



**Douglas Martins Torres**

**Processamento químico de finos de uma liga FeCr alto  
carbono visando a obtenção do óxido de cromo**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Rogério Navarro correia Siqueira

Rio de Janeiro  
Setembro de 2014



**Douglas Martins Torres**

**Processamento químico de finos de uma liga FeCr alto  
carbono visando a obtenção do óxido de cromo.**

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

**Prof. Rogério Navarro correia Siqueira**

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

**Prof. Eduardo A. Brocchi**

Coorientador

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

**Dr. Bruno Cavalcante Di Lello**

UNESA

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador(a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 15 de Setembro de 2014

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

### **Douglas Martins Torres**

Graduou-se em Química Industrial pela USS (Universidade Severino Sombra) em 2012.

#### Ficha Catalográfica

Torres, Douglas Martins

Processamento químico de finos de uma liga FeCr alto carbono visando a obtenção do óxido de cromo / Douglas Martins Torres ; orientador: Rogério Navarro Correia Siqueira ; co- orientador: Eduardo A. Brocchi. – 2014.

106f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2014.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Finos de FeCr. 3. Ustulação. 4. Óxido de cromo. 5. Precipitação. I. Siqueira, Rogério Navarro Correia. II. Brocchi, Eduardo A. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Esta dissertação encerra uma importante etapa da minha formação acadêmica. Os dois anos do mestrado foram repletos de desafios, dificuldades, mas, principalmente, de conquistas. Estas dedicatórias e agradecimentos são dirigidos a todos aqueles que me ajudaram a superar os obstáculos e a amadurecer: intelectual e pessoalmente.

Á Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

Agradeço especialmente ao meu falecido pai, Hélio Torres, que me ensinou a lutar pela minha felicidade e ideais com honestidade, fidelidade e dignidade.

A minha mãe Maria Aparecida Martins Torres e meu padrasto Edmar Frederico Neubauer e irmã Daniele Martins Torres que me propiciaram as melhores oportunidades e que, mesmo longe, estiveram sempre ao meu lado acreditando, incentivando e superando todas as dificuldades para que eu chegasse até aqui.

Ao meu grande amor, Nathalia Barcelos Avelino Pereira, por ser tão importante na minha vida. Sempre a meu lado, me pondo para cima e me fazendo acreditar que posso mais que imagino. Devido a seu companheirismo, amizade, paciência, compreensão, apoio, alegria e amor, este trabalho pôde ser concretizado. Obrigado por ter feito do meu sonho o nosso sonho!

## Agradecimentos

À Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro pela oportunidade de estudar em uma instituição com excelente qualidade de ensino.

Ao professor Rogério Navarro Correia Siqueira, orientador desta tese de mestrado, pelo apoio, disponibilidade fornecida, amizade além de sua dedicação e competência nas caracterizações, avaliação termodinâmica, fatores fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao professor Eduardo A. Brocchi, co-orientador por seu apoio e partilha de conhecimentos.

Aos demais professores de pós-graduação do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

.Ao Rodrigo Fernandez Magalhães de Souza e Ronal de la cruz pela atenção, amizade e colaboração fundamental para a realização deste trabalho, sem o qual tudo se tornaria mais difícil.

Ao Dr. David Campos da EMBRAPA Solos por me facilitar acesso ao laboratório de análises instrumental.

Ao Dr. Roberto de Avillez pelas análises de DR-X

Às agências CNPq e CAPES e à PUC-Rio, pelo financiamento e recursos concedidos.

Meu muito obrigado a todos que torceram por mim.

## Resumo

Douglas, Martins Torres; Navarro, Rogério Correia Siqueira. **Processamento químico de finos de uma liga FeCr alto carbono visando a obtenção do óxido de cromo**. Rio de Janeiro, 2014. 106p. Dissertação de Mestrado - Departamento de engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Ligas ferrosas são importantes insumos nos processos de obtenção de aços especiais. A obtenção de ligas Fe-Cr se dá principalmente por meio de dois processos, empregando-se como agentes redutores C ou Si, sendo o primeiro associado à síntese de ligas FeCrAC, e o segundo às ligas FeCrBC. Neste contexto, ligas do sistema Fe-Cr, com teor de Cr típico variando entre 45 a 95% em massa, apresentam destaque, principalmente na fabricação de aços inoxidáveis. Durante processo de obtenção das referidas ligas, há considerável produção de finos, os quais podem ser reaproveitados mediante tratamento químico (piro e hidrometalúrgico) apropriado. No presente trabalho investigou-se a extração de cromo de finos gerados durante a produção de uma liga Fe-Cr com alto teor de C. Para tanto foram realizadas ustulações nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000°C com excessos de 100, 200, 300 e 400% NaOH e estequiométrico, 125, 150 e 200% de excesso de Mg(OH)<sub>2</sub> em atmosfera oxidante, seguida de solubilização em meio aquoso e redução com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em diferentes valores de pH, seguido-se da precipitação com NaOH em pH alcalino. Matéria prima, intermediários e produtos foram caracterizados por MEV/EDS, FTIR, DRX e ICP-OES. As recuperações de Cr em solução máximas alcançadas foram da ordem de 98%, e a etapa de redução e precipitação em aproximadamente 95% sugerindo que a rota de processamento químico proposta foi satisfatória no que tange à extração do cromo inicialmente presente.

