

3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esse capítulo tem como objetivo principal fornecer um maior esclarecimento teórico sobre os processos de obtenção de óxido de cromo. Acredita-se que a apresentação de uma fundamentação teórica torna mais fácil a compreensão sobre a escolha da metodologia experimental que será mostrada no capítulo seguinte.

Como já comentado na introdução desta tese, não há somente um único meio de se obter óxido de cromo. Serão apresentadas algumas opções, acompanhadas de uma avaliação termodinâmica no que diz respeito ao comportamento do sistema experimental, para se obter o mesmo produto desejado.

Serão apresentados alguns processos de obtenção do óxido de cromo a partir do minério cromita, e, logo após, a partir dos finos da liga de ferro-cromo de alto teor de carbono.

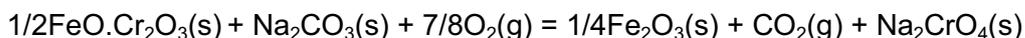
3.1.

Processos de obtenção do óxido de cromo (Cr_2O_3) a partir da cromita ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$):

Entre os processos conhecidos para a obtenção de cromo a partir da cromita temos:

3.1.1.

Processo tradicional (Ustulação – solubilização seletiva – precipitação do hidróxido/ calcinação)

3.1.1.1.**Ustulação****3.1.1.2.****Solubilização seletiva**

Nesta etapa, os produtos da ustulação são dissolvidos em água, ocasionando a precipitação da hematita e a permanência do cromato de sódio na solução. O resíduo, composto de Fe_2O_3 , é descartado.

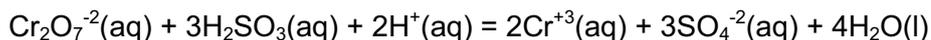
3.1.1.3.**Precipitação do hidróxido/calcinação para obtenção do óxido**

À solução, adiciona-se ácido sulfúrico, para que ocorra a conversão do cromato em dicromato de sódio de acordo com a reação seguinte:

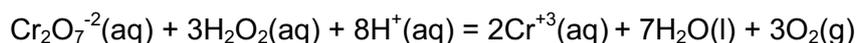


O cromo (VI), na ausência de outros íons metálicos, é solúvel para toda a faixa de pH, desse modo, para se conseguir precipitar o seu hidróxido é necessário primeiro reduzi-lo. Essa redução pode ser feita com a adição de sulfito de sódio (Na_2SO_3) que dissocia-se resultando nos íons SO_3^{-2} e Na^+ . O ácido sulfuroso é, então, formado e passa a reagir com o ânion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ formado pela dissociação do dicromato de sódio.

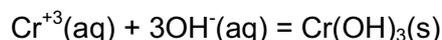
Após a formação do dicromato de sódio, é acrescentado na mesma solução sulfito de sódio



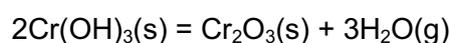
Há uma segunda alternativa para a redução do cromo de carga +6 para +3. Ela envolve a adição de peróxido de hidrogênio na solução em vez de sulfito de sódio, os produtos gerados por meio dessa reação são mostrados a seguir:



Objetivando a formação de hidróxido de cromo, é preciso mudar o pH do meio para básico. Desse modo, adiciona-se hidróxido de sódio, por exemplo, na solução.



O hidróxido de cromo precipita assim que é formado. Ele é, então, levado a um forno para ser submetido a uma reação de calcinação que formará o óxido de cromo e vapor de água.



3.1.2.

Processo tradicional (Ustulação – solubilização seletiva – precipitação do óxido)

3.1.2.1.

Ustulação e solubilização seletiva

A ustulação e solubilização seletiva, nesse processo, são exatamente iguais as já descritas nos itens 3.1.1.1 e 3.1.1.2 respectivamente.

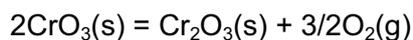
3.1.2.2.

Precipitação do óxido

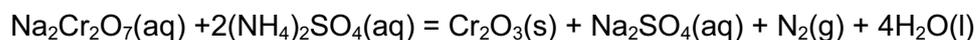
A conversão do cromato em dicromato de sódio também é feita da mesma forma descrita no processo anterior. Todavia, à solução, com dicromato e sulfato de sódio solubilizados, é adicionado novamente ácido sulfúrico, produzindo óxido de cromo (VI), que precipita.



