

4

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1.

Metodologia Experimental

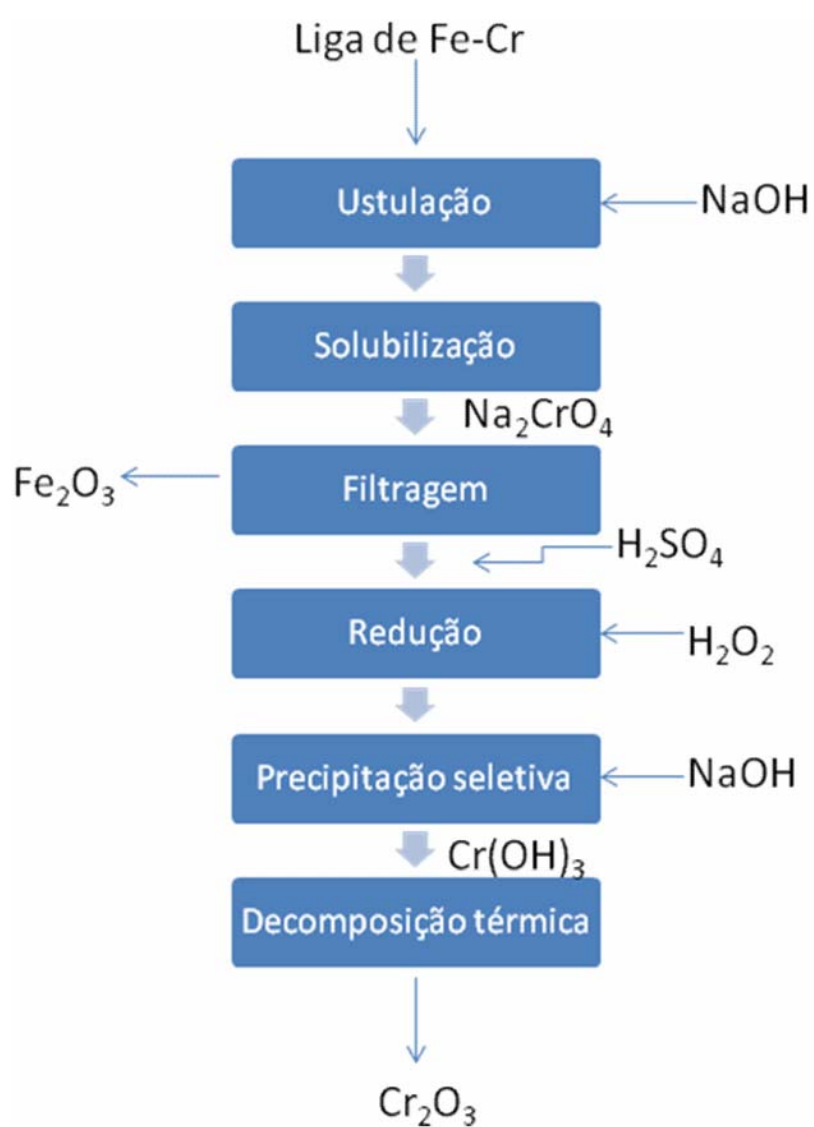


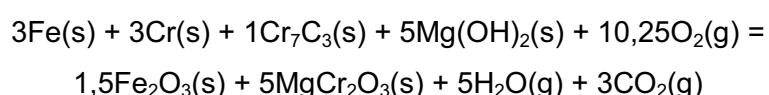
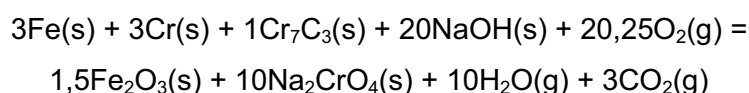
Figura 7 - Fluxograma geral do processo experimental com o uso de NaOH na ustulação

A figura 7 mostra o fluxograma geral do processo. Ele inicia-se com a ustulação seguida pela solubilização e filtragem da solução, descartando a hematita (Fe_2O_3). Logo após, faz-se a redução do cromo (VI) para cromo (III) com a adição de peróxido de hidrogênio em meio ácido. Alcaliniza-se a solução para que ocorra a precipitação do hidróxido de cromo. Este produto é, então, decomposto termicamente formando o óxido de cromo desejado e vapor d'água. É importante lembrar que, antes da alcalinização da solução com a adição de NaOH, adiciona-se Fe metálico para que todo o peróxido de hidrogênio residual seja destruído.

