

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Redução Carbotérmica do Cromo Contido
nas Cinzas do Tratamento Térmico de
Resíduos de Couro Visando a Obtenção de
Liga Ferrocromo e Sulfato de Cromo**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Bruno München Wenzel

Porto Alegre

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Redução Carbotérmica do Cromo Contido
nas Cinzas do Tratamento Térmico de
Resíduos de Couro Visando a Obtenção de
Liga Ferrocromo e Sulfato de Cromo**

Bruno München Wenzel

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Catálise e reatores
químicos

Orientador:
Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Porto Alegre

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Redução Carbotérmica do Cromo Contido nas Cinzas do Tratamento Térmico de Resíduos de Couro Visando a Obtenção de Liga Ferrocromo e Sulfato de Cromo*, elaborada por Bruno München Wenzel, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Godinho

Prof.^a. Dr.^a. Mariliz Gutterres Soares

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

Agradecimentos

À família: filha Marina Wenzel e esposa Janaína Ruschel – obrigado pelo apoio e paciência durante todos estes anos. Aos meus pais, Bronildo e Margarida Wenzel e meu irmão Guilherme Wenzel.

Ao professor Nilson Marcílio pelo apoio e orientação durante o trabalho. Também, à equipe do LPR: professores Marcelo Godinho, Leonardo Masotti e Celso Martins.

Aos professores do PPGEQ e funcionários do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, especialmente Sirley Secchi, Fernando Schunck e Patrício Freitas.

Aos colegas do Núcleo de Termodinâmica Computacional para Metalurgia da UFRGS: Jeferson Klug, Cláudia Alves e professor Nestor Heck – agradeço o auxílio na parte termodinâmica computacional desta dissertação.

Aos amigos do PPGEQ: Guilherme Priebe, Ângelo Rozek, Gabriel Teixeira, Nauro Silveira, Maurício Kipper, Aline Dettmer, Fernando Flack e Wagner Fuck.

Aos bolsistas de iniciação científica Cesar Soria e Diego Ritter pelo auxílio na execução da parte experimental.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

À FAPERGS pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa

Resumo

A indústria do couro produz cerca de 62% de todo o resíduo Classe I (perigoso) do Estado do Rio Grande do Sul. A periculosidade destes resíduos está associada à presença de cromo trivalente, utilizado como curtente na produção de couros *wet-blue*. A opção mais utilizada pelas empresas do setor é dispor seus resíduos em aterros, o que apresenta vários inconvenientes. Como alternativa, o tratamento térmico destes resíduos vem sendo pesquisado. O projeto desenvolvido pelo Laboratório de Processamento de Resíduos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul conduziu a implantação de uma planta piloto de incineração, com capacidade nominal de processar 100 Kg/h deste resíduo. As cinzas geradas apresentam teores de 50 a 62% de Cr_2O_3 , maiores que o próprio minério de cromo, a cromita. Este trabalho tem o objetivo de estudar a recuperação do cromo contido nas cinzas de resíduos de couro para a produção de ligas ferrocromo de alto teor de carbono (Fe-Cr-AC) através da redução carbotérmica do óxido de cromo. Também foi estudado um processo de lixiviação da liga Fe-Cr-AC com solução de ácido sulfúrico para formação de sulfato de cromo III, que pode ser utilizado como agente curtente.

A cinza foi caracterizada através de análise química do cromo, análise do teor de hidrocarbonetos, espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X. Os experimentos de redução carbotérmica foram conduzidos em cadinhos de alumina a 1600°C e 1 atm mantidos em ambiente inerte durante 2 horas. Foram investigados os efeitos da basicidade da escória (B), razão entre escorificantes ($\text{CaO}+\text{SiO}_2$) e cinza (R_{OX}), a quantidade de carbono utilizada (R_{R}), bem como a utilização do aplicativo da termodinâmica computacional *FactSage* para predição dos resultados experimentais. A carga reacional foi composta pelas cinzas, cal, sílica, grafite e ferro metálico. Na etapa de lixiviação da liga com ácido sulfúrico (H_2SO_4) foi utilizada uma amostra de Fe-Cr-AC comercial. Foram investigadas as variáveis, concentração de H_2SO_4 na solução de lixiviação, tempo de reação e temperatura para ajuste de um modelo de superfície de resposta quadrático, através de um projeto Box-Benhken. As adições de ácido perclórico e sulfato de amônio na reação, de forma individual, também foram investigadas.

O teor de cromo nas cinzas é de 62,3% em massa de Cr_2O_3 , determinado por análise química e por FRX. Os demais óxidos majoritários na amostra foram: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CaO , P_2O_5 e Fe_2O_3 . A presença dos óxidos Cr_2O_3 e SiO_2 foi confirmada com análise de difração de raios X. Nos experimentos de redução carbotérmica planejados com o auxílio de simulações termodinâmicas computacionais de equilíbrio do sistema, onde foram ajustados os parâmetros experimentais R_{OX} e R_{R} , se obtiveram os melhores resultados. Uma conversão máxima do óxido de cromo a

cromo metálico de 96% foi obtida com $R_R=16\%$ de excesso em relação à estequiometria, $R_{OX}= 0,72$ g de SiO_2+CaO/g de cinza e $B=1$ g de CaO/g de SiO_2 . O software *FactSage*, através de seus bancos de dados (*FToxid* compostos e soluções e *FACT53*), correlacionou de forma adequada os dados experimentais considerando um sistema contendo todos os compostos presentes na cinza. O processo de lixiviação da liga Fe-Cr-AC apresentou 100% de conversão do cromo presente na liga metálica a cromo solúvel no licor de lixiviação com solução de 60% em massa de ácido sulfúrico, 3h de reação e 148°C. Este resultado foi obtido através da maximização da superfície de resposta obtida com o ajuste por mínimos quadrados da conversão de cromo, onde o modelo para a conversão de ferro previu 83,5%. A adição de ácido perclórico diminuiu a conversão devido à formação de sulfatos anidros precipitados. O sulfato de amônio melhorou a solubilização do sulfato de cromo III na fase líquida, podendo ser utilizado visando uma conversão total em condições mais brandas.

Abstract

In Rio Grande do Sul, state of Brazil, the footwear and leather industrial wastes corresponding of 62% of dangerous waste. The presences of trivalent chromium in wet-blue leather production waste give this danger propriety. Majority of these wastes are disposed of in landfills, but this practice is an ambiental problematic question. The thermal treatment of these wastes has been researched for this problem. The Project developed by Wastes Prossessment Laboratory (LPR, in Portuguese) of Federal University of Rio Grande do Sul to culminate an implementation of a wastes incineration pilot plant with sequenced fixed bed gasifier and combustion technology. The capacity of the plant is 100Kg/h. The ashes generated in this process contain 50-62% of Cr_2O_3 – greater then chromite. The present work objectives the study of the chromium recovery contained in the leather ash for high-carbon ferrochromium production (Fe-Cr-AC) by carbothermal reduction of chromium oxide. Yet have been studied a leach process of Fe-Cr-AC alloy with sulfuric acid solution for formation trivalent chromium sulfate, that can be used as a tanning salt agent.

A representative ash sampling from pilot plant gasifier reactor had been analyzed and used in experimental carbothermal reduction. The ashes had been characterized by chromium chemical analysis, hydrocarbon content determination, X-ray fluorescence spectrometry (FRX) and X-ray diffraction. The carbothermal reduction experiments were conducted on alumina crucible in an inert atmosphere of 1600°C and 1atm furnace for two hours. Investigations have been carried for slag basicity (B), $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ and ashes ratio (R_{OX}), carbon content utilization (R_{R}) and validation of FactSage chemical thermodynamic equilibrium software tool for prediction of experimental results. The reaction moisture contains ash, lime, silica, graphite and metallic iron. In the experimental sulfuric acid alloy lixiviation step a commercial Fe-Cr-AC was applied. The H_2SO_4 concentration in lixiviation solution, time and temperature of reaction parameters were modeled in quadratic response surface with Box-Benhken experimental design. The each effect of perchloric acid and ammonium sulfate addition in the reaction were investigated.

The chemical and FRX analysis of chromium in ashes, determined concentration of 62,3% in mass of Cr_2O_3 . The others majoritary oxides in sample are: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CaO , P_2O_5 and Fe_2O_3 . The X-ray diffraction spectrometry analysis confirms presence of Cr_2O_3 and SiO_2 oxides. Greater results of carbothermal reduction experiments were obtained with computational thermodynamic equilibrium simulations by adjust of R_{OX} and R_{R} parameters. The maximum chromium conversion experimentally obtained was 96%, obtained by $R_{\text{R}}=16\%$ of carbon excess estequiometric value, $R_{\text{OX}}=0,72\text{g}$ of $\text{SiO}_2+\text{CaO}/\text{g}$ of ash and $B=1\text{ g}$ of CaO/g of SiO_2 ratios. The FactSage tool with FACT53 and FToxid compounds and solutions

databases, correlated the experimental data with relatively good precision in a system containing all compounds in the ash. The Fe-Cr-AC alloy lixiviation process presents 100% of chromium conversion for chromium sulfate soluble in 60% of sulfuric acid mass lixiviation solution, 3h of reaction and 148°C for temperature. The result was obtained by maximization of surface response granted by quadratic model adjusted with least square. In this condition Fe conversion is 83,5% by response of surface quadratic least squared model. The addition of perchloric acid reduced the conversion attributed by formation of precipitated anhydrous sulphates. A best result for solubilization of chromium was the utilizations of ammonium sulphate –total conversion at lower conditions are possible.

Sumário

Introdução	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos	3
Revisão Bibliográfica	5
2.1 Resíduos Sólidos Perigosos Gerados no Estado do Rio Grande do Sul	5
2.1.1 Resíduos de Couro	9
2.2 Destinação dos Resíduos Sólidos Perigosos do Setor do Couro.....	10
2.2.1 Planta Piloto de Tratamento Térmico de Resíduos de Couro	11
2.3 Fonte e Compostos de Cromo	13
2.3.1 O Minério de Cromo	14
2.3.2 Compostos Químicos de Cromo	16
2.4 Processos Metalúrgicos e Siderúrgicos Envolvendo o Cromo	17
2.4.1 Produção de Liga Ferrocromo.....	18
2.4.2 Redução Carbotérmica.....	18
2.4.3 Sistemas de Escória.....	19
2.4.4 Termodinâmica Computacional.....	30
2.5 Produção de Sulfato de Cromo por Lixiviação	32
2.6 Planejamento de Experimentos.....	34
2.6.1 Metodologia de superfície de resposta.....	34
Materiais e Métodos.....	37
3.1 As Cinzas e Sua Caracterização.....	37
3.2 Experimentos de Obtenção da Liga Ferrocromo	38
3.2.1 Materiais e Equipamentos Utilizados.....	39
3.2.2 Procedimento de Execução dos Experimentos	40
3.2.3 Parâmetros Experimentais do Processo	41
3.2.4 Experimentos	44
3.2.5 Simulações Termodinâmicas Utilizando o Software FactSage	47
3.2.6 Caracterização da Liga Ferrocromo	49
3.3 Experimentos de Lixiviação da Liga Ferrocromo com Ácido Sulfúrico	50
3.3.1 Materiais e Equipamentos Utilizados.....	50
3.3.2 Procedimento de Execução dos Experimentos	51
3.3.3 Parâmetros Experimentais do Processo	51
3.3.4 Experimentos	53
3.3.5 Caracterização do Licor de Lixiviação	55
Resultados e Discussão.....	57
4.1 Caracterização das Cinzas.....	57
4.2 Produção de Liga Ferrocromo.....	59
4.2.1 Experimentos Preliminares	59
4.2.2 Simulações Termodinâmicas Computacionais - Obtenção dos Parâmetros Experimentais.....	61
4.2.3 Experimentos em Condições Obtidas Através de Simulações.....	63
4.2.4 Resultados Analíticos dos Experimentos	64

4.2.5 Predição dos Resultados Experimentais Através do Software da Termodinâmica Computacional FactSage	67
4.2.6 Balanços de Massa para Determinação da Conversão	72
4.2.7 Análise dos Resultados	78
4.3 Lixiviação da Liga Ferrocromo.....	82
4.3.1 Superfície de Resposta para os Fatores C, T e t.....	83
4.3.2 Efeito da Adição de Ácido Perclórico e Sulfato de Amônio	91
Conclusões.....	95
5.1 Cinza de Resíduos de Couro	95
5.2 Redução Carbotérmica – Produção de Ferrocromo a Partir da Cinza	96
5.3 Lixiviação da Fe-Cr-AC - Produção de Sulfato de Cromo	99
Referências Bibliográficas	101
Tratamento térmico de resíduos sólidos	107
A.1 Gaseificação	107
A.2 Combustão.....	109
A.3 Emissões Atmosféricas	110
Metodologia para a determinação de cromo total em cinzas de couro	113
B.1 Reagentes.....	113
B.2 Procedimento.....	114
B.3 Cálculos	115
Projeto do forno utilizado nos experimentos de redução carbotérmica ...	117
Metodologia de digestão de Fe-Cr-AC para análise de metais	119
D.1 Materiais Necessários.....	119
D.2 Reagentes	119
D.3 Procedimento.....	119

Lista de Figuras

Figura 2.1: Geração de resíduos sólidos industriais no RS em 2002. Fonte: FEPAM, 2002	7
Figura 2.2: Geração de resíduo sólido industrial Classe I por setor industrial em 2002. Fonte: FEPAM, 2002	7
Figura 2.3: Destinação do resíduo sólido industrial Classe I. Fonte: FEPAM, 2003	8
Figura 2.4: Destinação do resíduo sólido Classe I do setor do couro. Fonte: FEPAM, 2003	9
Figura 2.5: Planta piloto para tratamento térmico de resíduos de couro	12
Figura 2.6: Rotas de obtenção de compostos de cromo. Fonte: adaptado de Winnacker e Weingartner (1953).....	14
Figura 2.7: Setores de consumo de cromo no Brasil. Fonte: adaptado de DNPM, 2006	16
Figura 2.8: Sistema Ca-Si-Cr-O mostrando esquematicamente. Em coloração cinza o volume de composições CaO-SiO ₂ -CrO-Cr ₂ O ₃ . Fonte: Heck <i>et al.</i> (2008).....	20
Figura 2.9: Diagrama de fases do sistema CaO-SiO ₂ . Fonte: Muan e Osborn (1965) <i>apud</i> Villiers e Muan (1992).....	21
Figura 2.10: Diagrama de fases do sistema CaO-óxido de cromo; (a) condição redutora intermediária, e (b) em contato com cromo metálico. Fonte: Villiers e Muan (1992) citando, em (a), Ol'shanskii <i>et al.</i> (1955) e, em (b), Muan (1983)	22
Figura 2.11: Diagrama de fases do sistema óxido de cromo-SiO ₂ . (a) em equilíbrio com ar, e (b) em contato com cromo metálico. Fonte: Muan e Osborn (1965) e Collins e Muan (1982) <i>apud</i> Villiers e Muan (1992).....	23
Figura 2.12: Diagrama de fases “ <i>liquidus</i> ” do sistema CaO-CrO-CrO _{1,5} -SiO ₂ em equilíbrio com cromo metálico (condição fortemente redutora). As linhas com coloração mais forte representam o limite entre áreas de fases primárias, as linhas com tonalidade mais clara representam as isotermas “ <i>liquidus</i> ” e as linhas com pontilhado em um lado demarcam a região com dois líquidos. Os significados das abreviações são os seguintes: C ₃ S, Ca ₃ SiO ₅ ; C ₂ S, Ca ₂ SiO ₄ ; X, (CaO _{0,4} CrO _{0,6})Cr ₂ O ₄ ; Eskolaite, eskolaite (Cr ₂ O ₃); Ran, rankinita (Ca ₃ Si ₂ O ₇); Uvarovite, Ca ₃ Cr ₂ Si ₃ O ₁₂ ; CS, (pseudo)wollastonite (CaSiO ₃); Silica, SiO ₂ , tridimita ou cristobalita. Fonte: Villiers e Muan (1992)	24
Figura 2.13: Diagrama de fases “ <i>liquidus</i> ” do sistema CaO-CrO-CrO _{1,5} -SiO ₂ ; (a) razão CO ₂ /H ₂ = 1/24 , e (b) razão CO ₂ /H ₂ = 1/8,1. Fonte: Villiers e Muan (1992)	25
Figura 2.14: Seção isotérmica do sistema CaO-CrO _x -SiO ₂ à 1500°C. (a) em contato com ar; (b) pressão de oxigênio de 10 ^{-9,56} atm; (c) pressão de oxigênio de 10 ^{-10,50} atm e (d) pressão de oxigênio de 10 ^{-12,50} atm. Os significados dos símbolos são os seguintes: S, SiO; E, eskolaite; L, líquido; CS, CaSiO ₃ e C ₂ S, Ca ₂ SiO ₄ . Fonte: Pretorius e Muan (1992)	26
Figura 2.15: Coeficiente de atividade (γ) do CrO (a) e CrO _{1,5} (b) em função da basicidade, no sistema CaO-CrO _x -SiO ₂ a 1500°C e pressões de oxigênio de: Δ, 10 ^{-12,5} atm; ○, 10 ^{-11,5} atm e; □, 10 ^{-9,56} atm. Fonte: Pretorius e Muan (1992)	27

Figura 2.16: Diagrama de isoatividade do CrO (a) e CrO _{1,5} (b) na região líquida do sistema quasi-ternário CaO- SiO ₂ -CrO _x à 1600°C. Fonte: Xiao e Holappa (1993)	28
Figura 2.17: Coeficiente de atividade (γ) do CrO (a) e CrO _{1,5} (b) em função da basicidade, no sistema CaO-Al ₂ O ₃ -CrO _x -SiO ₂ a 1500°C e conteúdos de Al ₂ O ₃ e pressões de oxigênio, respectivamente de: ○, 10% e 10 ^{-11,5} atm; ●, 20% e 10 ^{-11,5} atm; Δ, 10% e 10 ^{-12,58} atm; ▲, 20% e 10 ^{-12,58} atm. Fonte: Pretorius e Muan (1992)	29
Figura 2.18: Pontos experimentais (esferas) na região de investigação em um planejamento tipo Box-Behnken.....	36
Figura 3.1: Forno utilizado nos experimentos: (a) visão frontal do forno; (b) detalhe do orifício de inserção da carga	40
Figura 3.2: Curva de aquecimento/resfriamento.....	40
Figura 3.3: Liga Fe-Cr-AC comercial utilizada nos experimentos de lixiviação	50
Figura 4.1: Espectro de difração de raios X das cinzas	59
Figura 4.2: Porcentagem do cromo adicionado, presente em cada fase em função do parâmetro experimental R _R , com B=0,44 e R _{OX} =0,14.....	62
Figura 4.3: Porcentagem da escória em cada fase e cromo na fase sólida em função de R _{OX} , com B=1 e R _R =16%.....	63
Figura 4.4: Ligas ferrocromo produzidas; (a) forma com que foi obtida; (b) liga fragmentada.....	65
Figura 4.5: Comparação do resultado experimental com as simulações considerando dois diferentes sistemas para predição do teor de cromo na fase metálica	68
Figura 4.6: Comparação dos resultados experimentais do teor de carbono (a) e enxofre (b) na fase metálica, com as simulações considerando dois diferentes sistemas	69
Figura 4.7: Comparação do resultado experimental com a simulação do Sistema 2, para o teor de fósforo na fase metálica.....	70
Figura 4.8: Comparação do resultado experimental (FRX quantitativa) com as simulações dos sistemas 1 e 2 para os teores dos metais Si, Al, Ti, Fe, Ca, P e Cr nas escórias dos experimentos: 1 e 2 (a), 3 (b) e 4 (c)	71
Figura 4.9: Comparação dos resultados para a conversão de cromo através de dois procedimentos propostos e a simulação do sistema 2.....	76
Figura 4.10: Conversão de cromo em função do parâmetro B para R _{OX} = 0,72 e R _R = 16%	80
Figura 4.11: Conversão de cromo em função do parâmetro B para R _R = -39,54% e R _{OX} variável	80
Figura 4.12: Conversão de cromo em função do excesso de carbono com R _{OX} =0,72 e B=1	81
Figura 4.13: Conversão de cromo em função do parâmetro R _R ; R _{OX} =0,348 e B=2,491	82
Figura 4.14: Superfície de resposta da conversão de cromo: (a) em função de t e C, com T=150°C; (b) em função de t e T com C=75%; (c) em função de T e C, com t=2h	86
Figura 4.15: Superfície de resposta da conversão de ferro: (a) em função de t e C, com T=150°C; (b) em função de t e T em C=75%; (c) em função de T e C com t=2h	88

Figura 4.16: Conversão de cromo (a) e ferro (b) em função da temperatura para $t = 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5$ e $3,0$ h e $C=60\%$	89
Figura 4.17: Conversão de cromo em função da temperatura para tempos de $0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5$ e $3,0$ h e $C=75\%$ em (a) e $C=90\%$ em (b).....	90
Figura 4.18: Conversão de Fe e Cr em função da adição de ácido perclórico com $t=2$ h, $C=75\%$ e (a) $T=140^{\circ}\text{C}$, (b) $T=170^{\circ}\text{C}$	92
Figura 4.19: Conversão de Fe e Cr em função da adição de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com $t=2$ h e (a) $T=150^{\circ}\text{C}$ e $C=60\%$, (b) $T=170^{\circ}\text{C}$ e $C=75\%$	94
Figura C.1: Detalhes em corte do Forno utilizado nos experimentos. Escala: $1/10$	118

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Distribuição da geração de resíduos sólidos industriais por setor	6
Tabela 2.2: Teor de cromo total, expresso como Cr_2O_3 , e cromo hexavalente das cinzas obtidas no reator de gaseificação da planta piloto de tratamento térmico de resíduos de couro	12
Tabela 2.3: Composição da cromita obtida em diferentes locais geográficos em comparação com a cinza de resíduos de couro	14
Tabela 2.4: Reservas e beneficiamento de cromita no Brasil durante o ano de 2005.....	15
Tabela 2.5: Classificação do tipo de cromita	16
Tabela 2.6: Tipos de ligas ferrocromo (Fe-Cr) e as suas respectivas faixas em porcentagem mássica dos elementos, segundo a norma ABNT NBR 6837 (1989).....	18
Tabela 3.1: Composição percentual mássica dos elementos presentes na liga Fe-Cr-AC comercial utilizada.....	50
Tabela 3.2: Níveis para os diferentes fatores (variáveis independentes) investigadas	52
Tabela 3.3: Experimentos projetados segundo a metodologia Box-Benhken. Os valores indicados entre parênteses correspondem ao nível da variável	54
Tabela 3.4: Experimentos com adição de ácido perclórico. $t = 2\text{h}$ e $C = 75\%$	55
Tabela 3.5: Experimentos de adição de sulfato de amônio com $t = 2\text{h}$	55
Tabela 4.1: Composição química das cinzas utilizadas determinada por FRX	58
Tabela 4.2: Condições experimentais utilizadas nos experimentos preliminares.....	59
Tabela 4.3: Massa, em gramas, dos compostos utilizados como carga nos experimentos preliminares	60
Tabela 4.4: Condições experimentais obtidas com auxílio do aplicativo FactSage	63
Tabela 4.5: Massa, em gramas, dos compostos utilizados como carga para os experimentos da segunda etapa.....	64
Tabela 4.6: Análise realizada (assinalada com “X”) na amostra do respectivo experimento.....	65
Tabela 4.7: Teor de cromo na fase metálica, obtido com a aplicação da técnica de AA.....	66
Tabela 4.8: Quantificações realizadas pela técnica de emissão atômica na fase metálica	66
Tabela 4.9: Resultados da porcentagem mássica dos elementos através da análise de FRX quantitativa aplicada na fase escória	67
Tabela 4.10: Resultados da porcentagem mássica dos elementos C e S na fase metálica	67
Tabela 4.11: Resultados da conversão a cromo metálico, estratégia A	74
Tabela 4.12: Resultados da conversão a cromo metálico calculados pela estratégia B para os experimentos da segunda parte.....	75
Tabela 4.13: Resultados da conversão a cromo metálico calculados pela estratégia B para os experimentos da primeira parte	76
Tabela 4.14: Diferença percentual da quantidade total do elemento predita, considerando os resultados das estratégias de balanço de massa A e B para os experimentos preliminares	77

Tabela 4.15: Diferença percentual da massa de liga metálica obtida com os balanços de massa aplicados em comparação com o resultado do experimento S.1	78
Tabela 4.16: Média, desvio padrão e coeficiente de variação experimental com base nos resultados das escórias dos experimentos 1 e 2 analisadas por FRX quantitativa	79
Tabela 4.17: Parâmetros e seus respectivos intervalos de confiança estimados para os modelos de superfície de resposta quadráticos para conversão de Cr e de Fe.....	84
Tabela 4.18: Resultados de conversão de Fe (X_{Fe}) e Cr (X_{Cr}) dos experimentos de lixiviação com ácido sulfúrico em função das variáveis t, T e C.....	84
Tabela 4.19: Efeito da adição de ácido perclórico em experimentos com t=2h e C=75%	91
Tabela 4.20: Experimentos de adição de sulfato de amônio com t = 2h	93

Capítulo 1

Introdução

Este capítulo é dedicado, principalmente, a mostrar a relevância da pesquisa desenvolvida no Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) para o setor coureiro-calçadista e mais especificamente do assunto tratado nesta dissertação. Também, são apresentados os objetivos deste trabalho e a estrutura da dissertação.

1.1 Motivação

Com a crescente preocupação ambiental da sociedade, normas e legislações ambientais cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental das atividades produtivas. A indústria do couro é um dos setores que mais gera resíduo. É um dos ramos produtivos com maior potencial poluidor, pois é comprovada a periculosidade de resíduos contendo cromo.

O curtimento de peles com sais de cromo é o processo mais utilizado atualmente pelas empresas do setor coureiro, principalmente por produzir couros de grande versatilidade, com excelente estabilidade bioquímica e hidrotérmica, resistência e ótimas propriedades para uso. Apesar de existirem outros produtos capazes de curtir peles como os taninos vegetais, taninos sintéticos e aldeídos, devido a vantagens técnicas e econômicas, o sulfato básico de cromo é o sal curtente mais utilizado no mundo.

Os curtumes e as empresas do setor calçadista produzem quantidades consideráveis de resíduos classificados como Resíduos Classe I – perigosos, segundo a norma NBR 10004 (ABNT, 2004); entre eles, aparas de couro, serragem de rebaixadeira, pós de couro e lodos provenientes do tratamento de efluentes líquidos, todos oriundos do processo de curtimento ao cromo. Em 2003 a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM) apresentou um “Relatório sobre a Geração de Resíduos Perigosos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul” mostrando que, em 2002, foram geradas no Estado 189.203

toneladas de resíduos sólidos perigosos, sendo que o setor do couro contribuiu com 62,5%, seguido pelos setores mecânico (11,0%) e metalúrgico (10,9%).

No Brasil, a opção mais utilizada pelos setores coureiro e calçadista é a disposição dos seus resíduos sólidos em aterros, mas esta alternativa apresenta vários inconvenientes ambientais.

O tratamento térmico, popularmente conhecido como incineração, é uma alternativa para a destinação dos resíduos sólidos da indústria coureiro e calçadista, sendo utilizado em outros países, principalmente da Comunidade Européia. Esta alternativa vem sendo estudada desde 1997 no Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em função da preocupação das empresas do setor coureiro e da rigorosa fiscalização da FEPAM em relação à destinação dos resíduos sólidos gerados por estas empresas.

A pesquisa realizada no LPR, a respeito do tratamento térmico dos resíduos da indústria coureiro e calçadista conduziu ao projeto de um incinerador em leito fixo, com tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC), projetado especificamente para este tipo de resíduo. A unidade piloto está instalada junto à empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda, localizada no município de Dois Irmãos – RS, com capacidade nominal de processar 100 kg de resíduo por hora.

O tratamento térmico de resíduos das indústrias coureiro e calçadista apresenta-se como uma fonte alternativa para a geração de energia devido ao seu poder calorífico (GODINHO, 2006). A gaseificação é um processo atrativo por diminuir a possibilidade de formação de dioxinas e furanos (PCDD/F) devido às condições redutoras (sub-estequiométrica). Godinho (2006) avaliou as emissões atmosféricas do gaseificador e verificou que estão abaixo dos limites máximos previstos pela Resolução CONAMA 316/02, que regulamenta o tratamento térmico de resíduos perigosos no território nacional.

As cinzas geradas através do processo de incineração de resíduos de couro são ricas em cromo, com teores na faixa de 50 a 62% em massa, expressos como óxido de cromo, além de pequenas quantidades de cromo hexavalente, em torno de 400ppm (VIEIRA, 2004, GODINHO, 2006).

Em termos de toxicidade são relatados problemas decorrentes de atividades envolvendo o uso e manipulação do cromo, como: perfurações no septo nasal, isquemias, ulcerações, rinites, irritações, bronquite, incidência de tosse, entre outros e, principalmente, câncer, sendo o pulmonar o mais observado e o cromo hexavalente o que apresenta maior risco (SILVA e PEDROSO, 2001).

Os sais de cromo utilizados como curtentes, principalmente o sulfato básico de cromo, são produzidos a partir do cromato de sódio obtido do minério de cromo, a cromita. O mineral cromita é um óxido duplo de ferro e cromo (FeCr_2O_4), pertencente ao grupo dos espinélios que apresenta em sua composição de 40 à 50% de Cr_2O_3 . Portanto, quanto ao teor de cromo, a

cinza obtida do tratamento térmico de resíduos de couro é comparável à cromita e apresenta-se como uma matéria-prima alternativa à utilização deste minério.

Em 2000, o Brasil participava com apenas 0,1% das reservas mundiais de cromo, estando a República da África do Sul na liderança com 73,0% e também com a maior produção de minério de cromo em 2000, 43,7%; o Brasil registrou, em 2000, 2% da oferta mundial deste minério (GONÇALVES, 2001). A Bahia é o estado brasileiro com as maiores reservas (92% das reservas medidas) e também com a maior produção nacional beneficiada de minério de cromo (76,3%). As principais minas do Estado da Bahia pertencem ao Grupo FERBASA que produz, principalmente, minério do tipo grau metalúrgico para produção de ligas de ferrocromo de alto teor de carbono (Fe-Cr-AC). A produção mundial de minério de cromo é consumida predominantemente pela indústria metalúrgica (85%), seguido da indústria química (8%) e de refratários (7%) (GONÇALVES, 2001).

Em 2005, de acordo com o Anuário Mineral Brasileiro do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2006), o Brasil possuía reservas medidas de minério de cromo correspondentes a 4,611 milhões de toneladas de Cr_2O_3 sendo que 229,5 mil toneladas Cr_2O_3 foram beneficiadas neste mesmo ano. Considerando o tratamento térmico da totalidade dos resíduos sólidos gerados pelo setor do couro no estado (118 mil toneladas), também que 50% destes resíduos são efetivamente de couro *wet blue* (PRESERVAR, 2000 *apud* VIEIRA, 2004, a respeito dos resíduos da indústria calçadista) e que estes possuem 4% em massa (base seca) de Cr_2O_3 (HOINACKI, 1994), poder-se-ia obter cerca de 2,365 mil toneladas de Cr_2O_3 por ano, que corresponde à, aproximadamente, 1,03% do total de Cr_2O_3 beneficiado no país em 2005.

1.2 Objetivos

Este trabalho teve o objetivo de estudar a recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes do tratamento térmico de resíduos de couro através de processo metalúrgico de redução carbotérmica do óxido de cromo, produzindo uma liga ferrocromo com alto teor de carbono. Esta é uma possibilidade de aproveitamento do grande potencial econômico do cromo contido na cinza através de sua reinserção no ciclo produtivo em um processo menos poluente do que o estudado por outras rotas no LPR, nas quais o cromo é oxidado ao seu estado hexavalente – altamente tóxico. Neste estudo, objetiva-se a investigação dos efeitos das variáveis experimentais R_{OX} (razão mássica entre $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ e cinza), R_R (porcentagem de carbono em relação a quantidade necessária) e B (basicidade binária) e também a validação da utilização de simulações termodinâmicas computacionais de equilíbrio do sistema, através do *software FactSage* e seus bancos de dados (*FToxid* compostos e soluções e *FACT53*) para correlacionar os resultados experimentais.

Outro objetivo da pesquisa foi produzir sulfato de cromo através da lixiviação da liga ferrocromo com ácido sulfúrico. Neste trabalho foram investigadas as variáveis concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação para ajuste em um modelo de superfície de resposta quadrático para a predição da dissolução da liga ferrocromo. Os experimentos foram planejados segundo metodologia Box-Behnken (MASON *et al.*, 1989). Também foi

investigada a adição de ácido perclórico na reação, como feita por Vadar *et al.* (1994) e Geveci *et al.* (2002) e adição de sulfato de amônio (CETSNRC, 1995).

A presente dissertação encontra-se estruturada da seguinte maneira: no capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica abordando os assuntos relevantes relacionados com o assunto desta pesquisa; no capítulo 3, a metodologia bem como os materiais e equipamentos utilizados são descritos; o capítulo 4 apresenta os resultados obtidos e; no capítulo 5, as conclusões são apresentadas.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica referente aos assuntos relevantes da pesquisa desenvolvida nesta dissertação.

2.1 Resíduos Sólidos Perigosos Gerados no Estado do Rio Grande do Sul

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução 313/02, visando coletar informações sobre geração, características, armazenamento, transporte e destinação dos resíduos sólidos gerados no parque industrial brasileiro, estabeleceu o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais, elaborado pelos órgãos estaduais de meio ambiente. No Rio Grande do Sul (RS), o órgão ambiental responsável é a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler, a FEPAM.

Os resíduos sólidos industriais são classificados de acordo com a norma brasileira regulamentadora (NBR) 10004 (2004) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), em:

- Resíduos Classe I – Perigosos: aqueles que apresentam periculosidade (característica apresentada por um resíduo que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, pode apresentar risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices ou risco ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada) ou características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, definidos nesta mesma norma.
- Resíduos Classe II A – Não Inertes: aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduo classe I – perigosos ou de resíduos classe II B – inertes, nos termos da norma. Podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

- Resíduos Classe II B – Inertes: quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007 (2004), e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006 (2004), não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor conforme anexo G.

O Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais, etapa Rio Grande do Sul, realizado no ano de 2002 pela FEPAM (FEPAM, 2002) inventariou no estado um total de 1707 empresas. Os setores englobados neste inventário foram: metalúrgico (31,46% das empresas inventariadas), couro (25,95%), mecânico (24,37%), químico (13,47%), transporte (1,76%), minerais não metálicos (1,35%), têxtil (1,00%), papel e celulose (0,41%) e lavanderia industrial (0,23%). Os dados deste Inventário dizem respeito à geração de resíduos Classe I – perigosos e Classe II – não inertes no ano de 2002. A Tabela 2.1 apresenta as quantidades totais de resíduos sólidos industriais gerados, as quantidades de resíduos sólidos perigosos bem como o percentual de resíduos perigosos gerados por cada setor.

Tabela 2.1: Distribuição da geração de resíduos sólidos industriais por setor

Setor	Quantidade de resíduo sólido gerado (t/ano)	Quantidade de resíduo perigoso gerado (t/ano)	Percentual de resíduo perigoso gerado (%)
Couro	243.881,86	120.170,62	49,27
Metalúrgico	277.914,17	19.451,69	7,00
Mecânico	108.342,79	17.387,57	16,05
Químico	283.585,89	17.725,61	6,25
Transporte	23.721,31	4.547,45	19,17
Minerais não metálicos	983,81	48,62	4,94
Têxtil	2.951,28	852,42	28,88
Papel e celulose	187.240,41	1.726,82	0,92
Lavanderia industrial	448,44	259,40	57,84
TOTAL	1.129.069,96	182.170,20	16,13

Fonte: adaptado de FEPAM, 2002

A Figura 2.1 apresenta a contribuição de cada setor industrial na geração de resíduos sólidos no estado. O setor do couro é o responsável por 21,60% de todo o resíduo sólido gerado no estado; terceiro maior gerador, ficando atrás da indústria química (25,12%) e metalúrgica (24,61%).

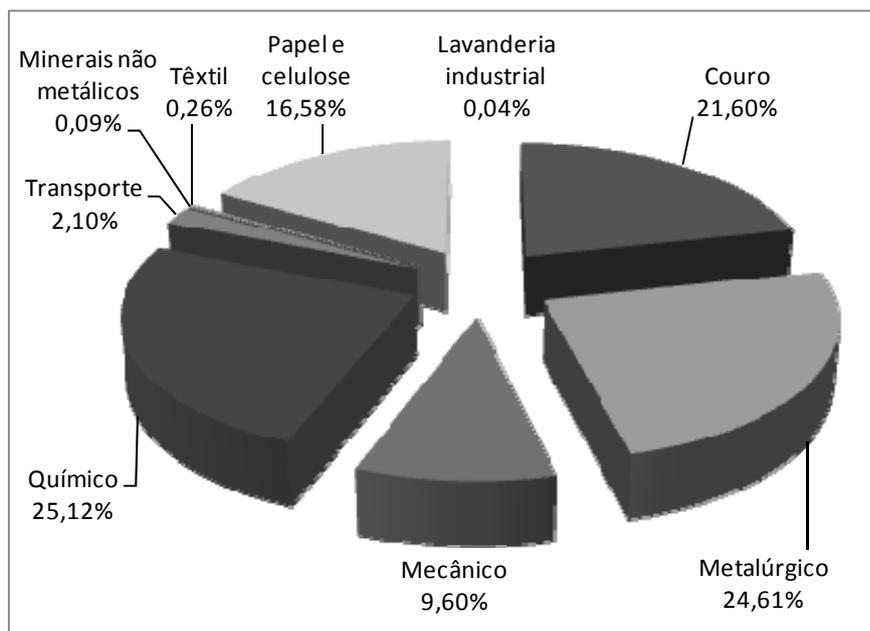


Figura 2.1: Geração de resíduos sólidos industriais no RS em 2002. Fonte: FEPAM, 2002

A Figura 2.2 mostra a geração de resíduos sólidos industriais perigosos (Classe I) por setor. O setor do couro se destaca por gerar 65,97% deste tipo de resíduo, seguido pelos setores metalúrgico (10,68%), químico (9,73%) e mecânico (9,54%).

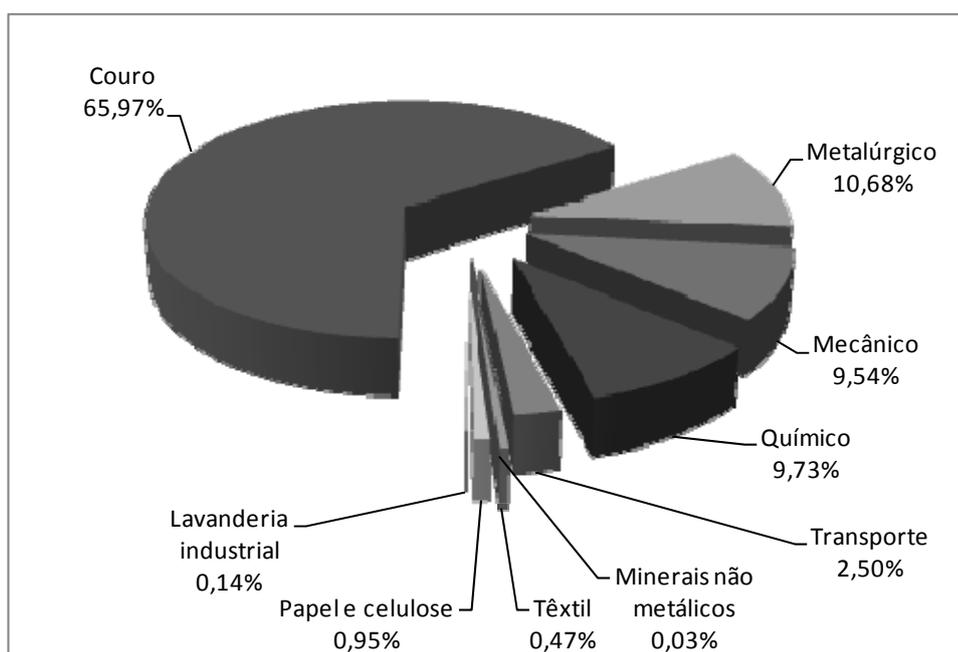


Figura 2.2: Geração de resíduo sólido industrial Classe I por setor industrial em 2002. Fonte: FEPAM, 2002

Dados de outras 485 empresas foram obtidos através das Planilhas Trimestrais de Resíduos Sólidos Industriais Gerados e foram apresentados no “Relatório sobre a Geração de Resíduos Perigosos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul” referentes ao ano de 2002 (FEPAM, 2003). Estas planilhas englobam praticamente todos os setores industriais, inclusive

aqueles setores não abordados no Inventário Nacional, e empresas que não possuem o porte mínimo estabelecido no Inventário. As planilhas são enviadas trimestralmente pelas empresas para a FEPAM com as informações de quantidades e destino dos resíduos gerados na atividade produtiva. Este relatório mostra que, além das 1.129.070 t de resíduos (Classe I e II) informados no Inventário Nacional, mais 1.234.816 t são geradas no estado. Os resíduos Classe I apresentam acréscimo de 7.033 t em relação ao Inventário Nacional.

O Relatório da FEPAM (2003) apresenta de forma mais completa a destinação dos resíduos. A Figura 2.3 apresenta a destinação dos resíduos sólidos industriais Classe I no RS conforme este relatório.

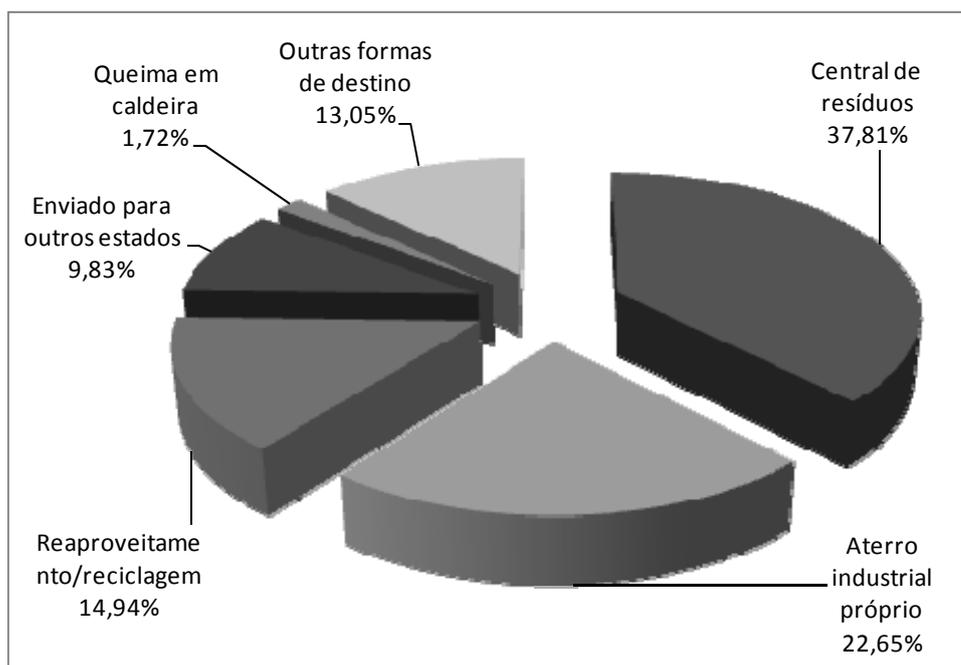


Figura 2.3: Destinação do resíduo sólido industrial Classe I. Fonte: FEPAM, 2003

A Figura 2.4 apresenta a destinação dos resíduos sólidos industriais Classe I do setor industrial do couro, sendo que 49,41% destes resíduos são destinados para centrais de resíduos, 32,93% são destinados para aterros industriais próprios e o restante para outras destinações. Observa-se que apenas 3,40% destes resíduos são reaproveitados e/ou reciclados.

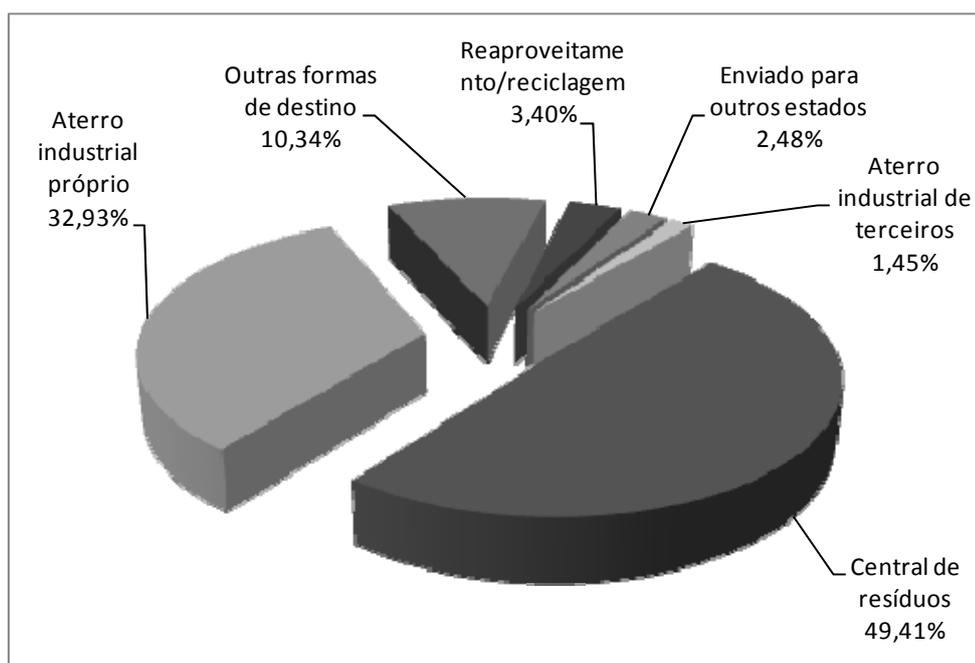


Figura 2.4: Destinação do resíduo sólido Classe I do setor do couro. Fonte: FEPAM, 2003

Os curtumes geram uma grande diversidade de resíduos e, aqueles produzidos a partir da inserção do cromo no processo produtivo apresentam periculosidade e são classificados como resíduos Classe I – perigosos, segundo a ABNT NBR 10004 (2004).