O óxido de cromo (VI) é levado para um forno, onde será decomposto termicamente em óxido de cromo (III).



Outra forma de se obter o óxido de cromo é adicionando sulfato de amônia na solução com dicromato de sódio solubilizado.



O único produto não solúvel é o próprio óxido de cromo, que por esse motivo precipita.

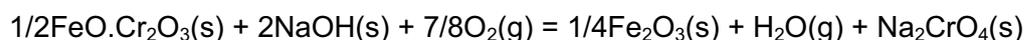
3.1.3.

Processo baseado nos princípios de produção limpa e indústria ecológica (Ustulação – solubilização seletiva – reação aquecida com carbono)

3.1.3.1.

Ustulação

A tradicional ustulação oxidativa do minério cromita com carbonato de sódio a 1100°C, em um forno rotativo, descrita nos dois processos anteriores, é substituída por um sistema no qual ocorre a fundição do minério cromita com hidróxido de sódio em presença de oxigênio, a 300°C.



3.1.3.2.

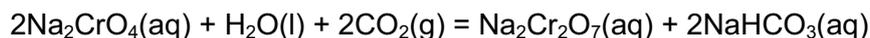
Solubilização seletiva

Essa etapa é igual à descrita no primeiro processo no item 3.1.1.2.

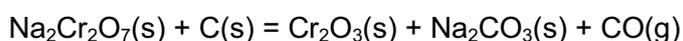
3.1.3.3.

Formação do óxido de cromo

Nessa etapa, o pH da solução com cromato de sódio é acidificado, através da adição de gás carbônico, promovendo a produção de dicromato e bicarbonato de sódio.



O dicromato de sódio é reduzido para óxido de cromo por uma reação aquecida com carbono, formando o subproduto carbonato de sódio.



3.2.

Processos de obtenção do óxido de cromo (Cr_2O_3) a partir dos finos da liga de FeCrAC:

O foco desta tese não está voltado para a obtenção de óxido de cromo através da cromita, mas sim através dos finos da liga de ferro- cromo de alto teor de carbono. Contudo, a única etapa do processo de obtenção a partir da liga de FeCrAC que fica diferente é a ustulação. Por esse motivo, só será descrita a seguir a reação de ustulação com o uso da liga em vez do minério cromita, as outras etapas dos processos, descritos anteriormente, permanecem exatamente iguais.

Dentro dos processos da cromita mencionados anteriormente, foi selecionado o NaOH para reagir com a liga no processo de ustulação. Posteriormente, a ustulação será feita também com o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ visando a obtenção de sulfato de magnésio. A seguir, serão apresentadas as análises termodinâmicas referentes ao processo de obtenção do óxido de cromo a partir da liga de Ferro- Cromo de alto teor de carbono.

3.2.1.

Diagrama $\Delta G^\circ \times T$

Um estudo termodinâmico foi realizado sobre um conjunto de possíveis reações associadas com a quebra da estrutura cristalina da liga de FeCrAC e, também, dos hidróxidos de sódio e magnésio. Para isso foi utilizado o programa HSC Chemistry for Windows, versão 5.11.

Primeiramente, foi conduzido um simples estudo comparativo, utilizando a variação de energia livre padrão de Gibbs, entre as possíveis formações de óxido e cromato a partir da ustulação, utilizando oxigênio, da liga e dos dois hidróxidos.

Foi escolhido realizar esse estudo termodinâmico comparativo, uma vez que a variação da energia livre padrão de Gibbs mostra a viabilidade de ocorrência de uma reação química. A constante de equilíbrio da reação não é desconsiderada nesse estudo, visto que ela se relaciona com ΔG° da seguinte forma:

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln (K_{eq})$$

Onde:

