



Walter Eduardo Lazo Málaga

**Obtenção do Óxido de Cromo a Partir de
Finos de uma Liga FeCr-alto carbono**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Rio de Janeiro
Setembro de 2009

Walter Eduardo Lazo Málaga

**Obtenção do Óxido de Cromo a Partir de
Finos de uma Liga FeCr-alto Carbono**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Dr. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Orientador e Presidente

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio

Dr. Francisco José Moura

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio

Dr. Olavo Barbosa Filho

Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico
da PUC - Rio

Rio de Janeiro, 11 de Setembro de 2009

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Walter Eduardo Lazo Málaga

Graduou-se em Engenharia Metalúrgica pela UNSA (Universidad Nacional de San Agustín), Arequipa-Perú (2002) e é Técnico em Mecânica de Produção pelo ISPPD (Instituto Superior Pedro P. Díaz), Arequipa-Perú (1995).

Ficha Catalográfica

Lazo Málaga, Walter Eduardo

Obtenção do óxido de cromo a partir de finos de uma liga FeCr-alto carbono / Walter Eduardo Lazo Málaga ; orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi. – 2009.

73 f. : il.(color.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Ustulação alcalina. 3. Óxido de cromo. I. Brocchi, Eduardo de Albuquerque. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

A meus pais pelo apoio incondicional

Agradecimentos

A meus pais e irmãos pelo apoio.

Ao professor Eduardo Brocchi pela orientação, parceria, apoio e paciência para a realização deste trabalho.

A aluna Amanda Brandão por toda a imprescindível colaboração e solidariedade.

Aos meus amigos da PUC-Rio.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para este trabalho.

Resumo

Málaga, Walter Eduardo Lazo; Brocchi, Eduardo de Albuquerque. **Obtenção do Óxido de Cromo a Partir de finos de uma Liga FeCr-alto Carbono.** Rio de Janeiro, 2009. 73p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O trabalho tem como motivação principal conciliar a crescente demanda de cromo em aplicações específicas com o aproveitamento de um resíduo industrial que está na forma de finos de baixo valor agregado. Desta forma, se estuda a possibilidade de recuperar o cromo, na forma de óxido, que está contido em finos da liga Fe-Cr Alto Carbono. Inicialmente, foi estudado o efeito das variáveis relevantes (temperatura, proporção dos reagentes) sobre a ustulação da liga com os hidróxidos de Na e Mg. Os resultados foram baseados na solubilização do produto ustulado e a subsequente obtenção de uma solução rica em cromo separada de um composto rico em ferro. A etapa final envolve a precipitação do óxido de cromo. Os materiais envolvidos foram caracterizados por análise química, difração de raio-X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados qualitativos indicam a viabilidade do processo, mas, condições otimizadas devem ser identificadas visando uma maior eficiência do mesmo.

Palavras-chave

Ustulação alcalina; óxido de cromo.

Abstract

Málaga, Walter Eduardo Lazo; Brocchi, Eduardo de Albuquerque. (Advisor). **Obtaining Chromium Oxide from fine FeCr high-carbon alloy**. Rio de Janeiro, 2009. 73p. MSc. Dissertation - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The investigation main motivation is to combine the growing chromium demand for specific applications with the reuse of a low value Cr-Fe-carbon alloy. Thus, it has been studied the possibility of recovering chromium, in the oxide form, from fines generated in the production of Fe-Cr High Carbon. Initially, the effect of relevant variables (temperature, ratio of reactants) on the alloy roasting with Na and Mg hydroxides, were studied. Then, the chromate solubilization followed by the chromium oxide precipitation have been carried out. The materials involved in the work have characterized by chemical analysis, DRX and MEV/EDS. The qualitative results indicated that the method can be applied but further experiments has to be carried out to optimize the process.

