADO, J.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F. Avaliação da reatividade do carvão vegetal, carvão mineral nacional e mistura visando à injeção em altos fornos. In: 3º Congresso Brasileiro de Carvão Mineral, Gramado. **Anais...** Brasil, 2011.

MACHADO, A. S. **Quantificação do teor de char e finos de coque no pó de balão do alto-forno por difração de raios-X**. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MALEK, A.; HACHEMI, M. Effect of the detoxification on the shrinkage temperature and pH of chromium leather waste, another promising way for the tannery pollution, **American Journal of Applied Sciences**, v. 5, n. 10, p. 1329-1335, 2008.

MENDES, D.; GUIMARÃES, M. M.; GIBIM, M. H.; TOFFOLI, S. M. Characterization of ashes from incineration of chromium-tanned leather shavings and their application as colorant in soda-lime container glass. In: XXII International Congress on Glass, 2010, Salvador, BA. **Proceedings of the XXII International Congress on Glass**. São Carlos, SP: Editora Cubo, 2010.

MOREIRA, M. V.; TEIXEIRA, R. C. **Estado da arte tecnológico em processamento do couro**: revisão bibliográfica no âmbito internacional. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas (Projeto Desenvolvimento Sustentável da Indústria do Couro em MG e no RS), 2003.

MOURÃO, M. B. **Introdução à siderurgia**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo, 2007.

NIEMELÄ, P.; KAUPPI, M. Production, characteristics and use of ferrochromium slags. In: INFACON XI, International Ferro-Alloys Congress, New Delhi, India. **Anais...**, p. 171-179, 2007.

NMAB - NATIONAL MATERIALS ADVISORY BOARD. High-Purity Chromium Metal: Supply Issues for Gas-Turbine Superalloys. Washington, DC: **The National Academies Press**, 1995. Disponível em: <www.nap.edu/openbook.php?record_id...29>. Acesso em: 21 set. 2012.

NUNES, E. S.; OLIVEIRA, E. B. G.; SILVA, T. C.; FILHO, T. C. S.; OLIVEIRA, J. R. Processo de desfosforação do ferro-gusa em panela aplicado na siderúrgica Ibirapu. In: 42º Seminário de Aciaria Internacional, Salvador, Brasil. **Anais...** 2011.

OLIVEIRA, D.A.; BENELLI, P.; AMANTE, E.R. Valorização de resíduos sólidos: Casca de ovos como matéria-prima no desenvolvimento de novos produtos. In: 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production, São Paulo, Brasil. **Anais...** 2009.

PACHECO, J. W. F. Curtumes (Série P + L), São Paulo, **CETESB**, 2005, p. 76. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 23 ago. 2010.

PADILHA, D. **Desfosforação das cinzas provenientes do tratamento térmico de resíduos de couro**. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

PERDOMO-GONZÁLEZ, R.; QUINTANA-PUCHOL, R.; CRUZ-CRESPO, A.; CASTELLANOS-ESTUPIÑÁN, J.; GARCÍA-SÁNCHEZ, L. L.; FORMOSO-PREGO, A.; CORES-SÁNCHEZ, A. Empleo de Cromitas Refractarias para la Obtención de Fundentes Aglomerados Utilizados en la Soldadura Automática por Arco Sumergido (SAW). **Rev. Metal. Madrid**, v. 39, agosto, p. 268-278, 2003.

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

RANGANATHAN, S.; MISHRA, S. N.; MISHRA, R.; SINGH, B. K. 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, p. 177-184, 2005.

ROBERTO, J. B. **Influência dos diversos tipos litológicos nas operações de concentração da instalação de beneficiamento de Brucutu**. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

ROSENQVIST, T. **Principles of extractive metallurgy**. Tokyo: McGraw-Hill, 1974.

SECRETARIA 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 out. 2010.

SENAI- SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL. **Boletim Tecnológico SENAI Inovação**, ano1, n. 4, out-nov-dez, 2007, Brasil. Disponível em: <http://www.senai.br/upload/publicacoes/BoletimUNITEC_IV_web.pdf>. Acesso em: 07 dez. 2011.

SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. **Cadernos de referência**, v. 5, 100p, Centro de Recursos Ambientais - CRA, 2001, Salvador. Disponível em: <<http://www.seia.ba.gov.br/>>. Acesso em 15 jan. 2010.

SILVA, L. M.; CASTRO, J. A.; NASCIMENTO, M.; NEUMAN, R. O efeito do controle de ph na redução do fósforo contido no minério de ferro através do processo de lixiviação com ácido sulfúrico. In: 67º Congresso Anual da ABM, 2012, Rio de Janeiro. **Anais...** CD ROM. Rio de Janeiro: ABM, 2012.

TACHARD, A. L. R. S. **Avaliação da resistência mecânica de argamassa de cimento Portland contendo serragem de couro tratada em meio ácido**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

TIAN, Z.; LI, B.; ZHANG, X.; JIANG, Z. Double slag operation dephosphorization in BOF for producing low phosphorus steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, n. 16, p. 06-16, 2009.

THOMÉ, A.; ABREU, A. G.; BRANDLI, L. L.; FERNANDES, V. M. C.; PRIETTO, P. D. M. Diagnóstico dos resíduos gerados pelo setor de pedras preciosas do município de Soledade/RS. In: HARTMANN, L.A.; SILVA, J. T. (Orgs.). **Tecnologias para o setor de gemas, jóias e mineração**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, p. 90-105, 2010.

TRAMONTINA, L.; CASAGRANDE, L.; SCHNEIDER, I.A.H. Caracterização e Aproveitamento do Resíduo da Serragem de Pedras Semi-Preciosas do RS. In: 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABM, 1997. CD ROM.

UPADHYA, K.; MOORE, J. J.; REID, K. J. Application of thermodynamic and kinetic principles in the reduction of metal oxides by carbon in a plasma environment. **Metallurgical Transactions B**, v. 17b, march, p. 197-207, 1986.

VARNALI, T.; AMADO, A. Competing ligands in chromium complex: A computational study. **The American Journal Leather Chemists Association**, v. 97, n. 5, p. 167-174, 2002.

VELHO, S. R. K. **Reciclagem de calçados: Atualidades e Oportunidades**, Tecnicouro, maio e junho, p. 50-52, 2007.

WENZEL, B. M. **Redução carbotérmica do cromo contido nas cinzas do tratamento térmico de resíduos de couro**. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

WETHMAR, J. C. M.; HOWAT, D. D.; JOCHENS, P. R. Phase equilibria in the Cr-Fe-Si-C system in the composition range representative of high-carbon ferrochromium alloys produced in South Africa. **Metal Science**, v. 9, p. 291-296, 1975.

XIA, W. T.; REN, Z.; GAO, Y. F. Removal of phosphorus from high phosphorus iron ores by selective HCl leaching method. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 18, p. 1-4, 2011.

ZAFAR, I. Z.; ANSARI, T. M.; ASHRAF, M.; ABID, M. A. Effect of hydrochloric acid on leaching behavior of calcareous phosphorites. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 25, n. 2, p. 47-57, 2006.

ZAMBRANO, A. P. **Auto-redução e fusão redução de pelotas auto-redutoras de cromita**. Tese (doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.