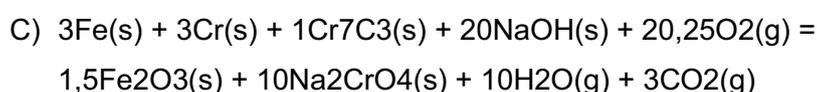
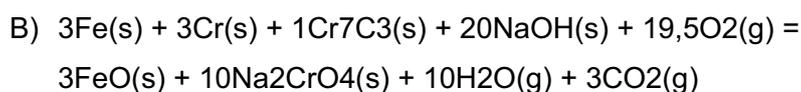
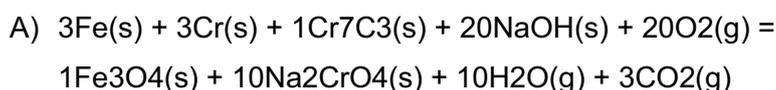
ΔG° = variação da energia livre padrão de Gibbs;

R = constante dos gases ideais;

T = temperatura em Kelvin;

K_{eq} = constante de equilíbrio.

Como mencionado anteriormente, há um conjunto de possíveis reações, relacionadas com a ustulação da liga FeCrAC com NaOH e O₂, que foi descrito a seguir:



Os valores de ΔG° para cada uma dessas reações foram colocados na tabela 1.

Reagente NaOH			
ΔG° (KJ)			
T (°C)	reação A	reação B	reação C
0	-9106,39	-8825,13	-9204,39
100	-8975,2	-8706,88	-9066,52
200	-8821,65	-8566,23	-8906,18
300	-8656,76	-8413,95	-8734,44
400	-8449,5	-8218,92	-8520,25
500	-8250,64	-8031,69	-8314,23
600	-8054,3	-7846,09	-8110,29
700	-7856,43	-7658,39	-7904,79
800	-7658,68	-7470,63	-7699,6
900	-7481,82	-7303,73	-7515,32
1000	-7304,33	-7136,21	-7330,45
1100	-7126,59	-6968,51	-7145,39
1200	-6948,67	-6800,71	-6960,22

Tabela 7 - ΔG° para cada reação, na faixa de temperatura entre 0°C e 1200° com o reagente NaOH.

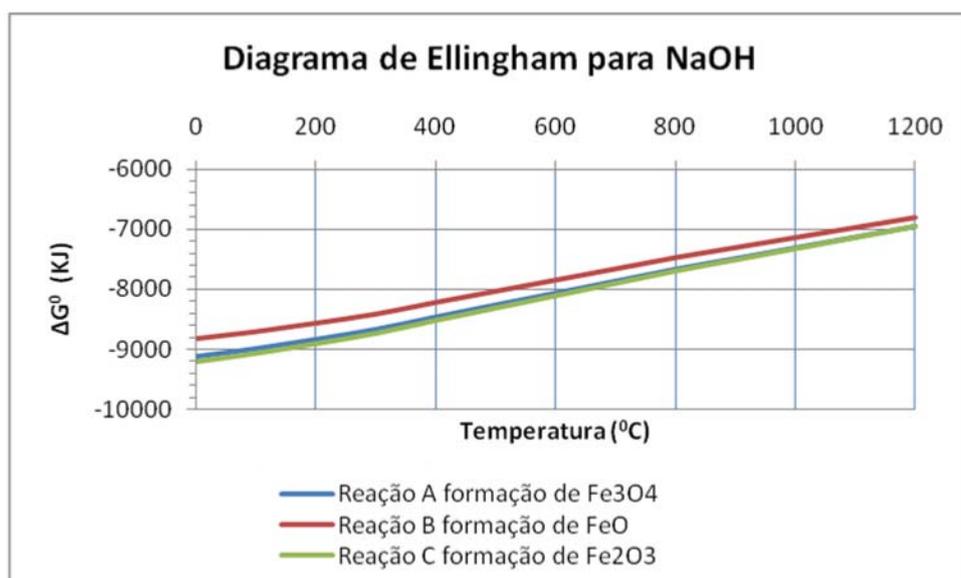
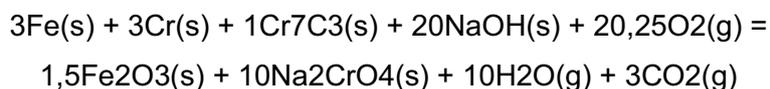