2.1.1 Resíduos de Couro

Couro é a denominação dada às peles bovinas curtidas sem pêlos. Os couros curtidos com taninos vegetais são denominados atanados e os curtidos com sais de cromo denominam-se “*wet blue*”. O curtimento de peles com sais de cromo (principalmente o sulfato básico de cromo) é o processo mais utilizado atualmente, pois produz couros de grande versatilidade, com excelente estabilidade bioquímica e hidrotérmica, resistência e ótimas propriedades para uso. O problemático tratamento dos resíduos contendo cromo tem estimulado as pesquisas de alternativas para substituição dos sais de cromo no curtimento, porém, por razões técnicas, operacionais e do ponto de vista da qualidade, a tendência mundial é a continuidade do emprego de sais de cromo.

Segundo Springer (1982) *apud* Vieira (2004), os tipos de resíduos produzidos durante a fabricação do couro, podem ser classificados em: resíduos contidos nos efluentes industriais (suspensos ou dissolvidos), lodos primários e secundários produzidos nos sistemas de depuradores, banhos residuais, resíduos gasosos desprendidos ao longo do processo de fabricação, resíduos sólidos curtidos e resíduos sólidos não curtidos. Os resíduos curtidos e não-curtidos constituem a maior quantidade dentre os resíduos sólidos gerados devido às características inerentes da forma de produção do couro.

Os resíduos sólidos curtidos (gerados após o processo de curtimento) podem ser: aparas de couro, serragem proveniente do processo de rebaixamento do couro e pó do processo de lixamento. Estes resíduos curtidos podem apresentar periculosidade, ou não,

dependendo do processo de curtimento empregado – se efetuado com sal de cromo ou com tanino vegetal. Quando curtido ao cromo, apresentam cerca de 5,5% em massa de cromo trivalente expresso em Cr_2O_3 .

Os resíduos sólidos não curtidos compreendem as aparas e raspas caleadas, aparas não caleadas e carnaça. A carnaça é obtida nas operações de descarte e pré-descarte; é o resíduo sólido obtido da parte interna das peles. A partir da carnaça pode-se obter matéria-prima para produção de sabão ou, como pesquisada por Priebe (2007), a extração de oleína das mesmas. Os recortes feitos nas peles verdes, antes do processo de remolho, denominam-se aparas não caleadas. Por não ter entrado em contato com nenhum produto químico, são os resíduos com menor chance de contaminação e são empregados na fabricação de gelatina. Após as operações de depilação e caleiro os recortes das partes da pele não aproveitadas industrialmente recebem o nome de aparas e raspas caleadas e podem ser aproveitadas na fabricação de gelatina e ossos para cachorro.

Na fabricação de calçados a operação de corte é a responsável pela maior parte dos resíduos de couro. Preservar (2000) *apud* Vieira (2004) aponta que, cerca de 50% de todo resíduo gerado na indústria calçadista é oriundo desta operação.

2.2 Destinação dos Resíduos Sólidos Perigosos do Setor do Couro

O destino da quase totalidade dos resíduos Classe I do setor do couro são os aterros de resíduos industriais perigosos (ARIP), conforme apresentado na Figura 2.4, onde deve-se entender que as centrais de resíduos são constituídas de aterros industriais.

A União Européia (UE) vem desativando os ARIPs desde 2002, devido às dificuldades em garantir a estanqueidade dos mesmos e, como alternativa, o tratamento térmico vem sendo aplicado.

A técnica de disposição dos resíduos sólidos da indústria coureiro e calçadista em aterros torna-se inconveniente por acumular grandes quantidades de resíduos que, no futuro, deverão ter um destino apropriado. Além disso, Gutterres (1997) cita que a problemática dos resíduos que contém cromo deve-se ao fato de que, apesar do cromo trivalente ser a espécie mais estável no meio ambiente, tem sido necessário avaliar a possibilidade de conversão do Cr (III) para Cr (VI) que é a espécie tóxica e cancerígena.

O tratamento térmico dos resíduos das indústrias coureiro e calçadista vem apresentando-se como uma importante alternativa devido às enormes quantidades e o baixo índice de reaproveitamento dos resíduos sólidos gerados pelo setor do couro. Estes resíduos apresentam, ainda, poder calorífico suficiente para que a reação de combustão seja auto-sustentável, podendo ser possível a recuperação da energia gerada pela reação de combustão. O tratamento térmico possibilita a redução de cerca de 90% do peso do resíduo, e como subproduto o processo gera cinzas ricas em cromo com possibilidade de aproveitamento do

metal. No Apêndice A é apresentada uma revisão sobre o tratamento térmico de resíduos sólidos.

2.2.1 Planta Piloto de Tratamento Térmico de Resíduos de Couro

O tratamento térmico dos resíduos de couro do setor coureiro e calçadista vem sendo estudado desde 1997 no Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

A pesquisa desenvolvida no LPR conduziu a uma parceria entre órgãos de fomento (FAPERGS, FINEP, CNPq) e empresas privadas (Fundacouro, Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda e LUFTECH Soluções Ambientais Ltda.) para o projeto e construção de um incinerador de leito fixo, com potência térmica de 350 kW (aproximadamente 100 kg de resíduos por hora), projetado especificamente para resíduos de couro. O incinerador possui tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC), que diminui a possibilidade de formação de PCDD/F devido às condições redutoras (subestequiométrica) de operação do gaseificador. Constitui-se basicamente de um reator de gaseificação, um reator de oxidação e um sistema de controle de poluição do ar. Atualmente o incinerador opera na empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda localizada no município de Dois Irmãos – RS.

O tratamento térmico de resíduos da indústria coureiro-calçadista (biomassa) apresenta-se como uma fonte alternativa para a geração de energia devido ao seu poder calorífico. Godinho *et al.* (2007) avaliou as emissões atmosféricas da planta piloto e verificou que estão abaixo dos limites máximos previstos pela Resolução CONAMA 316/02, que regulamenta as emissões do tratamento térmico de resíduos perigosos no território nacional.

A operação da planta piloto iniciou em agosto de 2003. Ao longo deste período foram incinerados em torno de 200 toneladas de resíduo, em mais de 2.500 h de operação, que geraram cerca de 10 toneladas de cinzas ricas em óxido de cromo (GODINHO *et al.*, 2007).

O sistema de limpeza de gases possui um ciclone, para abate do material particulado, um resfriador adiabático, para o arrefecimento dos gases efluentes, um lavador tipo venturi, para a neutralização dos gases ácidos formados durante a combustão do resíduo, e um lavador decantador, para a separação da corrente líquido-gás. Na seqüência do lavador decantador há outro lavador tipo venturi, que possui a função de abater as partículas com diâmetro inferior a 5 μm (GODINHO, 2006).

As cinzas geradas através do processo de incineração são ricas em cromo, como mostradas por Vieira (2004), Pereira (2006) e Godinho *et al.* (2007). Os teores de cromo total (expresso como Cr_2O_3) e cromo hexavalente das cinzas obtidas no reator de gaseificação da planta piloto são mostrados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Teor de cromo total, expresso como Cr_2O_3 , e cromo hexavalente das cinzas obtidas no reator de gaseificação da planta piloto de tratamento térmico de resíduos de couro

Autor	Cr_2O_3 (% mássica)	Cr VI (ppm)
Vieira (2004)	61,8	400
Pereira (2006)	68,4	-
Godinho <i>et al.</i> (2007)	55,9	<10

A Figura 2.5, a seguir, mostra uma vista lateral da planta piloto de tratamento térmico de resíduos de couro instalada na Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda., no município de Dois Irmãos – RS.



Figura 2.5: Planta piloto para tratamento térmico de resíduos de couro

Nos parágrafos subseqüentes são apresentados, seqüencialmente, os equipamentos da planta piloto, de acordo com Godinho (2006).

Reator de Gaseificação: nele ocorre o processo de secagem do resíduo, a perda de matéria volátil, a injeção do agente gaseificante (ar) e a produção do gás combustível. No topo do reator de gaseificação está localizada a câmara de alimentação dos resíduos. O processo classifica-se como co-corrente, por introduzir o agente de gaseificação na parte lateral do reator. Assim, o gaseificador possui 4 zonas distintas – secagem, pirólise, reação (onde ocorre à injeção do agente de gaseificação) e redução. Internamente, o gaseificador é revestido com sílica-alumina (refratário). Visando a partida da planta, este reator possui um queimador de querosene.

Reator de Oxidação: responsável pela oxidação do gás combustível. É dividido em: zona de combustão primária, secundária (mix), terciária e quaternária. A zona de combustão primária localiza-se abaixo de uma grelha basculante. A câmara proporciona, também, uma expansão dos gases provenientes da zona de redução. Nesta zona inicia-se a combustão e é onde ocorre a injeção do ar primário de combustão. Logo abaixo, está localizado o cinzeiro, de onde são recolhidas as cinzas com maior granulometria. Na zona de combustão secundária o ar é injetado pré-aquecido pela passagem através da grelha. Nesta zona há um aumento da turbulência dos gases, objetivando aumentar a eficiência da combustão. A zona de combustão terciária recebe ar terciário e possui formato cilíndrico projetado para garantir a combustão completa dos gases. Possui um queimador de pós-combustão para a partida do equipamento. A zona de combustão quaternária, também de formato cilíndrico é a etapa final de combustão.

O sistema de controle de emissões da planta piloto é composto por um ciclone, resfriador gás-ar, lavador venturi e eliminador de névoa. O ciclone recebe o gás exausto da zona quaternária de combustão, é revestido externamente por uma camisa para a dissipação térmica. Foi estabelecida uma velocidade de projeto na entrada de 19,5 m/s, que garante a eficiência requerida sem perdas de carga muito elevada. Visando a diminuição da temperatura dos gases provenientes do ciclone, um resfriador gás-ar – dois cilindros verticais concêntricos aletados internamente – fora instalado. As temperaturas previstas de saída do gás e do ar deste equipamento são 302°C e 93°C, respectivamente. O gás segue, então, para um lavador Venturi, e eliminador de névoa e, após, o gás passa por um segundo lavador venturi. Os lavadores venturi objetivam o abatimento das partículas não retidas no ciclone. A água utilizada na lavagem do gás ácido (caracterizado pela presença de SO₂ e HCl) é, então, neutralizada e retorna ao processo.

2.3 Fonte e Compostos de Cromo

A matéria base para a fabricação de compostos de cromo é o minério de cromo, abordado no item 2.3.1 a seguir. A Figura 2.6 exhibe, de forma simplificada, as rotas para obtenção de compostos de cromo a partir da cromita. A redução do óxido de cromo com a utilização de alumínio ou silício produz ligas ferrocromo com baixo teor de carbono; utilizando-se carbono como redutor, são obtidas ligas ferrocromo com alto teor de carbono. Estas são as rotas metalúrgicas de processamento da cromita.

Através da oxidação do Cr₂O₃ presente na cromita, do seu estado trivalente ao hexavalente, é obtido o composto base para produção de uma série de compostos químicos à base de cromo; este assunto é abordado no item 2.3.22.3.2 (ver Figura 2.6).

Uma forma alternativa para produção de sulfato de cromo é apresentada por Vadar *et al.* (1994) e também investigada por Geveci *et al.* (2002). Esta rota está apresentada na Figura 2.6 e consiste em um processo de lixiviação da cromita com ácido sulfúrico e pequenas adições de ácido perclórico em ambiente pressurizado (temperatura de 210°C). Este assunto é abordado no item 2.5 que trata da produção de sulfato de cromo por lixiviação.

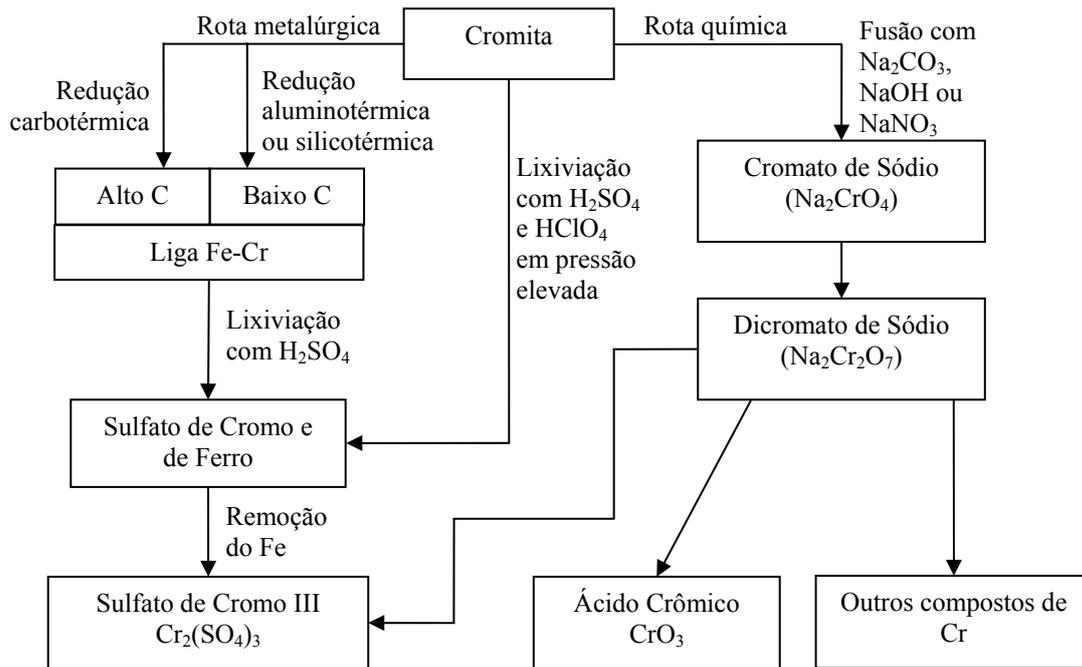


Figura 2.6: Rotas de obtenção de compostos de cromo. Fonte: adaptado de Winnacker e Weingartner (1953)

2.3.1 O Minério de Cromo

O minério de cromo (cromita) é a fonte para a produção de diversos compostos de cromo. É um óxido duplo de ferro e cromo (FeCr_2O_4), pertencente ao grupo dos espinélios e apresenta composição variável dependendo da região geográfica onde foi obtido. A Tabela 2.3 mostra a composição de dois tipos de cromita, uma obtida da camada complexa UG2 de Bushvel na África do Sul (VADAR *et al.*, 1994) e outra obtida na região de Pinarbasei-Kayseri na Turquia (GEVECI *et al.*, 2002) em comparação com a cinza caracterizada por Godinho (2006) – obtida no reator de gaseificação da planta piloto de tratamento térmico de resíduos de couro. Quanto ao teor de cromo, a cinza de resíduos de couro *wet blue* é comparável à cromita e apresenta-se como uma matéria-prima alternativa à utilização da mesma.

Tabela 2.3: Composição da cromita obtida em diferentes locais geográficos em comparação com a cinza de resíduos de couro

Composto	Camada complexa UG2 de Bushvel na África do Sul*	Região de Pinarbasei-Kayseri na Turquia**	Cinza de couro***
Cr_2O_3	41,6	49,6	55,91
FeO	20,6	6,4	-
Al_2O_3	16,0	10,8	7,35
MgO	9,0	15,9	-
Fe_2O_3	7,5	7,8	2,59
TiO_2	0,9	-	1,53
SiO_2	0,6	2,7	23,58
CaO	0,2	0,1	1,20
Outros óxidos	3,7	6,7	7,84

Fonte: * Vadar *et al.*, 1994; ** Geveci *et al.*, 2002; *** Godinho *et al.*, 2007

Segundo Gonçalves (2001), em 2000 o Brasil participava com apenas 0,1% das reservas mundiais de cromo, estando a República da África do Sul na liderança com 73,0% e também com a maior produção de minério de cromo, 43,7%. Também em 2000, o Brasil registrou 2% da oferta mundial deste minério (GONÇALVES, 2001).

Em 2005, de acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (AMB, 2006), o Brasil possuía reservas medidas de minério de cromo correspondente a 4,6 milhões de toneladas de Cr_2O_3 sendo que 229 mil toneladas Cr_2O_3 foram beneficiadas neste mesmo ano. A Bahia é o estado brasileiro com as maiores reservas (92%) e também com a maior produção nacional beneficiada de minério de cromo (76,3%). Estes dados são apresentados na Tabela 2.4 que mostra também os teores médios de Cr_2O_3 na cromita nacional.

Tabela 2.4: Reservas e beneficiamento de cromita no Brasil durante o ano de 2005

Estado	Reservas medidas			Beneficiamento	
	t Cr_2O_3	Teor médio de Cr_2O_3 no minério (%)	Contribuição de cada estado (%)	t de Cr_2O_3	Contribuição de cada estado (%)
Bahia	4.241.902	30,8	92,0	175.067	76,3
Amapá	232.911	40,8	5,1	51.985	22,6
Minas Gerais	136.287	20,0	3,0	2.496	1,1
Brasil	4.611.100	30,7		229.548	

Fonte: adaptado de DNPM, 2006

O beneficiamento da cromita no Brasil é feito, principalmente, pela empresa FERBASA. As principais minas do Estado da Bahia pertencem a este grupo, que produz minério do tipo grau metalúrgico para produção de ligas ferrocromo de alto teor de carbono (Fe-Cr-AC), ferrocromo de baixo teor de carbono (Fe-Cr-BC) e ferro-silício-cromo (Fe-Si-Cr). A Figura 2.7 mostra os setores de consumo de cromo no Brasil. A produção de ferro-ligas de cromo consome cerca de 80% da produção nacional.

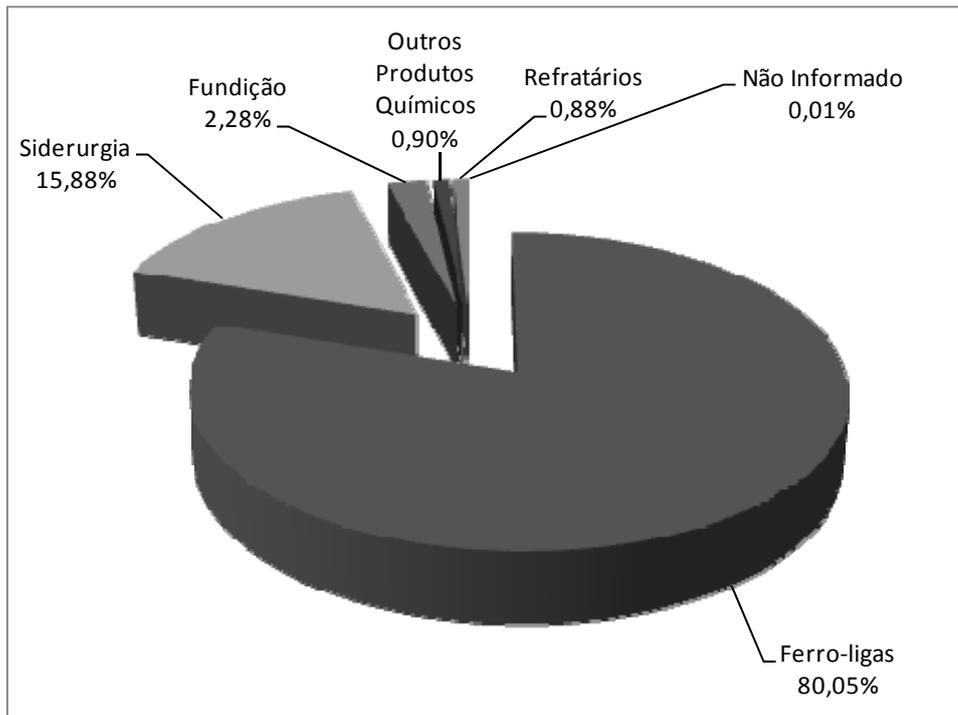


Figura 2.7: Setores de consumo de cromo no Brasil. Fonte: adaptado de DNPM, 2006

De acordo com o teor em Cr_2O_3 e a razão mássica Cr/Fe , a cromita é classificada como: metalúrgica, química ou refratária. A Tabela 2.5 apresenta a classificação da cromita de acordo com estas variáveis.

Tabela 2.5: Classificação do tipo de cromita

Cromita	Teor de Cr_2O_3 (%)		Razão Mássica Cr/Fe	
Grau metalúrgico	45 a 56%		2,5 e 4,3	
Grau químico	40 a 46%		1,5 a 2	
	Teor de Cr_2O_3 (%)	Teor de Al_2O_3 (%)	Teor de $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	Teor de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (%)
Grau refratário	30-40	25-32	<15	>58

Fonte: adaptado de Gonçalves, 2001

No setor metalúrgico, utiliza-se o minério compacto (*lump*) ou concentrado de alto teor de Cr_2O_3 , também conhecido por cromita de grau metalúrgico. Além desse tipo de minério, a indústria metalúrgica também consome areia de cromita, utilizada na área de revestimento de moldes de peças. Na indústria química, o minério de cromo utilizado é a cromita de grau químico ou cromita de alto-ferro. No setor de refratários, utiliza-se cromita de alto teor de alumínio, também conhecida por cromita de grau refratário (GONÇALVES, 2006).

2.3.2 Compostos Químicos de Cromo

O Brasil produziu até 1997, cerca de 95% dos compostos químicos de cromo aqui utilizados. Com a transferência das instalações industriais do Grupo Bayer, único produtor desse segmento no país, para a Argentina e passando a consumir cromita proveniente da

África do Sul, o País deixou de produzir cromita grau químico. Portanto, em 2000, o consumo setorial de cromita no país ficou dividido principalmente entre a indústria metalúrgica e de refratários e a demanda interna de produtos químicos passou a ser suprida totalmente pelo mercado externo.

Na obtenção de compostos químicos de cromo a cromita é, inicialmente, convertida à cromatos e dicromatos de sódio ou potássio, geralmente o dicromato de sódio e, a partir destes, são produzidos os demais compostos como ácido crômico, curtentes, óxido crômico, pigmentos, entre outros (UDY, 1956). Vieira (2004) estudou a produção de cromato de sódio (VI) a partir de cinzas de incineração de resíduos de couro através do processo “clássico” utilizado para produção a partir da cromita. Neste processo é feita uma fusão com carbonato de sódio em condições oxidativas e com temperaturas na faixa entre 1100 e 1200°C, obtendo conversões superiores a 96%. Pereira (2006) estudou a produção do cromato de sódio utilizando fusão alcalina com hidróxido de sódio em temperaturas na faixa entre 600 e 800°C obtendo uma conversão de 82%, aproximadamente. Pereira (2006) também produziu, a partir do cromato obtido, sulfato básico de cromo (agente curtente) através de uma redução do intermediário dicromato de sódio em meio ácido. Atualmente, no LPR, está em fase de desenvolvimento outras rotas de obtenção de cromato de sódio, utilizando agentes oxidantes mais baratos como o nitrato de sódio.

2.4 Processos Metalúrgicos e Siderúrgicos Envolvendo o Cromo

O cromo é um metal usado como elemento de liga na siderurgia. Seu emprego garante elevada resistência à corrosão, formando uma fina camada de óxidos na superfície do metal, camada passiva, que protege contra ação do ambiente (CHIAVERINI, 2005).

Na produção de aços especiais, o cromo é adicionado ao aço sob a forma de uma liga com ferro, a liga ferrocromo. O aço inoxidável é constituído por uma liga contendo, principalmente, ferro, cromo e níquel. Vários tipos de aços para as mais diversas aplicações são elaborados com cromo.

Os aços inoxidáveis, classificados da forma mais simples – baseada na microestrutura que possuem à temperatura ambiente – apresentam-se em três grupos básicos: aços inoxidáveis martensíticos, ferríticos e austeníticos.

Os aços martensíticos são ligas de ferro e cromo (11,5 a 18% de Cr), com um teor de carbono tipicamente superior a 0,10% (CHIAVERINI, 2005). Dentre as características deste tipo pode-se citar: moderada resistência à corrosão; endurecíveis por tratamento térmico, podendo alcançar níveis mais elevados de resistência mecânica e dureza; soldabilidade pobre e são magnéticos.

Os aços ferríticos são basicamente ligas de ferro e cromo, podendo apresentar teores de mais de 25% de cromo e no máximo 0,2% de carbono (CHIAVERINI, 2005). São mais econômicos, comparado com os martensíticos. São soldáveis, com alguns cuidados especiais;

são facilmente conformados (dobrados, cortados, etc.); adequados para temperaturas moderadamente elevadas; sua resistência cresce ligeiramente por trabalho a frio (cerca de 50%); têm elevada resistência à corrosão sob tensão e são magnéticos.

Os aços austeníticos são ligas de ferro, cromo e níquel, podendo apresentar manganês em sua composição (CHIAVERINI, 2005). São aços que podem ser endurecidos por trabalho a frio, são facilmente soldados, possuem alta ductilidade e elevada resistência à corrosão. Adequados para trabalho em temperaturas elevadas e baixas e não são magnéticos.

2.4.1 Produção de Liga Ferrocromo

Na produção de ferro-ligas de cromo (ferrocromo) a cromita apresenta-se como matéria-prima, fonte do metal cromo. As ligas ferrocromo são obtidas, principalmente, a partir de uma redução silicotérmica, produzindo a liga ferrocromo de baixo teor de carbono ou por meio do processo de redução carbotérmica, produzindo ferrocromo de alto teor de carbono.

As ligas ferrocromo são classificadas, de acordo com a norma ABNT NBR 6837/89, em: ferrocromo de alto teor de carbono (AC), baixo teor de carbono normal (BC/N) e baixo teor carbono inoxidável (BC/I). O critério de classificação diz respeito à porcentagem mássica de carbono em sua composição. A Tabela 2.6 apresenta as faixas de porcentagens mássicas dos elementos presentes na liga, de acordo com sua classificação.

Tabela 2.6: Tipos de ligas ferrocromo (Fe-Cr) e as suas respectivas faixas em porcentagem mássica dos elementos, segundo a norma ABNT NBR 6837 (1989)

Tipos de Fe-Cr	Cr	C	Si (máximo)	P (máximo)	S (máximo)
AC	50,0 - 56,0	6,0 - 9,0	5,0	0,035	0,025
BC/N	50,0 - 56,0	< 0,15	1,0	0,035	0,025
BC/I	50,0 - 56,0	< 0,06	1,0	0,035	0,025

AC – alto teor de carbono; BC/N – baixo carbono normal e BC/I – baixo carbono inoxidável.

Na produção de ferrocromo de alto teor de carbono (Fe-Cr-AC) os fornos elétricos de redução submersos são os mais utilizados. A recuperação do cromo da matéria-prima utilizada é determinada, principalmente, pelo conteúdo de cromo da escória descartada. Jansson *et al.* (2002) estudaram o comportamento da redução carbotérmica utilizando coque, de três cromitas naturais em temperaturas entre 1000 e 1600°C. Segundo os autores, a composição da cromita afeta a cinética da redução e o consumo de eletrodo. Foi recomendado o ajuste da composição da escória para obtenção de recuperações de cromo maiores e menor consumo de eletrodo.

2.4.2 Redução Carbotérmica

A conversão de uma substância óxida mineral à forma metálica com o emprego de carbono é denominada redução carbotérmica. O carbono empregado industrialmente está na forma de coque ou carvão vegetal. Este processo emprega altas temperaturas, de forma que a carga funde e os produtos de interesse são removidos no estado líquido. Nesta fusão, a parte que não é reduzida, forma a escória que, devido à diferença de densidade e imiscibilidade

separa-se da fase metálica. A alta temperatura empregada, acima dos pontos de fusão do metal e dos componentes da escória, é requerida para facilitar a separação das fases.

A redução carbotérmica ocorre por intermédio da fase gasosa. A reação de Boudouard (Equação 2.1) fornece o monóxido de carbono necessário para a redução do óxido, no caso da Equação 2.2, o óxido de cromo.



Portanto, a quantidade de carbono estequiométrica necessária para a redução do óxido de cromo é calculada por meio da reação global apresentada na Equação 2.3



2.4.3 Sistemas de Escória

Escórias são soluções parcialmente ionizadas compostas principalmente de óxidos metálicos e silicatos que se separam da fase metálica por serem insolúveis e de menor densidade que o banho metálico. Uma escória pode ser líquida ou parcialmente líquida. Quando a fração sólida da escória aumenta, a fluidez da escória diminui. Embora os elementos da escória estejam na forma iônica, são representados em termos de constituintes óxidos. É importante reconhecer que tanto o líquido como os minerais sólidos – sejam eles compostos ou soluções sólidas – são classificados como fases.

A escória é essencial em todos os processos pirometalúrgicos. A escolha de uma escória adequada pode otimizar a recuperação dos metais disponíveis e melhorar a qualidade do produto. Os processos de refino de aços e produção de aços especiais são bastante dependentes das escórias empregadas.

Dentre as funções que as escórias desempenham, pode-se citar algumas:

- Cobrir arcos, eletrodos e refratário;
- Receber os constituintes indesejáveis do banho metálico;
- Evitar o contato do banho metálico com a atmosfera, diminuindo a oxidação dos metais;
- Minimizar perdas de calor para o ambiente;

Altas recuperações de cromo, que são obtidas com otimização das escórias e das condições impostas, na produção de ferrocromo e aço inoxidável são os maiores interesses das indústrias do setor.

As escórias são utilizadas sob diferentes condições, como é o caso do refino de aços, nas quais elas encontram-se em equilíbrio com a atmosfera, ou seja, sob condições oxidantes. Também, tem-se os casos das condições existentes em fornos utilizados para a redução de minérios, onde a escória encontra-se em condição fortemente redutora.

Para escórias constituídas dos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e MgO (óxidos brancos), variações na pressão parcial de oxigênio não afetam de forma significativa a sua composição. No entanto, para escórias contendo manganês, cromo, titânio e óxidos de ferro, a situação muda drasticamente (HECK *et al.*, 2008).

A pressão de oxigênio do sistema pode modificar, de modo significativo, o diagrama de fases de escórias que contém cromo. Este fenômeno está relacionado à co-existência de multivalência dos íons cromo e pode ser observado nos trabalhos de Xiao e Hollappa (1993), Pretorius e Muan (1992), Villiers e Muan (1992) e na série de artigos de Degterov e Pelton (1996a, 1996b e 1997). O cromo apresenta-se, principalmente, nos estados de oxidação Cr^{2+} , Cr^{3+} e Cr^{6+} .

O conhecimento da atividade dos óxidos de cromo na escória é de grande importância para o entendimento das escórias contendo cromo, mas suas interações são complexas devido ao efeito da multivalência do cromo e o alto ponto de fusão dos seus óxidos.

A seguir serão apresentados e comentados resultados da literatura a respeito de sistemas de escória de interesse para esta dissertação. Inicia-se esta análise a partir de sistemas mais simples, chegando a uma situação mais próxima possível da aplicação em questão. As investigações aqui apresentadas são referentes ao equilíbrio termodinâmico do sistema. O tetraedro de composições do sistema Si-Ca-Cr-O é exibido na Figura 2.8 onde, a região limitada pelos “compostos” $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO-Cr}_2\text{O}_3$, destacada neste diagrama, diz respeito ao sistema de escória a ser abordado.

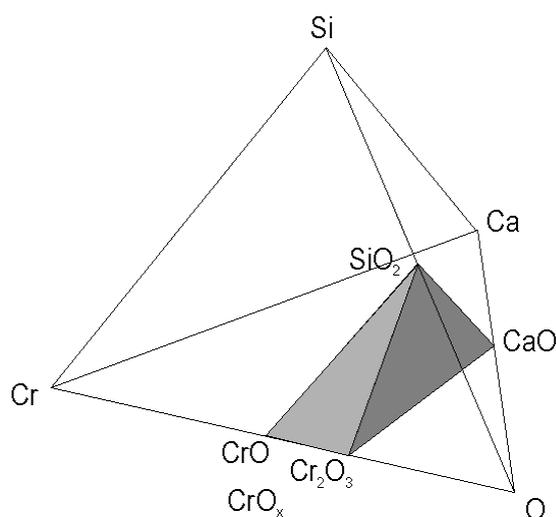


Figura 2.8: Sistema Ca-Si-Cr-O mostrando esquematicamente. Em coloração cinza o volume de composições $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO-Cr}_2\text{O}_3$. Fonte: Heck *et al.* (2008)

Vale ressaltar que, como o cromo apresenta-se em vários estados de oxidação nestes sistemas, a denominação CrO_x diz respeito à, basicamente, $\text{CrO}_{1,5}$ (Cr^{3+}) e CrO (Cr^{2+}), que são as formas comumente encontradas nos sistemas metalúrgicos e siderúrgicos.

Sistema CaO-SiO₂

As fases do sistema CaO-SiO₂ foram determinadas ao longo do último século e cujos resultados são válidos até os dias atuais. As fases deste sistema são mostradas na Figura 2.9.

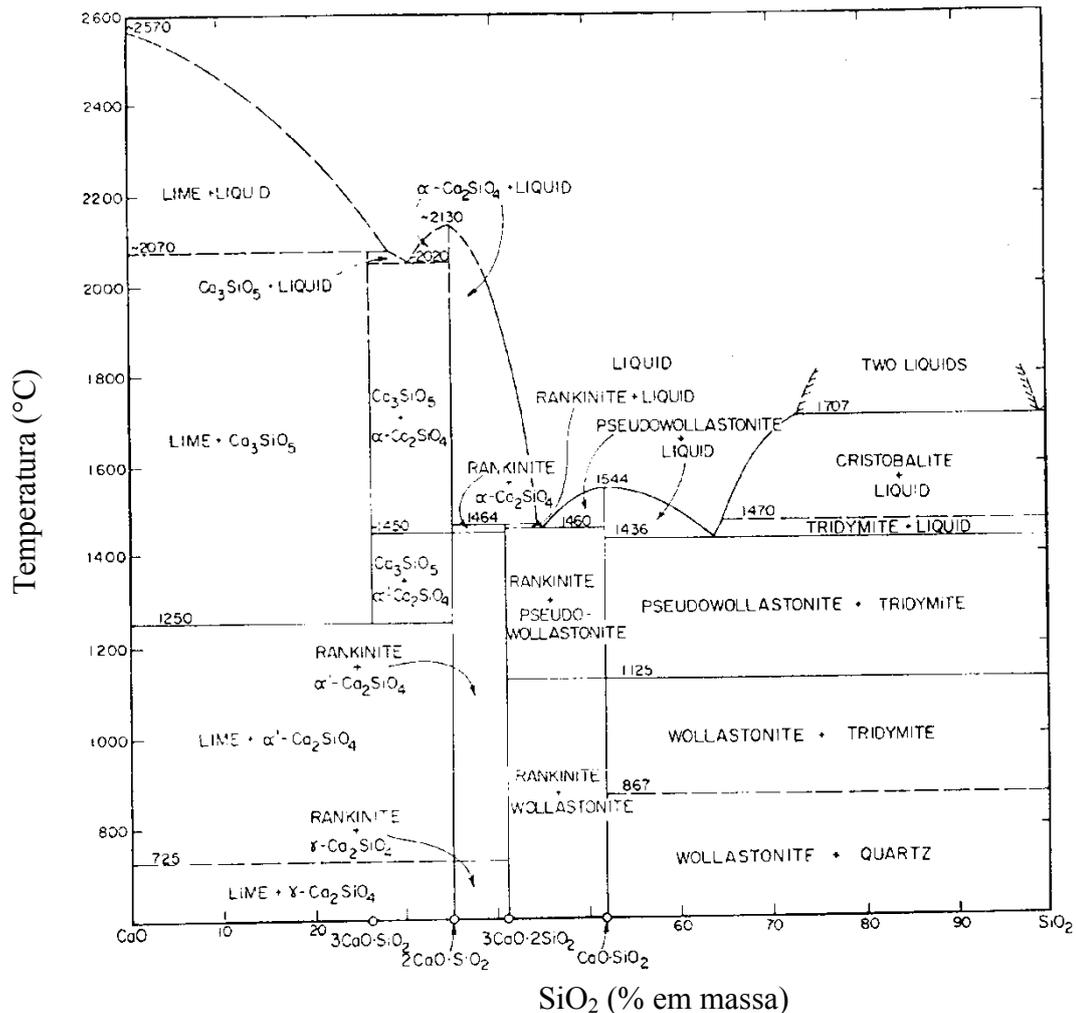


Figura 2.9: Diagrama de fases do sistema CaO-SiO₂. Fonte: Muan e Osborn (1965) *apud* Villiers e Muan (1992)

Sistema CaO-CrO_x

O diagrama de fases do sistema CaO-óxido de cromo é fortemente dependente da pressão parcial de oxigênio do sistema (VILLIERS e MUAN, 1992). A Figura 2.10 ilustra o efeito da pressão de oxigênio do sistema, onde (a) apresenta um sistema em condição redutora intermediária não especificada e (b) condição fortemente redutora (experimentalmente, um sistema em contato com cromo metálico).

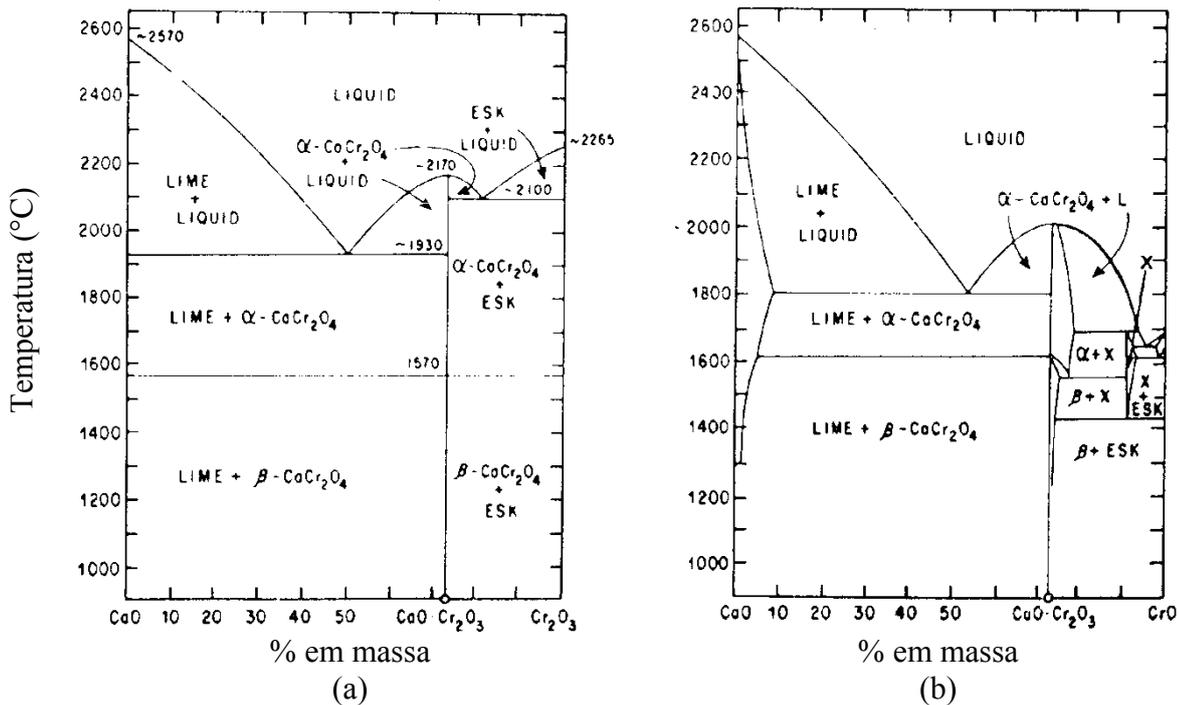


Figura 2.10: Diagrama de fases do sistema CaO-óxido de cromo; (a) condição redutora intermediária, e (b) em contato com cromo metálico. Fonte: Villiers e Muan (1992) citando, em (a), Ol'shanskii *et al.* (1955) e, em (b), Muan (1983)

A fase “X”, indicada na Figura 2.10, apresenta uma composição aproximada de $(Ca_{0,4}Cr_{0,6})Cr_2O_4$, onde a maior parte do cromo apresenta-se no estado divalente, substituindo de forma parcial o Ca^{2+} (VILLIERS e MUAN, 1992). Na parte do sistema onde há maior presença de cromo e na condição fortemente redutora (sistema em contato com Cr metálico) o estado divalente predomina e as temperaturas “*liquidus*” (temperatura na qual o líquido inicia a sua solidificação sob condições de equilíbrio) e “*solidus*” (temperatura durante a solidificação de uma liga na qual a última gota da fase líquida se solidifica) são reduzidas, na comparação com a condição redutora intermediária.

Sistema CrO_x-SiO_2

Segundo Villiers e Muan (1992), o sistema óxido de cromo- SiO_2 , assim como todos os demais sistemas que contém cromo, é fortemente dependente da pressão de oxigênio do sistema. Este efeito deve-se ao comportamento multivalente dos íons de cromo (Cr^{2+} , Cr^{3+} e Cr^{6+}), como comentado anteriormente. Assim, os diagramas de fases modificam-se de acordo com a pressão de oxigênio do sistema. A Figura 2.11 ilustra esta situação onde, no sistema em contato com o ar (a) a maior parte do cromo está no estado trivalente e (b) o sistema está em contato com cromo metálico, sendo que o cromo divalente é a forma predominante.

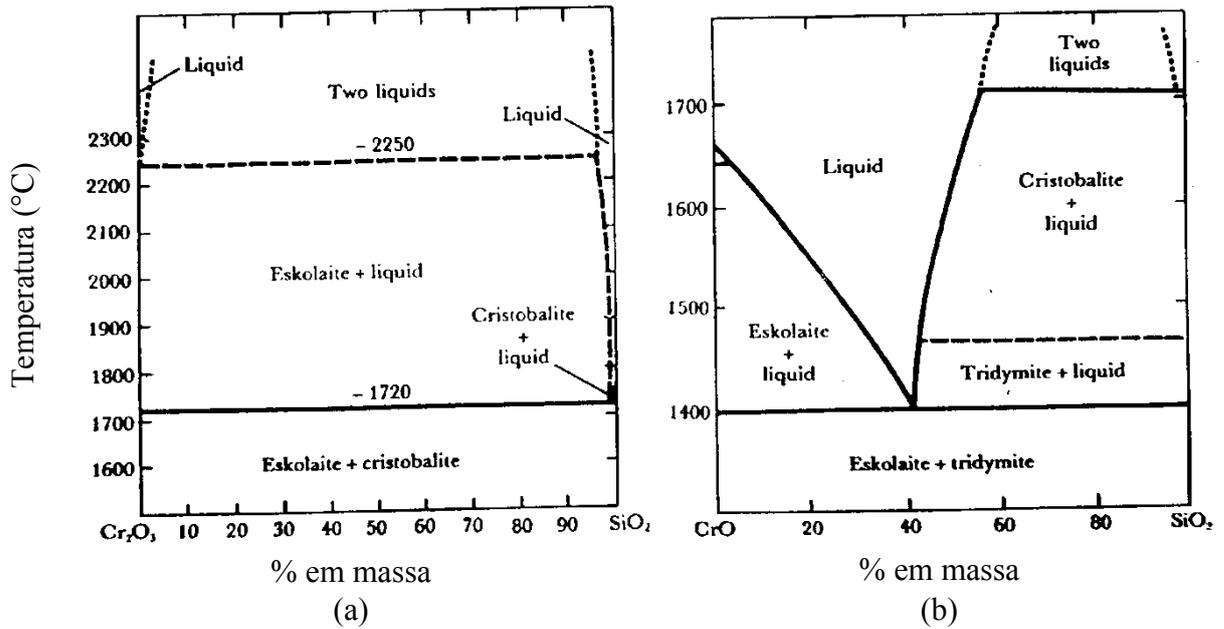


Figura 2.11: Diagrama de fases do sistema óxido de cromo- SiO_2 . (a) em equilíbrio com ar, e (b) em contato com cromo metálico. Fonte: Muan e Osborn (1965) e Collins e Muan (1982) *apud* Villiers e Muan (1992)

Sistema $\text{CaO-CrO}_x\text{-SiO}_2$

O diagrama de fases do sistema CaO -óxido de cromo- SiO_2 em equilíbrio com cromo metálico (condição fortemente redutora) foi determinado no trabalho de Villiers e Muan (1992), o qual incorporou outros dados experimentais da literatura para confecção do diagrama de fases “*liquidus*” mostrado na Figura 2.12.

