

1

INTRODUÇÃO

O metal de transição cromo, cujo símbolo é Cr, possui número atômico 24 e massa atômica 51,9961 u. Ele é um bom condutor de calor e eletricidade, sendo um metal duro com pontos de fusão (1907°C) e ebulição (2671°C) elevados. Como característica principal é altamente resistente à corrosão, visto que, no seu estado puro, não reage quimicamente com muitas substâncias. Desse modo, ele é empregado principalmente em metalurgia para revestir outros metais, conferindo ao material maior resistência à corrosão.

Em 1761, o alemão Johann Gottlieb Lehmann encontrou o mineral crocoíta (PbCrO_4) denominando-o de vermelho chumbo^[1]. No entanto, pensou erradamente que era composto de chumbo e selênio. Somente em 1797, quando o químico francês Nicolas-Louis Vauquelin recebeu alguns cristais de crocoíta, que os cientistas realizaram a importância desse mineral, pois ele continha um elemento metálico completamente desconhecido. No ano seguinte, Vauquelin conseguiu obter o cromo no estado puro.

Quase nunca o metal cromo puro é encontrado na natureza, mas sim combinado com outros elementos como oxigênio, ferro e chumbo compondo os minerais e minérios. Estima-se que a crosta terrestre contenha aproximadamente 0,01% de cromo, o que o torna menos comum que o ferro, porém mais abundante do que o ouro. O principal minério de cromo é o mineral cromita. A composição teórica da cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) é de 68% de Cr_2O_3 e 32% de FeO. No entanto, esses valores nunca são encontrados nos minerais naturais devido à presença das impurezas. O magnésio e o alumínio também encontram-se presentes na estrutura cristalina da cromita. Desta forma, a fórmula geral da cromita pode ser descrita como $(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O} \cdot (\text{Al}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_3$.

Com base no ano de 2007^[2], as reservas mundiais de minério de cromo são da ordem de 1,8 bilhões de toneladas e estão concentradas, majoritariamente, no Cazaquistão (26,1%), na África do Sul (15%) e na Índia (3,2%). Esses três países também destacaram-se mundialmente em relação à produção de cromita que foi de 20 milhões de toneladas. O Brasil ainda permanece com uma modesta participação na produção de cromo, da ordem de

0,3% das reservas e 1,3% da oferta mundial de cromita. Nos últimos doze anos não houve aporte de novas reservas.

As reservas brasileiras de cromo resultam em 14,2 milhões de toneladas com 4,6 milhões de toneladas de óxido de cromo contido. Grande parte destas reservas concentra-se geograficamente no estado da Bahia. No entanto, os estados do Amapá e Minas Gerais também possuem reservas de cromo.

A demanda em escala global de cromo e compostos de cromo tem aumentado consideravelmente na indústria metalúrgica, química e refratária. Os compostos de cromo hexavalente são extremamente prejudiciais ao ser humano, pois são carcinogênicos, tóxicos e corrosivos. Sendo assim, o desenvolvimento de uma produção mais segura de compostos de cromo hexavalente é de grande importância para a sustentabilidade de uma economia social.

Apesar de muitos minerais conterem cromo, a cromita é o único minério comercial desse elemento^[3]. Ela tem sido objeto de estudo de inúmeras pesquisas. Processos hidrometalúrgicos ou pirometalúrgicos são freqüentemente empregados. A partir da cromita podem-se produzir trióxido de cromo ou óxido de cromo (III). No processo tradicional de produção de óxidos de cromo hexavalente, que utiliza a temperatura de 1100°C na ustulação seguida de lixiviação com água e cristalização por evaporação em múltiplas etapas, a utilização necessária de recursos e energia é geralmente pequena.

Visando a produção de óxido de cromo pelo processo tradicional, deve-se, no estágio inicial, converter o minério de cromita insolúvel em um composto de cromato hidrofílico. O melhor meio de se promover essa conversão é através da ustulação do minério cromita com a mistura de carbonato de sódio, calcário e dolomita por algumas horas produzindo cromato de sódio, óxido de magnésio e hematita. A função do calcário e da dolomita é atuarem como separadores mecânicos, permitindo que o gás oxigênio reaja com a cromita e o carbonato de sódio. Os produtos são submetidos a um teste de solubilização em água, no qual o cromato de sódio é o único que se solubiliza. Este é, então, extraído da água e convertido em dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Por fim, para a obtenção de óxido de cromo (Cr_2O_3), o dicromato de sódio é posto para reagir com sulfato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), obtendo também o subproduto sulfato de sódio (Na_2SO_4).

Aparentemente é possível substituir o carbonato de sódio por outros reagentes alcalinos como o hidróxido de sódio, de potássio ou magnésio. Comercialmente, seria mais interessante utilizar este último pois, teoricamente, o subproduto gerado seria o sulfato de magnésio, que contém um significativo

valor agregado, diferentemente do sulfato de sódio que é extremamente comum e de baixo valor econômico.

Todavia, nesse tradicional processo de produção de óxido de cromo, é descartada grande quantidade de resíduos e gases que contenham cromo, provocando sérios impactos de poluição em águas subterrâneas, rios e na própria saúde humana. Visando amenizar esses problemas, foi desenvolvido pelo Instituto de Engenharia de Processo na Academia Chinesa de Ciências um processo de produção, considerado mais limpo, de óxido de cromo a partir da cromita. Esse novo processo é baseado nos princípios de produção limpa e indústria ecológica.