Figura 1 - Diagrama de Ellingham para o reagente NaOH

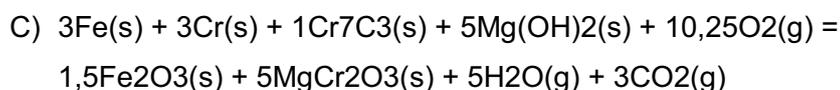
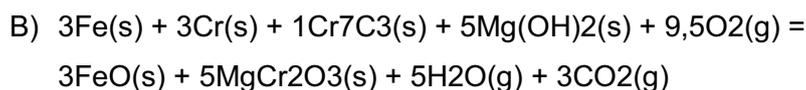
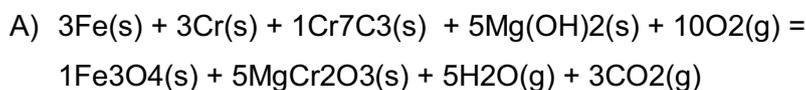
Com base na observação do diagrama de Ellingham e nos valores da variação da energia livre padrão de Gibbs mostrados na tabela 1, nota-se uma pequena diferença e, assim, foi escolhida a reação (C) para representar o

processo de ustulação com o uso do NaOH, visto que esta foi aquela que apresentou valores mais negativos de ΔG° , tendo, por esse fato, uma maior tendência para ocorrer.

Reação escolhida:



O mesmo procedimento foi feito para a reação de ustulação com o Mg(OH)_2 :



T (°C)	Reagente Mg(OH)_2 ΔG° (KJ)		
	reação A	reação B	reação C
0	-7529,22	-7247,96	-7627,22
100	-7483,37	-7215,06	-7574,69
200	-7436,88	-7181,46	-7521,41
300	-7388,75	-7145,94	-7466,43
400	-7338,69	-7108,11	-7409,43
500	-7286,75	-7067,8	-7350,34
600	-7233,16	-7024,95	-7289,15
700	-7177,51	-6979,47	-7225,87
800	-7119,27	-6931,23	-7160,2
900	-7058,49	-6880,39	-7091,98
1000	-6995,19	-6827,08	-7021,31
1100	-6929,73	-6771,65	-6948,53
1200	-6862,12	-6714,17	-6873,68

Tabela 8 - ΔG° para cada reação, na faixa de temperatura entre 0°C e 1200°C, com o reagente Mg(OH)_2

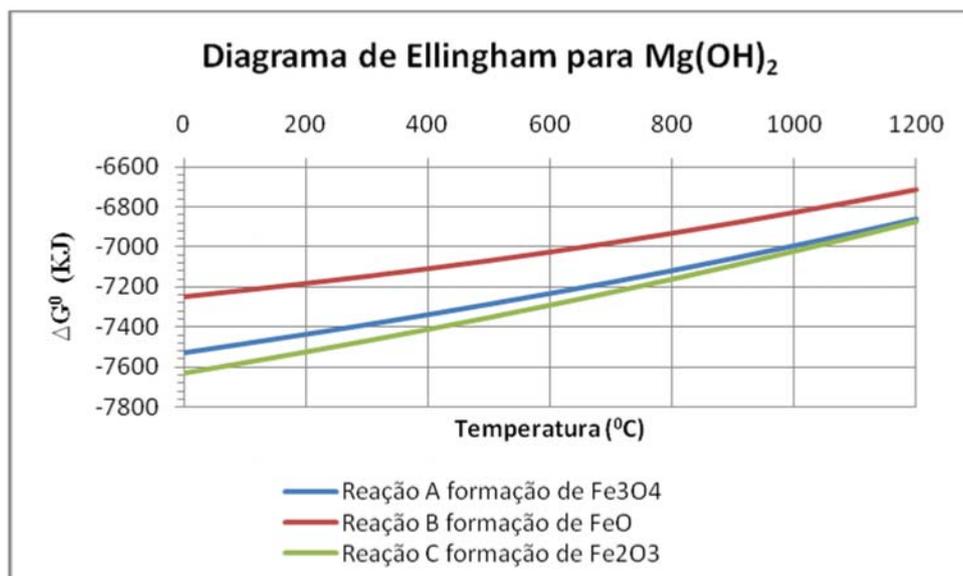


Figura 2 - Diagrama de Ellingham para o reagente Mg(OH)₂.