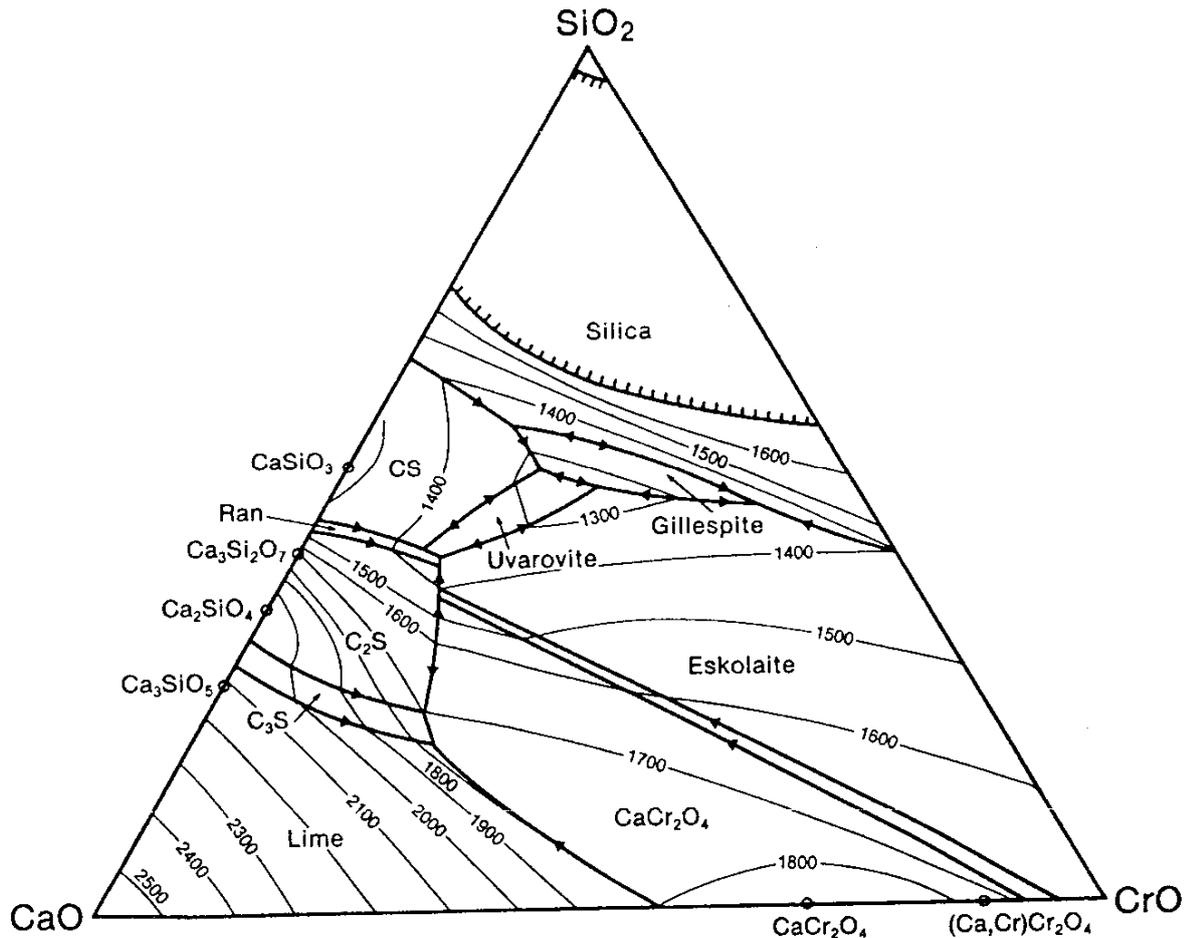


Figura 2.12: Diagrama de fases “liquidus” do sistema CaO-CrO-CrO_{1,5}-SiO₂ em equilíbrio com cromo metálico (condição fortemente redutora). As linhas com coloração mais forte representam o limite entre áreas de fases primárias, as linhas com tonalidade mais clara representam as isotermas “liquidus” e as linhas com pontilhado em um lado demarcam a região com dois líquidos. Os significados das abreviações são os seguintes: C₃S, Ca₃SiO₅; C₂S, Ca₂SiO₄; X, (CaO_{0,4}CrO_{0,6})Cr₂O₄; Eskolaite, eskolaite (Cr₂O₃); Ran, rankinita (Ca₃Si₂O₇); Uvarovite, Ca₃Cr₂Si₃O₁₂; CS, (pseudo)wollastonite (CaSiO₃); Silica, SiO₂, tridimita ou cristobalita. Fonte: Villiers e Muan (1992)

Além da condição fortemente redutora, Villiers e Muan (1992) determinaram diagramas de fases em condições de pressão de oxigênio maiores. Os autores utilizaram duas misturas de gases diferentes para obter condições de redução diferentes: uma com 96% de H₂ e 4% de CO₂ e outra com 89% de H₂ e 11% de CO₂ (pressões de oxigênio de, aproximadamente, 10⁻¹⁵ e 10⁻¹³ atm, respectivamente). Os diagramas de fases “liquidus” destes sistemas são apresentados na Figura 2.13. A atmosfera correspondente à razão CO₂/H₂ igual a 1/24 (Figura 2.13a) é considerada uma condição fortemente redutora, mas menos severa do que a existente no sistema em contato com Cr metálico. A Figura 2.13b mostra como o diagrama de fases “liquidus” é influenciado pela pressão de oxigênio, esta condição foi obtida com uma razão CO₂/H₂ igual a 1/8,1.

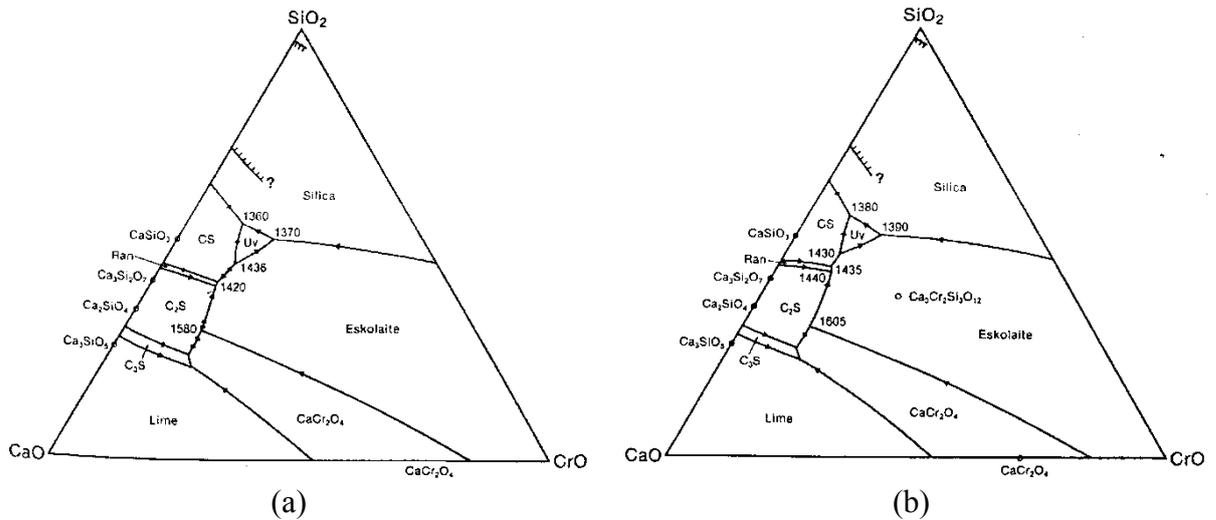


Figura 2.13: Diagrama de fases “liquidus” do sistema CaO-CrO-CrO_{1,5}-SiO₂; (a) razão CO₂/H₂ = 1/24 , e (b) razão CO₂/H₂ = 1/8,1. Fonte: Villiers e Muan (1992)

Pretorius e Muan (1992) determinaram a solubilidade e a atividade do óxido de cromo no sistema CaO-CrO_x-SiO₂ na temperatura de 1500°C em equilíbrio com liga Pt-Cr em pressões de oxigênio conhecidas. Os autores mostraram que o aumento da concentração de cromo divalente com a diminuição na pressão de oxigênio e basicidade (razão CaO/SiO₂) resulta em um aumento drástico na solubilidade do óxido de cromo na fase líquida, como mostrado na Figura 2.14.

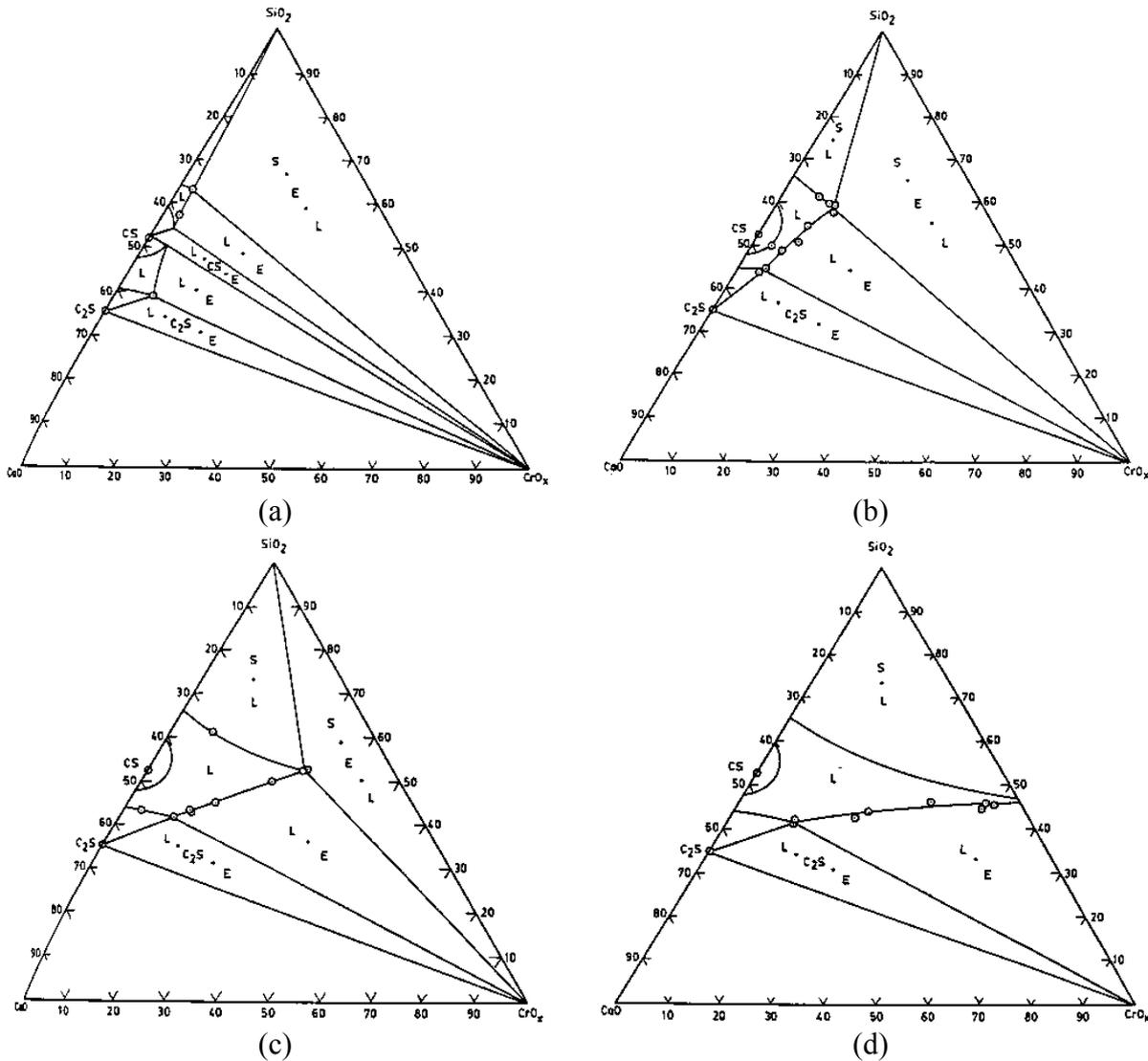


Figura 2.14: Seção isotérmica do sistema $\text{CaO-CrO}_x\text{-SiO}_2$ à 1500°C . (a) em contato com ar; (b) pressão de oxigênio de $10^{-9,56}$ atm; (c) pressão de oxigênio de $10^{-10,50}$ atm e (d) pressão de oxigênio de $10^{-12,50}$ atm. Os significados dos símbolos são os seguintes: S, SiO; E, eskolaita; L, líquido; CS, CaSiO_3 e C_2S , Ca_2SiO_4 . Fonte: Pretorius e Muan (1992)

Segundo os mesmos autores, o coeficiente de atividade do CrO para o sistema em questão aumentou com o incremento da basicidade e com a diminuição da pressão de oxigênio, enquanto que o coeficiente de atividade do $\text{CrO}_{1,5}$ diminuiu com o aumento da basicidade ao nível de cerca de 0,7 (razão CaO/SiO_2 em massa), conforme ilustrado na Figura 2.15.

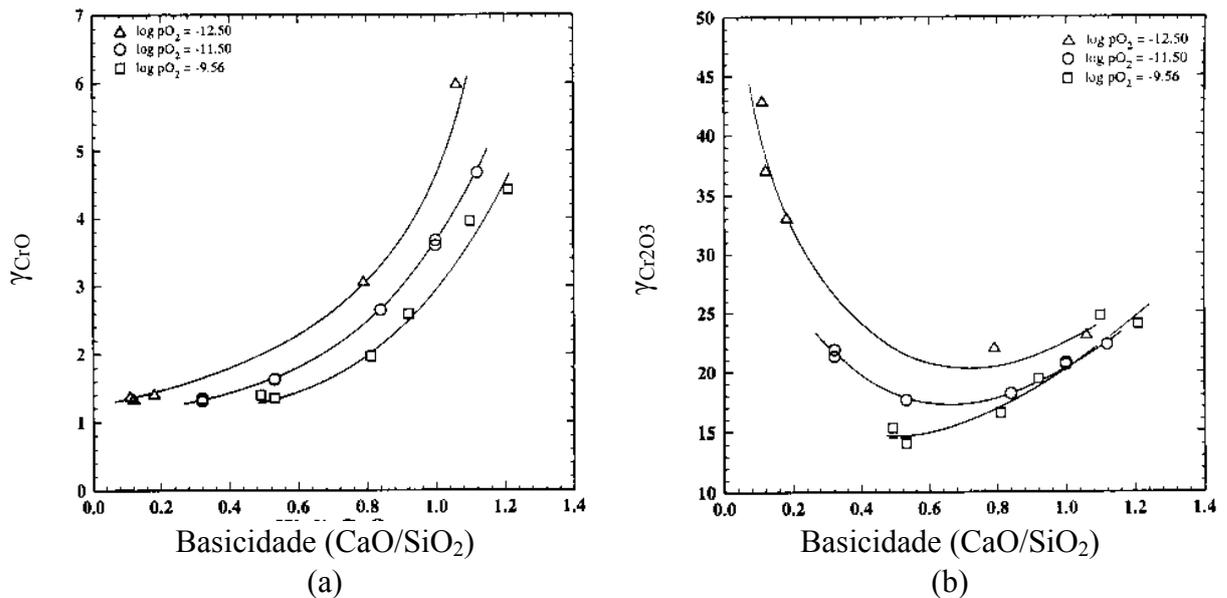


Figura 2.15: Coeficiente de atividade (γ) do CrO (a) e CrO_{1,5} (b) em função da basicidade, no sistema CaO-CrO_x-SiO₂ a 1500°C e pressões de oxigênio de: Δ , $10^{-12,5}$ atm; \circ , $10^{-11,5}$ atm e; \square , $10^{-9,56}$ atm. Fonte: Pretorius e Muan (1992)

Neste mesmo sistema, Xiao e Holappa (1993) determinaram as atividades do CrO e CrO_{1,5} na escória mostrada na Figura 2.16. O método das forças eletro-motivas foi empregado por estes autores. Foram determinados os efeitos da temperatura, e composição da escória na atividade dos óxidos de cromo e seu respectivo estado de oxidação. Observaram que as atividades dos óxidos de cromo decrescem e a fração de cromo divalente aumenta quando a temperatura é aumentada entre 1500 e 1600°C. Observaram que o efeito da temperatura (de 1500 a 1600°C) na atividade dos óxidos de cromo nas escórias não é muito substancial em basicidades molares igual a unidade.

Com o aumento da basicidade a atividade do óxido de cromo é alta e a fração de cromo divalente é baixa (XIAO e HOLAPPA, 1993).

As atividades dos óxidos de cromo dizem respeito ao equilíbrio químico reacional entre a escória e o metal, apresentado na equação 2.4.



A Figura 2.16 mostra as linhas de isoatividade do CrO e CrO_{1,5} em escórias do sistema CaO-SiO₂-CrO_x em equilíbrio com cromo à 1600°C obtidas por Xiao e Holappa (1993). Vê-se, nesta figura, que com a substituição do CaO por SiO₂, a atividade dos óxidos de cromo aumenta progressivamente. A escória é facilmente saturada com CrO_x devido a baixa solubilidade em altas concentrações de CaO. Xiao e Holappa (1993) também observaram que a atividade dos óxidos de cromo diminui rapidamente com o aumento da temperatura. Os autores também observaram um efeito considerável da basicidade sobre a atividade dos óxidos de cromo e sobre a fração de cromo divalente. Altas basicidades, segundo os autores, proporcionam altas atividades dos óxidos de cromo, mas baixas frações de cromo divalente na

escória. Morita *et al.* (1999) também observaram um drástico decréscimo da razão $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ com o aumento da basicidade neste sistema a 1600°C , mas em condições moderadamente redutoras (pressão de oxigênio da ordem de 10^{-6}atm). A atividade dos óxidos de cromo aumenta devido a forte basicidade dos óxidos metálicos que liberam óxidos de cromo da rede de SiO_2 da escória.

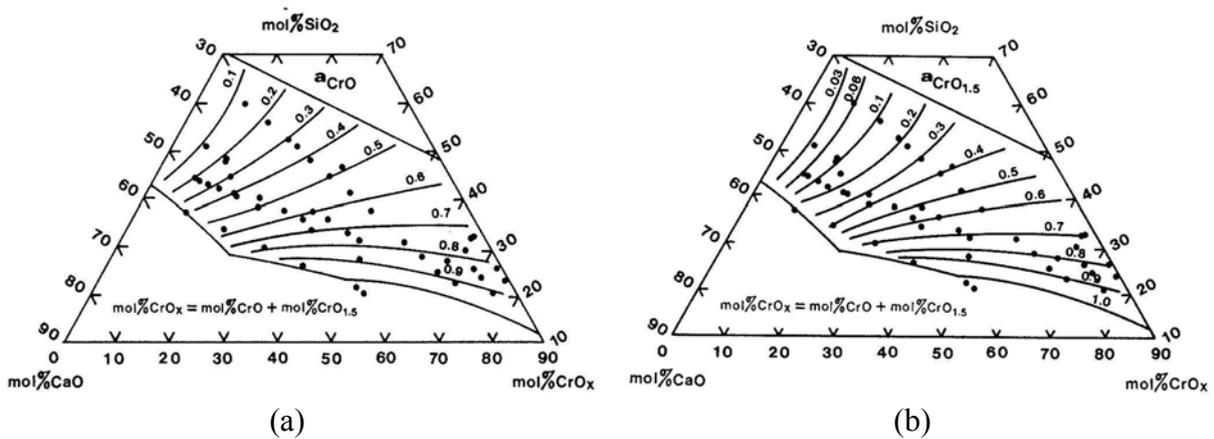


Figura 2.16: Diagrama de isoatividade do CrO (a) e $\text{CrO}_{1,5}$ (b) na região líquida do sistema quasi-ternário CaO- SiO_2 - CrO_x à 1600°C . Fonte: Xiao e Holappa (1993)

Sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x\text{-SiO}_2$

O sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x\text{-SiO}_2$ também foi alvo de investigação de Pretorius e Muan (1992). Os autores determinaram a solubilidade e a atividade do óxido de cromo na temperatura de 1500°C em equilíbrio com liga Pt-Cr em pressões de oxigênio conhecidas. O aumento no conteúdo de Al_2O_3 provocou um decréscimo na solubilidade do óxido de cromo, na faixa de composição estudada, em comparação com o sistema $\text{CaO-CrO}_x\text{-SiO}_2$. Com o aumento do conteúdo de Al_2O_3 , observa-se na Figura 2.17 que ocorre um aumento mais acentuado do coeficiente de atividade do CrO em função do aumento da basicidade em comparação com o mesmo sistema sem o Al_2O_3 . O coeficiente de atividade do $\text{CrO}_{1,5}$ não apresentou ponto de mínimo como no sistema sem Al_2O_3 , mas sua taxa de decaimento foi menos acentuada.

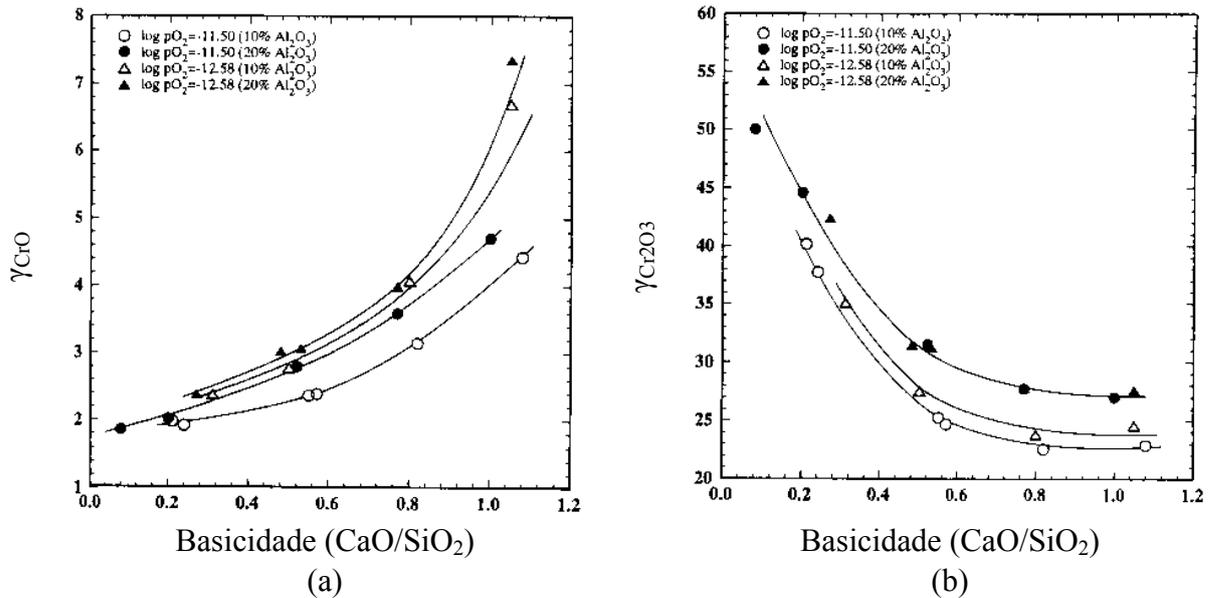


Figura 2.17: Coeficiente de atividade (γ) do CrO (a) e CrO_{1,5} (b) em função da basicidade, no sistema CaO-Al₂O₃-CrO_x-SiO₂ a 1500°C e conteúdos de Al₂O₃ e pressões de oxigênio, respectivamente de: ○, 10% e 10^{-11,5} atm; ●, 20% e 10^{-11,5} atm; △, 10% e 10^{-12,58} atm; ▲, 20% e 10^{-12,58} atm. Fonte: Pretorius e Muan (1992)

O trabalho de Xiao e Holappa datado de 1993 englobou, também, as atividades do CrO e CrO_{1,5} em escórias do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-CrO_x. O aumento do conteúdo de Al₂O₃ de 0 para 10% em mol resultou em altas atividades dos óxidos de cromo e baixa fração de cromo divalente. Entretanto, o aumento de Al₂O₃ acima de 20% em mol não causou efeito significativo.

Em condições fortemente redutoras, Pretorius *et al.* (1992) analisaram as razões entre Cr²⁺ (CrO) e Cr³⁺ (Cr₂O₃ ou CrO_{1,5}) em escórias do sistema CaO-Al₂O₃-CrO_x-SiO₂ fundido à 1500°C com pressões de oxigênio na faixa entre 10^{-9,56} e 10^{-12,50} atm. Nestas condições, a maior parte do cromo apresenta-se no estado divalente e a razão Cr²⁺/Cr³⁺ decresce com o aumento da basicidade binária (razão CaO/SiO₂). Os autores também verificaram que, à dada basicidade binária, a razão Cr²⁺/Cr³⁺ praticamente não é afetada pela quantidade de Al₂O₃ presente. Este fato, segundo Pretorius *et al.* (1992), indica que o Al₂O₃ se comportou como um óxido anfótero (apresenta tanto propriedades ácidas como básicas, ou seja, em meio ácido reagem com se fossem bases e em meio básico reagem como se fossem ácidos). A constante de equilíbrio da reação apresentada na Equação 2.5 à 1500°C, considerando que a razão entre os coeficientes de atividade do Cr₂O₃ e CrO ($\gamma_{CrO1.5}/\gamma_{CrO}$) seja constante, foi determinada como sendo 4 (PRETORIUS *et al.*, 1992).



Xiao e Holappa, (1993) determinaram que quando a basicidade da escória é fixa, o efeito do Al₂O₃ sobre a atividade dos óxidos de cromo e o estado de oxidação do cromo são significativos quando o Al₂O₃ aumenta de 0 a 10% mol em temperatura de 1600°C – a adição

de Al_2O_3 aumenta a atividade do óxido de cromo e decresce a fração de cromo divalente. De 10 até 20 % mol de Al_2O_3 , o seu efeito é negligenciável (XIAO e HOLAPPA, 1993). Neste mesmo sistema, o aumento da basicidade da escória proporciona altas atividades dos óxidos de cromo e baixa quantidade de cromo divalente (XIAO e HOLAPPA, 1993). Este resultado está de acordo com o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}_x$.

Este sistema também foi objeto de estudo de Rankin e Biswas entre os anos de 1975 e 1979 citados por Xiao e Holappa (1993). Os autores observaram experimentalmente uma composição média correspondendo a $\text{CrO}_{1,09}$ à 1600°C em escória $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-CrO}_x$ em equilíbrio com uma liga Fe-Cr-Si em atmosfera inerte. Este resultado mostra que a maior parte de do cromo apresenta-se com valência $2+$, concordando com os resultados obtidos pelos demais autores aqui comentados. Reforçando as expectativas deste sistema, bem como o sistema $\text{CaO-CrO}_x\text{-SiO}_2$, Froberg e Richter (1968) citado por Xiao e Holappa (1993) concluíram que a razão entre Cr^{2+} e Cr^{3+} aumenta com o aumento da temperatura, decréscimo da pressão de oxigênio e decréscimo da basicidade da escória.

De um modo geral, segundo Xiao e Holappa (1993), pode ser concluído que altas atividades do cromo em escórias são obtidas através de altas basicidades e temperaturas menores e, em certas condições, o Al_2O_3 tem efeito benéfico. Tais escórias podem ser utilizadas para aumentar a recuperação de cromo em processos de produção de ferrocromo e aço inoxidável.

Sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CrO}_x\text{-SiO}_2$

Apesar da cinza de couro não conter MgO em sua composição (ver Tabela 2.3), o sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CrO}_x\text{-SiO}_2$, torna-se alvo de estudo, devido à presença do óxido de magnésio (MgO) nos refratários comumente utilizados em reatores industriais. Segundo Heck *et al.* (2008) este óxido se combina facilmente com Cr_2O_3 formando a fase sólida MgCr_2O_4 (picrocromita). A dissolução da picrocromita é dependente da pressão de oxigênio do sistema, e é considerada a etapa controladora no processo de redução de óxido de cromo (MORITA *et al.*, 2005 *apud* HECK *et al.*, 2008). Xiao e Holappa (1993) mostram um efeito negligenciável da adição de MgO sobre a razão entre Cr^{2+} e Cr^{3+} e um pequeno decréscimo da atividade dos óxidos de cromo com o aumento da razão MgO/CaO .

2.4.4 Termodinâmica Computacional

A obtenção de diagramas de fase de sistemas multicomponentes, por ser de grande complexidade, estimulou o desenvolvimento de softwares que façam previsões dos estados de equilíbrio destes sistemas. Sua aplicação na metalurgia e siderurgia está bastante diversificada. São utilizados para desenvolvimento de novos materiais e processos de fusão, adição de ligas no aço, refino, lingoteamento, solidificação, entre outros. Estes softwares fazem a minimização da energia livre de Gibbs em sistemas complexos, obtendo o estado de equilíbrio termodinâmico. Dentre estes se destacam os pacotes *Thermo-Calc*, *FactSage*, *MTDATA*, *ChemSage* e *GEMINI2* (CARBONI, 2006). Com a utilização destes softwares é possível calcular equilíbrios de sistemas multicomponentes envolvendo metal, escória e gases, em grandes faixas de temperatura, composições e pressão de oxigênio.

As soluções apresentadas pelos softwares são baseadas em bancos de dados termodinâmicos. Estes bancos de dados são um conjunto de diversos modelos paramétricos de energia livre de Gibbs relacionados às fases de sistemas binários e ternários. As energias de Gibbs, para cada fase são descritas em função da temperatura, pressão e composição para diferentes estados estáveis e metaestáveis. Os bancos de dados se utilizam de dados experimentais, tais como diagramas de fases, entalpias, potenciais químicos, etc (KLUG, 2007). A avaliação crítica dos dados experimentais combinados com a determinação dos parâmetros do modelo para energia livre de Gibbs resulta em um sistema avaliado (*assessed system*). A termodinâmica computacional surgiu de aplicações que utilizam dos valores da energia livre de Gibbs modeladas de sistemas binários e ternários.

Na otimização termodinâmica, todos os dados termodinâmicos e equilíbrios de fase dos sistemas são avaliados simultaneamente para obter equações da energia livre de Gibbs para todas as fases em função da temperatura e concentração. Segundo Degterov e Pelton (1996a) primeiramente, os subsistemas binários são otimizados e seus parâmetros utilizados para prever as propriedades termodinâmicas de sistemas ternários e quaternários. Os diagramas de fases são calculados a partir das propriedades termodinâmicas estimadas. Posteriormente as previsões são comparadas com as medidas experimentais de propriedades ternárias e quaternárias. Os diagramas de fases são então avaliados e, quando necessário, parâmetros ternários são adicionados e otimizados. Assim, os parâmetros binários e ternários otimizados são utilizados para a previsão de propriedades termodinâmicas e diagramas de fases de sistemas multicomponentes.

Carboni (2006) desenvolveu um modelo termodinâmico baseado no modelo do Duplo Sub-reticulado com a utilização do *software Thermo-Calc* e utilização do banco de dados do *IRSID* para escórias em contato com ferro líquido. O sistema estudado foi o quaternário CaO-SiO₂-Al₂O₃-CrO_x. Este modelo foi capaz de prever condições do equilíbrio do sistema, bem como prever as atividades dos óxidos de cromo presentes na escória. Pôde-se também estudar os efeitos da variação da quantidade de redutor adicionada e da basicidade da escória nas condições de equilíbrio do sistema. O autor realizou experimentos de laboratório para validação do modelo implementado.

Degterov e Pelton (1996a, 1996b e 1997) publicaram uma série de três artigos visando incluir os óxidos de cromo ao banco de dados para a otimização de sistemas de escórias. O primeiro visou a otimização das propriedades termodinâmicas e diagramas de fase dos sistemas CrO-Cr₂O₃, CrO-Cr₂O₃-Al₂O₃ e CrO-Cr₂O₃-CaO, o segundo artigo da série diz respeito ao sistema CrO-Cr₂O₃-SiO₂ e CrO-Cr₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ e o terceiro o sistema CrO-Cr₂O₃-SiO₂-CaO. Na inclusão destes sistemas em banco de dados de escórias líquidas, Degterov e Pelton (1996a, 1996b e 1997) utilizaram o modelo quasi-químico modificado, descrito no trabalho datado de 1996a.

Grando *et al.* (2007), citando Kowalski *et al.* (1995) descrevem em seu trabalho os seguintes modelos termodinâmicos de escórias: modelo de células, modelo de solução associada, modelo de sub-rede e modelo quasi-químico.

FactSage é a fusão de dois famosos pacotes de software no campo da termoquímica computacional: o *FACT-Win* (o antigo *F*A*C*T*) e *ChemSage* (antigo *SOLGASMIX*) (BALE *et al.*, 2002). Segundo Bale *et al.* (2002), o *FactSage* suporta 11 modelos para solução, incluindo modelos polinomiais simples (Redlich-Kister e polinômios de Legendre) combinados com extrapolações de alta ordem (Muggianu, Kohler, Toop), modelo *UIP* (*Unified Interaction Parameter*), modelo quasi-químico modificado, modelo Pitzer e modelos de sub-redes tais como o *CEF* (*Compound Energy Formalism*).

No aplicativo *FactSage* há dois tipos de banco de dados: banco de dados de compostos (substâncias puras) e banco de dados de soluções. No banco de dados de compostos encontram-se espécies sólidas, líquidas e gasosas estequiométricas. No banco de dados de soluções encontram-se ligas líquidas e sólidas, carbetos, nitretos e carbonitretos, soluções aquosas concentradas, cerâmicas, sais, escórias, etc.

Heck *et al.* (2008) utilizaram o *FactSage* (versão 5.5) e os bancos de dados do grupo *FACT* para avaliar a influência da pressão de oxigênio no comportamento de escórias que contém cromo. Estes autores, comparando com resultados obtidos da literatura, mostraram que este software da termodinâmica computacional é capaz de prever com precisão o diagrama de fases de sistemas contendo cromo em várias pressões de oxigênio do sistema.

2.5 Produção de Sulfato de Cromo por Lixiviação

A possibilidade de obtenção do sulfato de cromo III através de processo de lixiviação da liga ferrocromo com ácido sulfúrico é mostrada na literatura por Winnacker e Weingartner (1953). A Figura 2.6 ilustra esta possibilidade. Os autores citam que a implantação de uma planta que obtém sulfato de cromo a partir de liga ferrocromo é menos dispendiosa economicamente do que para obtenção a partir do cromato. Atualmente as limitações econômicas deste processo dizem respeito ao alto custo da liga, tendo em vista a alta demanda mundial de aço.

Neste processo, a separação do ferro é a etapa crucial. Winnacker e Weingartner (1953) citam a necessidade de uma cristalização para separação dos compostos químicos de ferro. Carvalhido *et al.* (2001) objetivaram a remoção de cobre, níquel, cobalto e ferro presentes no licor de lixiviação do minério de manganês através de extração por solventes utilizando CYANEX302®. Obtiveram, numa condição de máxima remoção metálica, 98% do Fe removido, enquanto que apenas 4,4% do sulfato de manganês foram removidos. Souza *et al.* (2005) também aplicaram a técnica hidrometalúrgica de extração por solventes para a separação seletiva de vários metais, obtendo resultados satisfatórios. Assim sendo, a aplicação de extração por solventes pode ser testada para remoção seletiva do ferro da solução de sulfato de cromo.

Vadar *et al.* (1994) estudaram a cinética da reação entre o mineral cromita e ácido sulfúrico em temperaturas da faixa entre 140-210°C, concentrações de ácido sulfúrico entre 60 e 90% em massa, tempo variando de 2 a 6 horas e adição de ácido perclórico de 0 (sem a presença de ácido perclórico) a 0,5 ml/g de cromita. A cromita utilizada é proveniente da camada complexa UG2 de Bushvel na África do Sul e apresenta a composição mostrada na

Tabela 2.3. A razão sólido/líquido foi fixada em 1/25 g de cromita/ml de solução de ácido sulfúrico e a granulometria das partículas em $-90+75 \mu\text{m}$. O ácido perclórico, segundo os autores, foi escolhido para melhorar a taxa de reação, por apresentar um elevado potencial oxidativo e alto poder ácido. Os dados sugeriram que a reação é controlada quimicamente, fato que era de se esperar, já que o baixo valor da razão sólido/líquido garante suficiente contato entre os reagentes, prevenindo a possibilidade de a taxa ser limitada pelo efeito do potencial químico do cromo em altas razões.

Vadar e colaboradores (1994) utilizaram um modelo de superfície de resposta quadrático para descrever a dissolução do cromo. Os experimentos foram planejados segundo a metodologia Box-Behnken, com 3 níveis para as 4 variáveis estudadas.

Através da superfície de resposta gerada, Vadar *et al.* (1994) obtiveram as condições mais favoráveis para a extração de cromo:

- Quando somente ácido sulfúrico foi utilizado: temperatura de 210°C , concentração de 77% em massa de ácido sulfúrico e 6 horas de reação. Cerca de 70% do cromo foi extraído.
- Quando o ácido perclórico foi utilizado: temperatura de 210°C , concentração de 82% em massa de ácido sulfúrico, razão 1/2 ml de ácido perclórico/g de cromita e 6 horas de reação. Todo o cromo foi extraído.

Os autores concluíram também que aumentos de concentração de ácido sulfúrico favorecem a formação de sulfatos ácidos insolúveis. Vale ressaltar que os autores utilizaram como variável resposta a porcentagem de cromo extraída, a qual é uma soma das espécies solúveis e precipitadas.

Geveci *et al.* (2002) estudaram as mesmas variáveis apresentadas por Vadar *et al.* (1994) na lixiviação de uma cromita concentrada de alta qualidade obtida na região de Pinarbasei-Kayseri, Turquia com composição exibida na Tabela 2.3. Os autores chegaram as seguintes conclusões, tendo em vista os resultados experimentais:

- Na ausência de ácido perclórico, a máxima extração de cromo obtida foi de 58% à 175°C , 70% em volume de H_2SO_4 (81,4% em massa) e 2h.
- Na presença de ácido perclórico, a máxima extração de cromo foi de 83% à 175°C , 70% em volume de H_2SO_4 , 2h e 1/2 ml de ácido peclórico/g de cromita.
- A adição de ácido perclórico aumenta a recuperação de cromo, pois contribui na decomposição da cromita pelo seu alto potencial de oxidação. Entretanto, o cromo aparece na solução como Cr^{3+} e não se converte à Cr^{6+} .

Os resultados obtidos por Geveci e colaboradores (2002) foram, ambos inferiores aos obtidos por Vadar *et al.* (1993). Provavelmente, devido à diferença de composição química

das duas cromitas. Na cromita proveniente da Turquia há uma porcentagem maior de MgO e SiO₂ do que o mineral da África do Sul.

2.6 Planejamento de Experimentos

A metodologia conhecida por planejamento de experimentos foi introduzida por Ronald A. Fisher em 1935, onde desenvolveu e usou pela primeira vez a técnica de análise de variância (ANOVA) como ferramenta na análise estatística de projetos experimentais.

A ANOVA é utilizada para aceitar ou rejeitar, estatisticamente, as hipóteses investigadas, por meio da análise da variação média dos resultados dos ensaios experimentais, demonstrando quais os fatores que realmente produzem efeitos significativos nas respostas de um sistema (DEAN e VOSS, 1999).

Trata-se de uma metodologia fortemente apoiada em conceitos estatísticos, destinada a otimizar o planejamento, execução e análise de um experimento. O uso de projeto de experimentos permite que se estruture a seqüência de ensaios de forma a traduzir os objetivos preestabelecidos pelo pesquisador.

Os experimentos planejados são uma série de testes nos quais se introduzem mudanças deliberadas nas variáveis de entrada do processo ou sistema, de tal forma que seja possível observar e identificar os efeitos nas respostas ou nas variáveis de saída.

2.6.1 Metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta foi desenvolvida por Box e Wilson em 1951 para a melhoria de processos na indústria química (DEAN e VOSS, 1999). Envolve uma série de técnicas orientadas à análise de experimentos planejados de modo a gerar informações suficientes para a modelagem das respostas de interesse através de superfícies n-dimensionais. Esta metodologia utiliza-se dos valores de uma variável resposta afetada pelos níveis de n diferentes fatores a fim de modelar o comportamento da resposta. A resposta, quando plotada como uma função dos n fatores, é uma superfície com n + 1 dimensões, chamada de superfície de resposta. Os modelos são, geralmente, generalizações de modelos de regressão polinomiais.

O objetivo de se obter uma superfície de resposta pode ser:

- Localizar uma possível combinação de tratamentos para o qual a resposta é maximizada (ou minimizada, ou igual a um valor designado específico); e
- Calcular a superfície de resposta na redondeza desta região para possibilitar um melhor entendimento do comportamento do sistema.

Os modelos de segunda ordem podem ser aplicados em casos onde o modelo de 1ª ordem não é satisfatoriamente ajustado aos dados experimentais obtidos.

Quando um modelo de 1ª ordem não é capaz de ajustar com a precisão desejada uma resposta, se faz necessário o planejamento de experimentos para ajuste de um modelo de ordem mais alta – 2ª ordem, como mostrado na Equação 2.6.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^p b_i x_i + \sum_{i=1}^p b_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} b_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.6)$$

Y representa a variável resposta, x_i ($i=1\dots p$) a variável manipulada ou independente de p fatores, b_i ($i=0\dots p$) o efeito linear do i -ésimo fator, b_{ii} o parâmetro que representa o efeito quadrático do i -ésimo fator e b_{ij} representa o efeito de interação entre o i -ésimo e o j -ésimo fator.

Os coeficientes do modelo podem ser estimados mais eficientemente se for utilizado um projeto experimental chamado de Projeto de Superfície de Resposta. O mais comumente utilizado é o planejamento composto central.

Após a construção e ajuste do modelo para a resposta, o interesse recai na busca do ótimo, ou seja, a busca de regiões que conduzam a um valor máximo, mínimo ou nominal, conforme característica da resposta em questão.

Box-Behnken

É um projeto de superfície de resposta com 3 níveis de cada fator – o planejamento composto central necessita 5 níveis para cada fator.

O planejamento Box-Behnken é quadrático independente, mas não contém um planejamento fatorial embutido ou fatorial fracionário. Neste planejamento, as combinações de tratamento estão nos pontos centrais de extremidades do espaço analisado e ao centro. Este planejamento é rotável, com 3 níveis de cada fator, possuindo capacidade limitada de bloqueio ortogonal, comparado ao planejamento composto central.

A geometria deste planejamento nos sugere uma esfera dentro do espaço de investigação tal que a superfície da esfera tangencia o ponto central de cada extremidade do espaço, como pode ser observado na Figura 2.18.

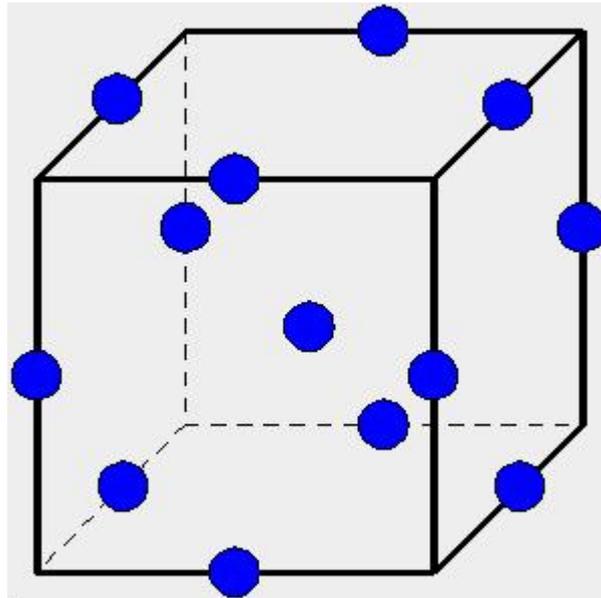


Figura 2.18: Pontos experimentais (esferas) na região de investigação em um planejamento tipo Box-Behnken

Para planejamento de 3 fatores, o planejamento Box-Behnken oferece vantagens, visto que requer 15 experimentos (3 no ponto central), enquanto que o planejamento composto central requer 18 (3 no ponto central). Para 4 ou mais fatores, esta vantagem começa a diminuir.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Este capítulo descreve os materiais utilizados nos ensaios, os métodos analíticos empregados na caracterização das matérias primas e produtos, os procedimentos adotados, a estratégia de planejamento dos experimentos, bem como uma as variáveis estudadas nos processos abordados. Inicialmente a caracterização da cinza, matéria-prima inicial, é descrita; em seguida o processo de obtenção da liga ferrocromo e, por último, a obtenção de sulfato de cromo através da lixiviação de uma liga Fe-Cr-AC com solução de ácido sulfúrico.

3.1 As Cinzas e Sua Caracterização

As cinzas utilizadas neste trabalho foram coletadas no cinzeiro do reator de gaseificação da planta piloto, instalada junto à empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda., localizada no município de Dois Irmãos (RS).

A cinza gerada no processo de tratamento térmico de resíduos de couro possui uma coloração esverdeada, típica de compostos de cromo trivalente, mas sua composição é heterogênea por ser oriunda de uma mistura de resíduos da indústria calçadista.

Uma amostra de cinzas representativa do processo foi armazenada em saco plástico e transportada até o Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR), no *campus* central da UFRGS. De uma massa inicial, aproximadamente de 10 kg, foram retirados 2 kg através de sucessivas quarteações manuais.

As cinzas foram, cominuídas em um moinho de bolas durante aproximadamente 2h. Utilizaram-se, em todos os ensaios, partículas menores que 75 μ m de granulometria (passantes em peneira de 200 mesh).

Para a análise da composição das cinzas, foi escolhida a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), que permite determinar semi-quantitativamente vários elementos da tabela periódica para amostras sólidas. O equipamento de FRX utilizado foi um

Rigaku, modelo RIX 2000, automático e prensa Herzog para preparação de pastilhas prensadas, localizado no Laboratório de Geoquímica da UFRGS. As concentrações medidas nesta análise não são diretamente proporcionais às porcentagens, pois os elementos oxigênio, carbono, hidrogênio e nitrogênio não são determinados. Devido às elevadas quantidades de cromo na cinza, a técnica quantitativa de FRX não foi utilizada, pois esta prevê a fusão da amostra em cadinho de titânio, que é irreversivelmente danificado.

O instrumento de fluorescência de raios X mede a radiação fluorescente que é produzida através da aplicação de raios X sobre a amostra sólida. A irradiação causa uma mudança no nível de energia dos elétrons que passam a emitir radiação fluorescente que é posteriormente lida e comparada com padrões.

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) da cinza, foram determinados de acordo com a norma ASTM D 5373 (1997), sendo os dois primeiros por absorção de infravermelho e o terceiro por condutividade térmica. O teor de oxigênio foi determinado considerando os óxidos dos metais presentes na amostra.

Para determinação da estrutura cristalina dos compostos presente na cinza foi feita uma análise de difração de raios X. Esta análise foi realizada com a finalidade de identificar as principais fases presentes na amostra de cinzas. A análise foi realizada pelo método do pó, utilizando-se um difratômetro de raios X Siemens D5000, com radiação $K\alpha$ de Cu, 40 kV e 25 mA, velocidade de varredura de 2° por minuto (2θ), monocromador de grafite e filtro de níquel. A identificação dos compostos foi feita por comparação do difratograma obtido com um banco de dados do JCPDS (*International Centre for Diffraction Data*).