4.2.

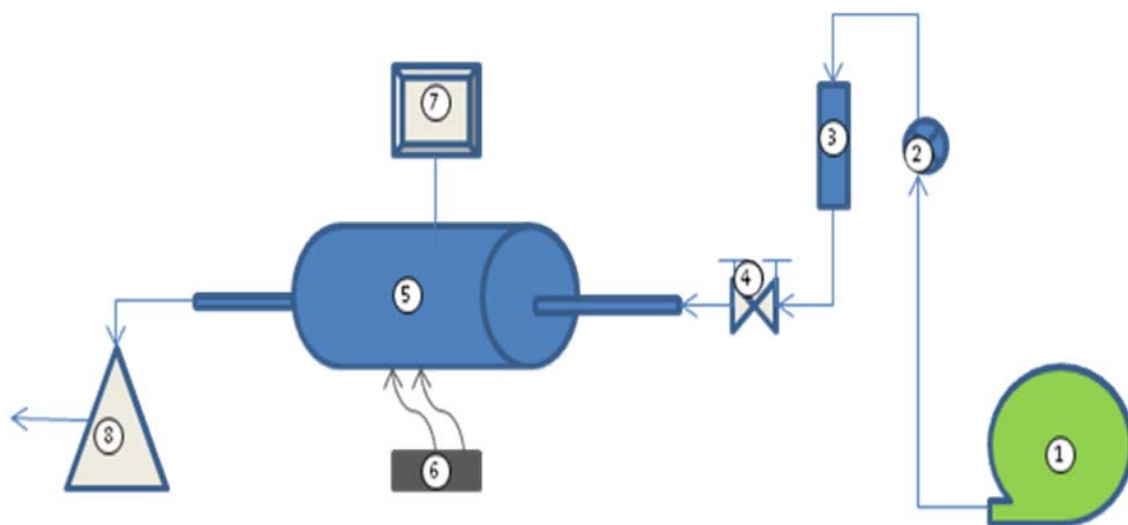
Ustulação

A amostra para a ustulação foi preparada em um cadinho (barquete) de 70mm x 10mm x 7mm fazendo a mistura da liga de Fe-Cr com os reativos tanto de hidróxido de sódio com 52.5% assim como de hidróxido de magnésio com 29% segundo a estequiometria das reações correspondentes.



Os ensaios de ustulação foram realizados em um forno tubular horizontal como mostra a figura 8 com alimentação gasosa pela parte lateral sob uma vazão de 0,23 L/min de oxigênio. As temperaturas usadas foram de 500°C, 600°C, 700°C, e 800°C, ao longo do tempo. O tempo máximo era de 30 minutos. Este forno conta com um termopar e um medidor de temperatura que mantém o forno na temperatura desejada. Previamente ao processo, a amostra era colocada em uma estufa para a eliminação da umidade existente, pelo espaço de tempo de 15 minutos, a uma temperatura de 150 °C.

A massa total da amostra, utilizada durante os experimentos, era de 1 g. Essa massa incluía a liga de Fe-Cr e o reagente alcalino NaOH ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A amostra era alocada em um barquete e, logo após, introduzida no forno mediante um arame de ferro. Colocada a amostra no forno, com a temperatura estabilizada, iniciava-se a circulação de um fluxo de gás oxigênio pelo interior do mesmo, marcando o início do tempo reacional. No final de cada ustulação, a amostra residual era retirada e pesada, em uma balança analítica, para a determinação do cálculo da perda de massa total.



1. Ingresso de oxigênio
2. Válvula de ingresso
3. Filtro de umidade
4. Rotâmetro do fluxo do gás
5. Forno tubular de ustulação
6. Termopares
7. Medidor da temperatura
8. Filtragem de depuração de gases

Figura 8 - Representação esquemática da aparelhagem experimental



Figura 9 - Disposição do equipamento na linha de ustulação

A figura 9 apresenta uma fotografia do forno de ustulação, mostrando como é a sua disposição em relação à entrada e saída do gás. Já a figura 10, logo abaixo, expõe a parte interna do forno onde é colocada a amostra. A zona vermelha, observada na foto, localiza-se justamente no centro do forno, essa região é a que apresenta a temperatura desejada para a reação.