Pela observação do diagrama de Ellingham acima e pela comparação dos valores da variação da energia livre padrão de Gibbs da tabela 2, foi escolhida a reação (C) como representativa da ustulação feita com o hidróxido de magnésio.

Reação escolhida:

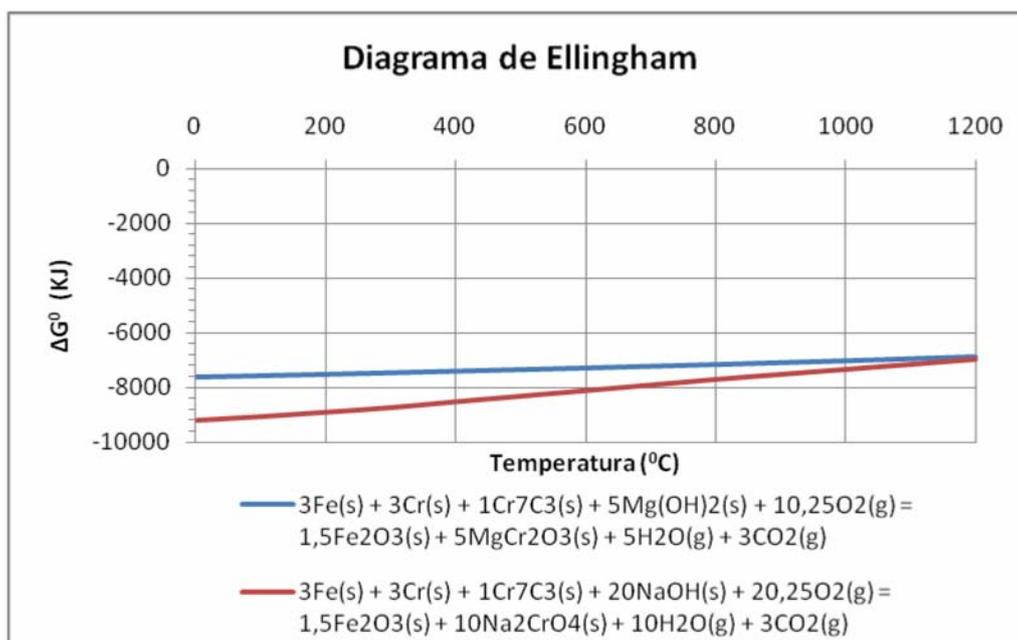
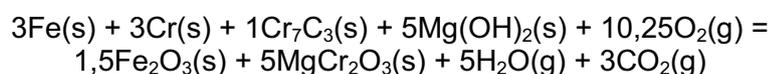


Figura 3 - Diagrama de Ellingham para as duas reações de ustulação

Pela análise do gráfico, observa-se que ambas as reações se comportam de forma similar. As duas têm a sua espontaneidade reduzida com o aumento da temperatura, porém continuam com ΔG° bem negativo. Conforme a temperatura aumenta, o ΔG° para a reação com o NaOH vai se aproximando mais do valor do ΔG° para a reação com $\text{Mg}(\text{OH})_2$, até que na temperatura de 1200°C eles praticamente se igualam. Esse comportamento reacional permite supor que o reagente NaOH possa ser substituído pelo $\text{Mg}(\text{OH})_2$, visto que, sob o ponto de vista termodinâmico, essa alteração não provoca mudanças significativas na espontaneidade da reação.

3.2.2.

Diagrama da Composição de Equilíbrio

Embora os estudos termodinâmicos tenham demonstrado que dentre um conjunto de reações possíveis uma delas irá ser a reação preferencial, não implica no fato de que as restantes não estarão sendo efetivadas também. Desse modo, o sistema reacional não inclui somente os produtos e reagentes da reação preferencial, ele busca, na verdade, uma composição de equilíbrio de espécies. A estabilidade delas, por sua vez, é normalmente sensível à temperatura e às disponibilidades estequiométricas e pode tanto aumentar como diminuir em função das condições de equilíbrio das reações.

As figuras 4 e 5 apresentam um diagrama desta natureza para as reações de ustulação da liga de FeCrAC com oxigênio e NaOH e com $\text{Mg}(\text{OH})_2$ respectivamente.