O teor do metal cromo presente nas cinzas foi determinado quantitativamente pelo método volumétrico do tiosulfato de sódio. Para este fim, a amostra de cinzas foi digerida com uma mistura de ácidos (ácido nítrico, perclórico e sulfúrico), onde há a destruição de alguma matéria orgânica remanescente e o cromo é oxidado ao estado hexavalente. Depois da devida diluição, o cromo é titulado volumetricamente com tiosulfato de sódio. O procedimento adotado está descrito no Apêndice B, adaptado da norma ASTM D 2807 (1993) e Martins (2001).

A concentração de Cr (VI) não foi determinada neste trabalho. Godinho (2006) e Vieira (2004) reportam concentrações inferiores a 400 ppm de cromo hexavalente nas cinzas provenientes do cinzeiro do reator de gaseificação da mesma planta de tratamento térmico, operando com resíduos semelhantes.

3.2 Experimentos de Obtenção da Liga Ferrocromo

Estes experimentos visaram viabilizar tecnicamente o processo de redução carbotérmica do óxido de cromo contido nas cinzas provenientes do tratamento térmico de resíduos de couro da indústria calçadista. Também serviram para validar os resultados obtidos através da simulação termodinâmica computacional com o *software FactSage*.

3.2.1 Materiais e Equipamentos Utilizados

Os experimentos de redução carbotérmica do Cr_2O_3 contido nas cinzas foram feitos em cadinhos de alumina com 99,7% de pureza, capaz de suportar até 1700°C , de acordo com seu fabricante. A carga reacional utilizada foi composta pelas cinzas provenientes do processo de tratamento térmico de resíduos de couro, com alto teor de Cr_2O_3 ; grafite em pó puro, marca Synth com um mínimo de 98% de carbono (C); óxido de cálcio (CaO), marca Nuclear com um mínimo de 95% de pureza; ferro reduzido, marca Synth com pureza mínima de 99,5% de Fe; e óxido de silício (SiO_2) com 99% de pureza.

O CaO (cal) e o SiO_2 (sílica) serviram para ajuste da basicidade da escória (B), um parâmetro de qualidade na metalurgia, e da razão entre escorificantes e cinzas (R_{OX}), um parâmetro que indica a proporção de escorificantes em relação à cinza utilizada. Estes compostos são largamente utilizados em processos metalúrgicos para melhoramento das escórias.

A adição de ferro teve o intuito de produzir uma liga ferrocromo e sua quantidade é determinada de forma a ajustar a concentração de cromo na liga ferrocromo produzida. A cromita, matéria-prima tradicional para produção de liga ferrocromo, contém óxido de ferro II e III em sua composição, que são reduzidos juntamente com o cromo no processo. A escolha de ferro metálico como fonte deste metal para a liga, deve-se ao fato de não existir no Estado do Rio Grande do Sul jazidas de minério de ferro. Portanto, em nosso Estado, em um processo em escala industrial utilizar-se-ia, sucata como fonte de ferro no estado metálico.

O carbono, na forma de grafite, através da formação do gás CO, atuou como redutor, conforme o mecanismo mostrado no Capítulo 2 e estequiometria mostrada no item 3.2.3. Em processos industriais de produção de ferrocromo a partir da cromita, onde se utilizam fornos elétricos de redução, é utilizado coque metalúrgico como fonte de carbono (XIAO e HOLAPPA, 2004).

De acordo com a pureza ou composição das matérias-primas, as quantidades de cinza utilizada, bem como os valores dos parâmetros adotados, a composição do sistema pode ser calculada.

O aparato experimental utilizado, detalhado no Apêndice C, consiste em um forno tubular vertical, marca Sanchis, modelo Esp 1640 conectado a um controlador de temperatura Novus 1100 com 7 programas. O forno trabalha com voltagem de 220/3 V e potência de 6,5 kW. Internamente, o forno possui um tubo cilíndrico de alumina (99,7% de pureza) vertical, com 50 cm de comprimento, 7,26 cm de diâmetro interno e espessura de 0,5 cm. O cadinho contendo a carga foi introduzido pela parte inferior do forno através de um suporte móvel de material refratário – mostrado na Figura 3.1 (b), que tem também a função de vedar internamente o forno. A extremidade superior do tubo de alumina foi vedada com um tampão de material refratário contendo um orifício para a inserção de outro tubo de alumina com diâmetro externo igual a 1 cm. Este injetava gás argônio no interior da câmara de reação, acima do cadinho. Dessa maneira, foi garantida uma atmosfera interna inerte, totalmente redutora – esta é a condição de fornos para produção de liga ferrocromo. A Figura 3.1 (a)

mostra uma foto do forno indicando o posicionamento do rotâmetro (controlador de vazão), o ponto de injeção de argônio no forno, a localização do controlador de temperatura e do suporte móvel, detalhado na Figura 3.1 (b).

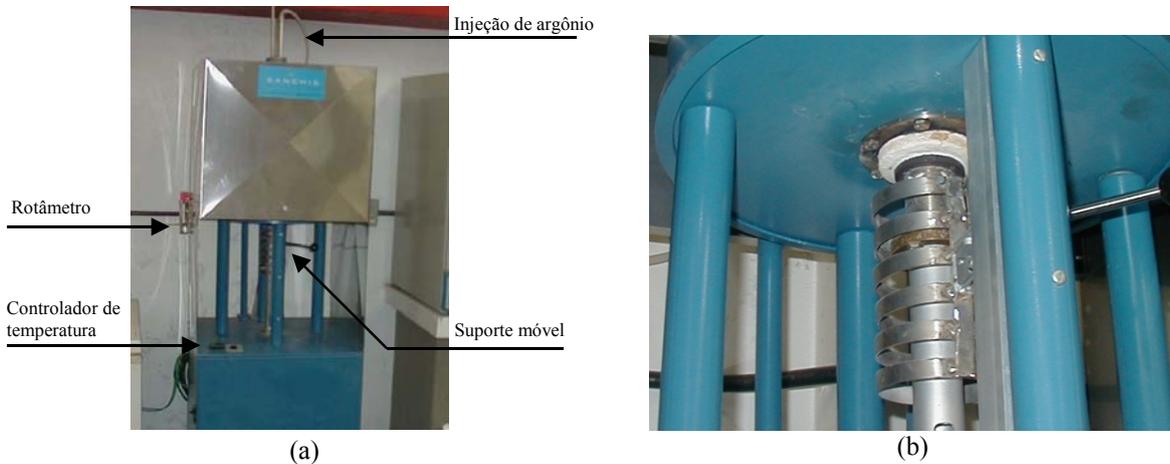


Figura 3.1: Forno utilizado nos experimentos: (a) visão frontal do forno; (b) detalhe do orifício de inserção da carga

3.2.2 Procedimento de Execução dos Experimentos

O procedimento utilizado nos experimentos de produção de liga ferrocromo é descrito a seguir. Primeiramente, a carga é preparada. Consiste na mistura íntima dos reagentes (cinza, cal, sílica, ferro metálico e grafite). O cadinho com a carga foi introduzido no forno e, então, iniciou-se o aquecimento a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente até 1400°C , $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 1400°C até 1600°C (temperatura do ensaio) e mantido nesta temperatura por 2 horas. Após, o forno foi resfriado a uma taxa controlada de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da temperatura do ensaio até 1400°C , $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 1400°C até 1100°C e de forma natural até a temperatura ambiente, quando o cadinho foi retirado do forno. A curva de aquecimento/resfriamento é mostrada na Figura 3.2.

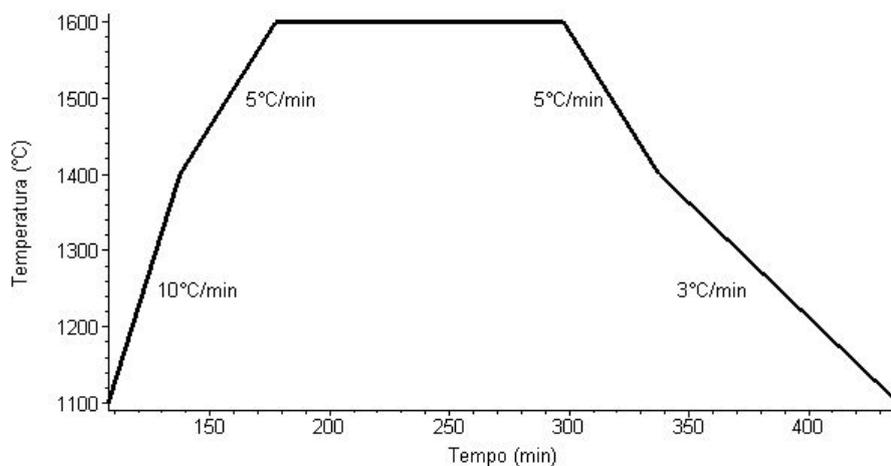


Figura 3.2: Curva de aquecimento/resfriamento

Paralelamente ao aquecimento, gás argônio foi introduzido na câmara do forno através do tubo de alumina de menor diâmetro, a uma vazão de 5 L/min controlada pelo rotâmetro, durante todo o experimento. A entrada de gás foi fechada somente após o resfriamento e solidificação da mistura reacional.

3.2.3 Parâmetros Experimentais do Processo

Nos experimentos executados foram estudados os efeitos das variáveis basicidade binária da escória (B), razão entre escorificantes e cinza (R_{OX}), porcentagem de carbono em relação à quantidade necessária (R_R), confirmando estas observações com a verificação da reprodutibilidade do experimento. A composição da carga reacional utilizada foi calculada de acordo com os valores destes parâmetros experimentais em cada experimento e alguns parâmetros fixos.

Reprodutibilidade do experimento

A reprodutibilidade do experimento foi inicialmente testada fixando-se, em um segundo ensaio, as variáveis experimentais do primeiro. Ainda, para testar a hipótese de que o ambiente encontrava-se em condição fortemente redutora – inertizado através da injeção de argônio – foi utilizada uma massa de cinzas 6 vezes maior que no primeiro experimento. Desta forma, a superfície de contato específica foi diminuída e o efeito de um possível contato entre a escória e um ambiente com pressão parcial de oxigênio relativamente elevada seria percebido.

Basicidade binária da escória (B)

A basicidade binária da escória (B) é definida de acordo com a Equação 3.1, onde C_i ($i=CaO$ ou SiO_2) é a porcentagem mássica do composto CaO ou SiO_2 .

$$B = \frac{C_{CaO}}{C_{SiO_2}} \quad (3.1)$$

A basicidade pode variar ao longo do experimento, tendo em vista a redução de algum destes compostos ao longo do experimento. O cálculo das quantidades de CaO e SiO_2 que devem ser adicionados à carga experimental levaram em consideração as quantidades destes compostos presentes na cinza e também a pureza da cal e sílica utilizadas.

Razão entre escorificantes e cinza (R_{OX})

Este parâmetro indica a quantidade de escorificante (CaO e SiO_2) que deve ser adicionado à carga. A partir da definição da quantidade de cinzas que serão utilizadas, calcula-se a massa de escorificantes. Esta variável também considerou as quantidades dos compostos CaO e SiO_2 presentes nas cinzas, bem como a pureza dos compostos adicionados. Denominado R_{OX} , este parâmetro é mostrado na Equação 3.2, onde m_i ($i = CaO, SiO_2$ ou cinza) representa as massa de CaO, SiO_2 ou cinzas.

$$R_{OX} = \frac{m_{CaO} + m_{SiO_2}}{m_{cinzas}} \quad (3.2)$$

Este parâmetro é utilizado para a caracterização da composição do sistema.

Porcentagem de carbono em relação à quantidade necessária (R_R)

A quantidade de grafite utilizada nos experimentos de redução carbotérmica é representada pela porcentagem em relação à soma entre a quantidade estequiométrica e uma quantidade suficiente para garantir que a liga Fe-Cr seja classificada como de alto teor de carbono.

A quantidade estequiométrica é calculada através do conhecimento das reações que irão ocorrer no sistema. Em uma primeira etapa, a reação do carbono com o dióxido de carbono forma, de maneira reversível, o gás CO através da reação de Boudouard; e em uma etapa posterior, o monóxido de carbono é responsável pela redução do óxido metálico. Estas etapas reacionais estão apresentadas nas Equações 2.4 e 2.5, respectivamente. A reação global, soma destas últimas duas reações, nos indica a quantidade estequiométrica de carbono necessária para a redução do óxido metálico. Os principais óxidos que serão reduzidos nestes experimentos são os óxidos de cromo (Cr_2O_3) e de ferro (Fe_2O_3) presentes na cinza, portanto foram os utilizados para a definição desta quantidade. A reação global de redução do óxido de cromo é reproduzida na Equação 3.3 e a do óxido de ferro é apresentada na Equação 3.4.



A quantidade de carbono necessária para classificar a liga ferrocromo obtida como de alto teor de carbono, referida em parágrafo anterior, foi definida como sendo igual a 7 % de carbono em uma liga que hipoteticamente seria formada, explicada a seguir. Esta porcentagem de carbono enquadra a liga hipotética produzida como ferrocromo de alto teor de carbono (Fe-Cr-AC) segundo a norma ABNT NBR 6837 (1989) (Tabela 2.6). A liga hipotética mencionada considera uma situação onde somente os óxidos de ferro e cromo contidos na cinza, são totalmente reduzidos ao estado metálico, e os óxidos de todos os demais elementos ficam na escória. Desta forma a liga hipotética é composta por todo Cr e Fe contidos na cinza na forma de óxidos, mais a quantidade de Fe, já no estado metálico, que é adicionada à carga e ainda carbono, correspondendo a 7% da massa da liga.

Tendo em vista as quantidades de Cr_2O_3 e Fe_2O_3 presentes na cinza e adiantando a quantidade de Fe utilizada nos experimentos, que foi um parâmetro fixo explicado a seguir, obtém-se uma quantidade, denominada como necessária, de 0,1955 g de C/g de cinza.

Variáveis mantidas constantes durante os experimentos

Os experimentos foram executados mantendo-se os seguintes principais parâmetros fixos:

- Razão entre as massas de ferro metálico adicionado e cinzas (R_{Fe});
- Temperatura final do experimento: 1600°C;
- Tempo em que a carga foi mantida na temperatura final do experimento: 2 h;

A massa de ferro reduzido adicionada à carga foi calculada de forma que a porcentagem de cromo na liga hipotética, comentada anteriormente, seja 70 %. A liga hipotética considera uma situação onde os óxidos de todos os outros elementos fiquem na escória e apenas os óxidos de cromo e ferro contidos na cinza são reduzidos ao estado metálico. Isto proporciona uma razão de 0,1239 g de Fe/g de cinza.

A temperatura final do experimento foi escolhida como sendo 1600°C. Esta temperatura é compatível com a obtida em fornos redutores de minério de cromo, que operam na faixa entre 1500 e 1700°C (HOLAPPA e XIAO, 2004). Esta temperatura é investigada em vários outros trabalhos que envolvem o cromo, como os de Nolasco-Sobrinho (2004), Carboni (2006), Klug (2007), Nakasuga *et al.* (2001), Morita *et al.* (1999), Jansson *et al.* (2002), Xiao e Holappa (1993), entre outros.

O tempo em que o ensaio foi mantido na temperatura final do experimento foi fixado em 2 horas. Este valor foi baseado em uma observação feita por Carboni (2006) de que um banho metálico sendo aquecido a 10°C/min, em um forno semelhante ao utilizado neste trabalho, demorou cerca de 45 min para que a temperatura monitorada (dentro do cadinho de reação) se igualasse a temperatura de controle do forno, já estabilizada. Ainda, a menor taxa de aquecimento (3°C/min) adotada no final da rampa de aquecimento, ajuda a diminuir esta defasagem. Também, analisando-se a cinética de redução do Cr_2O_3 pelo carbono, apresentada por Nakasuga *et al.* (2001), vê-se que em tempos da ordem de minutos, o sistema já encontra-se em estado estacionário, vislumbrando o estado de equilíbrio termodinâmico. Entretanto, Uslu e Eric (1991) apresentaram tempos de 3 a 4 horas para a redução de Cr_2O_3 cessar completamente. Este tempo relativamente elevado deve-se, provavelmente, ao estado sólido em que a escória se apresenta no ensaio. Em decorrência do que foi apresentado, e objetivando a obtenção de escórias liquefeitas nos experimentos, imagina-se que o tempo de 2 horas garante que o sistema atinja o estado de equilíbrio termodinâmico.

Outros parâmetros mantidos constantes na execução dos experimentos foram os seguintes:

- Granulometria das cinzas utilizadas: inferior a 75 μm (passantes em malha 200 mesh);
- Granulometria dos demais reagentes: os demais compostos – óxido de cálcio, óxido de silício, ferro reduzido e grafite – apresentavam uma granulometria

satisfatória comercialmente, não sendo submetidos à processos de moagem e/ou classificação granulométrica;

- Mistura íntima de todos os compostos que fizeram parte da carga reacional;
- Características do cadinho: alto teor de alumina (99,7%) e geometria cilíndrica, com 10 cm de altura, 7 cm de diâmetro externo e 0,5 cm de espessura da parede;
- Utilização de gás inerte, argônio, entrando na câmara de fusão a uma vazão de 5 NL/min durante toda a reação;
- Taxa de aquecimento: 10°C/min da temperatura ambiente até 1400°C e 5°C/min de 1400°C até a temperatura do experimento;
- Taxa de resfriamento: 5°C/min da temperatura do ensaio até 1400°C, 3°C/min de 1400°C até 1100°C e de forma natural até a temperatura ambiente;

A taxa de aquecimento inicial (10°C/min) baseou-se nos experimentos executados por Nolasco-Sobrinho (2004) em um forno semelhante ao utilizado nestes experimentos o qual percebeu que a partir de 1400°C a curva de aquecimento não foi satisfatoriamente seguida. Por esta razão escolheu-se que a partir desta temperatura, uma taxa de aquecimento menor deveria ser estabelecida para a padronização dos experimentos (3°C/min). Tendo em vista a padronização dos experimentos, uma taxa de resfriamento controlada também foi realizada.

A vazão de argônio adotada foi igual a utilizada por Nolasco-Sobrinho (2004). A introdução de argônio no sistema visou inertizar a câmara do forno, garantindo um ambiente totalmente redutor. O procedimento de inertização da câmara do forno com argônio foi utilizado por vários outros autores. Uslu e Eric (1991) utilizaram vazões de argônio variáveis em seu estudo (de 400 a 2000 cm³/min), mas esta estratégia foi descartada, pois desta forma poderia haver um choque térmico no sistema, ocasionando rachaduras no cadinho de alumina quando a vazão de entrada de argônio (em temperatura ambiente) é aumentada.

3.2.4 Experimentos

Os experimentos realizados tiveram o intuito de verificar a viabilidade técnica da redução carbotérmica do óxido de cromo contido nas cinzas, estudando os efeitos das variáveis basicidade binária da escória (B), razão entre escorificantes e cinza (R_{OX}) e porcentagem de carbono em relação à quantidade necessária (R_R), além da verificação da reprodutibilidade do experimento.

Estes experimentos foram realizados em duas etapas: a primeira consistiu em uma avaliação preliminar, a qual foi realizada em condições não simuladas termodinamicamente; a segunda foi planejada tendo em vista os resultados obtidos em simulações termodinâmicas computacionais realizadas com o *software FactSage*.

Experimentos Preliminares

Nesta avaliação preliminar foram realizados 4 experimentos em condições não investigadas termodinamicamente. Alguns parâmetros do processo foram fixados em todos os experimentos, conforme relatado no item 3.2.3, e as variáveis B , R_{OX} e R_R tiveram diferentes valores.

A composição da carga reacional utilizada em cada ensaio foi calculada a partir dos valores do parâmetro fixo R_{Fe} e dos parâmetros estudados B , R_{OX} e R_R . As quantidades utilizadas levaram em conta as purezas dos reagentes e a composição da cinza.

Estes experimentos foram caracterizados pela utilização de quantidades insuficientes de carbono, representado pela variável R_R , para a redução de todo o óxido de cromo presente na amostra. A quantidade de carbono adicionada nestes experimentos diz respeito à quantidade estequiométrica de formação de CO_2 (experimentos 1 ao 3) e um excesso de 10% (experimento 4), diferente do mecanismo representativo deste processo, apresentado no item 3.2.3.

Nesta primeira etapa experimental não foi adicionado sílica à carga reacional. O ajuste da basicidade binária aos seus respectivos valores (1,661 e 2,491) foi realizado com a adição de apenas CaO , tendo em vista a quantidade de SiO_2 presente na cinza. A partir disso o valor de R_{OX} foi obtido.

Nesta etapa dos experimentos, o primeiro e o segundo ensaios foram realizados com as mesmas condições, objetivando a verificação da reprodutibilidade do experimento. Nestes experimentos, foram utilizadas diferentes massas de cinza como base de cálculo, respectivamente 50 e 300g, de forma que a condição fortemente redutora requerida no interior do forno também fosse verificada. No experimento com menor massa da carga, a área específica de contato entre esta e a atmosfera interna é maior e, se a pressão parcial de oxigênio for relativamente alta, uma mudança sensível na composição da escória é observada nos resultados, ocasionando uma menor redução percentual do cromo.

Nos demais experimentos foram utilizados 150 g de cinza. No terceiro experimento a quantidade de carbono foi mantida e a basicidade foi aumentada para 2,49, ocasionando também um aumento no parâmetro R_{OX} devido à adição de mais compostos. No último experimento desta série (experimento 4) a quantidade de carbono foi elevada para 10% de excesso em relação à quantidade estequiométrica de formação de CO_2 , que corresponde a um valor de R_R igual a -31,807.

Os experimentos aqui comentados estão detalhados no capítulo 4, item 4.2.1.

Experimentos em Condições Obtidas Através de Simulações

Na segunda etapa experimental foi utilizado o software da termodinâmica computacional *FactSage*, versão 5.5 para auxiliar no planejamento dos experimentos, visando

obter regiões dos parâmetros onde a condição de escória líquida e maiores conversões do óxido de cromo a cromo metálico ocorrem.

No tópico seguinte, a metodologia de trabalho utilizada nas simulações com o *FactSage* é apresentada.

Após a avaliação termodinâmica do estado de equilíbrio para várias composições do sistema a 1600°C e 1atm, foi elaborado um novo planejamento, consistindo em 4 experimentos realizados com os parâmetros R_{OX} , B e R_R mais propícios, encontrados por meio das simulação. Os compostos considerados nas simulações foram Al_2O_3 , CaO, Cr_2O_3 , SiO_2 , SO_4 , Cl, C e Fe, que proporciona um sistema de escória Al_2O_3 -CaO-CrO- Cr_2O_3 - SiO_2 com Cl e SO_4 diluídos, totalmente otimizado no *software*. Este sistema foi denominado “Sistema 1”.

Nas simulações procurou-se obter uma quantidade de carbono capaz de reduzir todo o óxido de cromo e obter uma escória líquida, na qual se diminui a possibilidade de inviabilidade da redução devido à transferência de massa entre as fases. A estratégia adotada nas simulações deste sistema para a obtenção das condições desejadas foi feita da seguinte maneira:

- Inicialmente o sistema que se obtém utilizando somente cinza foi simulado variando-se a quantidade de carbono (R_R) de uma condição sem a presença de redutor carbono até a obtenção de uma máxima redução;
- Posteriormente, fixou-se a quantidade de carbono obtida anteriormente e a razão de escorificantes/cinza (R_{OX}) foi variada, mantendo-se a basicidade binária (B) igual a 1 até a obtenção de uma escória liquefeita.
- Com os valores de R_R e R_{OX} obtidos, foi elaborada esta nova rodada de 4 experimentos (S.1 ao S.4), onde os parâmetros B e R_R foram variados.

A partir dos valores dos parâmetros estudados, fixos, bem como as purezas dos reagentes e composição da cinza as quantidades de cada matéria-prima envolvida foi calculada.

No primeiro experimento (S.1) as condições obtidas nas simulações foram reproduzidas, com B igual a 1; no terceiro experimento (S.3) a basicidade foi tomada como 1,5 e no quarto experimento (S.4) igual a 0,5.

No segundo experimento desta rodada (S.2) os parâmetros B e R_{OX} foram mantidos nos valores do ensaio S.1 e a quantidade de carbono, representada pela variável R_R , foi aumentada para verificação de uma possível não idealidade com relação à fase gasosa como considerado nas simulações.

Estes experimentos verificaram também a confiabilidade da predição fornecida pelo *software* a respeito da condição de equilíbrio do sistema na região investigada experimentalmente.

3.2.5 Simulações Termodinâmicas Utilizando o Software FactSage

Foi utilizado o aplicativo da termodinâmica computacional *FactSage*, versão 5.5, para obter uma região dos parâmetros que forneça melhores resultados para elaboração de uma nova rodada de experimentos. O *software* também foi utilizado para predição dos resultados experimentais. Como citado no Capítulo 2, o *FactSage* foi descrito na literatura por Bale *et al.* (2002). No módulo “*Equilib*” deste aplicativo a energia de Gibbs do sistema é minimizada a partir de bancos de dados disponíveis. Neste trabalho foi utilizado o banco de dados *FToxid* compostos e soluções que se utilizam do modelo quasi-químico modificado para a fase escória líquida.

Os dados de entrada dizem respeito ao estado inicial do sistema e o aplicativo fornece o estado de equilíbrio termodinâmico na pressão e temperatura que se deseja, em caso de sistema isobárico. A pressão utilizada foi de 1 atm e temperatura de 1600°C. Nosso sistema foi considerado isobárico, visto que o equipamento utilizado nos experimentos não é isolado do ambiente. Industrialmente, também, são utilizados equipamentos operando à pressão atmosférica. A fase gasosa, contida no banco de dados *FACT53*, foi tratada como gás ideal contendo somente O₂, CO e CO₂, selecionados no aplicativo. Também, foram selecionadas as escórias sólidas, contidas neste banco de dados, possíveis de serem formadas.

A composição inicial do sistema foi representada pelos seguintes compostos presentes nas cinzas e/ou adicionados à carga: SiO₂, Al₂O₃, CaO, Cr₂O₃, Cl, SO₄, C e Fe. De acordo com o *FactSage* (2008), em sistemas de escórias em equilíbrio com Cr metálico em solução, como no nosso caso, o sistema Al₂O₃-CaO-CrO-Cr₂O₃-SiO₂ está totalmente otimizado no *software*. Significa que há uma avaliação crítica dos dados experimentais combinados com a determinação dos parâmetros do modelo para energia livre de Gibbs, ou seja, este é um sistema avaliado (*assessed system*) pelo *FactSage*. A documentação do *FactSage* cita as seguintes referências como base deste sistema: Degterov e Pelton (1996a), Degterov e Pelton (1996b), Degterov e Pelton (1997), Degterov *et al.* (2004), Jung *et al.* (2005), Degterov e Pelton (1996c). Os bancos de dados *FToxid*, que contém o sistema em questão, suportam também os elementos/compostos S, SO₄, PO₄, Cl diluídos na fase escória líquida (*FACTSAGE*, 2008). Segundo a documentação do *software* estes compostos não foram avaliados em sub-sistemas binários e ternários, mas como estão diluídos, uma boa aproximação é obtida assumindo sub-sistemas ideais ou aproximados.

Nas simulações dos experimentos realizados, paralelamente considerou-se a presença dos seguintes compostos, além dos já informados: TiO₂, Fe₂O₃, CuO, P₂O₅ e K₂O, denominado como Sistema 2. Estes compostos estão presentes na cinza, mas deve-se ressaltar que o sistema com esta natureza não está otimizado termodinamicamente no aplicativo utilizado. Destes compostos, o fósforo possui interesse especial, visto que este elemento não é desejável em ligas ferrocromo.

O *software* possui internamente uma série de bancos de dados, com compostos e soluções de sistemas heterogêneos. Os bancos de dados utilizados, bem como seus respectivos modelos termodinâmicos de sistemas complexos foram os seguintes:

- *FToxid solution* (FToxid53Soln.sda): contém soluções de óxidos avaliadas e otimizadas pelo grupo FACT. A solução particularmente utilizada neste trabalho é a fase escória líquida (ASlag-liquid), que contém o sistema Al_2O_3 - CaO - CrO - Cr_2O_3 - SiO_2 de interesse. Termodinamicamente, este tipo de escória está totalmente otimizada e sua representação segue o modelo quasi-químico modificado, descrito por Pelton e Degterov (1996a).
- *FToxid compound* (FToxid53Base.cdb): possui os compostos óxidos, líquidos e sólidos estequiométricos, avaliados e otimizados pelo grupo FACT para serem termodinamicamente consistentes com o banco de dados *FToxid solution*. Foram selecionados os compostos disponíveis e possíveis de serem formados com base na composição inicial. São citados alguns deles: SiO_2 (tridimita, cristobalita), CaO , CaSiO_3 (wollastonita e pseudo-wollastonita), Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, Cr_2O_3 , Cr_3O_4 , CaCr_2O_4 , $(\text{Ca}_2\text{Cr}_3)\text{Cr}_{10}\text{O}_{20}$ (fase "X"), $(\text{CaCr})\text{Si}_4\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (uvarovita), etc.
- *FACT53*: contém dados para 4.517 compostos (substâncias puras) e é a versão atualizada do antigo banco de dados genérico de compostos *FACT*. Dos compostos gasosos disponíveis, foram selecionados apenas o O_2 , CO e CO_2 representados como gases ideais. Foram utilizados todos os compostos sólidos e líquidos possíveis se serem formados com os compostos utilizados no trabalho e que não são englobados pelos bancos de dados *FToxid* de compostos e soluções. Pode-se citar como principais os seguintes: $\text{Cr}(s,l)$, $\text{Fe}(s1,s2,l)$, $\text{Ca}(s1,s2,l)$, $\text{C}(s1,s2)$, $\text{Cr}_3\text{C}_2(s)$, $\text{Cr}_7\text{C}_3(s)$, $\text{CaS}(s)$, $\text{FeS}(s1-s3,l)$, $\text{FeSi}(s)$, etc.

Ao obter o resultado no *software*, uma análise crítica da situação de equilíbrio deve ser realizada. O aplicativo por vezes sugere fases, como o $\text{CrO}_2(s)$, contido no banco de dados *FACT53*, que existe somente para pressões muito elevadas (SHIBASAKI *et al.*, 1973 citado por HECK *et al.*, 2008), o que não é nosso caso. Portanto, deve-se excluir da lista de compostos selecionados no banco de dados.

Além das simulações para obtenção das melhores condições experimentais, as condições impostas em todos os experimentos executados foram simuladas considerando-se dois tipos distintos de sistemas:

- Sistema 1 – contém Al_2O_3 , CaO , Cr_2O_3 , SiO_2 , SO_4 , Cl , C e Fe , que proporciona um sistema de escória Al_2O_3 - CaO - CrO - Cr_2O_3 - SiO_2 com Cl e SO_4 diluídos, totalmente otimizado no aplicativo;
- Sistema 2 – possui os compostos do Sistema 1 mais Fe_2O_3 , TiO_2 , CuO , P_2O_5 , K_2O , que completam as espécies presentes na cinza.

O sistema que foi capaz de prever com maior exatidão os resultados experimentais auxiliou na completa caracterização dos produtos obtidos para determinação da conversão em cada experimento.

3.2.6 Caracterização da Liga Ferrocromo

Após a realização dos experimentos, o cadinho contendo a liga e a escória foi sacrificado, visto que a liga obtida aderiu-se de maneira irreversível à superfície do mesmo. Foi separada manualmente uma parte da liga obtida e da escória formada, ambas que não se apresentavam ligadas à parede do cadinho.

A escória e a liga ferrocromo foram fragmentadas manualmente em recipiente de aço inoxidável com auxílio de um martelo e um pulsão. Após fragmentação parcial, as amostras foram moídas em moinho de bolas planetário Pulverisette 5 da marca Fritsch. O moinho planetário continha esferas de 5mm e 40mm de diâmetro, e foi operado à velocidade de 210 rpm (rotações por minuto) durante, em média, 10min.

A liga foi impossibilitada de ser analisada quantitativamente por FRX, devido a problemas decorrentes das elevadas quantidades de cromo na amostra danificarem os cadinhos de titânio utilizados para fusão das amostras. Já as escórias, por apresentarem menores quantidades de cromo (verificada na FRX semi-quantitativa, que não necessita fusão das amostras, apenas uma prensagem), puderam ser analisadas por método de FRX quantitativo.

As ligas metálicas produzidas foram analisadas segundo seu teor de enxofre (S) e carbono (C) através de técnica gravimétrica aplicada na amostra sólida obtida. Esta técnica utiliza-se de um equipamento Leco CS 244.

A liga obtida foi analisada quantitativamente de acordo com a decomposição indicada na norma NBR 6844 (ABNT, 1981) onde a amostra é decomposta por fusão com peróxido de sódio (Na_2O_2). A norma indica que o cromato de sódio produzido é reduzido com solução de sulfato de ferro II amoniacal e o excesso deste, titulado com solução de permanganato de potássio. Entretanto, a aplicação do método titulométrico não forneceu resultados satisfatórios.

Tendo em vista este aspecto, decidiu-se analisar os metais de interesse através da técnica de espectrometria de absorção atômica (AA) e espectrometria de emissão atômica com plasma (EA) aplicada às amostras digeridas com Na_2O_2 . Para isto, foi elaborada uma metodologia de digestão um pouco diferente da indicada pela norma NBR 6844 (ABNT, 1981), visando minimizar a presença de interferentes às técnicas aplicadas. A forma como foram digeridas as amostras está relatada no Apêndice D.

A espectrometria de emissão atômica por plasma (EA) é um método aplicado para a análise simultânea de vários elementos em amostras líquidas. Decidiu-se utilizar esta técnica a fim de analisar P, Cr, Si e Ti. Entretanto, a quantificação do cromo não foi representativa, visto que a concentração deste elemento extrapolou a faixa de calibração ajustada. Por esta

razão, o teor de cromo foi analisado por espectrometria de absorção atômica (AA) a partir da mesma solução decomposta por fusão. Quando da aplicação de EA, a digestão foi feita em triplicata e na aplicação da AA, duas réplicas foram suficientes.

3.3 Experimentos de Lixiviação da Liga Ferrocromo com Ácido Sulfúrico

Estes experimentos tiveram o intuito de verificar a possibilidade de obtenção de sulfato de cromo III solúvel, a partir de um ataque a uma liga ferrocromo de alto teor de carbono (Fe-Cr-AC) com solução de ácido sulfúrico.

3.3.1 Materiais e Equipamentos Utilizados

Foi utilizada uma liga Fe-Cr-AC comercial, mostrada na foto da Figura 3.3 com a composição mássica indicada na Tabela 3.1. Ácido sulfúrico (H_2SO_4) marca Dinâmica, água destilada, sulfato de amônio $(NH_4)_2SO_4$ marca Synth com 99% de pureza e ácido perclórico ($HClO_4$) 70% marca Cromato, foram os demais reagentes utilizados.

Tabela 3.1: Composição percentual mássica dos elementos presentes na liga Fe-Cr-AC comercial utilizada

Cr	C	Si	Ti	P	S
52,4	7,4	3,7	0,23	0,028	0,028



Figura 3.3: Liga Fe-Cr-AC comercial utilizada nos experimentos de lixiviação

O equipamento de lixiviação utilizado consiste em uma chapa de aquecimento com agitador magnético onde um balão de vidro de 1000 ml foi acomodado. O balão possuía 3 orifícios onde, em um deles foi inserido um termômetro de mercúrio, vedado com rolha, com uma faixa de temperatura adequada. Outro orifício recebeu um condensador de bolas resfriado com água e um último orifício, vedado com rolha, possibilitou a inserção da liga ferrocromo no momento adequado.

Também foi necessária uma bomba de vácuo com Kitasato e funil de Büchner, papel filtro de faixa branca (poros com 25 μ m, em média), para filtração da solução, e balão volumétrico de 2L.

3.3.2 Procedimento de Execução dos Experimentos

Inicialmente, 125 ml da solução de ácido sulfúrico e o ácido perclórico (quando usado) foram misturados no balão e, então, foi iniciado o aquecimento da solução. O condensador de bolas foi usado para manter a concentração de ácido constante através da condensação do vapor de água.

Quando a solução atingiu a temperatura desejada, foram adicionadas 5 g da liga Fe-Cr-AC e o sulfato de amônio (quando usado). Depois de decorrido o tempo de reação pré-estabelecido, a chapa de aquecimento foi desligada e o balão de vidro resfriado. Ao final do resfriamento, a solução (licor) foi diluída, filtrada a vácuo utilizando papel filtro com poros de 25 μ m. O resíduo presente no filtro foi lavado, a solução resultante foi diluída para 2L e, então, uma amostra foi enviada para análise.

3.3.3 Parâmetros Experimentais do Processo

Os experimentos têm o intuito de encontrar os melhores parâmetros operacionais do processo de lixiviação, visando solubilizar o cromo contido na liga Fe-Cr-AC em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄). A viabilidade técnica deste procedimento para obtenção de sulfato de cromo, que pode ser utilizado como agente curtente, foi mostrada por Winnacker e Weingartner (1953). Também, pode-se verificar uma solubilização do cromo presente na cromita, através de um processo de lixiviação, nos trabalhos de Vadar *et al.* (1994) e Geveci *et al.* (2002).

Variáveis estudadas

As variáveis investigadas nesta fase do trabalho foram: temperatura (T), concentração de H₂SO₄ na solução de lixiviação (C), tempo de reação (t), adição de sulfato de amônio (R_{SA}) e adição de ácido perclórico (R_{AP}). As variáveis respostas foram a conversão do cromo e do ferro contido na liga Fe-Cr-AC em cromo e ferro solúveis na solução de lixiviação (X_{Cr} e X_{Fe}, respectivamente).

O efeito das variáveis T, C e t foram estudadas de forma a ajustar um modelo de superfície de resposta quadrático. A conversão do cromo deve ser maximizada, enquanto que a do ferro minimizada. A presença do ferro nesta solução não é desejável, visto que em um processo de curtimento, a pele é manchada com a presença do mesmo. Portanto, dependendo do processo de curtimento ao qual se destina, o ferro deve ser removido em etapa posterior.

A reação entre a liga Fe-Cr-AC e o ácido sulfúrico foi estudada na faixa de 110-190°C de temperatura. O tempo de lixiviação variou entre 1 e 3 horas, e a concentração de ácido sulfúrico de 60 a 90% em massa.

Também, testou-se o efeito da adição de ácido perclórico (HClO₄), e sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄). O HClO₄ foi escolhido para melhorar a taxa de reação, devido ao seu elevado potencial oxidativo e alto poder ácido (YATES e WAI, 1964 citado por VADAR *et al.*, 1994), conforme utilizado por Geveci *et al.* (2002) e Vadar *et al.* (1994) em experimentos de lixiviação do minério de cromo. O (NH₄)₂SO₄ é indicado por Winnacker e Weingartner (1953) e CETSURC (1995) como potencialmente vantajoso para aumentar a solubilidade do produto da reação.

O efeito do ácido perclórico foi estudado com razões de ácido perclórico /sólido (R_{AP}) de 1/4 e 1/2 ml de HClO₄/g de liga Fe-Cr-AC. A adição de (NH₄)₂SO₄ foi testada em condições estequiométricas (0,6651 g de (NH₄)₂SO₄/g de liga), considerando a formação de alumínio de cromo e amônio (NH₄Cr(SO₄)₂·12H₂O) de acordo com a equação química (3.5) e com 1,2 g de (NH₄)₂SO₄/g de liga, correspondendo a 80,4% de excesso em relação a quantidade estequiométrica e 1,8 g de (NH₄)₂SO₄/g de liga – 170% de excesso em relação a quantidade estequiométrica.



Na Tabela 3.2 são apresentados os níveis de investigação dos fatores tempo de reação (t), temperatura (T), porcentagem mássica de H₂SO₄ na solução de lixiviação (C) que servirão para ajuste de um modelo de superfície de resposta quadrático. Nesta mesma tabela são apresentados os níveis de investigação dos parâmetros R_{AP} e R_{SA} onde, em experimentos independentes os mesmos foram variados. Também, observa-se na Tabela 3.2 que para cada concentração de H₂SO₄ na solução de lixiviação, os níveis da variável temperatura são diferentes. Esta estratégia foi adotada a fim de operar o processo sempre na condição de pressão atmosférica. Com isto, tem-se como resultado uma superfície de controle deformada linearmente no plano espacial C, T.

Tabela 3.2: Níveis para os diferentes fatores (variáveis independentes) investigadas

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
t (h)	1	2	3
C = 60 %			
T (°C)	110	130	150
C = 75 %			
T (°C)	130	150	170
C = 90 %			
T (°C)	150	170	190
R _{AP} *	0,25		0,50
R _{SA} **	0,6651	1,2000	1,8000

*ml de HClO₄/g de liga; **g de (NH₄)₂SO₄/g de liga

Variáveis constantes

Abaixo estão listadas algumas variáveis mantidas constantes nos experimentos:

- A razão sólido/líquido foi fixada em 1/25 g de liga Fe-Cr-AC/ml de solução de H_2SO_4 ;
- A base de cálculo para a razão sólido-líquido foi uma massa de 5g de liga Fe-Cr-AC;
- A granulometria das partículas da liga Fe-Cr-AC adotada foi de $-62 \mu m$ (passantes em malha 250 mesh);
- A velocidade de agitação da mistura não foi medida, mas foi sempre utilizado um valor próximo ao da velocidade máxima que pode ser obtida no equipamento com a utilização do mesmo elemento de agitação;
- Foi utilizada sempre a mesma amostra de liga Fe-Cr-AC, ou seja, a composição deste reagente foi sempre a mesma.

O baixo valor da razão sólido/líquido e alta agitação garantem suficiente contato entre os reagentes, prevenindo a possibilidade de a taxa ser limitada pelo efeito do potencial químico do cromo em altas razões sólido/líquido (VADAR *et al.*, 1994).

3.3.4 Experimentos

Os experimentos foram executados em duas etapas distintas: a primeira investigou os efeitos das variáveis concentração de ácido sulfúrico na solução de lixiviação, temperatura do processo e tempo de reação para ajuste de um modelo de superfície de resposta quadrático; em uma etapa posterior o efeito da adição de ácido perclórico e adição de sulfato de amônio foram investigadas individualmente.

Projeto de superfície de resposta Box-Behnken para os fatores C, T e t

Os experimentos foram planejados de acordo o projeto de superfície de resposta Box-Behnken descrito por Dean e Voss (1999). Neste projeto de experimentos são selecionados 3 níveis para cada variável (t, T e C). Os experimentos a serem executados com este projeto estão dispostos na Tabela 3.3. O número total de experimentos foi 15, incluindo o ponto central, executado em triplicata.

Tabela 3.3: Experimentos projetados segundo a metodologia Box-Benhken. Os valores indicados entre parênteses correspondem ao nível da variável

Exp	t (h)	T (°C)	C (%)
1	1 (-1)	130 (-1)	75 (0)
2	3 (+1)	130 (-1)	75 (0)
3	3 (+1)	170 (+1)	75 (0)
4	1 (-1)	170 (+1)	75 (0)
5	1 (-1)	130 (0)	60 (-1)
6	3 (+1)	130 (0)	60 (-1)
7	3 (+1)	170 (0)	90 (+1)
8	1 (-1)	170 (0)	90 (+1)
9	2 (0)	110 (-1)	60 (-1)
10	2 (0)	150 (+1)	60 (-1)
11	2 (0)	190 (+1)	90 (+1)
12	2 (0)	150 (-1)	90 (+1)
13	2 (0)	150 (0)	75 (0)
14	2 (0)	150 (0)	75 (0)
15	2 (0)	150 (0)	75 (0)

Os resultados experimentais obtidos são ajustados em um modelo de superfície de resposta quadrático, mostrado na Equação (3.6), onde a variável resposta, X_i representa a conversão da espécie i ($i = \text{Cr}$ ou Fe) em um composto solúvel através de sua oxidação e formação de sulfatos com basicidade variável. Os parâmetros b_j^i ($j = 0, 1, 2$ ou 3) representam o efeito linear do fator correspondente ao j -ésimo parâmetro do modelo, b_{kl}^i (k e $l = 1, 2, 3$ com $kl = lk$) representam o efeito quadrático do fator correspondente ao k -ésimo parâmetro do modelo quando $l=k$, e representam o efeito de interação entre o fator correspondente ao k -ésimo parâmetro do modelo e o fator correspondente ao l -ésimo parâmetro do modelo quando $k \neq l$. Os fatores C , T e t são as variáveis independentes do modelo.

$$X_i = b_0^i + b_1^i C + b_2^i T + b_3^i t + b_{12}^i C T + b_{13}^i C t + b_{23}^i T t + b_{11}^i C^2 + b_{22}^i T^2 + b_{33}^i t^2 \quad (3.6)$$

Investigação dos efeitos das variáveis independentes R_{AP} e R_{SA}

As variáveis independentes R_{AP} e R_{SA} foram investigadas de forma individual. Este estudo foi feito como descrito na seqüência.

A adição de ácido perclórico, representada pelo parâmetro R_{AP} (razão ácido perclórico/sólido), foi investigada na concentração de 75% em massa de H_2SO_4 e tempo de lixiviação de 2 h em dois diferentes níveis da variável temperatura, conforme experimentos listados na Tabela 3.4. Foram feitos mais dois experimentos sem adição de ácido perclórico para comparação dos resultados (experimentos AP1 e AP4).