Keywords

Alkaline roasting; chromium oxide.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1. Processos de obtenção do óxido de cromo (Cr_2O_3) a partir da cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$):	19
3.1.1. Processo tradicional (Ustulação – solubilização seletiva – precipitação do hidróxido/ calcinação)	19
3.1.2. Processo tradicional (Ustulação – solubilização seletiva – precipitação do óxido)	21
3.1.3. Processo baseado nos princípios de produção limpa e indústria ecológica (Ustulação – solubilização seletiva – reação aquecida com carbono)	22
3.2. Processos de obtenção do óxido de cromo (Cr_2O_3) a partir dos finos da liga de FeCrAC:	23
3.2.1. Diagrama $\Delta G^\circ \times T$	24
3.2.2. Diagrama da Composição de Equilíbrio	28
3.2.3. Variação de massa durante a Ustulação	30
3.2.4. Solubilização	31
3.2.5. Precipitação Seletiva	32
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
4.1. Metodologia Experimental	34
4.2. Ustulação	35
4.2.1. Parâmetros Operacionais	37
4.3. Solubilização	38
4.4. Filtragem	38
4.5. Precipitação do hidróxido de cromo (III)	41
4.6. Métodos Analíticos, análise e caracterização da amostra	45
4.6.1. Análise Granulométrica	45
4.6.2. Difratomia de Raios X (DR-X)	45

4.6.3. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV/EDS)	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1. Caracterização da liga de ferro e cromo com alto teor de carbono	47
5.1.1. Análise Granulométrica	47
5.1.2. Difração de Raios-X da liga	48
5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS) da liga	49
5.2. Processamento químico do resíduo	52
5.2.1. Ustulação / Solubilização	52
5.2.2. Precipitação seletiva	63
6 CONCLUSÕES	70
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

Lista de tabelas

Tabela 1 - ΔG° para cada reação, na faixa de temperatura entre 0°C e 1200°C, com o reagente NaOH.	25
Tabela 2 - ΔG° para cada reação, na faixa de temperatura entre 0°C e 1200°C, com o reagente $Mg(OH)_2$	26
Tabela 3 - Variação de massa da amostra utilizando NaOH.	30
Tabela 4 - Variação de massa da amostra utilizando $Mg(OH)_2$.	31
Tabela 5 - Distribuição granulométrica do resíduo FeCrAC	47
Tabela 6 - Avaliação quantitativa referente ao Espectro da Figura 27	51
Tabela 7 - Tabela de reprodutibilidade a 500°C e 700°C	52
Tabela 8 - Porcentagem de perda de peso usando os reagentes com uma relação de 47,5% FeCr para 52,5% NaOH a 500, 600, 700 e 800°C	54
Tabela 9 - Solubilização com NaOH com uma relação de 47,5FeCrAC / 2,5NaOH a 500°C, 600°C, 700°C e 800°C	56
Tabela 10 - Dados referentes à solubilização com NaOH e à massa restante após a filtração da solução.	58
Tabela 11 - Porcentagem de perda de peso com diferentes relações de reagentes a 500°C, 600°C e 700°C	58
Tabela 12 - Solubilização com $Mg(OH)_2$ com uma relação de 65% FeCrAC / 35% $Mg(OH)_2$ a 500, 600, 700°C	60
Tabela 13 - Solubilização com $Mg(OH)_2$ com uma relação de 71% FeCrAC / 29% $Mg(OH)_2$ a 500, 600, 700 e 800°C	60
Tabela 14 - Perda de peso da amostra, a 500°C, no decorrer do tempo	61
Tabela 15 - Perda de peso da amostra, a 600°C, no decorrer do tempo	62
Tabela 16 - Perda de peso da amostra, a 700°C, no decorrer do tempo	62
Tabela 17 - Perda de peso da amostra, a 800°C, no decorrer do tempo	62
Tabela 18 - Dados referentes à solubilização com NaOH e ao processo de precipitação do óxido de cromo	64
Tabela 19 - Avaliação quantitativa referente ao espectro da figura 36	66
Tabela 20 - Avaliação quantitativa referente ao espectro da figura 39	68