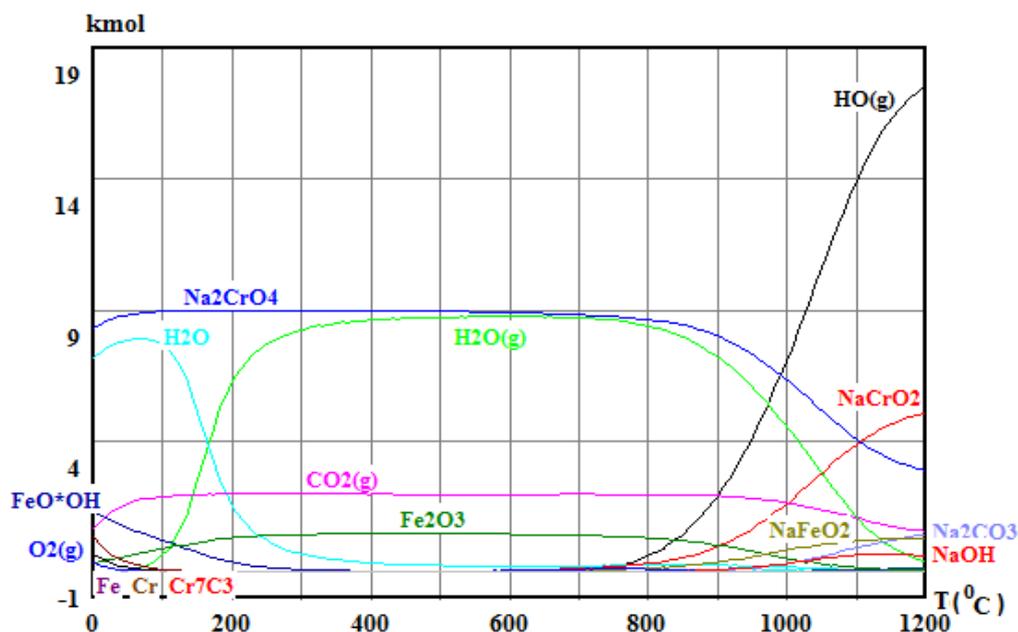


Figura 4 - Diagrama de distribuição das espécies com NaOH.

É possível observar que a presença do cromato de sódio se mantém estável em um intervalo grande de temperatura (100 – 800°C). Nessa mesma faixa de temperatura, a quantidade de hematita também permanece praticamente constante e mais significativa. Objetivando, então, produzir esses dois componentes na reação de ustulação deve-se trabalhar dentro desse intervalo de temperatura.