Tabela 3.4: Experimentos com adição de ácido perclórico. $t = 2h$ e $C = 75\%$

Experimento	T (°C)	R _{AP} *
AP1	170	0
AP2	170	¼
AP3	170	½
AP4	140	0
AP5	140	¼
AP6	140	½

*ml de HClO₄/g de Fe-Cr-AC

A adição de sulfato de amônio – variável independente R_{SA} (razão sulfato de amônio/sólido) foi experimentada para nos níveis -1 e 0 da variável C (60 e 75%) com t fixo em 2h (nível 0) e T no nível +1, correspondendo a 170°C para C=75% e 150°C para C=60%, conforme mostrado na Tabela 3.5. Para comparação dos resultados foi realizado um experimento sem a adição de sulfato de amônio (experimento SA4)

Tabela 3.5: Experimentos de adição de sulfato de amônio com $t = 2h$

Experimento	T (°C)	C (%)	R _{AS} *
SA1	150	60	0,665
SA2	150	60	1,200
SA3	150	60	1,800
SA4	170	75	0
SA5	170	75	0,665
SA6	170	75	1,200
SA7	170	75	1,800

*g de (NH₄)₂SO₄/ g de Fe-Cr-AC

Estes dois fatores (R_{AP} e R_{SA}) não foram investigados em uma metodologia de superfície de resposta devido ao custo adicional que o uso destes acarretaria em um processo em escala piloto ou industrial. Assim sendo, estes experimentos tiveram o intuito de diagnosticar qual a limitação deste processo para chegar a um resultado de conversão máxima: ou o ácido sulfúrico consegue oxidar todo o cromo presente na liga e uma parte é precipitada na forma de um sulfato anidro (insolúvel e com 100% de basicidade) ou o potencial oxidativo do ácido sulfúrico não é suficiente para uma completa dissolução da liga.

Tendo em vista elucidar esta questão e saber de que forma poder-se-ia obter uma conversão máxima, foram escolhidos estes dois compostos (HClO₄ e (NH₄)₂SO₄) com comportamentos diferentes frente a reação que está ocorrendo. O sulfato de amônio foi utilizado visando um aumento da solubilidade do cromo (que pode precipitar na forma de um sulfato anidro) com a formação do alúmen de cromo e amônio. Por outro lado, o ácido perclórico é utilizado para aumentar a potencialidade do ataque ácido, quebrando as ligações existentes entre os átomos da liga, com maior eficiência.

3.3.5 Caracterização do Licor de Lixiviação

Após a execução dos experimentos, filtração da solução resultante e diluição, a amostra foi armazenada em frasco âmbar até ser enviada para análise. Para esta caracterização

foi escolhida a técnica de espectrometria de absorção atômica (AA) de chama para determinação dos elementos cromo e ferro presentes no licor de lixiviação.

A medida de concentração é conseguida através da calibração do equipamento, no comprimento de onda indicado para o elemento que está sendo analisado, utilizando uma solução padrão específica.

A partir da concentração obtida na amostra enviada para análise, e conhecendo-se o volume total de solução produzida, obteve-se a massa de cada elemento que foi solubilizada após o experimento. Conhecendo-se também a quantidade de cada elemento inicialmente alimentada ao experimento, determina-se a conversão.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo, são reportados os resultados obtidos de acordo com a metodologia adotada e descrita no capítulo anterior. Primeiramente são apresentados os resultados referentes à caracterização da matéria-prima principal, a cinza; posteriormente são apresentados e discutidos os resultados obtidos na etapa de obtenção da liga ferrocromo, tanto a parte experimental quanto a de simulação termodinâmica computacional de equilíbrio do sistema; finalizando, os resultados referentes à obtenção de sulfato de cromo a partir de liga ferrocromo são apresentados.

4.1 Caracterização das Cinzas

A cinza utilizada neste trabalho apresentou uma coloração esverdeada típica do óxido de cromo e foi coletada e processada conforme procedimento indicado no capítulo 3.

A análise de fluorescência de raios X (FRX) semi-quantitativa indicou que os principais elementos presentes nas cinzas são Cr, Si, Ti, Al, Ca e P e, em menores proporções, Fe, S, K, Cu e Cl. Os elementos presentes em traços foram: Pb (4 ppm), Ga (2 ppm), Sr (30 ppm), Zr (42 ppm), Zn (41 ppm) e Ba (902 ppm).

Em ensaio realizado de acordo com a norma ASTM D 5373 (1997) para determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio das cinzas obteve-se os seguintes resultados, expressos em porcentagem mássica (base seca): 0,03% de carbono, 0,04% de hidrogênio e 0,11% de nitrogênio. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Godinho (2006) e Pereira (2006).

Os resultados da análise da composição química das cinzas por FRX e teor de hidrocarbonetos (soma das porcentagens de C, H e N) são apresentados na Tabela 4.1. O resultado obtido na FRX expressa apenas os teores dos elementos metálicos da amostra; estes valores foram utilizados para calcular estequiometricamente, considerando os óxidos mais estáveis dos respectivos elementos, o teor total de oxigênio que, juntamente com o teor de

carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos, foram utilizados em uma renormalização para o cálculo da composição expressa na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química das cinzas utilizadas determinada por FRX

Composto ou elemento	Porcentagem mássica
Hidrocarbonetos*	0,180
SiO ₂	9,964
Al ₂ O ₃	6,587
TiO ₂	8,409
Fe ₂ O ₃	2,309
CaO	4,430
CuO	0,057
P ₂ O ₅	2,583
Cr₂O₃	62,294
K ₂ O	0,856
Cl	0,006
SO ₄	2,325

*ASTM D 5373 (1997) – soma dos teores de C, H e N

Visando a validação do resultado da composição química da cinza obtida por FRX semi-quantitativa, foi aplicado o método volumétrico do tiosulfato de sódio, descrito no Apêndice B, para análise de cromo total. O resultado obtido, 62,63% de Cr₂O₃ na cinza, indica uma boa precisão da FRX semi-quantitativa, que pode ser considerada como representativa.

O cromo encontrado nas cinzas é proveniente dos resíduos de couro curtidos ao cromo (*wet-blue*). O P e S são provenientes da pele curtida e Al, e Ca, provavelmente, dos refratários do reator de gaseificação.

Observa-se que a cinza utilizada contém altos teores de cromo em sua composição, maiores inclusive, que do próprio minério de cromo, que contém entre 40 e 50% de cromo, expresso como Cr₂O₃. Desta forma a cinza deixa de lado sua conotação de resíduo para se tornar uma matéria-prima interessante para obtenção de produtos a base de cromo. Certamente, se a cinza fosse considerada um resíduo, seria classificada como Classe I – perigoso, segundo a norma NBR 10004 (ABNT, 2004).

A análise de difração de raios X determinou a estrutura cristalina dos compostos presentes na amostra. A Figura 4.1 mostra o difratograma da amostra de cinzas. Foram identificados os seguintes compostos cristalinos: eskolaita (Cr₂O₃); quartzo (SiO₂); cristobalita, um polimorfismo do quartzo; magnetita [(Fe,Mg)(Al,Cr,Fe,Ti)₂O₄] e microclíneo (KAlSi₃O₈), que é um importante mineral tectossilicato constituinte de rochas ígneas denominado "feldspato alcalino".

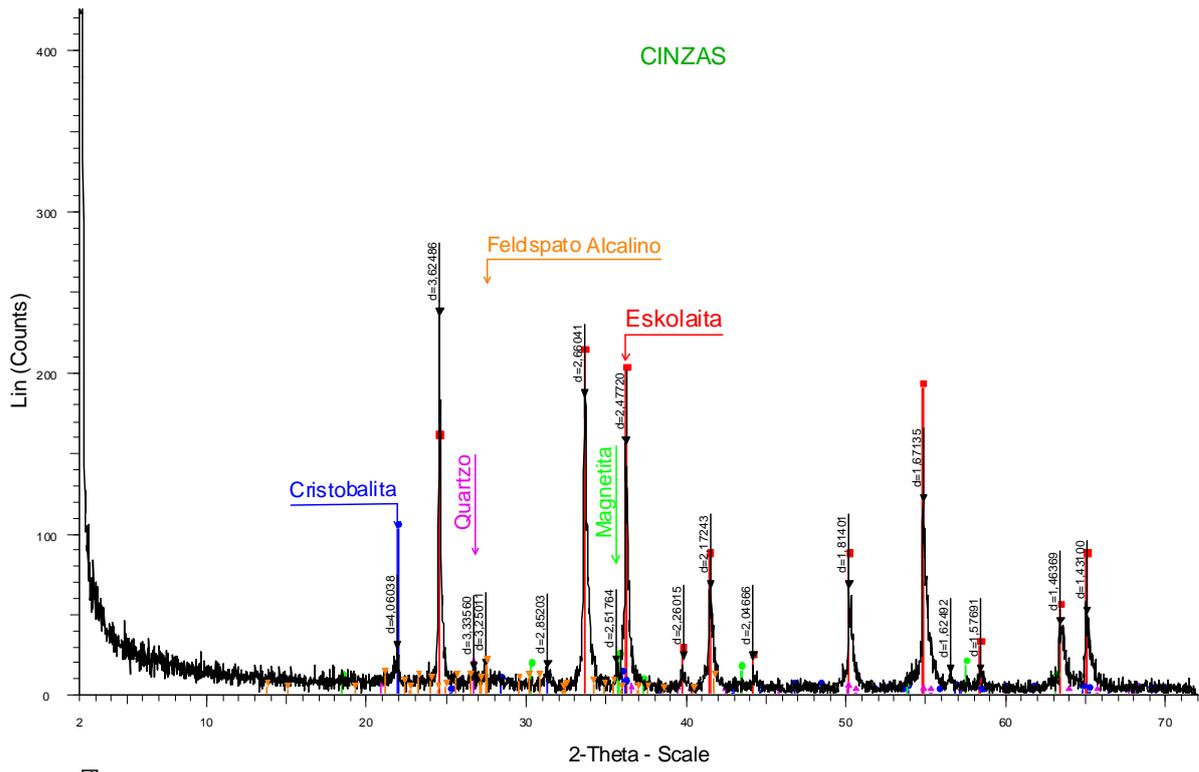


Figura 4.1: Espectro de difração de raios X das cinzas

4.2 Produção de Liga Ferrocromo

Este item é sub-dividido da seguinte maneira, visando proporcionar uma melhor compreensão dos objetivos e lógica utilizada: descrição dos experimentos realizados preliminarmente (primeira parte); simulações termodinâmicas computacionais para a obtenção de melhores parâmetros experimentais; experimentos nas condições obtidas através das simulações (segunda parte); resultados analíticos dos experimentos; predição dos resultados experimentais através do aplicativo FactSage considerando diferentes sistemas; estratégias de balanços de massa para determinação da conversão; e, por fim, uma análise e discussão dos resultados.

4.2.1 Experimentos Preliminares

Nesta primeira etapa foram realizados 4 experimentos preliminares, em condições não simuladas termodinamicamente. Estes experimentos, representados pelos valores dos seus parâmetros experimentais investigados, podem ser visualizados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Condições experimentais utilizadas nos experimentos preliminares

Experimento	B*	R _{OX} **	R _R ***
1	1,661	0,265	-39,536
2	1,661	0,265	-39,536
3	2,491	0,348	-39,536
4	2,491	0,348	-31,807

Unidades: *g CaO/g SiO₂; **g CaO+SiO₂/g cinza; ***% em relação a quantidade necessária

Os valores negativos da variável R_R caracterizam uma quantidade insuficiente de carbono para a total redução dos óxidos de cromo e ferro presentes, de acordo com o mecanismo representativo deste processo. Os valores aqui adotados tiveram como base a formação de CO_2 como produto da reação de redução, conforme a convenção adotada no trabalho de Nolasco-Sobrinho (2004).

A Tabela 4.3 apresenta as quantidades mássicas das matérias-primas que compunham a carga dos experimentos realizados nesta etapa preliminar do trabalho. Estas quantidades foram calculadas a partir da caracterização da cinza, apresentada no item 4.1, dos parâmetros estudados e fixos, bem como das purezas dos reagentes utilizados.

Tabela 4.3: Massa, em gramas, dos compostos utilizados como carga nos experimentos preliminares

Compostos	Experimentos			
	1	2	3	4
Cinza	50,0	300,0	150,0	150,0
Cal	6,37	38,25	32,21	32,21
Sílica	0,00	0,00	0,00	0,00
Grafite	6,03	36,19	18,09	20,41
Ferro reduzido	6,23	37,37	18,68	18,68

Como pode ser observado na Tabela 4.3, nestes experimentos não foi adicionado sílica (fonte de SiO_2) à carga reacional. Os experimentos correspondem a uma situação na qual a basicidade binária foi ajustada com a adição de apenas cal (fonte de CaO). A quantidade correspondente de SiO_2 está presente na própria cinza.

No primeiro experimento a basicidade (B) foi ajustada a um valor de 1,661, e R_{OX} , 0,265. Na obtenção destes valores foram considerados os compostos CaO e SiO_2 presentes na cinza e a quantidade de CaO adicionada. O segundo experimento foi realizado com as mesmas condições do anterior, objetivando a verificação da reprodutibilidade do experimento e do ambiente interno do forno. O ambiente redutor interno ao forno foi verificado através da utilização de diferentes massas de cinzas como base de cálculo (50 e 300g) que proporcionaram diferentes áreas específicas de contato entre a carga e a atmosfera interna do forno. Assim, com pressões parciais de oxigênio relativamente altas uma mudança sensível na composição da escória pode ser observada.

A massa de grafite adicionada nestes experimentos corresponde à quantidade estequiométrica de carbono tendo como base a formação de CO_2 como produto da reação de redução, conforme comentado anteriormente.

Nos experimentos 3 e 4 foram adotadas 150g de cinza como base de cálculo. No experimento de número 3, a quantidade de carbono foi mantida e a basicidade aumentada para 2,49, ocasionando também um aumento no parâmetro R_{OX} de 0,265 para 0,348, visto a quantidade de óxido de silício presente na cinza. No experimento 4 a quantidade de carbono foi elevada para 10% de excesso em relação ao mecanismo reacional de formação de CO_2 .

A condição de basicidade binária igual a 1,661 diz respeito a uma basicidade terciária ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$) igual a 1,000 e a basicidade binária 2,491, representa uma basicidade terciária de 1,500. O óxido de alumínio considerado neste cálculo está presente nas cinzas utilizadas, de acordo com sua caracterização.

4.2.2 Simulações Termodinâmicas Computacionais - Obtenção dos Parâmetros Experimentais

Uma segunda etapa experimental foi executada tendo em vista os resultados obtidos em uma série de simulações de equilíbrio termodinâmico realizadas no software *FactSage*, descritas a seguir. Estas simulações visaram a obtenção de parâmetros experimentais que fornecem resultados de escória liquefeita e maiores conversões de óxido de cromo a cromo metálico.

As simulações foram executadas no aplicativo da termodinâmica computacional *FactSage*, versão 5.5, em temperatura de 1600°C e 1atm de pressão. Foi utilizado o módulo “*Equilib*” do software, que minimiza a energia de Gibbs do sistema a partir de bancos de dados. Os bancos de dados utilizados foram o *FToxid* compostos e soluções para a fase escória líquida, que utiliza o modelo quasi-químico modificado, e o *FACT53* para as fases sólidas (substâncias puras) e gasosa (considerado gás ideal contendo O_2 , CO e CO_2).

Nestas simulações, os compostos considerados foram: Al_2O_3 , CaO , Cr_2O_3 , SiO_2 , SO_4 , Cl , C e Fe . Estes, proporcionam um sistema de escória, Al_2O_3 - CaO - CrO - Cr_2O_3 - SiO_2 com Cl e SO_4 diluídos, totalmente otimizado no aplicativo. Este foi chamado de “Sistema 1”.

Procedendo de acordo com a metodologia indicada, inicialmente foi feita uma variação na quantidade de carbono adicionada à carga buscando um valor do parâmetro R_R que maximiza a quantidade de cromo incorporada na fase metálica em uma condição onde não são adicionados os compostos escorificantes, CaO e SiO_2 . Esta condição (somente cinza) corresponde aos seguintes valores dos parâmetros R_{OX} e B , respectivamente: 0,14 g ($\text{CaO} + \text{SiO}_2$)/ g cinza e 0,44 g $\text{CaO}/\text{g SiO}_2$. A Figura 4.2 mostra o perfil da porcentagem do cromo adicionado, presente em cada fase (metal, escória sólida e escória líquida) em função da quantidade de carbono utilizada.

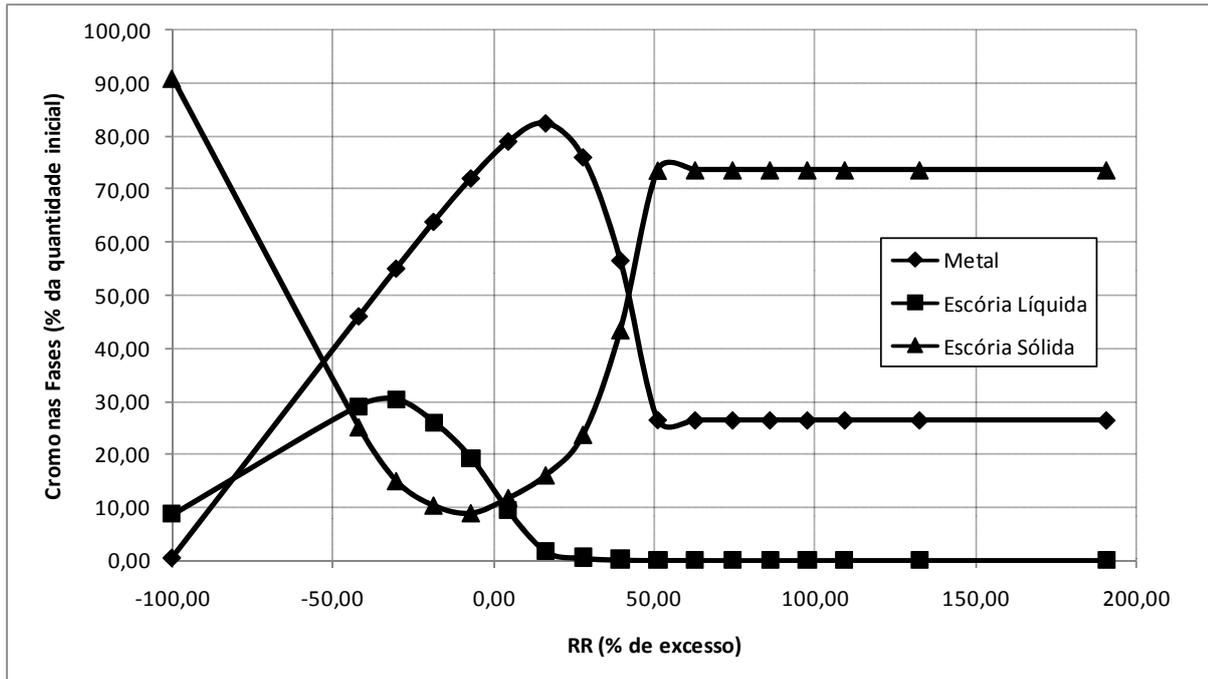


Figura 4.2: Porcentagem do cromo adicionado, presente em cada fase em função do parâmetro experimental R_R , com $B=0,44$ e $R_{OX}=0,14$

Observa-se na Figura 4.2 que uma máxima concentração de cromo na fase metálica (liga Fe-Cr-AC), em torno de 82%, é obtida utilizando-se carbono com excesso de 16% em relação à quantidade necessária. O inconveniente da utilização destes parâmetros experimentais diz respeito à quantidade de cromo incorporado na escória sólida, cerca de 15%.

De acordo com a proposta de simulação para obtenção dos melhores parâmetros experimentais, foi utilizada a quantidade de carbono correspondente a 16% (obtida na etapa anterior) variando-se a quantidade de escorificantes. Com isso obteve-se a menor quantidade de escorificantes capaz de proporcionar uma escória líquida no equilíbrio termodinâmico do sistema. A Figura 4.3 exibe a variação percentual das fases sólida (soma das massas das fases sólidas) e líquida presentes na escória e a porcentagem do cromo presente na escória sólida em função do parâmetro R_{OX} . A basicidade binária (B) foi fixada em 1 g CaO/g SiO₂.

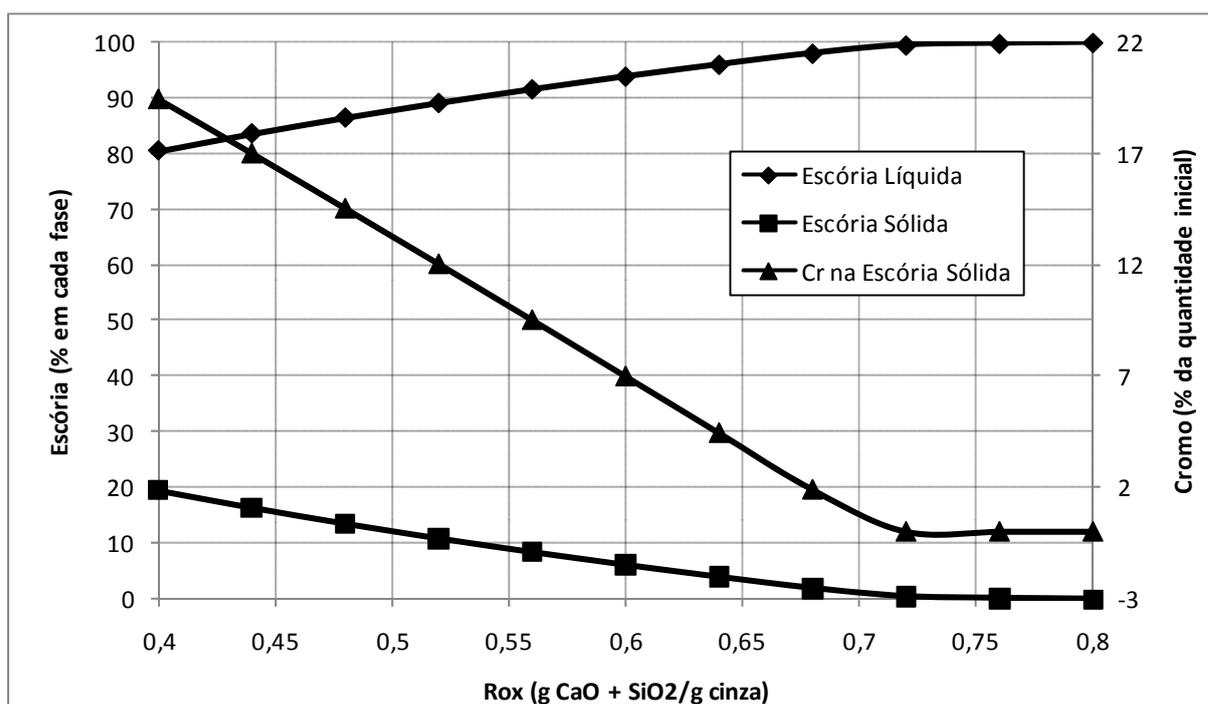


Figura 4.3: Porcentagem da escória em cada fase e cromo na fase sólida em função de R_{OX} , com $B=1$ e $R_R=16\%$

Na Figura 4.3 observa-se que um valor de 0,72 para a variável R_{OX} faz com que a escória esteja totalmente no estado líquido.

Os experimentos da etapa posterior foram feitos nas condições obtidas com estas simulações. Assim, o ponto central destes experimentos foi definido como $R_R=16\%$, $R_{OX}=0,72$ e $B=1$.

4.2.3 Experimentos em Condições Obtidas Através de Simulações

Após a avaliação termodinâmica do estado de equilíbrio para várias composições do sistema a 1600°C e 1atm , foi elaborado um novo planejamento, consistindo em 4 experimentos realizados com o parâmetro R_{OX} fixo em 0,72, onde a basicidade, B e a quantidade de carbono R_R foram variadas. Estes experimentos são mostrados na Tabela 4.4. As numerações foram precedidas da letra S.

Tabela 4.4: Condições experimentais obtidas com auxílio do aplicativo FactSage

Experimento	B^*	R_{OX}^{**}	R_R^{***}
S.1	1	0,72	16
S.2	1	0,72	30
S.3	1,5	0,72	16
S.4	0,5	0,72	16

Unidades: *g de CaO/g de SiO₂; **g (CaO+SiO₂)/g cinza; ***% em relação a quantidade necessária

As quantidades das matérias-primas que compõe a carga dos experimentos S.1 ao S.4 estão avaliadas na Tabela 4.5. Foram calculadas a partir dos valores dos parâmetros

estudados, dos parâmetros fixos, da composição e massa de cinza e ainda, da pureza dos demais reagentes.

Tabela 4.5: Massa, em gramas, dos compostos utilizados como carga para os experimentos da segunda etapa

Compostos	Experimentos			
	S.1	S.2	S.3	S.4
Cinza	50,0	50,0	50,0	50,0
Cal	16,62	16,62	20,40	10,30
Sílica	13,15	13,15	9,51	19,21
Grafite	11,57	12,97	11,57	11,57
Ferro reduzido	6,23	6,23	6,23	6,23

Nas simulações termodinâmicas computacionais, pelo *software FactSage*, foi obtida uma quantidade de carbono, representada por R_R igual a 16% em relação à quantidade necessária e uma razão escorificantes/cinza (R_{OX}) igual a 0,72 com basicidade 1.

No primeiro experimento (S.1) esta condição foi reproduzida, basicidade (B) igual a 1, no terceiro experimento (S.3) igual a 1,5 e no quarto experimento (S.4) igual a 0,5. Estes experimentos testaram a predição do software a respeito da condição de equilíbrio em condições de basicidades binárias diferentes e também buscaram uma melhor região experimental que podia estar sendo deformada por alguma não idealidade do sistema experimental.

No segundo experimento (S.2), além da R_{OX} igual a 0,72 e B igual a 1, a quantidade de carbono R_R foi aumentada para 30% para verificação de uma possível não idealidade com relação à fase gasosa que não está estagnada, como considerado nas simulações. Também, a redução de outros óxidos não considerados, por não estarem otimizados termodinamicamente no *software*, e que “consumem” uma certa quantidade de carbono.

4.2.4 Resultados Analíticos dos Experimentos

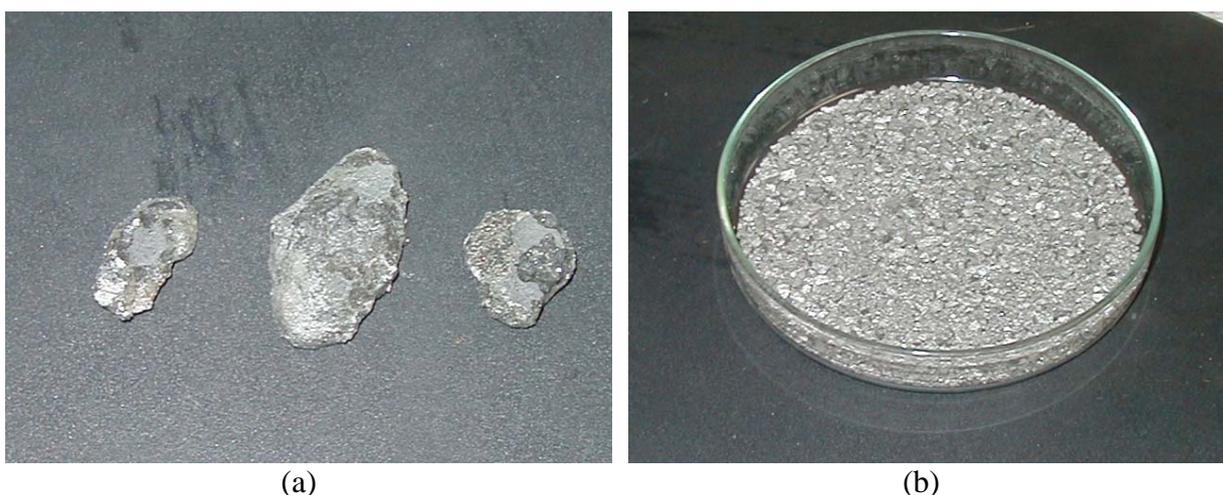
Os experimentos foram realizados conforme indicado na metodologia, à 1600°C e 1 atm. Na Figura 4.4 são exibidas fotografias da liga ferrocromo produzida onde, em (a), é apresentada a forma, logo após o experimento e, em (b), a mesma amostra fragmentada. Pode-se observar que a liga metálica fragmentada apresenta um brilho típico, característico de uma liga ferrocromo.

As análises realizadas nas amostras dos respectivos experimentos estão assinaladas na Tabela 4.6. Problemas técnicos acarretaram em uma caracterização incompleta das mesmas. Os cálculos das conversões do cromo, da forma óxida à forma metálica, foram feitas através de um balanço de massa, detalhado em item subsequente, considerando os resultados aqui apresentados e alguns resultados obtidos nas simulações termodinâmicas de equilíbrio. Estas considerações são necessárias, devido ao fato da fase metálica ter aderido à parede do cadinho, não sendo possível mensurar a sua massa total.

Tabela 4.6: Análise realizada (assinalada com “X”) na amostra do respectivo experimento

Experimento		Escória		Liga Fe-Cr-AC		
		FRX-SQ-E ¹	FRX-Q-E ²	AA ³	EA ⁴	LECO ⁵
Preliminares	1	X	X			
	2	X	X	X	X	
	3	X	X	X	X	
	4	X	X	X	X	
Simulados	S.1			X		X
	S.2			X		X
	S.3			X		X
	S.4			X		X

¹ Espectrometria de fluorescência de raios X semi-quantitativa aplicada na fase escória; ² espectrometria de fluorescência de raios X quantitativa aplicada na fase escória; ³ espectrometria de absorção atômica aplicada fase metálica digerida conforme procedimento do Apêndice D; ⁴ espectrometria de emissão atômica aplicada no produto da digestão da fase metálica, realizada conforme Apêndice D; ⁵ técnica gravimétrica instrumental de análise de C e S.

**Figura 4.4:** Ligas ferrocromo produzidas; (a) forma com que foi obtida; (b) liga fragmentada

A Tabela 4.7 contém o resultado do teor de cromo contido na fase metálica (liga ferrocromo) oriunda do respectivo experimento. Estas amostras foram fragmentadas (até -63 μm , passantes na malha de 250 mesh) e digeridas, conforme a metodologia do Apêndice D, em duplicata, sendo o produto da digestão analisado quantitativamente por meio da técnica de AA, determinando a concentração de cromo. Foram calculados a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação para a avaliação da reprodutibilidade do método de digestão aplicado. O coeficiente de variação máximo obtido foi de 3,13%, reportando a uma margem de erro aceitável.

Tabela 4.7: Teor de cromo na fase metálica, obtido com a aplicação da técnica de AA

Experimento	Cr (% em massa)		
	Média	Desvio Padrão	CV* (%)
2	64,09	1,17	1,83
3	54,49	0,44	0,81
4	46,62	1,07	2,30
S.1	68,39	0,28	0,41
S.2	60,15	1,26	2,09
S.3	62,29	1,95	3,13
S.4	62,14	0,55	0,89

*Coeficiente de variação da análise

A técnica de emissão atômica (EA) foi realizada visando determinar vários elementos de uma única vez na amostra. Foram utilizados padrões para quantificar P, Ti, Si e Fe. Na determinação de ferro, os resultados obtidos no branco foram superiores aos obtidos na amostra, mostrando que a quantificação do mesmo não é representativa. Este resultado indica também, que o ferro não está presente na solução obtida da digestão, podendo ter sido removido durante a filtração da solução (ver Apêndice D), ou seja, ele não é interferente nas análises. Na Tabela 4.8 estão os teores dos elementos P, Ti e Si da liga Fe-Cr-AC, resultantes da aplicação da técnica instrumental de emissão atômica.

Tabela 4.8: Quantificações realizadas pela técnica de emissão atômica na fase metálica

Experimento	Elementos (% em massa)						
	P			Ti			Si
	Média	Desvio Padrão	CV* (%)	Média	Desvio Padrão	CV* (%)	Média
2	2,64	0,39	14,77	0,39	0,02	5,13	<0,0014
3	2,56	0,30	11,72	0,19	0,03	15,79	<0,0014
4	3,08	0,79	25,65	0,93	0,02	2,15	<0,0014

*Coeficiente de variação da análise

As digestões das amostras foram feitas conforme a descrição do Apêndice D, em triplicata nas amostras analisadas pela técnica de EA. A Tabela 4.8 mostra os valores avaliados da média, desvio padrão e coeficiente de variação referente à parte analítica. Observa-se que as análises de fósforo apresentaram coeficientes de variação muito altos, acima de 10% em todos os casos, podendo indicar que o fósforo não foi satisfatoriamente solubilizado através da digestão aplicada. Em contrapartida, o titânio apresentou coeficientes de variação razoáveis em duas das três análises. O silício não foi identificado, provavelmente devido a sua não solubilização ou, até mesmo, devido à sua ausência na amostra metálica.

A análise de fluorescência de raios-X (FRX) semi-quantitativa de amostras da fase escória foi feita visando observar, aproximadamente, os teores de cromo presentes. Foi necessária a realização desta determinação, pois amostras contendo altas quantidades de cromo apresentam o inconveniente de danificarem de forma irreversível os cadinhos de titânio utilizados para fusão das amostras quando da aplicação da FRX quantitativa.

Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados da fluorescência de raios-X quantitativa para os metais indicados. Nestes experimentos, uma quantidade relativamente alta de cromo permaneceu na escória, indicando uma redução incompleta. Já era de se esperar, tendo em vista a quantidade insuficiente de carbono utilizada nestes experimentos. Esta escória seria classificada, segundo a norma NBR 1004 (ABNT, 2004), como Classe I. Uma noção mais exata da conversão obtida nestes experimentos será vista em item subsequente.

Tabela 4.9: Resultados da porcentagem mássica dos elementos através da análise de FRX quantitativa aplicada na fase escória

Elementos	Experimentos			
	1	2	3	4
Si	2,81	3,25	3,50	2,15
Al	11,51	10,44	10,70	11,43
Ti	4,40	4,63	3,69	3,95
Fe	4,09	4,19	3,96	3,12
Ca	17,36	18,10	21,01	21,00
P	0,22	0,09	0,37	n.d.
Cr	28,59	28,24	26,28	26,34

n.d. = não detectado

Os teores de carbono e enxofre da amostra de liga Fe-Cr-AC estão dispostos na Tabela 4.10. Esta análise foi realizada em um equipamento Leco CS 244 que se utiliza de técnica gravimétrica aplicada na amostra sólida. Tendo em vista o teor de carbono, as ligas produzidas são classificadas como de alto teor de carbono.

Tabela 4.10: Resultados da porcentagem mássica dos elementos C e S na fase metálica

Elementos	Experimentos			
	S.1	S.2	S.3	S.4
C	5,9	5,1	4,0	5,2
S	0,10	0,05	0,08	0,10

Observando as quantidades de enxofre e fósforo, mostrados nas Tabelas 4.10 e 4.8, as quantidades destes elementos estão em patamares elevados tendo em vista as quantidades máximas indicadas na norma NBR 6837 (ABNT, 1989) e reproduzidos na Tabela 2.6. Isto se deve, principalmente, aos teores relativamente altos dos mesmos na cinza e a suas maiores tendências de serem reduzidos.

4.2.5 Predição dos Resultados Experimentais Através do Software da Termodinâmica Computacional FactSage

Todos os experimentos executados foram reproduzidos no aplicativo *FactSage* para comparação dos resultados experimentais com os resultados obtidos no *software*. Foram considerados os experimentos visando obter ligas Fe-Cr-AC em equilíbrio com sua escória a 1600°C e 1atm utilizando-se os mesmos bancos de dados, já citados. Computacionalmente, foram simulados dois sistemas distintos, descritos abaixo:

- Sistema 1 – contém Al_2O_3 , CaO , Cr_2O_3 , SiO_2 , SO_4 , Cl , C e Fe , que proporciona um sistema de escória $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ com Cl e SO_4 diluídos, totalmente otimizado no aplicativo;
- Sistema 2 – possui os compostos anteriores mais Fe_2O_3 , TiO_2 , CuO , P_2O_5 , K_2O , que são os demais compostos presentes na cinza.

Os resultados do teor de cromo nas ligas obtidas experimentalmente, e analisadas por técnica de absorção atômica - AA (Tabela 4.7), foram comparados com os resultados de equilíbrio termodinâmico realizado com o software, considerando os sistemas 1 e 2 mencionados, nas mesmas condições dos experimentos – 1600°C e 1atm . Estes resultados são mostrados na Figura 4.5.

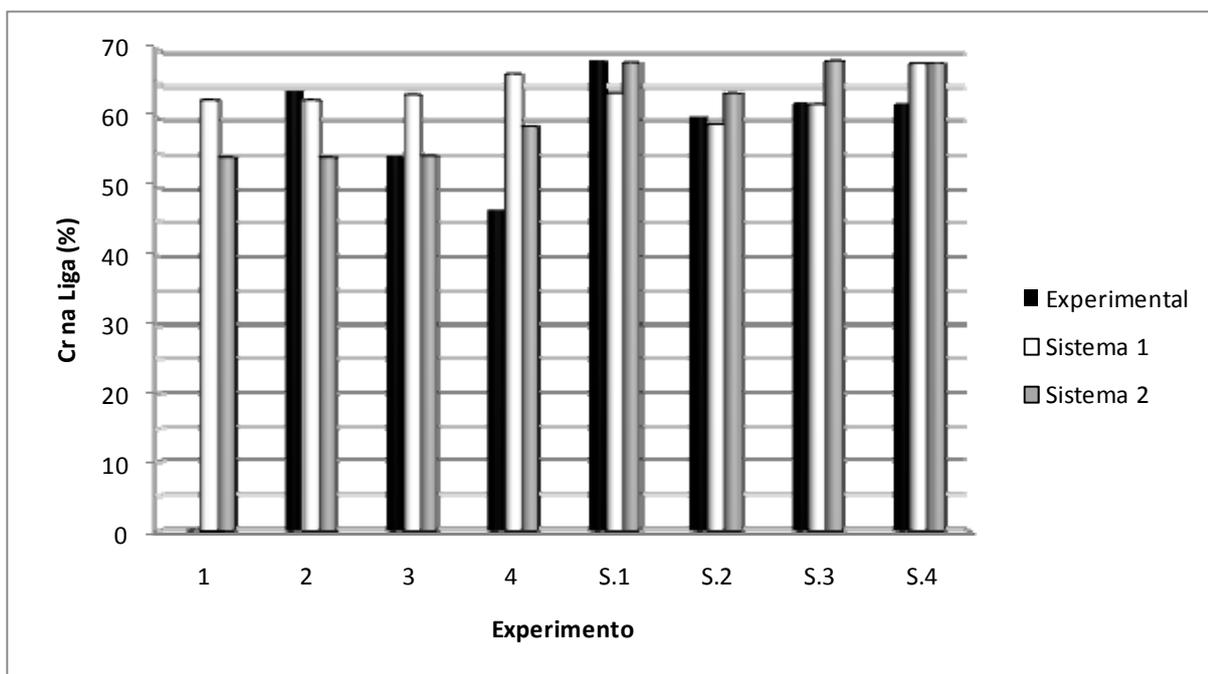
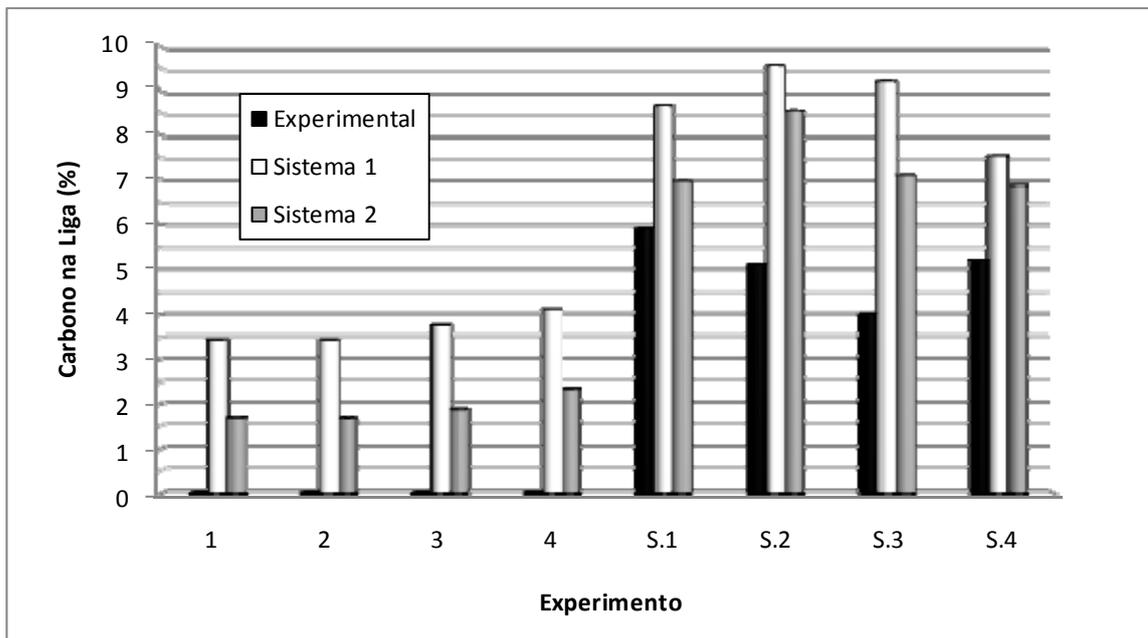


Figura 4.5: Comparação do resultado experimental com as simulações considerando dois diferentes sistemas para predição do teor de cromo na fase metálica

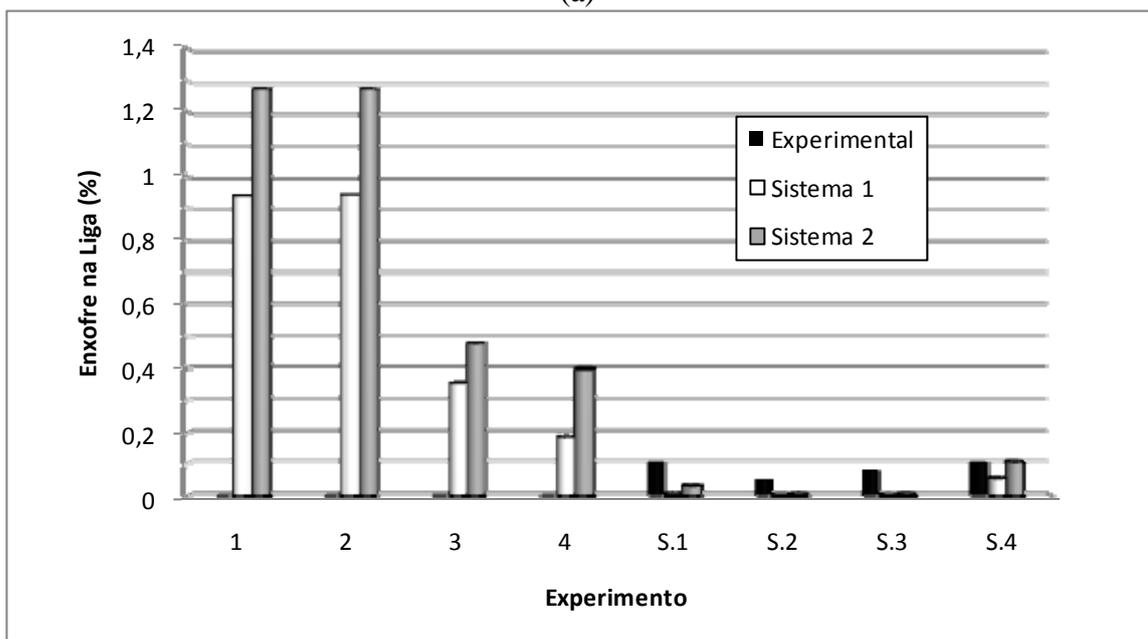
Observando a Figura 4.5 e, procedendo-se ao cálculo do coeficiente de correlação, percebe-se que, apesar de o sistema 1 estar totalmente otimizado no software termodinâmico, o sistema 2 apresentou um melhor ajuste da concentração de cromo na liga Fe-Cr-AC produzida. Foram obtidos valores de coeficientes de correlação de 0,97526 para o sistema 1 e 0,98480 para o sistema 2.

Um comportamento semelhante, onde o sistema 2 apresentou uma melhor predição dos dados experimentais, é observado quando são expostos os teores de carbono e enxofre obtidos experimentalmente na fase metálica, comparados com as simulações dos sistemas 1 e 2, conforme mostrado na Figura 4.6 (a) e (b). Nesta figura são apresentados os resultados das simulações dos experimentos preliminares apesar de seus valores experimentais não terem sido determinados. Foram obtidos coeficientes de correlação do teor de carbono de 0,0494

com o sistema 1 e 0,59798 com o sistema 2 e, para o teor de enxofre 0,91406 e 0,94483, sistemas 1 e 2, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 4.6: Comparação dos resultados experimentais do teor de carbono (a) e enxofre (b) na fase metálica, com as simulações considerando dois diferentes sistemas

O fato de o sistema 2 apresentar uma melhor predição para as concentrações de cromo e carbono pode ser explicado pelo fato de haver uma quantidade de carbono que é consumida para redução de outros compostos óxidos e não só o óxido de cromo, como é o caso do Sistema 1. Ainda, o sistema 1 não considera a carga total adicionada e assim, o sistema 2 pode

estar representando melhor os experimentos por considerar uma “diluição” dos compostos de interesse no sistema.

A Figura 4.7 mostra a resposta obtida para o fósforo, segundo o aplicativo FactSage, para o Sistema 2 (no Sistema 1 não é englobado este elemento), em comparação com o resultado experimental. Nota-se um bom ajuste para este elemento na fase metálica (coeficiente de correlação de 0,90719), tendo em vista os coeficientes de variação apresentados pelo método analítico. Vale lembrar que os resultados experimentais estão disponíveis apenas para os experimentos 2, 3 e 4.