Lista de Figuras

Figura 1 - Diagrama de Ellingham para o reagente NaOH	25
Figura 2 - Diagrama de Ellingham para o reagente $Mg(OH)_2$.	27
Figura 3 - Diagrama de Ellingham para as duas reações de ustulação	27
Figura 4 - Diagrama de distribuição das espécies com NaOH.	29
Figura 5 - Diagrama de distribuição das espécies com $Mg(OH)_2$.	29
Figura 6 - Diagrama Eh X Ph para o Sistema Cr- H_2O	32
Figura 7 - Fluxograma geral do processo experimental com o uso de NaOH na ustulação	34
Figura 8 - Representação esquemática da aparelhagem experimental	36
Figura 9 - Disposição do equipamento na linha de ustulação	37
Figura 10 - disposição da amostra dentro do forno	37
Figura 11 - (a) Solubilização com Agitador magnético usando NaOH; (b) Solubilização com Agitador magnético usando $Mg(OH)_2$	38
Figura 12 - Disposição do equipamento na linha de filtragem	39
Figura 13 - Disposição da amostra na estufa	39
Figura 14 - (a_1) Resíduo de Hematita depois da filtragem com NaOH; (a_2) resíduo de hematita calcinado; (b_1) Resíduo de Hematita depois da filtragem com $Mg(OH)_2$; (b_2) resíduo de hematita calcinado	40
Figura 15 - a) Solução de cromato de sódio depois da filtragem; b) Solução de cromato de magnésio depois da filtragem	40
Figura 16 - Solução com cromato dissolvido, depois da adição de H_2SO_4 , com pH igual a 0,97	41
Figura 17 - Adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) à solução	42
Figura 18 - Medição do H_2O_2 residual	42
Figura 19 - Solução com pH igual a 9,05 depois da adição de hidróxido de sódio (NaOH)	43
Figura 20 - Precipitação do hidróxido de cromo (III) $[Cr(OH)_3]$	43
Figura 21 - Solução sendo filtrada	44
Figura 22 - $Cr(OH)_3$ em barquetes, no forno, para ser calcinado	44
Figura 23 - Óxido de cromo (Cr_2O_3)	44
Figura 24 - Liga de FeCr-alto C em pó	45
Figura 25 - Difração de Raios-X (DRX) FeCrAC	48
Figura 26 - Micrografia da liga FeCrAC por MEV	49

Figura 27 - Análise por EDS da liga FeCrAC	50
Figura 28 - Resultados quantitativos do EDS	51
Figura 29 - Diagrama de reprodutibilidade a 500 °C e 700 °C	53
Figura 30 - Porcentagem de perda de peso NaOH com uma relação de 47,5% FeCr / 52,5% NaOH a 500°C, 600°C, 700°C e 800°C	55
Figura 31 - Gráfico comparativo entre a massa da amostra antes e depois do teste de solubilização para as temperaturas de ustulação de 500, 600, 700 e 800°C com NaOH	57
Figura 32 - Diagrama de perda de peso com diferentes relações de reagentes de FeCrAC/Mg(OH) ₂ a 500°C, 600°C, 700°C e 800°C	59
Figura 33 - Gráfico comparativo entre a massa da amostra antes e depois do teste de solubilização para as temperaturas de ustulação de 500, 600, 700 e 800°C com Mg(OH) ₂	61
Figura 34 - Diagrama da Curva Cinética com 0,5 FeCrAC/ 0,5 Mg(OH) ₂ a 500, 600, 700C e 800°C	63
Figura 35 - Micrografia (MEV) do resíduo não solubilizado	65
Figura 36 - Gráfico de EDS referente ao resíduo não solubilizado	65
Figura 37 - Difratoograma do resíduo não solubilizado.	66
Figura 38 - Micrografia (MEV) do produto gerado na calcinação	67
Figura 39 - Gráfico de EDS referente ao produto gerado na calcinação	68
Figura 40 - Difratoograma do produto da calcinação	69