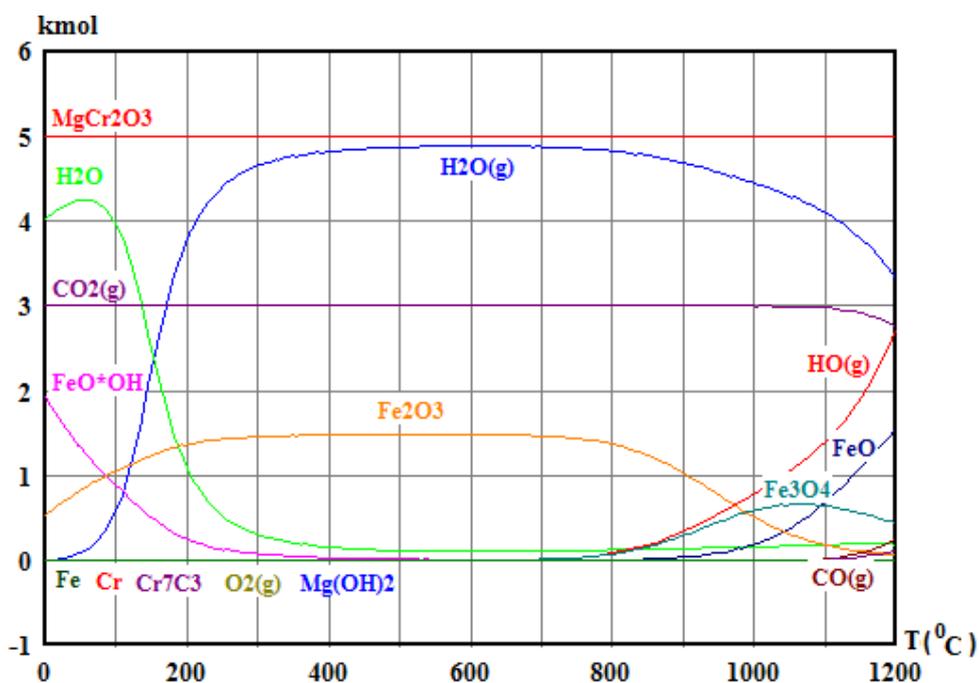


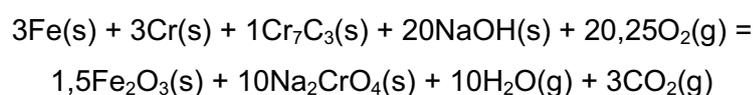
Figura 5 - Diagrama de distribuição das espécies com Mg(OH)₂.

Observa-se que a quantidade de cromato de magnésio permanece constante ao longo de toda a faixa de temperatura (0- 1200°C). Já a hematita se apresenta de forma mais significativa entre 200°C e 800°C.

3.2.3.

Varição de massa durante a Ustulação

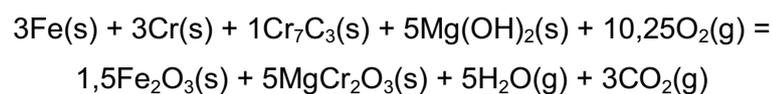
Reação com NaOH:



Composto	MM(g/mol)
Fe	55,845
Cr	51,996
Cr ₇ C ₃	399,972
NaOH	39,997
O ₂ (g)	31,998
Massa dos reagentes	547,81
Fe ₂ O ₃	159,687
Na ₂ CrO ₄	161,972
H ₂ O (g)	17,999
CO ₂ (g)	43,998
Massa dos produtos	321,659
Varição de massa	-226,151

Tabela 9 - Variação de massa da amostra utilizando NaOH.

Reação com Mg(OH)₂:



Composto	MM(g/mol)
Fe	55,845
Cr	51,996
Cr7C3	399,972
Mg(OH)2	58,305
O2 (g)	31,998
Massa dos reagentes	566,118
Fe2O3	159,687
MgCrO3	124,298
H2O (g)	17,999
CO2 (g)	43,998
Massa dos produtos	283,985
Variação de massa	-282,133

Tabela 10 - Variação de massa da amostra utilizando Mg(OH)₂.

A partir das tabelas 3 e 4 percebe-se que as reações de ustulação com NaOH e Mg(OH)₂ são acompanhadas de uma perda de massa. Tais fatos podem ser utilizados na interpretação dos resultados gerados nos ensaios de ustulação, visto que a variação de massa obtida experimentalmente deve estar bem próxima da prevista pela análise teórica.

No entanto, para que as reações de ustulação pudessem ser estudadas, considerou-se a presença de carbono na forma de carvão de cromo, mas, na verdade, ele faz parte da composição da liga. Foi preciso realizar essa aproximação por não haver dados termodinâmicos na literatura sobre a liga de FeCrAC.

3.2.4.

Solubilização

A solubilização seletiva, nesse processo, é a mesma que a já descrita no item 3.1.1.2.

Após a etapa de solubilização, tem-se uma solução com Cr⁺⁶ na forma de cromato. Objetivando chegar ao hidróxido de cromo, esse íon é reduzido para Cr⁺³, que, na ausência de um potencial externo (Eh=0), é a espécie química de equilíbrio na água. Se o pH do meio for elevado para um valor acima de 4, o

cromo irá se precipitar na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, que é a fase estável, como pode ser visualizado no diagrama Eh versus pH abaixo.