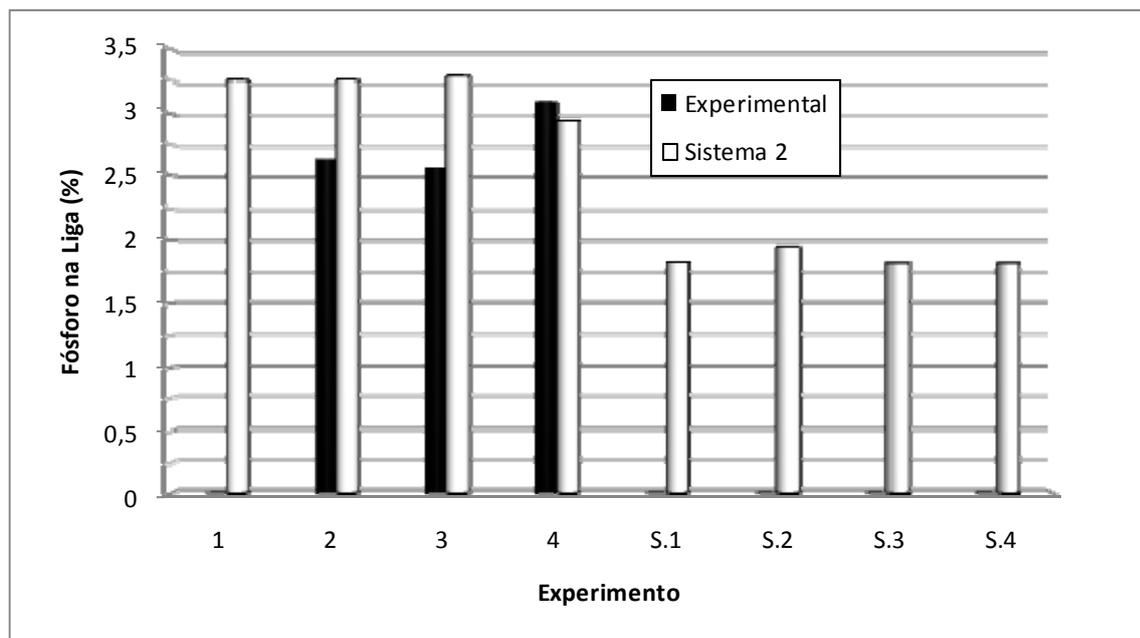
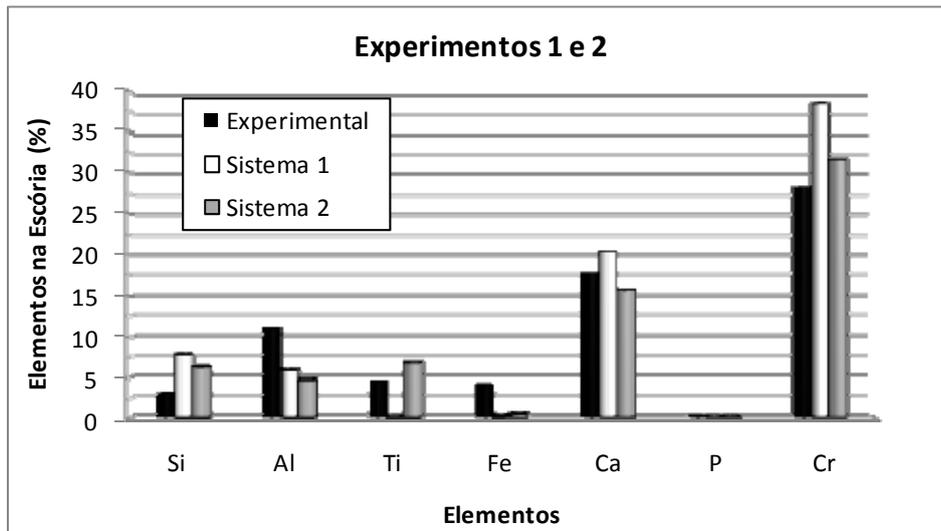
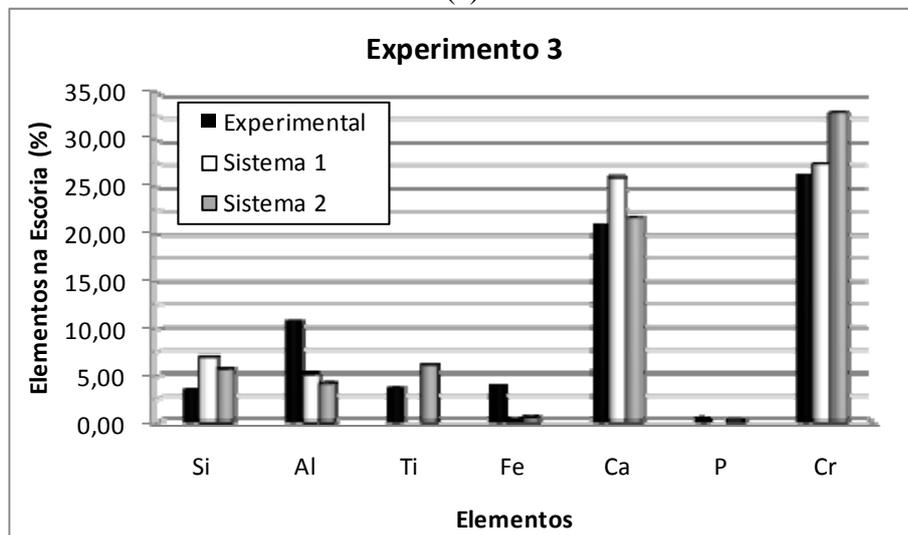


Figura 4.7: Comparação do resultado experimental com a simulação do Sistema 2, para o teor de fósforo na fase metálica

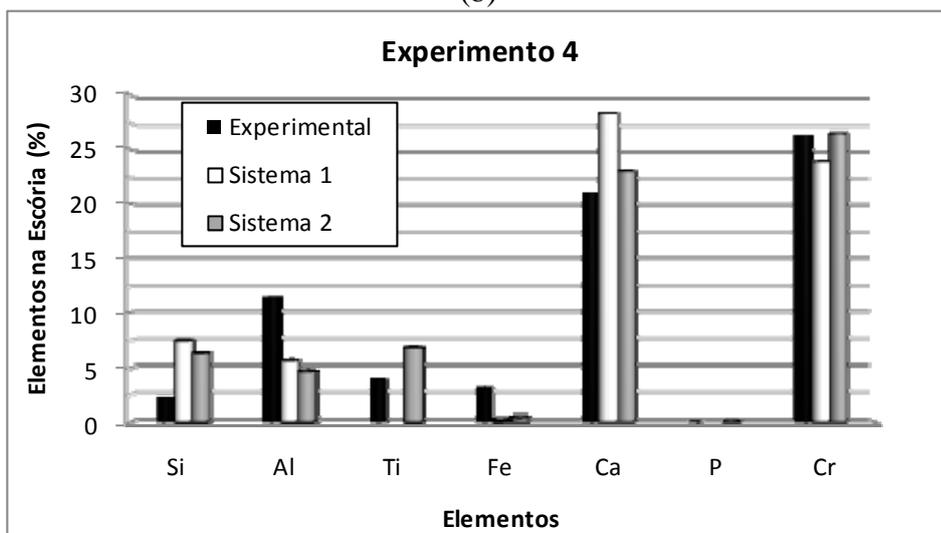
Os resultados das simulações para a fase escória dos experimentos 1 ao 4, comparados com os resultados obtidos na fluorescência de raios-X quantitativa (Tabela 4.9), estão dispostos, respectivamente, de (a) a (c) na Figura 4.8. A Figura 4.8 (a) apresenta os resultados experimentais como uma média dos ensaios 1 e 2, que foram realizados com os mesmos valores dos parâmetros experimentais. Tendo em vista o coeficiente de correlação associado às predições para as concentrações dos elementos na escória, para todos eles o sistema 2 ajustou-se aos resultados experimentais, exceto ao teor alumínio. Entretanto, os elementos Si, Al, Ti, Fe e P da fase escória foram satisfatoriamente representados. Para os teores de Ca e Cr da escória foram obtidas correlações de 0,98793 e 0,97035, respectivamente, com o sistema 2. Vale ressaltar que a fase escória apresentada nestes gráficos consiste na soma dos elementos presentes nas escórias líquida e sólida onde, a partir dos compostos e suas respectivas quantidades fornecidas pelo software, foram feitas as transformações necessárias para obtenção das quantidades dos elementos.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.8: Comparação do resultado experimental (FRX quantitativa) com as simulações dos sistemas 1 e 2 para os teores dos metais Si, Al, Ti, Fe, Ca, P e Cr nas escórias dos experimentos: 1 e 2 (a), 3 (b) e 4 (c)

Percebe-se nas simulações que o fósforo tem uma tendência maior à redução, visto que em nenhum experimento ele foi dado termodinamicamente como um elemento presente na escória. Este fato também é observado experimentalmente na Figura 4.7, experimento 4, onde uma quantidade maior deste elemento está presente na liga e que na escória da Figura 4.8 (c) ele já não existe (ver Tabela 4.8). Isto está associado a uma condição experimental na qual a quantidade de carbono é aumentada, apesar de ainda não ser suficiente para uma redução completa do óxido de cromo.

O ferro foi outro elemento que as simulações indicaram pequenas quantidades na escória, mas que experimentalmente foi encontrado. Mas, com o aumento da quantidade de carbono, Figura 4.8 (c), seu teor diminuiu em um ponto percentual na escória. Assim sendo, apesar de não haver análises das escórias dos experimentos da segunda parte, espera-se que o ferro esteja totalmente na fase metálica.

De acordo com as simulações e com os trabalhos investigativos, em condições fortemente redutoras, de Xiao e Hollapa (1993), Villiers e Muan (1992), Pretorius *et al.* (1992) e Degterov e Pelton (1996a, 1996b e 1997), o cromo presente na escória está predominantemente no estado divalente.

4.2.6 Balanços de Massa para Determinação da Conversão

A conversão do cromo ao estado metálico obtida nos experimentos teve de ser calculada levando-se em conta alguns resultados das simulações do sistema 2 – o mais representativo. Esta necessidade deveu-se a não mensuração, por razões técnicas (não havia, experimentalmente, como separar totalmente a fase metálica e a fase escória), da massa total de liga Fe-Cr-AC obtida.

Foram adotadas duas estratégias diferentes para determinação da conversão obtida, abaixo apresentadas.

Estratégia A

- Aplicação do conceito de balanço de massa para o cromo, considerando que o mesmo não volatiliza, ou seja, o cromo está presente na fase metal e escória, apenas;
- Balanço de massa global considerando a fase gasosa como gás ideal a 1atm com a presença de somente CO e CO₂.

Para calcular a conversão através deste procedimento, os seguintes dados devem ser conhecidos:

- Frações mássicas de Cr na fase escória, fase metálica e na cinza (x_{Cr}^E , x_{Cr}^L e x_{Cr}^C , respectivamente) – foram adotados os valores da fluorescência de raios-X quantitativa da escória (Tabela 4.9) nos experimentos 2, 3 e 4 e o resultado da simulação nos experimentos S.1, S.2, S.3 e S.4; análise por absorção atômica

da fase liga metálica (Tabela 4.7); análise da cinza por fluorescência de raios-X (42,62% de Cr – valor transformado da Tabela 4.1);

- Pressões parciais de CO e CO₂ (p_{CO} e p_{CO_2} , respectivamente) e número de mol total da fase gasosa (n_T^G) – foram adotados os valores fornecidos pelo software, que tratou a fase gasosa como gás ideal. A pressão de oxigênio deste sistema, como era de se esperar, foi muito baixa (correspondendo a uma condição fortemente redutora) – na ordem de 10^{-12} a 10^{-15} atm – e foi negligenciada neste cálculo;
- Parâmetros experimentais estudados, R_R (% de excesso em relação à quantidade necessária) e R_{OX} (g de CaO+SiO₂/g de cinza);
- Além destes dados foi preciso conhecer as massas moleculares dos gases CO e CO₂ e também alguns parâmetros experimentais que se mantiveram constantes nos experimentos, como a razão entre a quantidade de carbono, definida como necessária, e a massa de cinzas (0,1955 g de C/g de cinza) e a razão entre a massa de ferro e a massa de cinzas ($R_{Fe} = 0,1239$ g de Fe/g de cinza).

Através dos balanços de massa e suas considerações e algum esforço matemático, chega-se a Equação 4.1, que representa a conversão percentual de cromo obtida no experimento em função dos parâmetros experimentais e dos resultados obtidos experimentalmente e computacionalmente. Nesta equação, “x” significa fração mássica, o subscrito corresponde ao elemento em questão (cromo, óxido de cálcio ou de silício – Cr, CaO, SiO₂) e o sobrescrito a fase/substância: L – fase líquida, E – fase escória e C – cinza; “p” diz respeito à pressão parcial da substância subscrita (monóxido ou dióxido de carbono) em atm; R_{Fe} é a razão entre a massa de ferro e cinza utilizada, um parâmetro fixo em todos experimentos; R_{OX} e R_R são parâmetros experimentais estudados, em g de (CaO+SiO₂)/g de cinza e % de excesso em relação à quantidade necessária, respectivamente; e X_{Cr} , a conversão percentual mássica de cromo.

$$X_{Cr} = 100 \frac{x_{Cr}^L}{x_{Cr}^C} \left\{ \frac{x_{Cr}^C - x_{Cr}^E \left[1 + R_{OX} + R_{Fe} - x_{SiO_2}^C - x_{CaO}^C + 0,1955 \left(1 + \frac{R_R}{100} \right) - \frac{n_T^G}{m_C} (28p_{CO} + 44p_{CO_2}) \right]}{x_{Cr}^L - x_{Cr}^E} \right\} \quad (4.1)$$

Os resultados da conversão obtida nos experimentos através deste procedimento são reportados na última linha da Tabela 4.11 que contém também, os dados utilizados na fórmula de recorrência, onde as células desta tabela com coloração destacada dizem respeito aos resultados obtidos nas simulações termodinâmicas de equilíbrio do sistema 2.

Tabela 4.11: Resultados da conversão a cromo metálico, estratégia A

Experimento	2	3	4	S.1	S.2	S.3	S.4
m _C	300,00	150,00	150,00	50,00	50,00	50,00	50,00
R _{OX}	0,265	0,348	0,348	0,720	0,720	0,720	0,720
R _R (%)	-39,54	-39,54	-31,81	16,00	30,00	16,00	16,00
R _{Fe}	0,1239	0,1239	0,1239	0,1239	0,1239	0,1239	0,1239
x _{Cr} ^L	0,6409	0,5449	0,4662	0,6839	0,6015	0,6229	0,6214
x _{Cr} ^E	0,2824	0,2628	0,2634	0,0078	0,0012	0,0047	0,0090
x _{Cr} ^C	0,4262	0,4262	0,4262	0,4262	0,4262	0,4262	0,4262
x _{CaO} ^C	0,0443	0,0443	0,0443	0,0443	0,0443	0,0443	0,0443
x _{SiO2} ^C	0,0996	0,0996	0,0996	0,0996	0,0996	0,0996	0,0996
p _{CO} (atm)	0,9962	0,9964	0,9966	0,9997	0,9999	0,9997	0,9997
p _{CO2} (atm)	0,0038	0,0036	0,0034	0,0003	0,0001	0,0003	0,0003
n _T ^G (mols)	2,8068	1,3953	1,5515	0,7650	0,8088	0,7610	0,7665
Conversão (%)	48,40	52,00	63,50	98,37	99,78	99,09	98,27

Este resultado é válido, principalmente, para os experimentos 2, 3 e 4 pois, para os demais, a fração de cromo na escória teve de ser estimada considerando os resultados das simulações.

Estratégia B

Esta estratégia parte do fato de que, na caracterização de ligas metálicas ferrocromo, a quantificação de ferro é feita por diferença considerando, além deste, a presença de Cr, C, S, P, Si e Ti.

Para a segunda parte experimental (ensaios S.1, S.2, S.3 e S.4) considerou-se que todo o fósforo e ferro contidos na cinza estivessem incorporados à fase metálica, assim como o ferro metálico adicionado. Esta hipótese é coerente, visto a discussão apresentada na parte dos resultados analíticos, onde com o aumento da quantidade de carbono todo o fósforo e quase todo o ferro presente nas cinzas foram reduzidos ao estado metálico.

Então, a partir do balanço de massa para o Fe e P e com base na determinação da quantidade de Fe na liga feita por diferença, se chegou à Equação 4.2, representativa para os experimentos 2, 3 e 4. Os significados das variáveis são os mesmos da Equação 4.1, mas com a adição de frações mássicas de outros elementos.

$$X_{Cr} = 100 \frac{x_{Cr}^L}{x_{Cr}^C} \left(\frac{R_{Fe} + x_{Fe}^C + x_P^C}{1 - x_{Cr}^L - x_C^L - x_S^L - x_{Si}^L - x_{Ti}^L} \right) \quad (4.2)$$

Os resultados obtidos com a aplicação da Equação 4.2, bem como as variáveis funcionais da equação, estão na Tabela 4.12. Os valores das frações mássicas de silício e titânio foram considerados os resultados obtidos através da simulação termodinâmica com o *FactSage*, sistema 2.

Tabela 4.12: Resultados da conversão a cromo metálico calculados pela estratégia B para os experimentos da segunda parte

Experimento	S.1	S.2	S.3	S.4
x_{Cr}^L	0,6839	0,6015	0,6229	0,6214
x_C^L	0,0590	0,0510	0,0400	0,0520
x_S^L	0,0010	0,0005	0,0008	0,0010
x_{Si}^L	0,0033	0,0155	0,0005	0,0046
x_{Ti}^L	0,0001	0,0012	0,0001	0,0002
x_{Fe}^C	0,0161	0,0161	0,0161	0,0161
x_P^C	0,0113	0,0113	0,0113	0,0113
x_{Cr}^C	0,4262	0,4262	0,4262	0,4262
R_{Fe}	0,1239	0,1239	0,1239	0,1239
Conversão (%)	96,12	64,66	65,90	68,80

Para os experimentos da primeira parte partiu-se, também, da quantificação de ferro na liga metálica por diferença, mas nesse caso a presença da totalidade do fósforo e do ferro na liga não pôde ser considerada. Assim, um balanço de massa global e outro para o ferro tiveram de ser aplicados. A fase gasosa foi considerada gás ideal a 1atm e a presença de somente CO e CO₂. Desta forma a Equação 4.3, que fornece o resultado da porcentagem mássica de cromo convertida, pôde ser obtida. Os significados das funcionalidades desta equação são os mesmos das equações anteriores.

$$X_{Cr} = 100 \frac{x_{Cr}^L}{x_{Cr}^C} \left\{ \frac{R_{Fe} + x_{Fe}^C - x_{Fe}^E \left[1 + R_{OX} + R_{Fe} - x_{CaO}^C - x_{SiO_2}^C + 0,1955 \left(1 + \frac{R_R}{100} \right) - \frac{n_T^G}{m_C} (28p_{CO} + 44p_{CO_2}) \right]}{1 - x_{Fe}^E - x_C^L - x_S^L - x_{Cr}^L - x_P^L - x_{Ti}^L - x_{Si}^L} \right\} \quad (4.3)$$

A Tabela 4.13 contém os resultados da conversão, em porcentagem, obtidos com a aplicação da Equação 4.3. Também estão dispostas as variáveis funcionais da equação, onde as células em destaque apresentam valores obtidos com a aplicação do sistema 2 no *FactSage*.

Tabela 4.13: Resultados da conversão a cromo metálico calculados pela estratégia B para os experimentos da primeira parte

Experimento	2	3	4
m_C (g)	300,00	150,00	150,00
R_{OX}	0,2650	0,3480	0,3480
R_R (%)	-39,54	-39,54	-31,81
R_{Fe}	0,1239	0,1239	0,1239
x_{Cr}^L	0,6409	0,5449	0,4662
x_C^L	0,0166	0,0186	0,0233
x_S^L	0,0127	0,0048	0,0040
x_P^L	0,0264	0,0256	0,0308
x_{Ti}^L	0,0039	0,0019	0,0093
x_{Si}^L	0,0000	0,0000	0,0000
x_{Fe}^E	0,0419	0,0396	0,0312
x_{Fe}^C	0,0161	0,0161	0,0161
x_{Cr}^C	0,4262	0,4262	0,4262
x_{CaO}^C	0,0443	0,0443	0,0443
$x_{SiO_2}^C$	0,0996	0,0996	0,0996
p_{CO} (atm)	0,9962	0,9964	0,9966
p_{CO_2} (atm)	0,0038	0,0036	0,0034
n_T^G (mol)	2,8068	1,3953	1,5515
Conversão (%)	54,84	32,66	26,02

Comparação dos resultados

Na Figura 4.9 são comparados os resultados dos cálculos de conversão a partir das duas estratégias adotadas e da simulação do sistema 2.

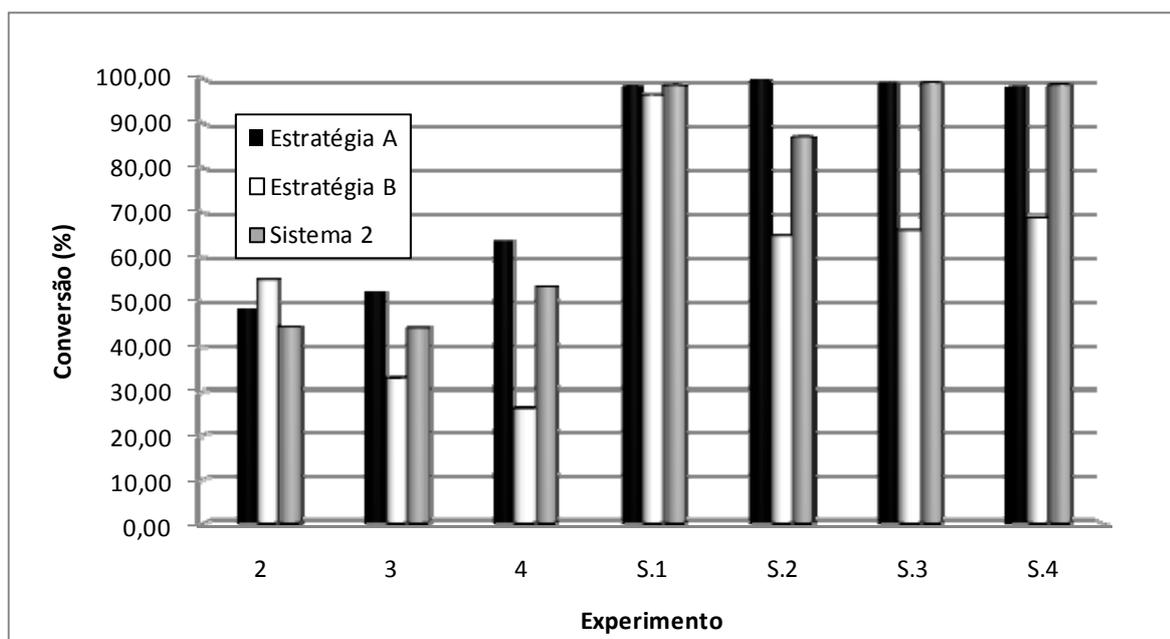


Figura 4.9: Comparação dos resultados para a conversão de cromo através de dois procedimentos propostos e a simulação do sistema 2

A validade das hipóteses consideradas nos balanços de massa das duas estratégias propostas foram testadas através de um balanço para os elementos P, Ti, Si e Cr analisados nas escórias e ligas metálicas obtidas nos experimentos 2, 3 e 4 e também para Al e Ca analisados apenas nas escórias, mas que sabe-se de antemão que não são reduzidos e incorporados na liga metálica.

Por meio destas estratégias, com suas considerações propostas, foi possível mensurar as massas de escória e liga metálica, produzidas em cada ensaio. Com isso e com o conhecimento das concentrações dos elementos em cada fase, foi calculada a massa total dos mesmos através das estratégias A e B. Então, a variação percentual em relação à quantidade inicialmente alimentada, foi mensurada. A Tabela 4.14 mostra os valores deste parâmetro para cada elemento, obtidos com a aplicação de cada uma das estratégias. Vale lembrar que a fase gasosa não considerou alguma eventual volatilidade de compostos dos elementos abordados.

Tabela 4.14: Diferença percentual da quantidade total do elemento predita, considerando os resultados das estratégias de balanço de massa A e B para os experimentos preliminares

Elemento	Experimento					
	2		3		4	
	A	B	A	B	A	B
P	18,40	8,71	17,91	11,47	58,63	35,00
Ti	25,97	29,57	41,47	30,97	43,00	22,47
Si	45,66	48,65	41,50	30,13	72,74	56,92
Ca	19,23	12,67	7,84	10,07	30,12	10,43
Al	133,20	120,38	138,93	185,35	93,61	205,97
Cr	0,00	3,60	0,00	10,01	0,00	16,31

Analisando a soma das variações percentuais apresentadas por cada estratégia do balanço de massa, a estratégia A foi a que melhor se ajustou ao resultado experimental dos ensaios preliminares e a mesma foi utilizada na discussão dos efeitos das variáveis experimentais desta etapa.

Nos experimentos da segunda parte (S.1, S.2, S.3 e S.4), uma base para a avaliação de qual dos balanços de massa representa melhor estes experimentos, está no fato de que no ensaio S.1 houve uma mensuração da massa total de liga produzida. Isto ocorreu devido a mesma ter se aglutinado no centro do cadinho, e achou-se conveniente anotar este resultado durante os experimentos.

A massa de liga metálica no experimento S.1 foi de 28,0190g, enquanto que, através do balanço de massa pela estratégia A encontrou-se 30,6528g e de acordo com a estratégia B, 29,9510g. Assim, da mesma forma como fora feito para os elementos analisados na primeira parte, a Tabela 4.15 apresenta as variações percentuais da massa de liga calculada pelas duas estratégias em comparação com a massa experimental.

Tabela 4.15: Diferença percentual da massa de liga metálica obtida com os balanços de massa aplicados em comparação com o resultado do experimento S.1

	Varição da massa de liga (%)
Estratégia A	9,40
Estratégia B	6,90

Assim, a estratégia de balanço de massa B foi a que apresentou um resultado mais representativo para os experimentos da segunda parte e os valores desta foram adotados para discutir a influências das variáveis estudadas.

4.2.7 Análise dos Resultados

Neste item, os efeitos dos parâmetros experimentais do processo de redução carbotérmica do óxido de cromo a cromo metálico, formando uma liga ferrocromo de alto teor de carbono são discutidos. Os resultados da conversão percentual do cromo foram, para os experimentos preliminares, os resultados obtidos no balanço de massa da estratégia A e, para os experimentos nas condições obtidas através de simulações, a estratégia B forneceu estes dados.

Os ensaios foram conduzidos a 1600°C e 1atm. As demais variáveis constantes são apresentadas no item 3.2.3, assim como as variáveis estudadas. Segue abaixo a discussão dos resultados.

Reprodutibilidade dos experimentos

A reprodutibilidade dos experimentos realizados no aparato bem como a verificação da condição fortemente redutora desejada na câmara de reação pôde ser verificada com a comparação dos resultados dos experimentos 1 e 2. Nestes, foram utilizadas variáveis experimentais idênticas, mas com massas de cinza nos ensaios 1 e 2, respectivamente de 50 e 300g. Desta forma, a superfície de contato específica entre a amostra em reação e o ambiente interno do forno foi diminuída e a condição deste ambiente proporcionado ao ensaio foi verificada.

Como base para estimação do coeficiente de variação dos ensaios, foi tomada a análise de fluorescência de raios-X quantitativa onde, na Tabela 4.16, estão dispostas as médias, os desvios padrão e os coeficientes de variação percentuais proporcionados por cada elemento analisado nas escórias.

Tabela 4.16: Média, desvio padrão e coeficiente de variação experimental com base nos resultados das escórias dos experimentos 1 e 2 analisadas por FRX quantitativa

Elemento	Média*	Desvio Padrão	CV** (%)
Si	3,03	0,22	7,26
Al	10,98	0,54	4,87
Ti	4,52	0,12	2,55
Fe	4,14	0,05	1,21
Ca	17,73	0,37	2,09
P	0,16	0,07	41,94
Cr	28,42	0,18	0,62

*% em massa; **coeficiente de variação experimental

Obteve-se para o fósforo um coeficiente de variação de 42% mas visto sua pequena quantidade presente, um maior erro analítico há de se esperar e esse resultado deve ser ponderado. O silício é outro elemento que foi detectado em menores quantidades e o mesmo ponto de vista deve ser tomado.

O elemento majoritário, o cromo, proporcionou o menor coeficiente de variação, 0,62%, indicando que o aparato experimental forneceu uma boa reprodutibilidade e que, internamente ao aparato, um ambiente totalmente redutor foi conseguido.

Basicidade binária da escória (B)

O efeito desta variável pôde ser identificado com a comparação dos resultados dos experimentos S.1, S.3 e S.4, mostrado na Figura 4.10. Observa-se claramente uma conversão experimental superior obtida no valor de B=1 (ensaio S.1). Entretanto, deve-se ter cautela com este resultado, pois consta nas observações feitas durante a realização dos ensaios que os cadinhos de reação utilizados nos ensaios S.3 e S.4 (B = 0,5 e 1,5) apresentavam-se com rachaduras ao final do ensaio. A influência deste ocorrido pode ter influenciado negativamente nos resultados se a quebra e conseqüente vazamento de amostra metálica líquida tenham ocorrido durante o experimento. Para reforçar esta hipótese foi graficado nesta mesma figura o resultado proporcionado pela simulação termodinâmica do sistema 2, considerado como representativo, e que se ajustou somente ao resultado do ensaio S.1.

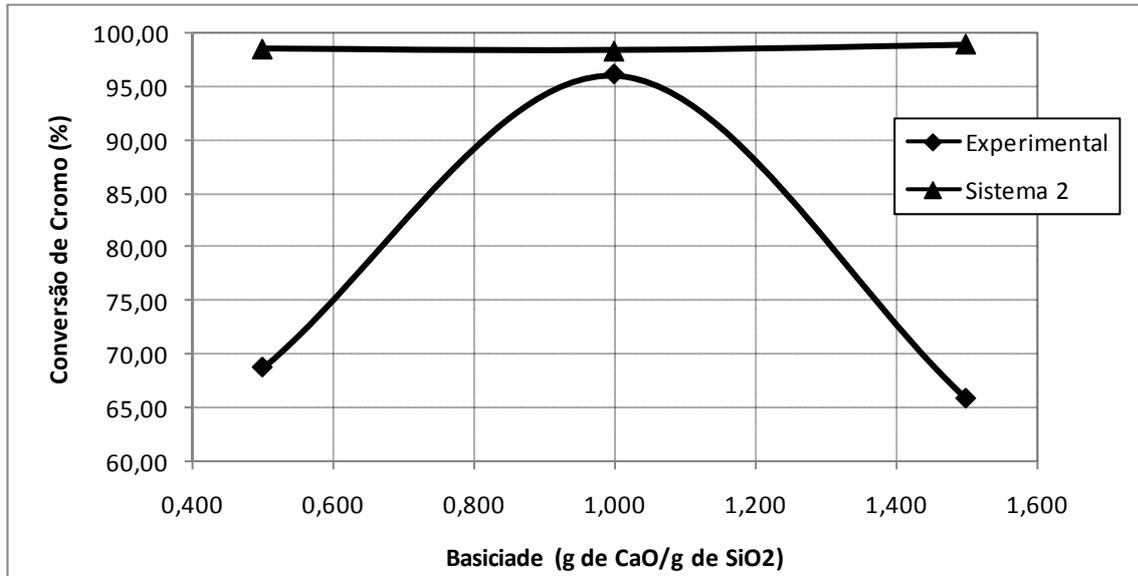


Figura 4.10: Conversão de cromo em função do parâmetro B para $R_{OX} = 0,72$ e $R_R = 16\%$

Também, para reforçar o uso do sistema 2 para representar os dados experimentais, observou-se que, com o uso do sistema 1, a conversão diminui com o aumento da basicidade de 0,5 até 1,5. Os valores caem de 96 para 63%. Isso se deve, principalmente, ao aumento de escória sólida que, em $B=1,5$ chega a 13% da massa total do sistema, que captura o cromo na forma de carbeto de cromo (Cr_3C_2).

Nos experimentos da primeira parte, também houve o teste do efeito da variável B. Como estes experimentos foram feitos com a adição de apenas CaO, a variável R_{OX} foi aumentada. A Figura 4.11 apresenta os resultados da conversão de cromo obtidos nos ensaios 2 e 3 para diferentes valores de R_{OX} .

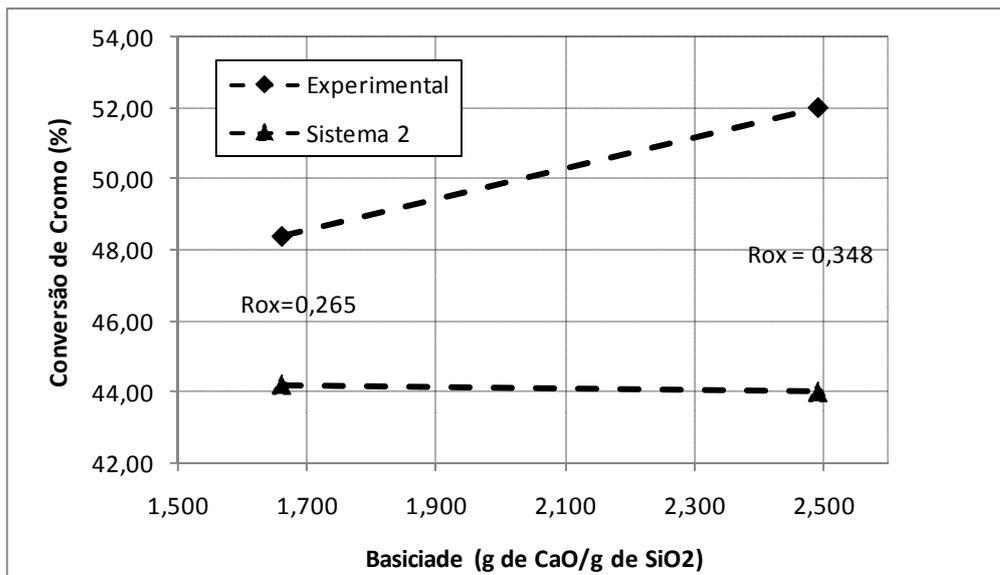


Figura 4.11: Conversão de cromo em função do parâmetro B para $R_R = -39,54\%$ e R_{OX} variável

Nesta Figura, segundo as predições do software considerando o sistema 2, a conversão deveria se manter, aproximadamente, em 44%, com um ligeiro decréscimo, mas este fato não foi observado experimentalmente. A conversão aumentou quatro pontos percentuais no intervalo de basicidade de 1,661 para 2,491. A interpretação destes resultados pode ser feita observando o ocorrido nas simulações com o sistema 1 (que obteve conversões de 54 e 56%, respectivamente) onde, mesmo havendo uma maior quantidade de cromo na escória sólida (33% do total), a formação de $(Ca_2Cr_3)Cr_{10}O_2$ e $CaCr_2O_4$, proporcionou uma captura de Ca, diminuindo a basicidade real da escória líquida para 1,41 e 1,78, respectivamente, resultando em uma maior conversão que a observada na simulação do sistema 2, nos quais a escória sólida foi o Cr_2O_3 . Portanto, a formação da escória com captura de Ca pode estar ocorrendo na prática.

Porcentagem de carbono em relação à quantidade necessária (R_R)

Esta variável foi investigada nos experimentos preliminares nas condições obtidas através de simulações. Para os experimentos S.1 e S.2, que podem ser visualizados na Figura 4.12, um aumento na quantidade de carbono diminuiu a conversão. Esta figura apresenta também os resultados obtidos mediante a simulação no aplicativo *FactSage*, “Sistema 2”, no qual observou-se, da mesma forma do que nos experimentos, uma tendência a diminuição da conversão. A simulação do sistema com 30% de excesso de carbono indicou, como principal responsável por esta diminuição da conversão, a formação do carbeta de cromo, Cr_3C_2 , uma fase sólida do sistema.

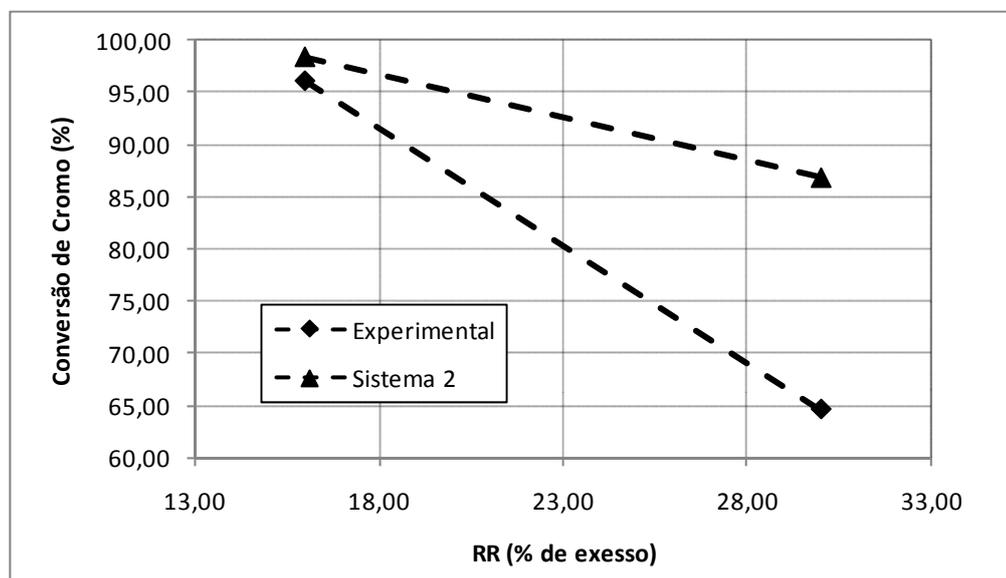


Figura 4.12: Conversão de cromo em função do excesso de carbono com $R_{Ox}=0,72$ e $B=1$

Da mesma forma como nos experimentos S.3 e S.4, o cadinho do ensaio S.2 também apresentou rachaduras. Portanto, é compreensível que o resultado experimental tenha sido inferior ao obtido com a simulação.

A Figura 4.13 apresenta os resultados da conversão de cromo em função da variação de carbono, obtida nos experimentos preliminares, ensaios 3 e 4, onde uma quantidade

insuficiente de carbono para a redução total do óxido de cromo foi utilizada. Como era de se esperar, é observado um aumento da conversão com o aumento da quantidade de carbono no intervalo analisado. A diferença observada entre os dados experimentais e o equilíbrio termodinâmico do sistema 2 pode ser explicada pelo resultado de conversão dos compostos de Fe e P que o *software* apresentou. Estavam eles, totalmente reduzidos ao estado metálico. A realidade é que algumas quantidades destes elementos foram encontradas experimentalmente nas escórias. Vale lembrar que os compostos destes elementos não estão otimizados termodinamicamente no aplicativo para o sistema de escória abordado. Desta forma, uma quantidade maior de redutor pôde ser empregada na redução do óxido de cromo.

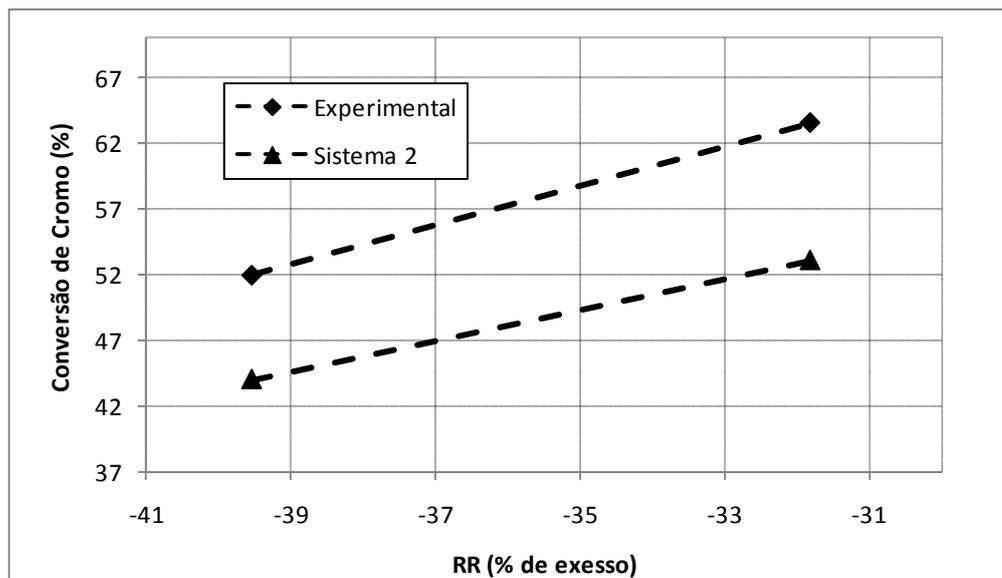


Figura 4.13: Conversão de cromo em função do parâmetro R_R ; $R_{OX}=0,348$ e $B=2,491$

Razão entre escorificantes e cinza (R_{OX})

Nos experimentos em condições obtidas através de simulações uma razão de 0,72 g de $(CaO+SiO_2)/g$ de cinza foi utilizada. Este valor foi adotado tendo em vista a obtenção de uma escória totalmente liquefeita, como observado na Figura 4.3, onde a porcentagem de escória sólida diminuiu com o aumento da variável R_{OX} até este valor.

Visualmente a escória formada nos experimentos em condições obtidas através de simulações apresentava-se com uma densidade aparente muito menor do que nos ensaios preliminares, onde uma escória porosa foi observada. Isto pode indicar a formação de uma escória sólida nos experimentos preliminares e uma escória liquefeita nos ensaios efetuados após a metodologia de simulação para obtenção de melhores condições experimentais.

4.3 Lixiviação da Liga Ferrocromo

Os resultados deste item são apresentados em duas etapas distintas: a primeira apresenta os efeitos das variáveis, concentração de ácido sulfúrico na solução de lixiviação (C), temperatura do experimento (T) e tempo de reação (t), sobre a conversão do cromo metálico a cromo solúvel (sulfato de cromo III) através de um modelo de superfície de

resposta quadrático; na segunda etapa os resultados obtidos para o efeito das adições de ácido perclórico e sulfato de amônio (R_{AP} e R_{SA} , respectivamente) são apresentados individualmente.

4.3.1 Superfície de Resposta para os Fatores C, T e t

Os resultados da conversão de cromo e ferro contidos na liga ferrocromo a sulfato de cromo III utilizados no ajuste dos modelos de superfície de resposta quadráticos estão dispostos na Tabela 4.18. A variância experimental foi considerada uniforme com experimentos não correlacionados e determinada com as 3 repetições feitas no ponto central do planejamento, conforme mostrado nesta mesma tabela. O intervalo de confiança experimental, através da aplicação do teste normal, foi de $[Xe_{Fe} - 6,1207; Xe_{Fe} + 6,1207]$ e $[Xe_{Cr} - 4,1815; Xe_{Cr} + 4,1815]$ para ferro e cromo, respectivamente, com 95% de certeza.

O modelo quadrático apresentado no Capítulo 3 é reproduzido na Equação 4.4. Como este modelo é linear com relação aos parâmetros, a solução geral foi aplicada e os resultados dos parâmetros significativos são mostrados na Tabela 4.17.

$$X_i = b_0^i + b_1^i C + b_2^i T + b_3^i t + b_{12}^i C T + b_{13}^i C t + b_{23}^i T t + b_{11}^i C^2 + b_{22}^i T^2 + b_{33}^i t^2 \quad (4.4)$$

Através do teste de hipótese t, foi determinado se os parâmetros eram significativamente diferentes de zero, ou seja, quais parâmetros eram importantes nos modelos. Foram calculadas as matrizes de covariância dos parâmetros onde os elementos da sua diagonal principal foram utilizados para determinação da probabilidade acumulada de cada parâmetro. A um nível 98% de certeza, todos os parâmetros do modelo que representa a conversão de cromo foram significativos e apenas o parâmetro b_0 do modelo da conversão de ferro não o foi.

O coeficiente de correlação (R^2) obtido para o modelo da conversão de cromo foi de 0,9866 e para a conversão de ferro, 0,9752.

Também, a partir do teste t foram determinados os intervalos de confiança para os parâmetros. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.17 como sendo o valor do parâmetro mais ou menos o valor contido na coluna “Var” em intervalo fechado, ou seja, $[b_j^i - Var_j^i; b_j^i + Var_j^i]$.

Foi testada a adequabilidade dos modelos para conversão de Cr e Fe com o uso do teste F, considerando que as variâncias experimentais são uniformes e iguais as variâncias do ponto central do planejamento ($t=2$, $C=75\%$ e $T=150^\circ C$). Adotou-se um grau de certeza de 98%. Assim, foram comparadas as variâncias associadas aos modelos (mínimos quadrados) com as variâncias associadas aos dados experimentais (variância experimental). Resultou numa probabilidade acumulada dentro do intervalo de confiança (os desvios podem ser considerados equivalentes) para ambos os casos (Cr e Fe), evidenciando que os modelos são adequados e não podem ser desprezados.