Figura 10 - disposição da amostra dentro do forno

4.2.1.

Parâmetros Operacionais

- Temperatura °C : 500, 600, 700, 800.
- Proporção FeCr / Mg(OH)₂ (%) : 71 / 29; 65 / 35; 50 / 50 e 40 / 60

FeCr / NaOH (%) : 47,5 / 52,5

- Fluxo de O₂ (l/min) : 0,20
- Tempo (min) : 2 a 30
- Granulometria (μm) : -200 mesh

4.3.

Solubilização

O resíduo obtido na etapa da ustulação foi transferido para um béquer que teve o seu volume completado por água deionizada. A solução era agitada por cerca de 25 minutos a uma temperatura de 50°C.



(a)



(b)

Figura 11 - (a) Solubilização com Agitador magnético usando NaOH; (b) Solubilização com Agitador magnético usando Mg(OH)₂

4.4.

Filtragem

A etapa da filtragem é realizada por uma bomba a vácuo, utilizando um sistema acoplado à amostra, cuja parte não solúvel fica retida em uma membrana celulosa. Esta é, então, calcinada a 250°C durante 25 minutos. O resíduo é, finalmente, levado a uma análise química a fim de avaliar os níveis de solubilização alcançados.



Figura 12 - Disposição do equipamento na linha de filtragem



Figura 13 - Disposição da amostra na estufa

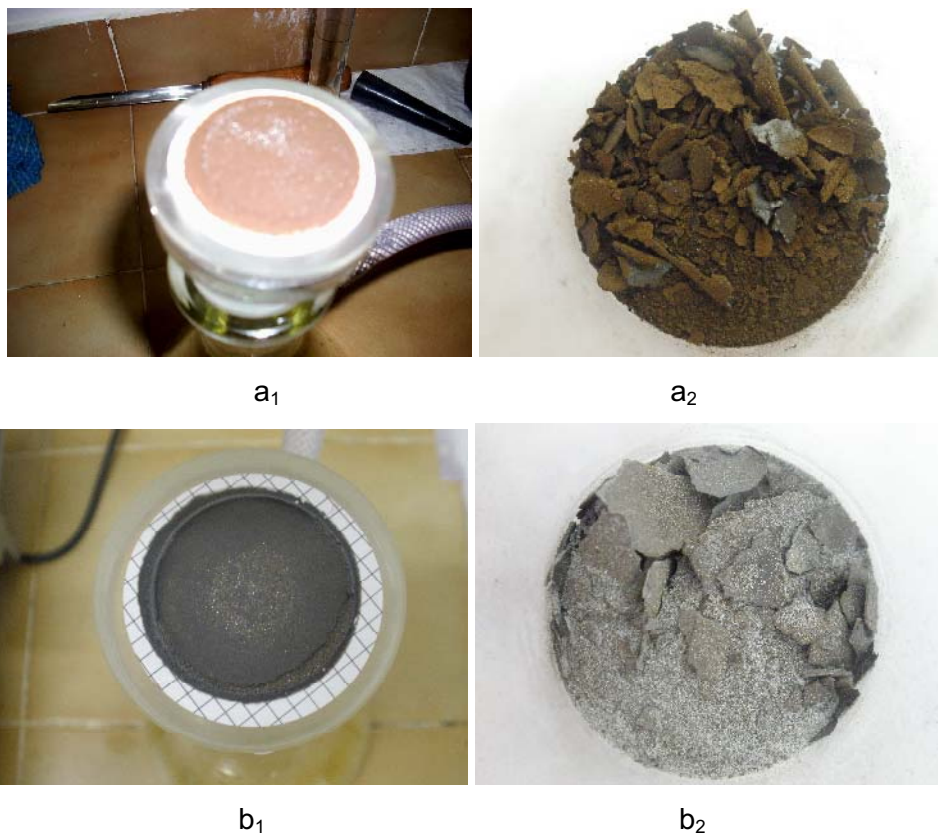


Figura 14 - (a₁) Resíduo de Hematita depois da filtragem com NaOH; (a₂) resíduo de hematita calcinado; (b₁) Resíduo de Hematita depois da filtragem com Mg(OH)₂; (b₂) resíduo de hematita calcinado



Figura 15 - a) Solução de cromato de sódio depois da filtragem; b) Solução de cromato de magnésio depois da filtragem

Pela filtragem realizada, pôde-se observar a separação da hematita da solução com cromato de sódio ou magnésio solubilizado através das figuras 14 e 15.