A tradicional ustulação oxidativa do minério cromita com carbonato de sódio a 1100°C, em um forno rotativo, é substituída por um sistema no qual ocorre a fundição do minério cromita com hidróxido de sódio em presença de ar, a 300°C, para que, dessa forma, haja uma oxidação do cromo com o oxigênio produzindo cromato de sódio, hematita e vapor d'água. O cromato de sódio é separado da hematita ao serem submetidos a um teste de solubilização em água, o primeiro permanece solúvel enquanto que a hematita passa a constituir o resíduo e é descartada. O cromato de sódio é convertido, ainda em solução, em dicromato de sódio por meio da acidulação da mistura. Este é reduzido para óxido de cromo por uma reação aquecida com carbono, formando o subproduto carbonato de sódio.

O consumo de cromita relaciona-se diretamente ao consumo de aço inoxidável que responde por quase 100% da aplicação final desta commodity. A demanda interna do minério cromita está direcionada para a indústria metalúrgica. Assim, a principal aplicação da cromita é para a fabricação de ligas de ferro-cromo na indústria metalúrgica. Essas ligas são destinadas ao abastecimento da indústria siderúrgica, sendo imprescindíveis para a produção de aços especiais. Elas representam 15 a 18% na composição do aço inoxidável.

Uma das maiores produtoras de ligas ferro-cromo no Brasil é a FERBASA (Cia, Ferro-Ligas da Bahia S/A). Ela está entre as 500 maiores empresas do país e as 20 maiores do estado da Bahia. Foi fundada em 1961 e, dois anos depois, colocou em operação o seu parque industrial metalúrgico com o intuito de produzir ferro-cromo^[4]. A companhia exerce, hoje, um papel decisivo no desenvolvimento econômico e social nas regiões onde está instalada. O grupo FERBASA, somente em 2008, produziu 163.052 t de ferro-cromo- alto teor de carbono (FeCrAC), 22.598 t de ferro-cromo-baixo teor de carbono (FeCrBC),

13.674 t de ferro-silício-cromo e 65.872 t de ferro-silício 75% ^[5]. O Ferro Cromo Alto Carbono é uma liga que possui como principal característica a presença de teor de carbono acima de 4%. Já a liga de Ferro Cromo Baixo Carbono apresenta teor máximo de carbono de 0,15%.

No processo de produção da liga de ferro-cromo, há a geração de dois tipos de compostos, os granulados e os finos. Os granulados possuem diâmetro adequado para serem inseridos no alto-forno. No entanto, os finos, por serem extremamente pequenos, não seguem o mesmo caminho que os granulados e são, então, estocados para comercialização futura.

Por possuir diversas aplicações industriais como pigmentos de tintas e vernizes, esmaltes, abrasivos, catalisadores entre outras, o óxido de cromo é muito procurado no mercado. Porém, ele possui um alto valor agregado. Diante dessa intensa demanda de óxido de cromo surgiu a idéia de obtê-lo não a partir da cromita, mas a partir dos finos da liga de ferro-cromo, que possuem um baixo valor financeiro. Sendo assim, torna-se viável a produção de um composto químico de alto valor agregado por meio de outro desvalorizado economicamente.

A produção de óxido de cromo por meio dos finos da liga de ferro-cromo de alto teor de carbono é o objetivo principal desta tese. O processo de fabricação inicia-se com a reação de ustulação sólido-sólido dos finos de FeCrAC com uma base, a mais utilizada é o hidróxido de sódio. Esse processo é praticamente igual ao já descrito anteriormente para a produção, mais limpa, de óxido de cromo a partir de cromita, o que diferencia ambos é que, no primeiro caso, a cromita é posta para reagir com a base e, no segundo, é a liga de FeCrAC.

Os produtos finais, com a utilização da base hidróxido de sódio, são o óxido de cromo e o sulfato de sódio. Porém, tendo em vista que o sulfato de magnésio é valorizado no mercado, como já mencionado anteriormente, pensou-se, após a realização de diversos testes com o hidróxido de sódio, em produzir o sulfato de magnésio com a utilização do reagente alcalino hidróxido de magnésio na reação de ustulação com o minério cromita, objetivando aumentar o valor agregado dos produtos finais e, conseqüentemente, a margem de lucro no processo produtivo do óxido. Desse modo, não somente o óxido de cromo teria um alto valor financeiro, mas também o sulfato de magnésio. Este possui como o óxido de cromo diversas aplicações, ele é empregado principalmente como corretor da deficiência de magnésio no solo e no cultivo de plantas em pomares sendo altamente procurado pela indústria agrícola.

É interessante mencionar que a obtenção do óxido de cromo a partir da solução de cromato também pode ser feita a partir da reação deste com o peróxido de hidrogênio, ao invés do sulfato de amônia, visto que aquele além de não ser um composto contaminante é facilmente encontrado no mercado.

Portanto, em linhas gerais, este trabalho visa uma caracterização dos finos da liga de ferro-cromo de alto teor de carbono assim como um estudo sobre o processamento químico da mesma por ustulação alcalina seguida de solubilização em água e precipitação do hidróxido de cromo.