Tabela 4.17: Parâmetros e seus respectivos intervalos de confiança estimados para os modelos de superfície de resposta quadráticos para conversão de Cr e de Fe

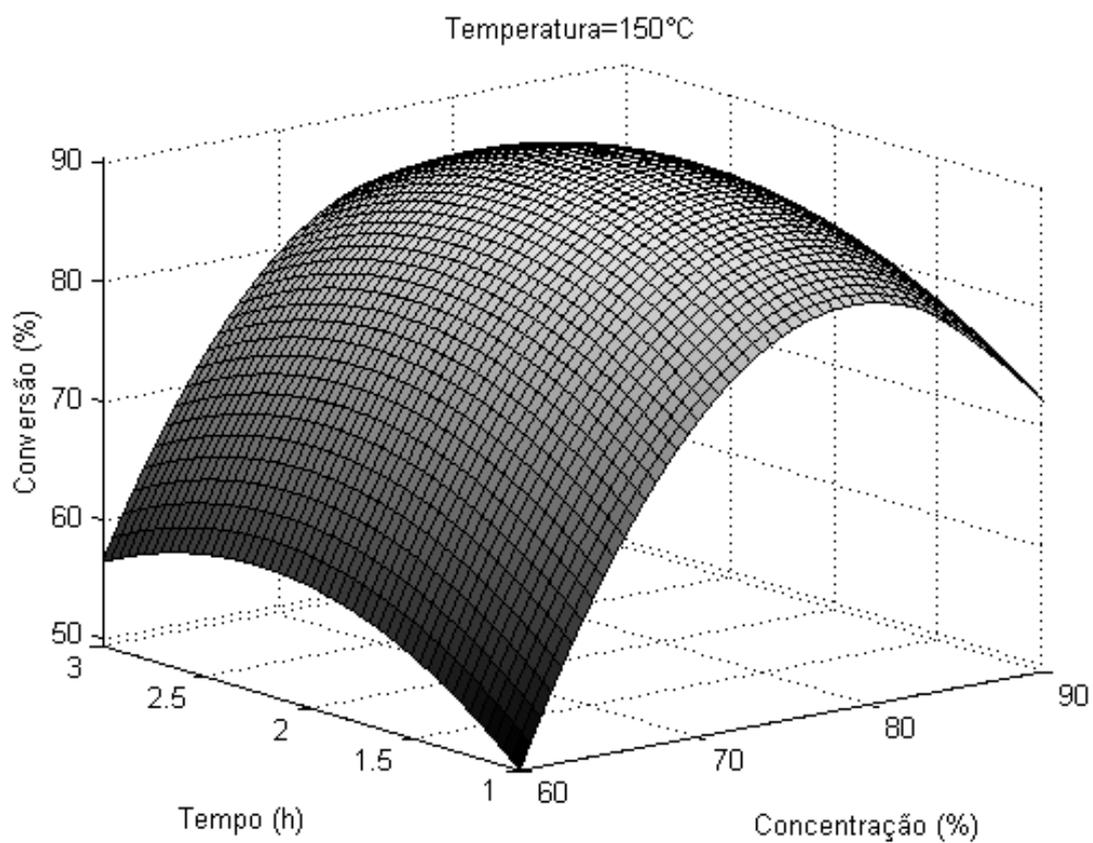
Parâmetros	i=Cr		i=Fe	
	Valor	Var	Valor	Var
b_0^i	-366,7421	491,9840	-	-
b_1^i	2,7791	12,1524	-0,3300	14,4139
b_2^i	3,5265	5,7467	1,1271	7,1407
b_3^i	77,4621	107,0451	25,3208	139,4768
b_{12}^i	0,0228	0,1176	0,0183	0,1663
b_{13}^i	-1,1502	1,4406	-0,3398	2,0286
b_{23}^i	0,3025	0,7640	0,0264	1,0692
b_{11}^i	-0,0251	0,1240	-0,0140	0,1613
b_{22}^i	-0,0196	0,0398	-0,0088	0,0545
b_{33}^i	-7,1008	15,9030	-1,1053	22,1331

Adotando um grau de certeza de 95%, o intervalo de confiança da predição do modelo está contida no intervalo: $[X_{Cr} - 23,3445; X_{Cr} + 23,3445]$ para o elemento Cr e $[X_{Fe} - 30,0185; X_{Fe} + 30,0185]$ para o Fe.

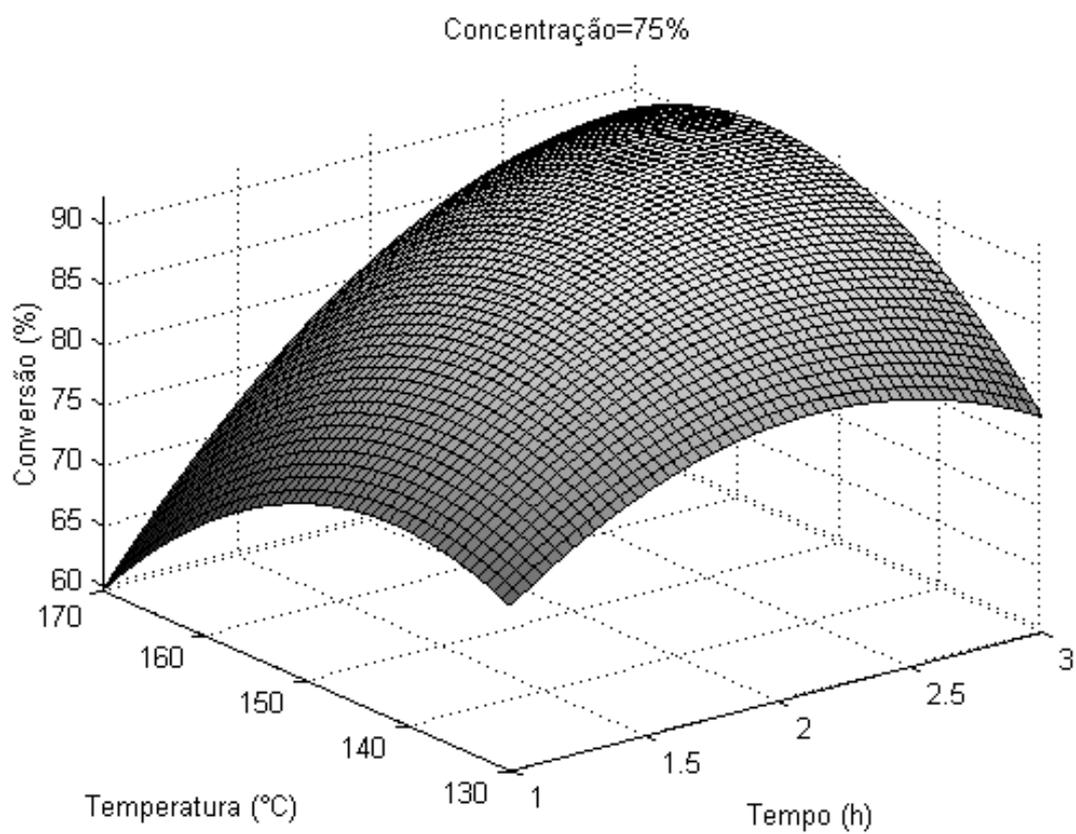
Tabela 4.18: Resultados de conversão de Fe (X_{Fe}) e Cr (X_{Cr}) dos experimentos de lixiviação com ácido sulfúrico em função das variáveis t, T e C

Ordem	t (h)	T (°C)	C (%)	X_{Fe} (%)	X_{Cr} (%)
1	1	130	75	74,23	71,41
2	3	130	75	75,36	68,18
3	3	170	75	73,71	89,97
4	1	170	75	78,62	69,00
5	1	130	60	63,93	53,78
6	3	130	60	82,27	98,90
7	3	170	90	59,12	75,46
8	1	170	90	75,36	74,05
9	2	110	60	72,32	69,20
10	2	150	60	79,90	74,15
11	2	190	90	48,13	63,29
12	2	150	90	67,04	93,71
13	2	150	75	83,18	87,30
14	2	150	75	85,80	89,90
15	2	150	75	89,40	91,53

Nas Figuras 4.14 e 4.15 são mostradas as superfícies de respostas para a conversão de Cr e Fe em função das variáveis estudadas. Estas figuras foram feitas fixando uma das variáveis independentes e plotando a variável dependente em função das outras duas.



(a)



(b)

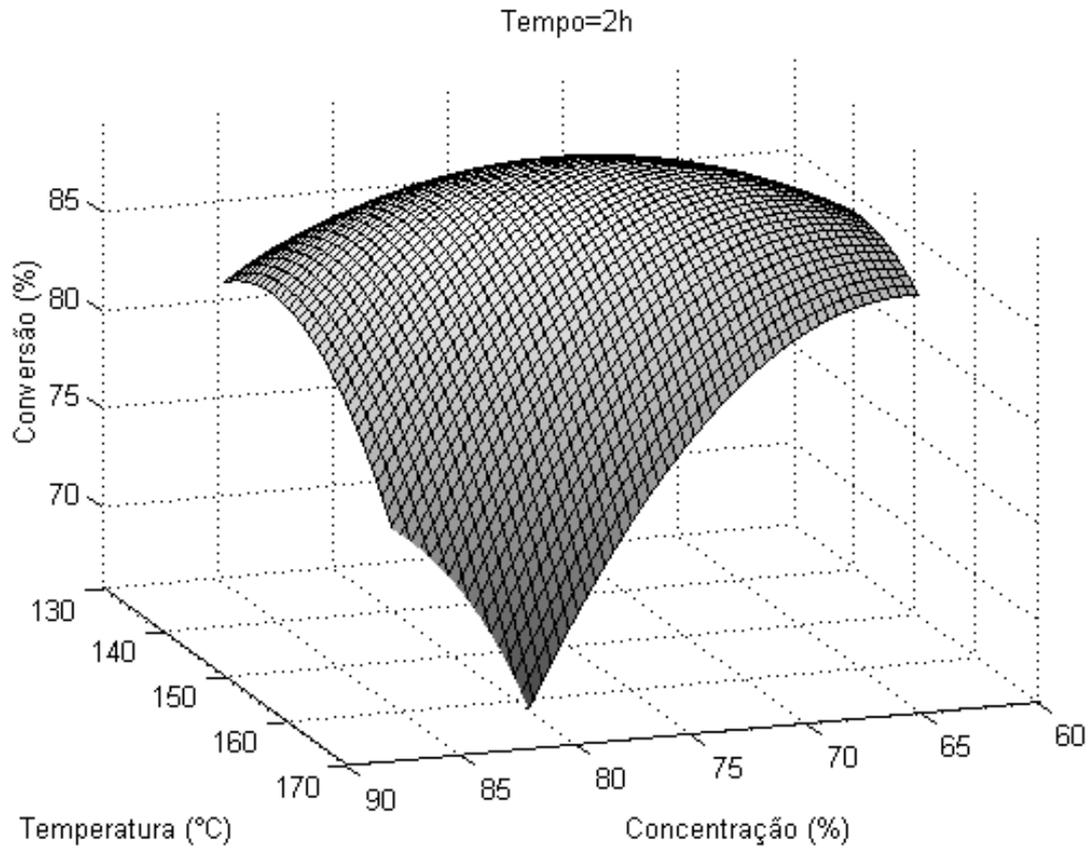
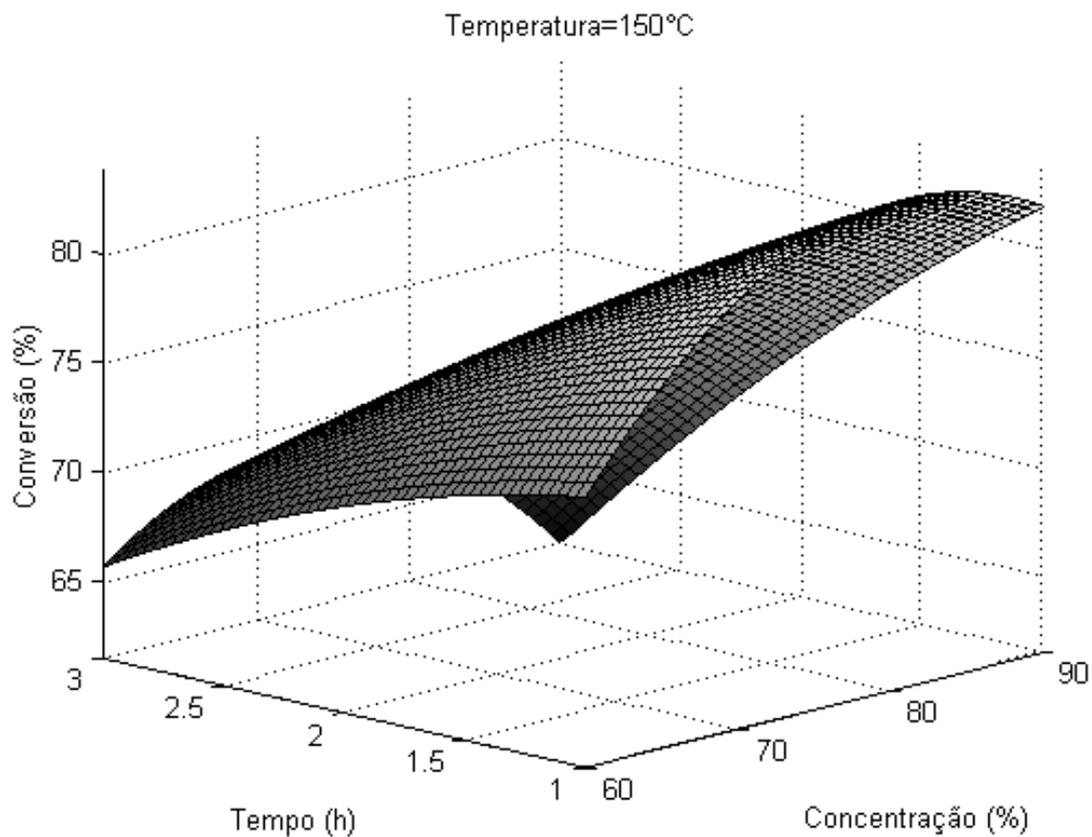
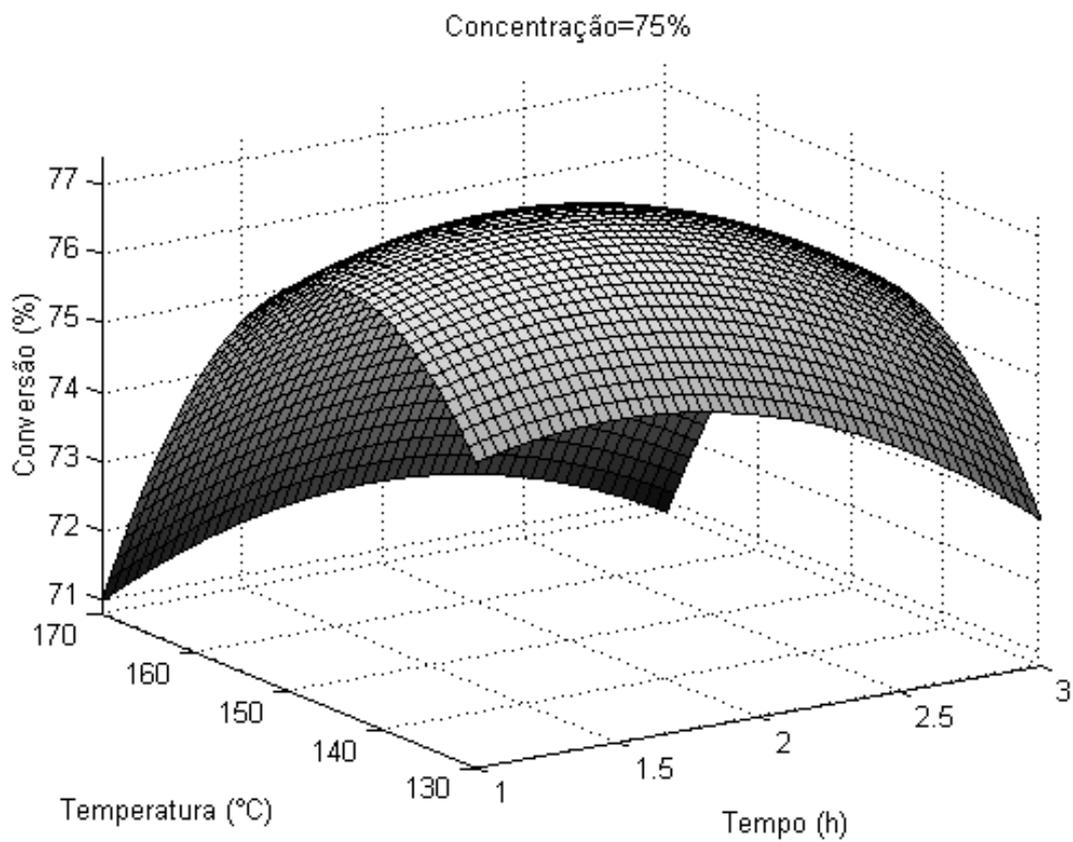


Figura 4.14: Superfície de resposta da conversão de cromo: (a) em função de t e C , com $T=150^{\circ}\text{C}$; (b) em função de t e T com $C=75\%$; (c) em função de T e C , com $t=2\text{h}$



(a)



(b)

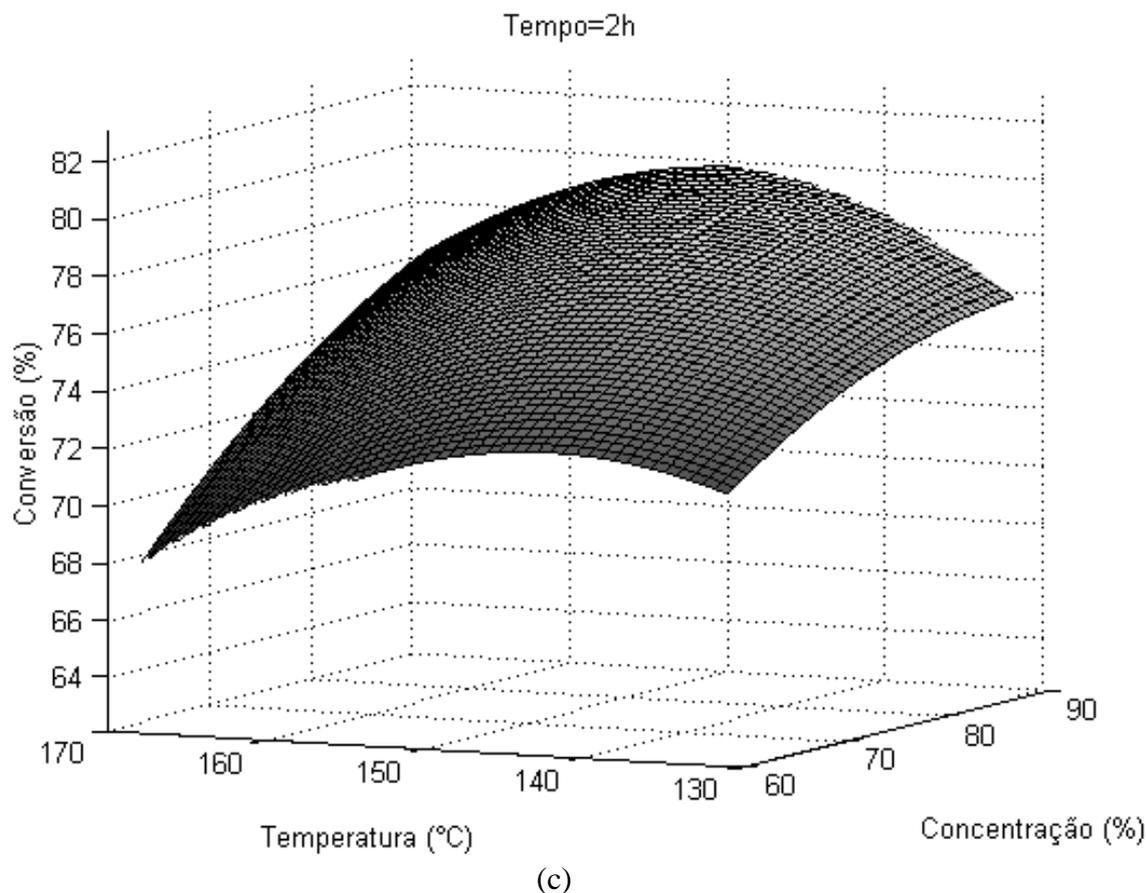
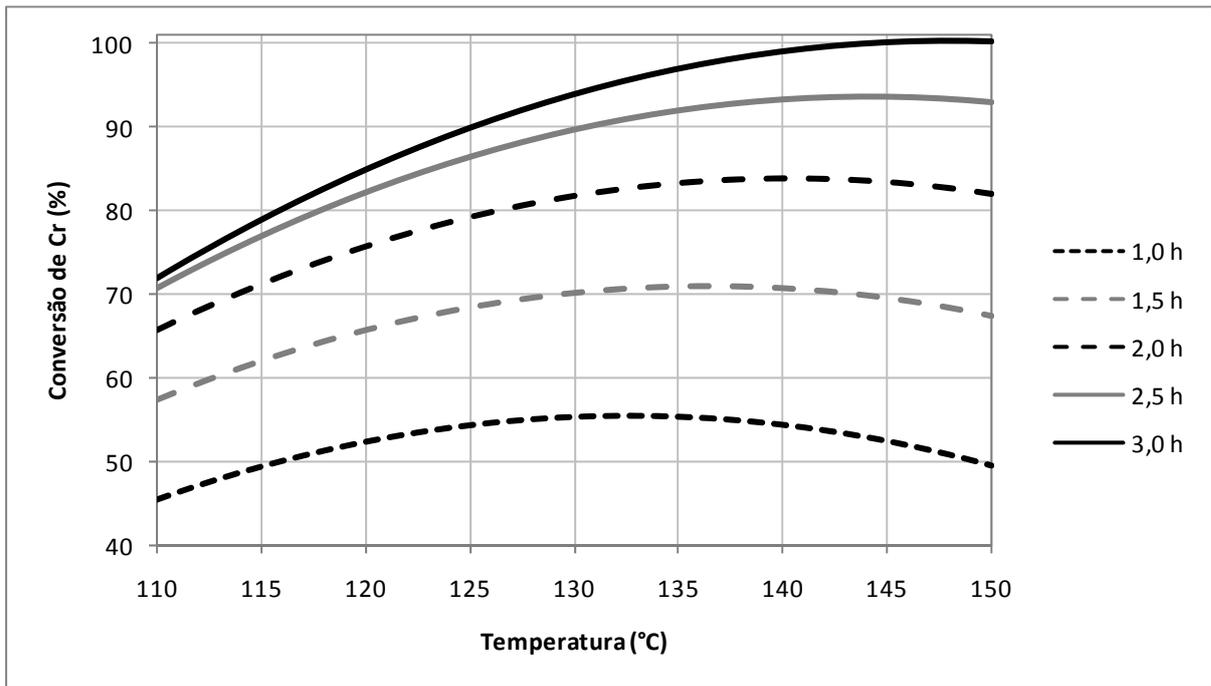


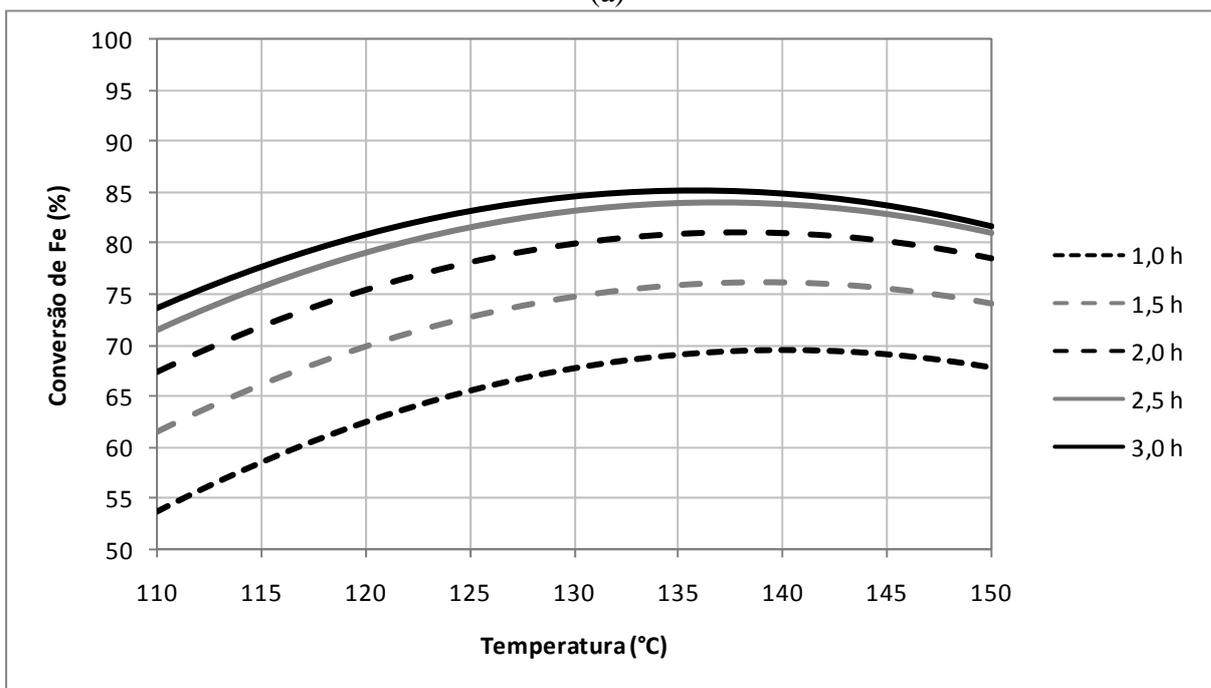
Figura 4.15: Superfície de resposta da conversão de ferro: (a) em função de t e C , com $T=150^{\circ}\text{C}$; (b) em função de t e T em $C=75\%$; (c) em função de T e C com $t=2\text{h}$

Através dos dados obtidos foi possível determinar a ocorrência de 100% de conversão de cromo em concentrações de ácido sulfúrico de 60%, 3h de reação e 148°C de temperatura. Nesta mesma condição obteve-se 83,5% para de conversão de Fe. A Figura 4.16 mostra a dependência da conversão de Cr (a) e Fe (b) em função de T e t para $C=60\%$ utilizado o modelo proposto.

Visto que o objetivo é minimizar a obtenção de Fe e maximizar a de cromo, deve-se aplicar um método de otimização multi-objetivo, atribuindo pesos para cada objetivo da otimização. O que ocorre neste processo, entretanto, é que solução de lixiviação isenta de ferro não ocorre e, se o objetivo for utilizar o sulfato de cromo III para curtir peles, uma separação total do Fe presente deve ser realizada acarretando, inevitavelmente, a adição de mais operações unitárias para este fim. Este aspecto foi abordado no trabalho de Pereira (2006).

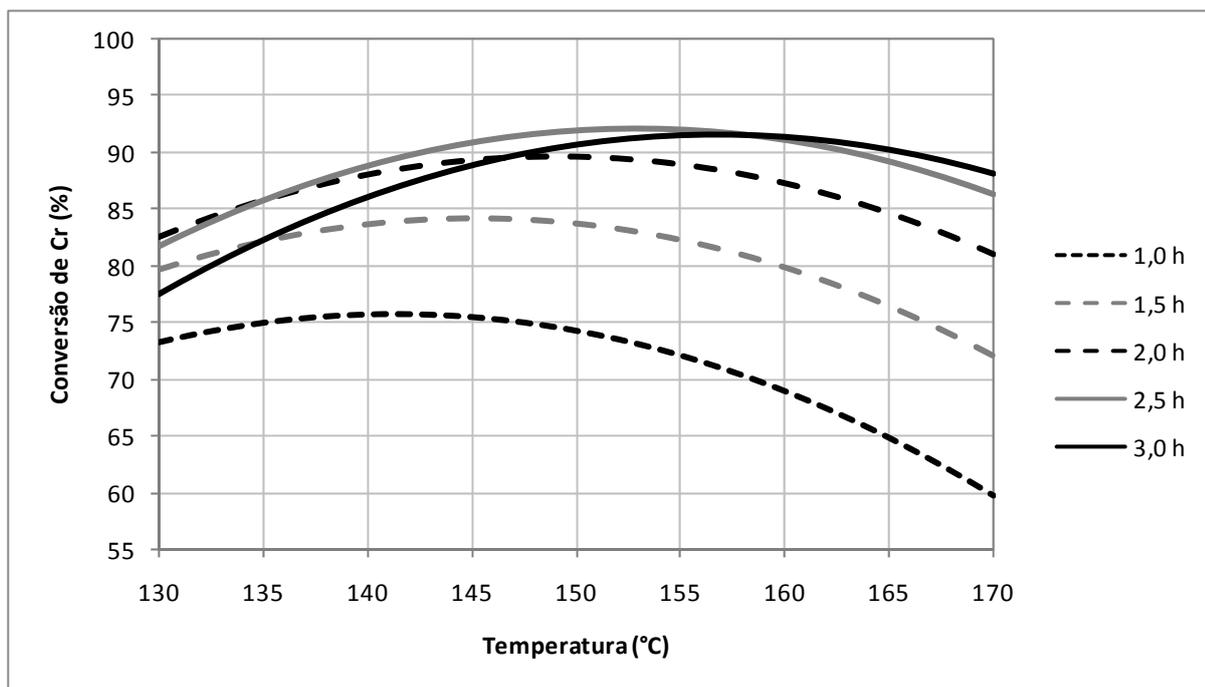


(a)

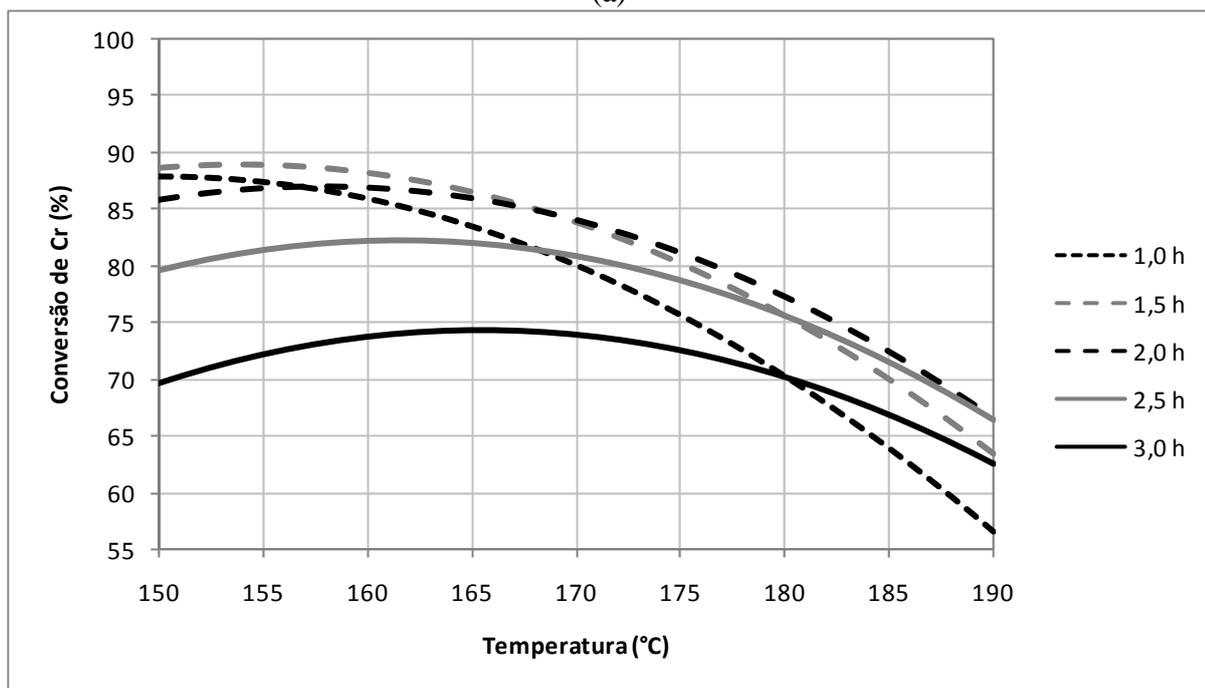


(b)

Figura 4.16: Conversão de cromo (a) e ferro (b) em função da temperatura para $t = 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5$ e $3,0$ h e $C=60\%$



(a)



(b)

Figura 4.17: Conversão de cromo em função da temperatura para tempos de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0 h e $C=75\%$ em (a) e $C=90\%$ em (b)

A Figura 4.17 mostra as conversões de cromo em função da temperatura e do tempo para concentrações de H_2SO_4 de 75% (a) e 90% (b). Observa-se uma diminuição nas conversões devido a formação de sulfatos anidros precipitados, como observado por Vadar *et al.* (1994) e, também, devido a um decréscimo da atividade do ácido (ROBERTSON e DUNFORD, 1964, citado por VADAR *et al.*, 1994).

Em uma condição de 3h de reação, 90% de H_2SO_4 e $190^\circ C$ de temperatura, obtém-se a mínima conversão de Fe que é de 56,4%, enquanto que para o Cr a conversão é de 62,6%, como visto na Figura 4.17 (b).

Portanto observa-se, assim como Vadar *et al.* (1994), que os metais foram lixiviados com a mesma razão com a qual eles ocorrem na liga. Estes mesmos autores analisaram a ocorrência de sulfato de cromo anidro precipitado e concluíram que esta é uma função da temperatura e da concentração de ácido sulfúrico e cromo presente no limite reacional sólido-líquido, que também é percebido nestes experimentos. A quantidade de sulfato de cromo anidro precipitada aumenta com o aumento da concentração de H_2SO_4 .

4.3.2 Efeito da Adição de Ácido Perclórico e Sulfato de Amônio

Foram feitos experimentos independentes para investigar o efeito da adição de ácido perclórico e sulfato de amônio no meio reacional. A utilização de $HClO_4$ visa um aumento no poder ácido do meio, quebrando as ligações existentes entre os átomos da liga. Por outro lado, a adição de $(NH_4)_2SO_4$ proporciona uma maior solubilização do cromo com a formação do alumínio de cromo e amônio.

Adição de ácido perclórico ($HClO_4$)

Os ensaios de adição de $HClO_4$ tiveram duração de 2h com solução com 75% em massa de H_2SO_4 e foram realizadas em temperaturas de $140^\circ C$ e $170^\circ C$. As adições de ácido perclórico foram de 0,5 e 0,25 ml de $HClO_4/g$ de Fe-Cr-AC, além das mesmas condições sem o emprego deste ácido (experimentos AP1 e AP4). A Tabela 4.19 e a Figura 4.18 mostram os resultados obtidos para a conversão de Fe e Cr nestas condições.

Tabela 4.19: Efeito da adição de ácido perclórico em experimentos com $t=2h$ e $C=75\%$

Ordem	T ($^\circ C$)	R_{AP}^*	X_{Fe} (%)	X_{Cr} (%)
AP1	170	0	71,97	93,78
AP2	170	¼	38,25	35,49
AP3	170	½	18,66	19,01
AP4	140	0	83,14	92,41
AP5	140	¼	30,33	23,77
AP6	140	½	14,49	5,50

*ml de $HClO_4/g$ de Fe-Cr-AC

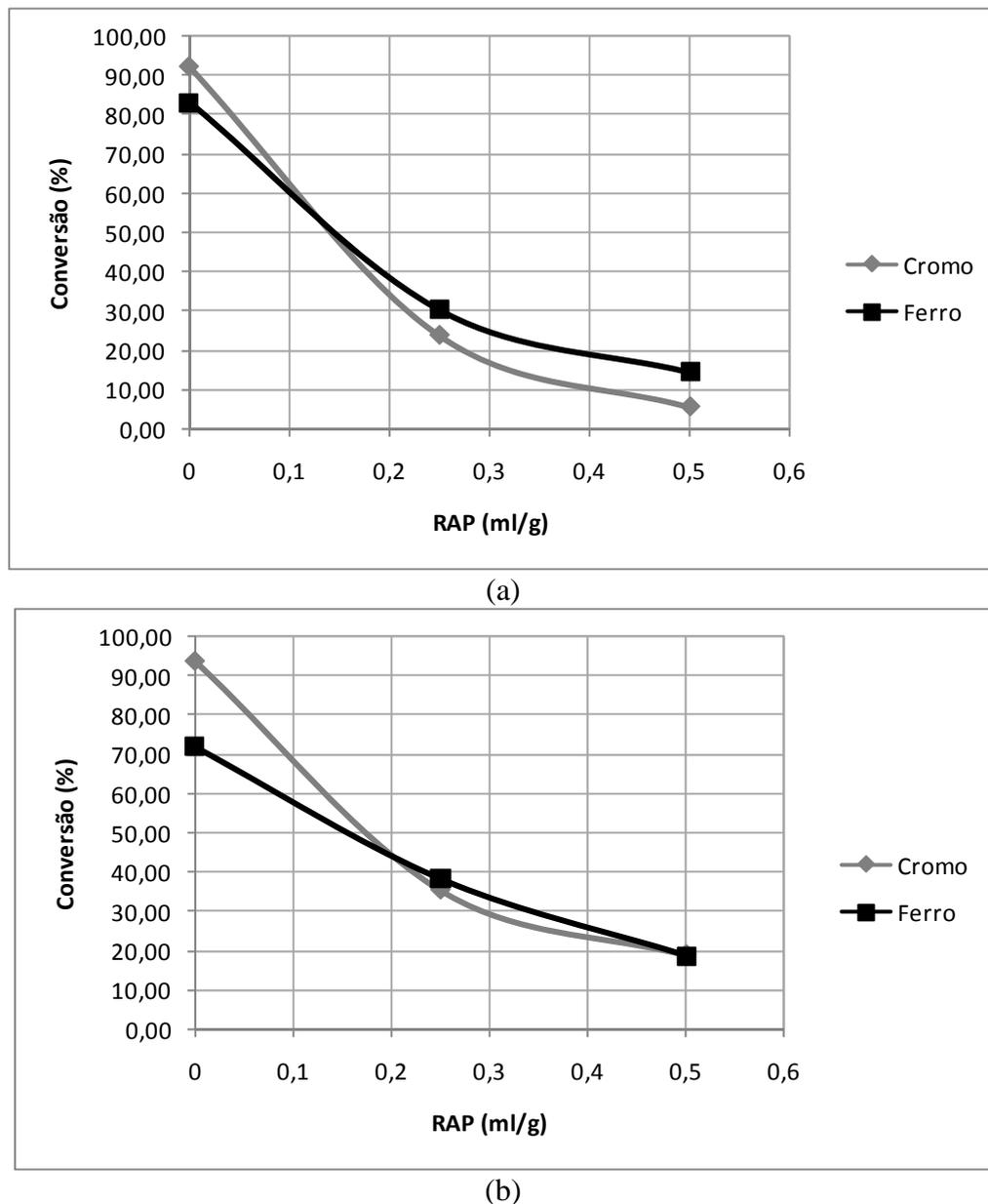


Figura 4.18: Conversão de Fe e Cr em função da adição de ácido perclórico com $t=2h$, $C=75\%$ e (a) $T=140^{\circ}C$, (b) $T=170^{\circ}C$

A baixa recuperação dos metais contidos na liga através de solução de lixiviação contendo ácido perclórico pode ser explicada pelo alto poder de oxidação deste, formando sulfatos anidros, que são precipitados. Esta precipitação também foi observada por Vadar *et al.* (1994). A presença de ácido perclórico tem um efeito indireto na precipitação, pois contribui positivamente para a decomposição da liga, resultando em um aumento de metal presente na camada sólido-líquido, que é então precipitado.

Adição de sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$)

A adição de sulfato de amônio – variável independente R_{SA} (razão sulfato de amônio/sólido) foi experimentada em concentrações de 60 e 75% em massa de H_2SO_4 e

temperatura correspondendo ao nível mais alto para cada concentração. Assim, 170°C para C=75% e 150°C para C=60%, conforme mostrado na Tabela 4.20. Os resultados obtidos para solubilização de cromo e ferro são apresentados na Tabela 4.20. Um experimento adicional, visando comparar o efeito desta variável com uma situação sem a adição de sulfato de amônio, foi realizado – experimento “SA4” da tabela.

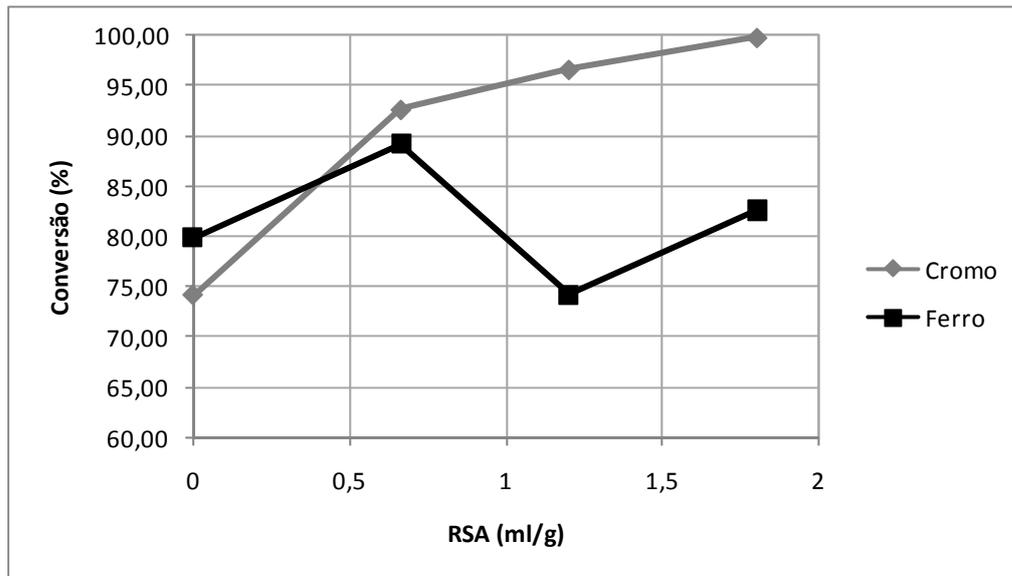
Tabela 4.20: Experimentos de adição de sulfato de amônio com t = 2h

Ordem	T (°C)	C (%)	R _{AS} *	X _{Fe} (%)	X _{Cr} (%)
SA1	150	60	0,665	89,12	92,63
SA2	150	60	1,200	74,29	96,62
SA3	150	60	1,800	82,58	99,81
SA4	170	75	0	80,50	87,38
SA5	170	75	0,665	89,12	100,00
SA6	170	75	1,200	87,38	100,00
SA7	170	75	1,800	84,76	98,21

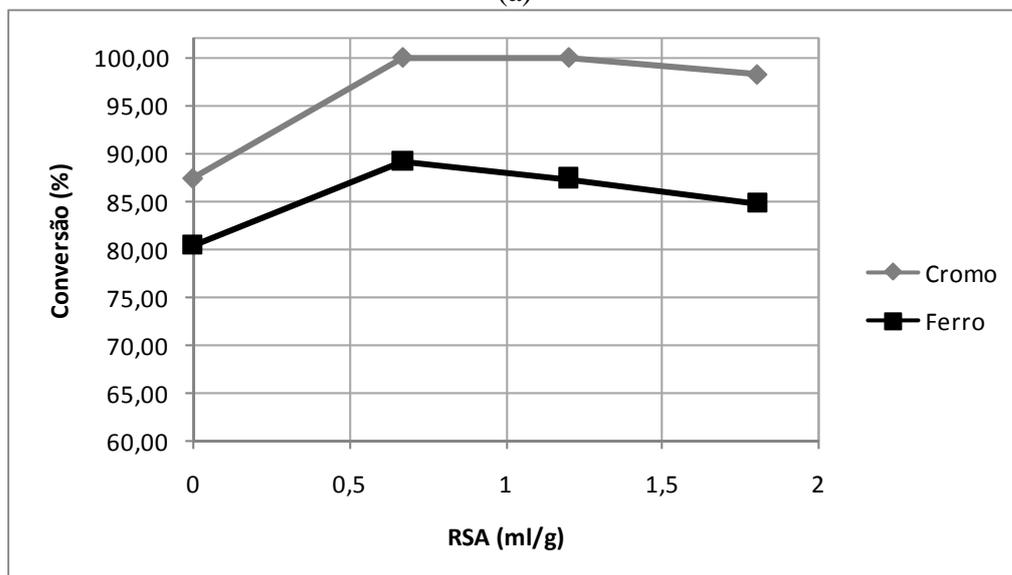
*g de (NH₄)₂SO₄/ g de Fe-Cr-AC

A Figura 4.19 mostra que o efeito da adição de (NH₄)₂SO₄ é benéfico, visto a maior solubilização de cromo através da formação de alúmen de cromo e amônio proporcionada. Em concentração de 75% em massa de ácido sulfúrico e 170°C uma adição estequiométrica de (NH₄)₂SO₄ (0,665 g/g de Fe-Cr-AC) já proporciona conversão à cromo solúvel de 100%.

Estes resultados confirmam o fato observado com a adição de ácido perclórico onde, a solubilização é diminuída pela formação de sulfato de cromo anidro precipitada. Conclui-se, que a utilização de somente H₂SO₄ é capaz de converter todo o cromo presente na liga metálica a sulfato de cromo III, mas a formação de sulfatos anidros, que são precipitados, prejudica sua solubilização.



(a)



(b)

Figura 4.19: Conversão de Fe e Cr em função da adição de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com $t=2\text{h}$ e (a) $T=150^\circ\text{C}$ e $C=60\%$, (b) $T=170^\circ\text{C}$ e $C=75\%$

Capítulo 5

Conclusões

Neste capítulo são apresentadas as conclusões a respeito da caracterização das cinzas, dos experimentos de redução carbotérmica do óxido de cromo e da lixiviação ácida de liga ferrocromo. Com base nos resultados experimentais obtidos na presente pesquisa pode-se concluir que:

5.1 Cinza de Resíduos de Couro

A cinza obtida na planta piloto de tratamento térmico de resíduos da indústria calçadista apresentou as seguintes características:

- O teor de cromo nas cinzas, determinado por fluorescência de raios-X e por análise química, expresso como óxido de cromo foi de 62,3% em massa. A presença de Cr_2O_3 foi confirmada com a análise de difração de raios-X.
- A cinza apresentou na sua composição, Si, Ti, Al, Ca, P, S como constituintes majoritários, determinados por FRX. O Ti provém dos pigmentos adicionados na etapa de acabamento do couro. O óxido de silício (critobalita e quartzo) também foi identificado em análise de difração de raios X. O P e S são provenientes da pele curtida, assim como uma parte do Al, Ca e Si. Outra parte do destes elementos (Al, Ca e Si) podem ser oriunda dos refratários do reator de gaseificação;
- Foi encontrado um teor de 0,18% de hidrocarbonetos (C, H e N) na cinza o que indica uma boa oxidação do resíduo;
- A cinza oriunda do tratamento térmico de resíduos de couro possui um teor de cromo mais elevado que o mineral cromita, tornando-a assim uma matéria-prima interessante para produção de ligas metálicas.