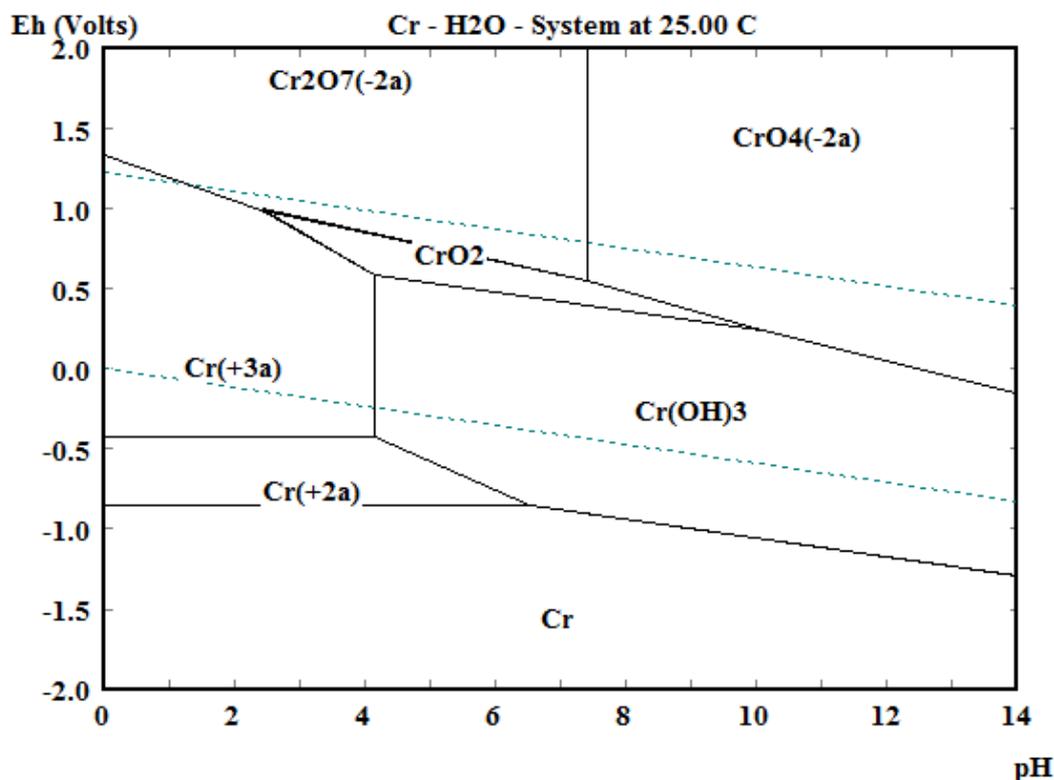


Figura 6 - Diagrama Eh X Ph para o Sistema Cr-H₂O

3.2.5.

Precipitação Seletiva

O reagente peróxido de hidrogênio foi escolhido para atuar como agente redutor do cromo (VI) em meio ácido. Tal escolha é explicada pelo fato desse composto não ser um contaminante, visto que os seus produtos de decomposição são oxigênio e água.

A redução do cromo (VI) utilizando o peróxido de hidrogênio não é tão simples, é necessário que o pH da solução seja menor que 1,0 e que o peróxido seja adicionado nela de forma bem lenta. Caso haja, após o término da reação, ainda peróxido de hidrogênio ele pode reoxidar o cromo (III) para cromo (VI) ao se adicionar uma base para precipitar o hidróxido de cromo. Essa reoxidação ocorre, devido ao comportamento diferenciado do peróxido de hidrogênio de acordo com o pH do meio. Em meio ácido, ele é redutor, porém, em meio alcalino, é oxidante. Objetivando evitar a ocorrência desse fato, o peróxido de

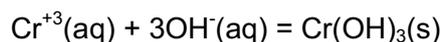
hidrogênio residual precisa ser destruído. Isso pode ser feito com a adição de um agente redutor como o sulfato ferroso, o metabissulfito de sódio ou mesmo o metal ferro. Além de destruir o peróxido de hidrogênio, esse agente redutor consegue reduzir algum cromo (VI) residual.

A reação de redução está mostrada a seguir:



Como foi dito anteriormente, acrescenta-se ferro metálico para destruir o peróxido de hidrogênio residual e reduzir algum cromo (VI) que não reagiu.

A precipitação ocorre com a mudança do pH da solução para dentro da faixa de 8,0 e 9,0. Isso pode ser feito com a adição, por exemplo, de hidróxido de sódio (NaOH) de acordo com a reação abaixo:



O hidróxido de cromo precipita assim que é formado. Ele é, então, levado a um forno para ser submetido a uma reação de calcinação que formará, finalmente, o óxido de cromo e vapor d'água.