4.5.

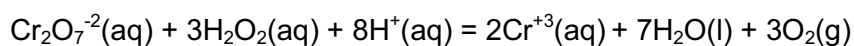
Precipitação do hidróxido de cromo (III)

Esta etapa tem o seu início com a redução do pH da solução com cromato para um valor menor do que 1,0. Essa redução é feita com a adição lenta de ácido sulfúrico através de uma bureta de 50mL.



Figura 16 - Solução com cromato dissolvido, depois da adição de H_2SO_4 , com pH igual a 0,97

Logo após, adiciona-se vagarosamente peróxido de hidrogênio. O volume necessário de H_2O_2 a 50% para ser acrescentado à solução depende diretamente da concentração de íons cromato.



Segundo a reação de redução acima, tem-se 104 mg de Cr (VI) reagindo com 102 mg de H_2O_2 100%. Desse modo, a relação entre essas espécies é praticamente a mesma. Então para tratar 500mL de solução contendo cromato a 5000mg/L são necessários 4,167mL de H_2O_2 a 50%(d=1,2g/mL).



Figura 17 - Adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) à solução

Feita a redução em meio ácido, destrói-se o peróxido de hidrogênio residual com a adição de ferro metálico, essa parte foi feita com lâ de aço. Para medir se o H_2O_2 foi totalmente eliminado, usa-se um papel específico que adquire coloração azul com a presença do peróxido e fica branco quando ele está ausente, como mostra a figura 18.



Figura 18 - Medição do H_2O_2 residual

Em seguida, adiciona-se NaOH para elevar o pH até 9,0 e observa-se a precipitação do hidróxido de cromo.



Figura 19 - Solução com pH igual a 9,05 depois da adição de hidróxido de sódio (NaOH)



Figura 20 - Precipitação do hidróxido de cromo (III) $[\text{Cr}(\text{OH})_3]$

O hidróxido de cromo é, então, separado da solução, quando filtrada, e levado ao forno, sendo transformado em vapor d'água e óxido de cromo.



Figura 21 - Solução sendo filtrada



Figura 22 - $\text{Cr}(\text{OH})_3$ em barquetes, no forno, para ser calcinado



Figura 23 - Óxido de cromo (Cr_2O_3)

4.6.

Métodos Analíticos, análise e caracterização da amostra

4.6.1.

Analise Granulométrica

Primeiramente, realizou-se um processo de homogeneização e quarteamento da amostra seguido da análise granulométrica de uma alíquota do material. Posteriormente, se fez a moagem, empregando-se peneiras série Tyler, para trabalhar com a granulometria igual a -200 mesh.



Figura 24 - Liga de FeCr-alto C em pó

4.6.2.

Difratometria de Raios X (DR-X)

A técnica de difração de Raios-X foi empregada para a identificação das substâncias cristalinas presentes na mostra de Fe e Cr.

Os ensaios de difração de Raios-X empregaram um difratômetro vertical com radiação Cu – K α .

Todas as amostras foram analisadas em um equipamento SIEMENS, modelo D5000 com radiação Cu – K α , do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. O método adotado para as análises foi de pó, com a leitura de 2θ .

4.6.3.

Microscopia eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

A caracterização morfológica e a determinação de elementos presentes na amostra podem ser obtidas pelo MEV, equipado com unidade de energia dispersa EDS, que permite observar as associações mineralógicas presentes e caracterizar seus elementos químicos.

Espalhou-se o material peneirado numa faixa granulométrica abaixo de 200 mesh sobre fita de carbono e metalizado com Au para possibilitar o contato. Imagens da análise de EDS foram obtidas para a amostra em um microscópio eletrônico de varredura, cuja marca era Zeiss, modelo DSM 960 do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.