- A presença de 2,5% de P_2O_5 é o grande inconveniente à sua utilização como matéria-prima da produção de liga metálica ferrocromo.

5.2 Redução Carbotérmica – Produção de Ferrocromo a Partir da Cinza

Foram realizados experimentos, divididos em duas partes, para verificar a viabilidade técnica do emprego da cinza proveniente do tratamento térmico de resíduos de couro para produção de liga metálica ferrocromo.

A respeito dos resultados analíticos obtidos, foi possível concluir que:

- As análises de cromo realizadas através da técnica de espectrometria de absorção atômica nos produtos da digestão das ligas metálicas (metodologia do Apêndice C), feitos em duplicata, apresentaram baixos valores de coeficiente de variação (CV). O máximo valor obtido foi de 3,13%, evidenciando que o método é passível de reprodução. As ligas metálicas obtidas apresentaram teores de cromo de 46,62 a 68,39%;
- As amostras de ligas metálicas digeridas em triplicata, conforme Apêndice C, e analisadas por espectrometria de emissão atômica por plasma não apresentaram resultados satisfatórios. Esta técnica foi aplicada nas amostras dos experimentos da primeira parte. Para o elemento fósforo um CV de até 25% foi obtido, apresentando teores na faixa entre 2,56 e 3,08%. O titânio apresentou valores de CV aceitáveis em duas das três ligas analisadas. Os teores de Ti ficaram entre 0,19 e 0,93%. A concentração de silício não ultrapassou, em nenhuma amostra, 0,0014%, que foi o limite de detecção do instrumento. O ferro não foi identificado, provavelmente devido à sua precipitação no método de digestão;
- A fluorescência de raios X quantitativa utilizada na caracterização das escórias obtidas nos experimentos da primeira parte e tomada como base para a avaliação da reprodutibilidade dos experimentos no aparato, indicou também que este método é reprodutivo em termos analíticos. Entretanto, uma comparação destes resultados com os resultados da aplicação de um método químico seria necessária, assim como feito para cromo na análise da cinza, para validar o padrão artificial de fluorescência utilizado pra este fim;
- Os teores de carbono e enxofre, determinados através de técnica gravimétrica aplicada na amostra sólida com o equipamento Leco CS 244, apresentaram valores de 4,0 a 5,9% para o carbono e valores de 0,05 a 0,10% para o enxofre.
- Segundo a norma NBR 6837 (ABNT, 1989) que fixa as condições exigíveis para fornecimento de ferrocromo, a liga Fe-Cr-AC deveria conter entre 6 e 9% de C, 50 e 56% de Cr, máximo de 0,035% de P e 0,025% de S. Assim sendo, as

ligas metálicas obtidas neste estudo não se enquadrariam nesta categoria. Entretanto, internamente, as empresas siderúrgicas adotam outros valores para estes parâmetros, onde as únicas restrições dizem respeito aos teores de enxofre e, principalmente, o fósforo.

As simulações termodinâmicas computacionais de equilíbrio, realizadas no aplicativo FactSage, versão 5.5, através da minimização da energia livre de Gibbs do sistema, primeiramente tiveram o intuito de verificar uma região dos parâmetros experimentais mais adequada para a realização de ensaios. Foram utilizados os bancos de dados *FToxid* compostos e soluções (fase escória líquida) e o *FACT53* (fases sólidas e gasosa) e o sistema considerado foi composto por Al_2O_3 , CaO , Cr_2O_3 , SiO_2 , SO_4 , Cl , C e Fe que proporcionam uma escória Al_2O_3 - CaO - CrO - Cr_2O_3 - SiO_2 com Cl e SO_4 diluídos, totalmente otimizada no aplicativo (sistema 1). Assim, com a utilização do FactStage obteve-se o seguinte:

- Variando a quantidade de carbono, através da manipulação da variável R_R de -100 a 200% em relação à quantidade necessária em uma condição onde não são adicionados CaO e SiO_2 ao sistema (basicidade da escória, $B=0,44$ e razão entre escorificantes e cinza, $R_{OX}=0,14$), obteve-se uma incorporação máxima de cromo à liga metálica na condição de $R_R=16\%$ (porcentagem de carbono em relação a quantidade necessária), mas com a obtenção de fases sólidas de escória;
- Mantendo $B=1$ e $R_R=16\%$, a variação de R_{OX} de 0,4 a 0,8 proporcionou uma escória totalmente liquefeita na condição de $R_{OX}=0,72$.

Foram realizadas simulações de equilíbrio de fases com o software *FactSage* para todas as condições experimentais utilizadas e considerando-se dois diferentes sistemas: o “Sistema 1”, comentado anteriormente e o “Sistema 2” que, além dos compostos dos “Sistema 1”, possui ainda Fe_2O_3 , TiO_2 , CuO , P_2O_5 , K_2O , englobando todos os compostos presentes da cinza. Assim, pôde-se observar o seguinte:

- O ajuste da concentração de cromo na liga apresentou coeficiente de correlação de 0,97526 para o sistema 1 e 0,98480 para o sistema 2. Os coeficientes de correlação para o teor de carbono foram 0,0494 e 0,59798 e para o enxofre 0,91406 e 0,94483 – sistemas 1 e 2, respectivamente. O fósforo apresentou coeficiente de correlação de 0,90719 com a simulação do sistema 2.
- Os elementos Si , Al , Ti , Fe e P da fase escória foram satisfatoriamente ajustados, entretanto para Ca e Cr foram obtidas correlações de 0,98793 e 0,97035, respectivamente, com o “Sistema 2”.
- Portanto, o sistema 2 apresentou os melhores resultados, correlacionando relativamente bem Cr na fase metálica e escória, enxofre e fósforo na liga metálica. Ainda, o Ca da escória foi bem representado pelas simulações termodinâmicas computacionais.

Para determinação da conversão de cromo no processo, foram adotadas duas diferentes estratégias para o balanço de massa, tendo em vista a impossibilidade experimental da obtenção da massa total das fases em separado. Uma delas, denominada estratégia 1, é baseada no balanço de massa para cromo nas fases metálica e escórias e balanço de massa global considerando alguns resultados das simulações termodinâmicas de equilíbrio com o sistema 2, que foi o mais adequado. A outra estratégia partiu do fato de que a quantificação de ferro em ligas ferrocromo é feita por diferença considerando a presença de Cr, C, S, P, Si e Ti, além do próprio Fe. Para aplicação desta 2ª estratégia nos experimentos da segunda parte foi considerada a hipótese de redução total do P e Fe. Com a comparação dos resultados, chegou-se às seguintes conclusões:

- Nos experimentos da primeira parte, a estratégia 1 foi a que apresentou uma melhor representatividade dos dados experimentais, determinando assim, a conversão;
- Nos experimentos da segunda parte, a estratégia 2 foi mais representativa, sendo os valores de conversão da mesma utilizada nos resultados.

A partir dos resultados obtidos foram determinadas as influências dos parâmetros experimentais investigados. Pode-se postular o seguinte:

- O aparato experimental utilizado nos ensaios forneceu resultados reprodutíveis, com coeficiente de variação para Cr na escória de 0,62%. Os experimentos mostraram também que um ambiente interno totalmente redutor foi proporcionado;
- Nos experimentos da primeira parte um aumento da basicidade aumentou a conversão, mesmo havendo um aumento da porcentagem de escória sólida. Houve um esgotamento maior do cromo na fase escória líquida. Nos experimentos da segunda parte, com $R_{OX}=0,72$ e $R_R=16\%$, obteve-se um máximo de conversão que foi de 96%, em $B=1$. Entretanto as simulações indicaram que esta variável não afetaria de maneira significativa os resultados de conversão. Provavelmente problemas experimentais possam ter influenciado os maus resultados obtidos em $B=0,5$ e $B=1,5$;
- O aumento da variável R_R influenciou de maneira positiva, como era de se esperar, a conversão nos experimentos em que foram utilizados valores negativos desta variável. Entretanto, conforme observado nas simulações, a partir de $R_R=16\%$ a conversão diminuiu devido à formação de carbetos de cromo.
- A variável R_{OX} foi manipulada para a obtenção de uma escória totalmente liquefeita. Nos experimentos da primeira parte com R_{OX} em 0,265 e 0,348 foi observado na prática a formação de uma escória sólida e na segunda parte

experimental, $R_{OX}=0,720$ a escória obtida foi mais densa, evidenciando a formação de uma escória liquefeita.

Assim, é possível a recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes do tratamento térmico de resíduos de couro *wet blue* através de um processo de redução carbotérmica do óxido de cromo. Entretanto deve-se propor algum método para a remoção do fósforo contido na cinza.

5.3 Lixiviação da Fe-Cr-AC - Produção de Sulfato de Cromo

Foram realizados experimentos visando obter sulfato de cromo III solúvel através de um processo de lixiviação ácida da liga Fe-Cr-AC. Os estudos foram conduzidos em duas etapas.

Na primeira etapa, foram estudados os efeitos da concentração de H_2SO_4 na solução de lixiviação, tempo e temperatura através de um projeto de experimentos Box-Benhken no qual foi ajustado um modelo de superfície de resposta quadrático. Observou-se o seguinte:

- O intervalo de confiança para os dados experimentais foi de $\pm 6,1207$ e $\pm 4,1815$ para Fe e Cr, respectivamente, com 95% de confiança, considerando variância uniforme;
- Somente o parâmetro do coeficiente linear do modelo de superfície de resposta do Fe não foi significativo, com 95% de certeza;
- Os modelos de superfície de resposta apresentaram correlações de 0,9866 para a conversão de cromo e 0,9752 para a conversão de ferro;
- Através dos modelos ajustados foi possível determinar a ocorrência de 100% de conversão do cromo em concentrações de ácido sulfúrico de 60%, 3h de reação e 148°C. Nesta mesma condição obtém-se 83,5% de conversão do Fe;
- As conversões de Fe e Cr à suas formas solúveis são proporcionais às quantidades dos mesmos na liga, ou seja, não é possível, através desta técnica, obter maiores conversões de cromo sem aumentar proporcionalmente a conversão do ferro;
- Dependendo do tipo de aplicação a que se destina, deve-se remover o ferro do produto de reação;
- Um aumento da concentração de ácido sulfúrico diminuiu a conversão devido à formação de sulfato de cromo insolúvel (precipitado).

O efeito da adição de ácido perclórico e sulfato de amônio também foram investigados de forma individual, obtendo-se o seguinte:

- A adição de ácido perclórico diminuiu a conversão, devido à formação de sulfatos anidros precipitados, um efeito indireto do alto poder oxidativo deste ácido;
- O uso de sulfato de amônio melhorou a conversão, tendo sido obtidas conversões de 100% em testes com solução de 60 e 75% de ácido sulfúrico em 150 e 170°C, respectivamente. Com a solução de 75% e 170°C a quantidade estequiométrica (formação de alumínio de cromo e amônio) já proporcionou conversão máxima, enquanto que em 60% e 150°C necessitou-se 170% de excesso para isso ocorrer.

Referências Bibliográficas

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 2807. Standard Test Method for Chromic Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation). 1993 (Reapproved 1998).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 5373. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke. 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 10004. Resíduos sólidos – Classificação; 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 10006. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos; 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 10007. Amostragem de resíduos sólidos; 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 6837. Ferrocromo; 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 6844. Ferro-ligas ligas de ferro cromo de alto teor de carbono – Análise química; 1981.

BALE, C. W.; CHARTRAND, P.; DEGTEROV, S. A.; ERIKSSON, G.; HACK, K.; BEN MAHFOUD, R.; MELANÇON, J.; PELTON, A. D. and PETERSEN, S. FactSage Thermochemical Software and Database. *Calphad*, Vol. 26, No. 2, pp. 189-228, 2002.

BELGIORNO, V.; FEO, G. D.; ROCCA, C. D.; NAPOLI, R. M. A. Energy from gasification of solid wastes. *Waste Management*, v.23, p. 1-15, 2003.

CARBONI, M. C. Nodelamento termodinâmico de escórias do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x$. Dissertação de Mestrado, EPUSP, São Paulo, 2006.

CARVALHINHO, C. A.; PEDROSA, M. F.; MARTINS, A. H. Extração por solventes aplicada à remoção de metais pesados presentes no licor de lixiviação do minério de manganês da Mina do Azul (PA). *Rem: Revista Escola de Minas*, v.54, no.3, Ouro Preto, 2001.

CETSNRC - Commission on Engineering and Technical Systems National Research Council. High-Purity Chromium Metal: Supply Issues for Gas-Turbine Superalloys. Committee on High-Purity Electrolytic Chromium Metal NMAB-480, National Academy Press, Washington D.C., 1995.

CHEREMISINOFF, P. N. Air pollution control and design for industry. *Marcel Dekker*, p. 589, 1993.

CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 7ª Edição, São Paulo, 2005.

COLLINS, H., MUAN, A. Equilibria in the system chromium oxide-SiO₂ in contact with metallic chromium. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.61, p.333, 1982.
Couro, Novo Hamburgo, p.28 e 29, 1997.

DEAN, A. M.; VOSS, D. T. Design and Analysis of Experiments. *Springer-Verlag New York, Inc.*, Nova Iork, 1999.

DEGTEROV S.; PELTON, A. D. Thermodynamic Calculation of Gas/Slag/Refractory Equilibria in Coal Gasification. In: *Corrosion of Materials by Molten Glass*, Amer. Ceram. Soc., pp. 91-103, 1996c.

DEGTEROV, S.; JUNG, I. H.; JAK, E.; KANG, Y. B.; HAYES, P.; PELTON, A. D. Thermodynamic Modeling of the Al₂O₃-CaO-CoO-CrO-Cr₂O₃-FeO-Fe₂O₃-MgO-MnO-NiO₂-SiO₂-S System and Applications in Ferrous Process Metallurgy. *Proc. VII Int'l. Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, South African Inst. Mining & Metallurgy*, Johannesburg, p. 839-849, 2004.

DEGTEROV, S.; PELTON, A. D. Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CrO-Cr₂O₃, CrO-Cr₂O₃-Al₂O₃, and CrO-Cr₂O₃-CaO Systems. *Journal of Phase Equilibria*, vol. 17, no. 6, p. 476-486, 1996a.

DEGTEROV, S.; PELTON, A. D. Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CrO-Cr₂O₃-SiO₂ and CrO-Cr₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ Systems. *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 17, No. 6, p. 488-494, 1996b.

DEGTEROV, S.; PELTON, A. D. Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CrO-Cr₂O₃-SiO₂-CaO System. *Metallurgical and Materials Transactions B*, V.28B, p.235-242, 1997.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Anuário Mineral Brasileiro, Edição 2005. DNPM, Brasília, DF, 2006.

FACTSAGE. Database documentations. Disponível em <<http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/>>. Acesso em 26 de janeiro de 2008.

FEPAM. Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais – Etapa Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.

FEPAM. Relatório sobre a Geração de Resíduos Perigosos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003.

GEVECI, A.; TOPKAYA, Y. and AYHAN, E. Sulfuric acid leaching of turkish chromite concentrate. *Minerals Engineering*, 15, 885-888, 2002.

GODINHO, M. Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista. Tese de doutorado, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, 2006.

GODINHO, M.; MARCILIO, N. R.; VILELA, A. C. F.; MASOTTI, L.; MARTINS, C. B. Gasification and Combustion of the Footwear Leather Wastes. *Journal of the American Leather Chemists Association*, v.102, p.182-190, 2007.

GODOLPHIM, R. R. Incineração em leito fixo de resíduos de couro “wet-blue” (projeto do incinerador, emissões de NO e cromo VI). Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2000.

GONÇALVES, M. M. Balanço Mineral Brasileiro. DNPM, Brasília, 2001.

GRANDO, G. C. S.; BIELEFELDT, W. V.; SICORSKI, R. S.; SECCHI, A. R.; VILELA, C. F. Modelagem termodinâmica aplicada no estudo de inclusões e lingoteabilidade de aços. *VI Oktober Fórum*, PPGEQ, UFRGS, 2007.

GUTTERRES, M. Considerações sobre o Curtimento ao Cromo e Meio Ambiente. *Revista do Couro*, Estância Velha, Ed. 131, p.28-29, 1997.

HECK, N. C.; VILELA, A. C. F.; KLUG, J. L. Avaliação termodinâmica do sistema CaO-SiO₂-MgO-CrO_x. *63º Congresso Anual da ABM*, Santos, 2008.

HOINACKI, E.; MOREIRA, M. V.; KIEFER, C. G. Manual básico de processamento do couro. Porto Alegre, SENAI/RS, 1994.

HOLAPPA, L.; XIAO, Y. Slags in ferroalloys production—review of present knowledge. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, p.429-438, agosto de 2004.

JANSSON, A.; BRABIE, V.; FABO, E.; SANSSON, S. Slag formation and its role in the ferrochromium production. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 31, p. 314-320, 2002.

JUNG, I. H.; DEGTEROV S.; PELTON, A. D. Thermodynamic Modeling of the MgO-Al₂O₃-CrO-Cr₂O₃ System. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 7, p. 1921-1928, 2005.

KANURI, A. M. Introduction to combustion phenomena. Gordon and Breach Science Publishers, 1975. 411 p.

KLUG, J. L. Aproveitamento do resíduo da incineração de couro como fonte de cromo na produção de aço inoxidável. Dissertação de mestrado, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, 2007.

- KOWALSKI, M.; SPENCER, P. J.; NEUSCHÜTZ, E. Phase diagrams in slag atlas. *Verlag Stahleisen GmbH*, 2ª edição, Düsseldorf, 1995.
- LEVENSPIEL, O. Chemical reaction engineering. John Wiley & Sons, 3ª ed., New York, 1999.
- MARTINS, C. M. Determinação das espécies de cromo nas cinzas da incineração de couro *wet-blue* em reatores de leito fixo e leito fluidizado. Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2001.
- MASON, R. L., GUNST, R. F. and HESS, J. L. Statistical Design and Analysis of Experiments. Wiley & Sons, 1989.
- MORITA, K. *et al.* Activity of chromium oxide in CaO-SiO₂ based slags at 1873 K. *Steel Research*, v.76, n.4, p.279-283, 2005.
- MORITA, K.; MORI, M.; GUO, M.; IKAGAWA, T.; SANO, N. Activity of chromium oxide and phase relations for the CaO-SiO₂-CrO_x system at 1873K under moderately conditions. *Process metallurgy, steel research*, v.70, no. 8+9, p. 319-324, 1999.
- MUAN, A. Equilibria in metal and oxide systems at high temperatures. *Spec. Publ. – Geol. Soc. S. Afr.*, v.7, 325-336, 1983.
- MUAN, A., OSBORN, E. F. Phase equilibria among oxide in steelmaking. *Addoson-Wesley*, 1965.
- NAKASUGA, T.; SUN, H.; NAKASHIMA, K. MORI, K. Reduction Rate of Cr₂O₃ in a Solid Powder State and in CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ Slags by Fe-C-Si Melts. *ISIJ International*, vol. 41, no. 9, p. 937-944, 2001.
- NOLASCO-SOBRINHO, P. J. Reciclagem de poeiras e lamas provenientes da fabricação de aço inoxidável. *Tese de doutorado*. EPUSP, São Paulo, 2004.
- OL'SHANSKII, Y. I.; TSVETKOV, A. J.; SHLEPOV, V. K. The system Cr-Cr₂O₃-CaO. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, v.96, p.1007-1009, 1954. *Chem. Abstr.*, v.49, p.2169, 1955.
- PEREIRA, S. V. Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas de incineração de resíduos de couro do setor calçadista visando à produção de sulfato básico de cromo. Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2006.
- PONTE FILHO, F. Gaseificadores de leito fixo, análise e modelo para otimização de projetos e pesquisas. Editora do centro gráfico do Senado Federal, 165 p., 1988.
- PRESERVAR. Levantamento de Resíduos Industriais, 2000 (não publicado).
- PRETORIUS, E. B.; MUAN, A. Activity-Composition Relations of Chromium Oxide in Silicate Melts at 1500°C under Strongly Reducing Conditions. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 6, p. 1364-1377, 1992.

PRETORIUS, E. B.; SNELGROVE, R.; MUAN, A. Oxidation State of Chromium in CaO-Al₂O₃-CrO_x-SiO₂ Melts under Strongly Reducing Conditions at 1500°C. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 6, p. 1378-1381, 1992.

PRIEBE, G. P. S. Avaliação das condições operacionais da produção de oleína obtida a partir de tecido subcutâneo de peles bovinas. Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2007.

RANKIN, W. J.; BISWAS, A. K. *Miner. Sci. Eng.*, v.7, p.89, 1975. *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C*, v.89, p.60, 1978. *Arch. Eisenhüttenwes.*, v.50, p.7, 1979.

ROBERTSON, B. E.; DUNFORD, H. B. The state of the proton in aqueous sulphuric acid. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, p. 5080, 1964.

SHIBASAKI, Y.; KANAMARU, F.; KOIZUMI, M.; KUME, S. CrO₂-Cr₂O₃ Phase Boundary Under High O₂ Pressures. *Journal of American Ceramic Society*, vol. 56, no. 5, p. 248-249, 1973.

SILVA, C. S.; PEDROSO, M. F. M. Série de cadernos de referência ambiental Vol. 5: Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. Centro de recursos ambientais (CRA-BA), Salvador, 2001.

SOUZA, R. M. P.; LEÃO, V. A.; PINA, P. S. Remoção de metais pesados em resíduos sólidos: o caso das baterias de celular. *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 58, no.4, p.375-379, Ouro Preto, 2005.

SPRINGER, H.; LUCCHESI, F. Estágio atual do tratamento de efluentes industriais líquidos e do aproveitamento de resíduos de curtumes. *Tecnicouro*, v.4, p.28-34, 1982.

UDY, M. J. Chromium – Chemistry of Chromium and Its Compounds. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1956.

USLU, E.; ERIC, R. H. The reduction of chromite in liquid iron-chromium-carbon alloys. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, vol.91, no.11, p.397-409, 1991.

VADAR, E., ERIC, R. H. and LETOWSKI, F. K. Acid Leaching of chromite. *Minerals Engineering*, Vol. 7, nº 5/6, p. 605-617, 1994.

VÄRNAMO. A demonstration plant for biofuel-fired combined heat and power generation based on pressurized gasification. *Berlings Skogs*, Trelleborg, 2001.

VIEIRA, M. S. Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos sólidos das indústrias coureira e calçadista visando a obtenção de cromato de sódio (VI). Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2004.

VILLIERS, J. P. R.; MUAN, A. Liquidus-Solidus Phase Relations in System CaO-CrO-Cr₂O₃-SiO₂. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 6, p. 1333-1341, 1992.

WINNACKER, K.; WEINGARTNER, E. Tecnología Química Tomo II – Química Industrial Inorgânica. Editora Gustava Gili, S.A., Barcelona, 1953.

XIAO, Y.; HOLAPPA, L. Determination of Activities in Slags Containing Chromium Oxide. *ISIJ International*, Vol. 33, No. 1, p. 66-74, 1993.

YATES, K.; WAI, H. A redetermination and extension of the H_0 scale of acidity in aqueous perchloric acid. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, p. 5408, 1964.

Apêndice A

Tratamento térmico de resíduos sólidos

Combustão, gaseificação e pirólise são os processos de conversão térmica disponíveis para o tratamento térmico de resíduos sólidos (BELGIORNO, 2003). A pirólise tem como produtos primários, gases (combustível ou de síntese), alcatrão e *char*; a combustão produz calor que pode ser utilizado em caldeiras. A gaseificação também produz gases, que podem ser utilizados para a produção de energia em turbinas a gás, motores, ou ainda em caldeiras (gás combustível), ou utilizado para a produção de amônia, metanol e outros produtos químicos (gás de síntese).

Sistemas de gaseificação são aplicados de maneira satisfatória para a produção de energia proveniente de biomassa. Também, apresentam-se como uma alternativa atrativa para a recuperação de energia através do tratamento térmico de resíduos sólidos. É particularmente bem aplicada no tratamento de resíduos industriais, pois os resíduos sólidos municipais apresentam problemas operacionais devido à heterogeneidade dos mesmos.

A.1 Gaseificação

A gaseificação é um processo de conversão térmica para produzir um gás combustível ou um gás de síntese para posterior utilização (BELGIORNO, 2003). Para tal, podem ser utilizados diferentes tipos de agentes de gaseificação - ar, O₂ e vapor de água.

A gaseificação pode ocorrer de maneira direta ou indireta. Na forma direta, o agente de gaseificação é utilizado para oxidar parcialmente o material, fornecendo energia para manter a temperatura do processo. Na gaseificação indireta, o processo é conduzido com agentes de gaseificação isentos de O₂, sendo que é necessário fornecer calor através de uma fonte externa. Vapor é o agente de gaseificação indireta mais comum por ser facilmente produzido e aumentar o conteúdo de hidrogênio do gás combustível. A pirólise é um tipo de gaseificação indireta onde é adicionado um gás inerte.

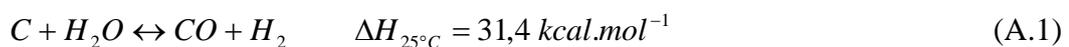
O poder calorífico do gás combustível formado em processos de gaseificação com ar é significativamente afetado pela presença de nitrogênio (N₂), conforme mostrado no trabalho de Belgiorno (2003).

Existem dois tipos fundamentais de gaseificadores: de leito fluidizado e de leito fixo. Os de leito fluidizado podem ser classificados, de maneira geral, de leito fluidizado borbulhante e de leito fluidizado circulante (ou rápido). Os de leito borbulhante operam com velocidades de fluidização moderadas e partículas maiores, mas apresentam elutriação de finos que causam baixo tempo de residência das partículas. Os reatores de leito circulante operam com velocidades mais altas e recirculação de sólidos, abatidos em um ciclone localizado no topo do reator. Isto aumenta o tempo de residência das partículas. Devido ao efeito da fluidização do leito, produzido pelo fluxo ascendente do agente de gaseificação, os gaseificadores de leito fluidizado não possuem zonas distintas no seu interior, ou seja, não possuem gradiente interno de temperatura.

Os gaseificadores de leito fixo podem ser classificados como de contra-corrente (*updraft gasifier*) e co-corrente (*downdraft gasifier*). No gaseificador contra-corrente a alimentação é realizada no topo do reator e o agente de gaseificação é introduzido na sua base. Neste tipo de operação apresentam-se as zonas de secagem, pirólise, redução e reação, a partir do topo. Na zona de secagem ocorre a perda da umidade; na zona de pirólise há a formação do *char* e a liberação da matéria volátil presente no material; na zona de redução produz-se o gás combustível. Como consequência deste tipo de configuração, o alcatrão formado na zona de pirólise é arrastado pela corrente de gás quente, formando assim, um gás com alto conteúdo de alcatrão (BELGIORNO, 2003).

Quando, em um gaseificador, o material é alimentado a partir do topo do reator e o agente de gaseificação é introduzido pela lateral, sobre a grelha, temos uma operação co-corrente. Neste tipo de operação o gás combustível é retirado debaixo da grelha. As mesmas zonas apresentadas na operação contra-corrente são observadas neste tipo de gaseificador. A vantagem consiste no fato de haver um efetivo craqueamento térmico do alcatrão formado na zona de pirólise, porém a troca de calor interna não é tão eficiente.

As reações A.1, A.2 e A.3 são responsáveis pela formação do gás combustível na zona de redução dos gaseificadores.



As reações A.1 e A.2, como mostrado por Ponte Filho (1988) possuem comportamento similar quanto à conversão de equilíbrio, sendo que o deslocamento para a formação dos produtos é favorecido a temperaturas superiores a 800°C. A reação A.3 é exotérmica, de forma que a formação dos produtos é favorecida a baixas temperaturas.

A.2 Combustão

A combustão é uma reação química entre um combustível e um comburente. Esta reação libera energia calorífica e luminosa.

Em sólidos a reação de combustão é heterogênea – ocorre entre um gás e uma partícula. Para sólidos não-porosos, como etapas clássicas deste tipo de reação estão: difusão do reagente através da camada gasosa que envolve a partícula; adsorção do reagente na superfície da partícula; reação na superfície; dessorção dos produtos da superfície da partícula; difusão dos produtos através da camada gasosa que envolve a partícula (LEVENSPIEL, 1999).

A taxa de combustão é determinada pela etapa mais lenta. No caso onde o carbono entra em combustão, sabe-se que as etapas de adsorção do reagente na superfície da partícula e de dessorção dos produtos da superfície da partícula são extremamente rápidas. A difusão dos produtos através da camada gasosa que envolve a partícula apresenta uma resistência que é função da velocidade relativa entre a partícula e o fluido, do tamanho da partícula e das propriedades do fluido, entre outros. O coeficiente de transferência de massa desta etapa aumenta com o incremento na velocidade do fluido e com a diminuição do tamanho da partícula.

Assim, dependendo das condições em que o processo ocorre, a taxa de combustão pode ser limitada pela etapa de difusão do reagente através da camada gasosa que envolve a partícula, reação na superfície ou difusão dos produtos através da camada gasosa. Para partículas de pequenas dimensões, com baixa temperatura na superfície e submetidas à elevada velocidade relativa, a resistência devido à camada gasosa (difusão dos reagentes e produtos) é baixa, e a taxa de combustão será controlado pela etapa de reação na superfície (controle cinético). Então, de acordo com a lei de Arrhenius, a taxa de combustão varia exponencialmente com a temperatura.

Para partículas maiores, com elevada temperatura na superfície e submetidas à baixa velocidade relativa, a etapa de reação na superfície é mais rápida que as etapas difusivas. Neste caso, o processo apresenta controle difusivo e a taxa de combustão varia pouco com a temperatura, mas é fortemente dependente do tamanho da partícula (KANURI,1975). Em geral, esta etapa é a controladora da combustão do carbono.

Das teorias propostas para descrever a reação de combustão de uma partícula de carbono, aquela apresentada por Kanuri (1975) parece ser a mais aceita. Foi observado experimentalmente que existem quantidades insignificantes de CO_2 e O_2 na região próxima a superfície da partícula, enquanto que, a certa distância há um máximo de CO_2 . A concentração máxima de CO ocorre na superfície da partícula – o CO é formado pela reação de Boudouard, onde CO_2 reage com o carbono presente na partícula – enquanto o CO_2 é produzido pela reação do CO com o O_2 a uma certa distância da superfície. Sendo a reação de formação de CO_2 fortemente exotérmica, a temperatura máxima ocorre nesta região.

A eficiência de combustão de um processo é determinada, principalmente, pelas seguintes variáveis: tempo de residência, turbulência e temperatura. Estas variáveis são conhecidas como os três T's da combustão. O tempo de residência depende fortemente da vazão de ar injetada na câmara de combustão. O tempo de residência ideal é estimado por meio de uma equação empírica proporcional ao volume e pressão da câmara de combustão e inversamente proporcional à vazão mássica de ar e temperatura. Para combustíveis gasosos são recomendados tempos de residência acima de 0,5 segundos, mas é importante observar a necessidade de disponibilizar uma intensidade térmica adequada na câmara de combustão – da ordem de 700.000 kcal/(h.m³) (GODOLPHIM, 2000).

O turbilhonamento ou grau de mistura entre os reagentes é determinado pelo número de Reynolds (Re). A transição do regime laminar para o turbulento depende do combustível gasoso utilizado. Kanuri (1975) apresenta esta faixa de transição para diversos combustíveis gasosos em combustão com ar – entre 2000 e 11000.

A.3 Emissões Atmosféricas

Os componentes principais responsáveis pela poluição atmosférica emitida no tratamento térmico de resíduos de couro são: material particulado, compostos de enxofre, óxidos de nitrogênio, dioxinas e furanos.

Cheremisinoff (1993) utiliza diferentes termos para descrever a origem e as características do material particulado. Podem ser pós (diâmetros entre 1 e 1000 µm) – partículas sólidas formadas, freqüentemente, em processos de moagem, filtração e nas operações de transporte de materiais sólidos; cinza volante (diâmetro inferior a 1 µm), geralmente arrastado nos gases exaustos da combustão; fumos (diâmetros entre 0,1 e 1 µm) – material formado pela condensação de vapores; fuligem (diâmetro entre 0,01 a 1 µm) – partículas formadas pela combustão incompleta, constituída de uma mistura de carbono e compostos voláteis condensados; e aerosol (diâmetros entre 0,01 e 100 µm) – partículas sólidas ou líquidas suspensas no ar.

Os compostos de enxofre são provenientes do enxofre presente no material combustível. O dióxido de enxofre (SO₂) é o principal produto da reação de combustão e sua emissão depende, exclusivamente, do teor de enxofre presente no combustível (resíduo). A forma mais comum de oxidação do SO₂ presente na atmosfera se dá a partir de sua reação com o radical hidroxila (OH•) formando ácido sulfúrico (H₂SO₄) e provocando a chuva ácida. A formação do radical hidroxila se dá com a incidência dos raios ultravioleta sobre a molécula de ozônio (O₃), formando oxigênio molecular e um átomo de oxigênio extremamente reativo que, em presença de água, forma o radical hidroxila. A oxidação do SO₂ segundo este mecanismo requer a presença dos poluentes atmosféricos monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂), além do ozônio (O₃) e umidade. Na etapa de gaseificação são formados compostos reduzidos de enxofre, tais como, o sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o sulfeto de carbonila (COS), que posteriormente são oxidados a dióxido de enxofre na etapa de combustão (VÄRNAMO, 2001).

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) ocorrem sob a formas de 6 compostos estáveis (NO , NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5) e um instável (NO_3), mas com vistas à análise das emissões atmosféricas de equipamentos de combustão apenas o NO , NO_2 e o óxido nitroso (N_2O) possuem relevância, sendo que os demais ocorrem em concentrações de equilíbrio extremamente baixas. Para formação do NO_x , os mecanismos principais de formação são o NO_x térmico, o NO_x combustível e o NO_x imediato que são bem descritos na tese de Godinho (2006).

As dioxinas e os furanos são definidas quimicamente como dibenzo-para-dioxinas policloradas (PCDD) e dibenzofuranos policlorados (PCDF), existindo cerca de 75 a 135 compostos diferentes, respectivamente. Todos estes compostos são sólidos à temperatura ambiente, com elevados pontos de fusão e ebulição, e apresentando solubilidade limitada em água. Entretanto, apenas 17 desses compostos são de interesse por sua toxicidade. O mais tóxico é a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-para-dioxina. As cinzas volantes (*fly ash*), formadas em processos de incineração, contém carbono residual, diversos compostos orgânicos (precursores), entre eles clorofenóis e propeno, átomos de cloro e íons metálicos (catalisadores) que se constituem nos ingredientes necessários para a formação das PCDD e dos PCDF. As PCDD e PCDF formam-se através de uma reação heterogênea na superfície das cinzas volantes. No meio científico são aceitas duas rotas para a formação de PCDD e PCDF. Em uma delas a formação ocorre a partir dos compostos orgânicos (precursores), que podem já estar presentes na superfície das cinzas volantes, ou serem adsorvidos para a sua superfície a partir da fase gasosa. A outra rota envolve a estrutura do carbono residual contido na superfície das cinzas volantes. A decomposição oxidativa do carbono residual, catalisada por íons de Cu e Fe, gera uma série de compostos, entre eles os de PCDD e os PCDF. Nesta rota, a faixa ótima de temperatura para a formação das PCDD e dos PCDF situa-se entre 300 e 400°C. A formação das PCDD/F está intimamente associada à relação entre o cloro e o enxofre (Cl/S) presentes no combustível (no caso resíduos de couro).

Apêndice B

Metodologia para a determinação de cromo total em cinzas de couro

B.1 Reagentes

Este tópico é baseado na norma ASTM D 2807 (1993), e os seguintes reagentes são utilizados:

- Ácido nítrico (HNO_3) concentrado;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado;
- Ácido perclórico (HClO_4) com 70-72%;
- Ácido fosfórico 40% (H_3PO_4). Preparação: diluir 45 ml de ácido fosfórico 85% com água até 100 ml;
- Solução de iodeto de potássio (KI), 10%. Preparação: dissolver 10g de KI e avolumar com água destilada à 100ml.
- Solução indicadora de amido 2%, preparada conforme procedimento de manual de laboratório;
- Solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1N ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Preparação: Dissolver 24,85 g de tiosulfato de sódio em água deionizada, adicionar 1 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3), e diluir à 1 L. Padronização: Secar dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) à 130°C por 2 h e deixar esfriar em dessecador. Pesar em erlenmeyer de 250 ml, 0,200 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ com precisão 0,0001 g. Dissolver em 50 ml de água; adicionar 4 ml de ácido clorídrico (HCl) 1:1, 20 ml de solução de KI (iodeto de potássio) colocada em local escuro por 5 min. Titular com a solução de tiosulfato para padronizar. Quando a coloração da solução ficar enfraquecida à castanho-esverdeada, adicionar 2 ml de solução de amido 2% e continuar a

titulação até que a solução azul escura passe à azul claro. Anotar este volume. Calcular a normalidade da solução da seguinte maneira: Normalidade = $A/(0,04903 \cdot B)$; onde: A é a massa, em gramas, de $K_2Cr_2O_7$ utilizados; B é o volume, em ml, requeridos para titulação. Expressar a normalidade como sendo “N”. A solução de tiosulfato é totalmente estável, mas necessita uma repadronização após um mês.

B.2 Procedimento

Baseado na norma ASTM D 2807 (1993) e Martins (2001), os seguintes passos devem ser tomados para proceder à digestão da amostra:

- Pesar aproximadamente 0,1 g de amostra em erlenmeyer de 250 ml e anotar o valor, em gramas como sendo “M”.
- Adicionar, na seqüência: 20 ml de ácido nítrico, 15 ml de ácido perclórico e 10 ml de ácido sulfúrico (observa-se uma coloração marrom).
- Iniciar o aquecimento da solução em uma chapa quente – colocar um funil sobre o erlenmeyer com finalidade de realizar aquecimento sobre refluxo. A cor marrom inicial da amostra passa a uma coloração verde e após, vermelho-alaranjado. Quando a amostra adquire tal coloração, deve permanecer por mais 2 minutos em ebulição.
- Retirar o erlenmeyer da chapa quente e o funil do erlenmeyer e a amostra é posta em repouso até atingir a temperatura ambiente. Completar o volume até 125 ml com água destilada.
- A amostra é novamente posta sobre a chapa de aquecimento até 7 minutos após a ebulição da amostra.
- Retirar a amostra da chapa de aquecimento e novamente ela é resfriada até a temperatura ambiente.
- A amostra solubilizada é avolumada até 200 ml, e transferida para frascos adequados e conservadas sob refrigeração até procederem-se às determinações de cromo total.

Para a determinação de Cromo Total pelo método titulométrico do tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) a norma ASTM D 2807 (1993) é seguida:

- Retirar uma alíquota de 20 à 50 ml da solução obtida da etapa de digestão ácida da cinza. Expressar como sendo “A”;

- Adicionar 30 ml de H₃PO₄ (40%) e 20 ml de solução de KI, 10%, à solução anterior;
- A amostra é colocada no escuro por 5 minutos;

Titular com a solução padrão de tiosulfato de sódio (aproximadamente 0,1N). Quando a coloração da solução for enfraquecendo para um castanho-esverdeado, adicionar 2 ml de solução de amido 2% e continuar a titulação até que a coloração verde escuro passe a ser verde claro. Anotar este valor, em ml como sendo “V”.

B.3 Cálculos

A fórmula de cálculo apresentada na Equação B.1, foi adaptada da norma ASTM D 2807 (1993).

$$C = 100 \times \left(\frac{0,02533 \times 200 \times V \times N}{A \times M} \right) \quad (\text{B.1})$$

Onde C é o valor da porcentagem de massa de Cr₂O₃ na amostra sólida inicial; V é o volume, em ml, da solução de tiosulfato de sódio utilizada; N representa a normalidade desta solução, em N; A é a alíquota da solução obtida da etapa de digestão da amostra utilizada e; M, a massa de cinzas utilizada, em g.

Apêndice C

Projeto do forno utilizado nos experimentos de redução carbotérmica

Um desenho esquemático do desenho do forno é apresentado na Figura C.1. A Figura contém as seguintes partes: 1.00, tampa superior; 1.01, visor; 1.02, saída dos gases; 1.03, tomada de amostra; 1.04, entrada termopar; 1.05, conector termopar; 2.00, câmara refratada; 2.01, refratário e isolante; 2.02, suporte cerâmico; 2.03, anel de fixação; 2.04, câmara de aquecimento 5kw 1700°C; 2.05, termopar; 2.06, cacinho; 2.07, suporte cerâmico para o cacinho; 2.08, tubo de alumina 3" (99,8 % de Al_2O_3); 2.09, elemento de aquecimento (MoSi_2); 3.00, tampa inferior; 3.01, entrada para gases; 3.02, tampa para movimentação do cacinho; 3.03, parafusos de fixação da tampa e; 4.00, suporte.

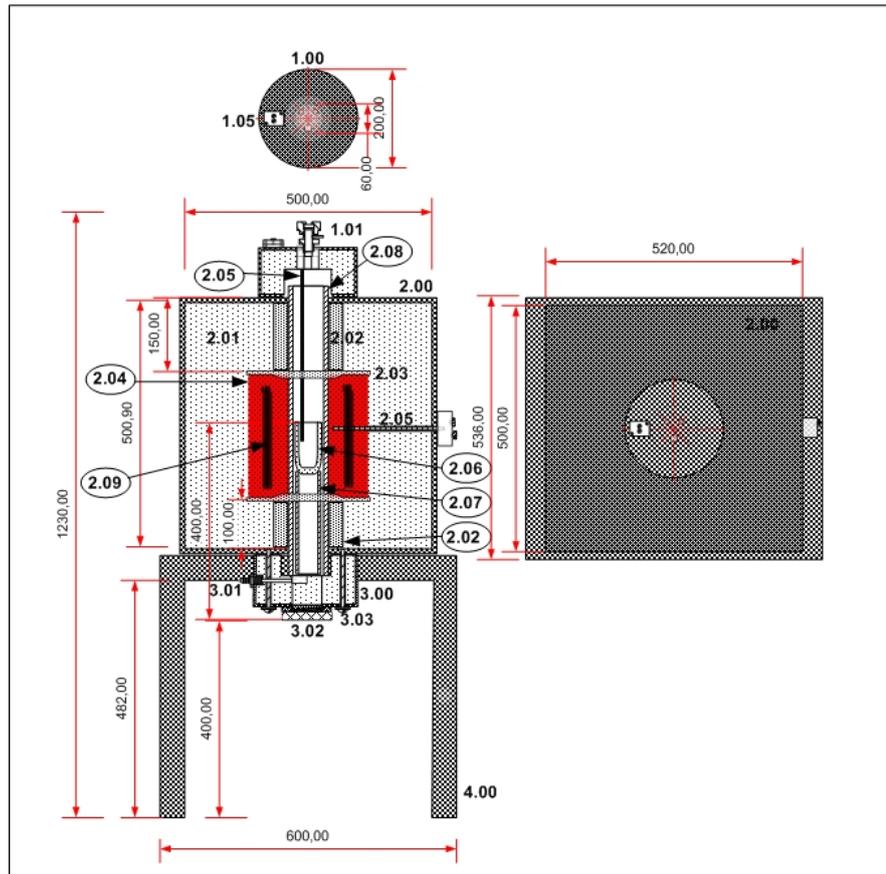


Figura C.1: Detalhes em corte do Forno utilizado nos experimentos. Escala: 1/10

Apêndice D

Metodologia de digestão de Fe-Cr-AC para análise de metais

Este método é uma adaptação da norma NBR 6844 (ABNT, 1981) para digestão dos metais visando posterior determinação por técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma (EA) e espectrometria de absorção atômica (AA). Os metais a serem determinados pela técnica de emissão de plasma foram os seguintes: cromo, silício, titânio e fósforo. A técnica de absorção atômica visou determinar apenas o cromo.

D.1 Materiais Necessários

Cadinhos de ferro de 50 ml; bico de Büchner; bandeja preferencialmente de aço inoxidável; Béquers de 250 ml; Béquer de 600 ml; bastão de vidro; capela; bomba de vácuo; chapa de aquecimento; Kitasato; funil de Büchner; e balão volumétrico de 100-250 ml.

D.2 Reagentes

Peróxido de sódio seco (Na_2O_2); ácido clorídrico (HCl), 1:3 (ml de reagente:ml de água); ácido nítrico (HNO_3), 1:1; e água destilada quente.

D.3 Procedimento

- Pesar 0,1g de amostra com granulometria menor que $63\mu\text{m}$ em cadinho de ferro de 50 ml e adicionar 2 g de peróxido de sódio (Na_2O_2) seco. Misturar, intimamente, o conteúdo do cadinho com um bastão de vidro;
- Aquecer o cadinho, gradualmente, em bico de Büchner até $600-700^\circ\text{C}$ (cor vermelho escuro) até a fusão da mistura. Quando a mistura estiver fundida, submeter o cadinho a um ligeiro movimento de rotação para evitar partículas aderentes às paredes do mesmo;
- Resfriar rapidamente, tampar o cadinho e descolar o produto da fusão, golpeando o fundo do cadinho em uma bandeja;

- Transferir o produto da fusão para um béquer de 250 ml, adicionar 8 ml de ácido nítrico (HNO_3) 1:1 e lavar o cadinho, uma vez, com 2 ml de ácido clorídrico (HCl) 1:3 e em seguida com água, transferindo os líquidos para o béquer de 250 ml, utilizando a capela para este procedimento;
- Paralelamente, aquecer água destilada em béquer de 600ml com o uso de uma chapa de aquecimento;
- Completar o béquer até, aproximadamente, 60 ml com água quente e agitar com um bastão de vidro;
- Filtrar em papel filtro de faixa branca (poros com 25 μm , em média) de 11 cm de diâmetro com Kitasato e funil de Büchner, lavar o béquer e o resíduo com água quente;
- Completar o volume em balão volumétrico de 100 ml;
- Paralelamente fazer uma prova em branco, usando as mesmas quantidades e volumes dos reagentes, exceto a amostra.