## Palavras-chave

Finos de FeCr; ustulação; óxido de cromo; precipitação.

## Abstract

Torres, Douglas Martins; Navarro, Rogério Correia Siqueira. **Chemical processing of a high carbon FeCr alloy fines aiming to obtain chromium oxide**. Rio de Janeiro, 2014. 106p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Ferrous alloys are important inputs in the process of obtaining special steels. The obtained Fe-Cr alloy is mainly by two processes, employing reducing agents such as C or Si, the first being associated with the synthesis of FeCrAC alloy and the second alloy to FeCrBC. In this respect, alloys of Fe-Cr system with varying Cr content typically between 45 to 95% by weight show prominence, particularly in the manufacture of stainless steel. During the process of obtaining these alloys, there is considerable production of fines which can be reused by appropriate chemical treatment (hydro-and pyro). In the present work we investigated the extraction of chrome fines generated during the production of a Fe-Cr alloy with high content of C. For both ustulações were performed at temperatures of 700, 800, 900 and 1000 ° C in excess of 100, 200, 300 and 400% stoichiometric NaOH and 125, 150 and 200% excess of Mg (OH) 2 in an oxidizing atmosphere, followed by solubilization in an aqueous medium and in H2O2 reduction with different pH values was followed by precipitation with-NaOH alkaline pH. Raw materials, intermediates and products were characterized by MEV/ EDS, FTIR, XRD and ICP-OES. The recoveries of Cr on maximal solution achieved were of the order of 98%, and the stage of reduction and precipitation by about 95% suggesting that the route of chemical processing proposal was satisfactory with regard to the extraction of chromium initially present.

## Keywords

FeCr fines, Roasting, Chromium oxide, precipitation

## Sumário

1. Introdução.....	15
2. Revisão Bibliográfica.....	18
2.1. Aspectos gerais e históricos do cromo.....	18
2.1.1. Histórico do Cromo.....	19
2.1.2. Minérios de Cromo.....	20
2.1.3. Principais reservas mundiais.....	22
2.2. Metalurgia extrativa do cromo.....	23
2.3. Produção de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ a partir da cromita....	25
2.3.1. Processo de obtenção de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) a partir da cromita ( $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) – Rota verde.....	27
2.3.2. Rota alternativa para produção de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) a partir da cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) .....	28
2.4. Físico-química do cromo em sistemas aquosos e processo de redução.....	29
3. Abordagem termodinâmica.....	35
3.1. Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura.....	35
3.2. Diagramas tipo predominância.....	42
3.2.1. Especiação do Cr e Fe em soluções aquosas.....	46
3.3. Diagramas de distribuição de espécies.....	48
4. Procedimento experimental.....	56
4.1 Produção do óxido de cromo.....	56
4.1.1 Finos da liga FeCrAC.....	57
4.2 Ensaio piro e hidrometalúrgicos.....	58
4.2.1 Obtenção dos cromatos de sódio e Magnésio.....	59
4.2.2 Solubilização e filtração.....	61
4.2.3 Redução e precipitação.....	62
4.3 Métodos de caracterização.....	63



4.3.1	Difração de raios X (DRX) .....	63
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....	63
4.3.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	65
4.3.4	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) .....	66
5.	Resultados e discussão.....	67
5.1	Caracterização da matéria-prima.....	67
5.1.1	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (MEV/EDS) .....	67
5.1.2	Difração de raios-X.....	70
5.2	Processo de ustulação.....	70
5.2.1	Natureza da atmosfera reacional.....	71
5.3	Efeito da quantidade de base disponível.....	75
5.3.1	Ustulação com excesso de NaOH .....	75
5.3.2	Ustulação com excesso de Mg(OH) <sub>2</sub> .....	76
5.4	Efeito da temperatura sobre as conversões.....	77
5.5	Recuperação do cromo contido no material filtrado.....	81
5.5.1	Solubilização dos cromatos produzidos.....	82
5.6	Redução e precipitação do cromo extraído.....	87
5.6.1	Redução do cromo.....	87
5.6.2	Redução com peróxido de hidrogênio.....	88
6.	Conclusões.....	98
7.	Trabalhos Futuros.....	101
8.	Referências Bibliográficas.....	102

## Lista de Figuras

Figura 1- Consumo de cromita no Brasil para produção de liga FeCr .....	23
Figura 2 - Fração de Cr(VI) espécie versus pH em concentração de 50 $\mu$ M.....	30
Figura 3 - Fração de Cr(VI) espécie versus pH em concentração de 0.5mM.....	30
Figura 4 - Fração de Cr(VI) espécie versus pH em concentração de 5 mM.....	31
Figura 5 - $\Delta G^\circ$ x T das reações de ustulação do Fe com NaOH em presença de oxigênio .....	37
Figura 6 - $\Delta G^\circ$ x T das reações de ustulação do Cr com NaOH em presença de Oxigênio .....	38
Figura 7 - $\Delta G^\circ$ x T das reações de ustulação do Fe com Mg(OH) <sub>2</sub> em presença de Oxigênio .....	39
Figura 8 - $\Delta G^\circ$ x T das reações de ustulação do Cr com Mg(OH) <sub>2</sub> em presença de Oxigênio .....	40
Figura 9 - $\Delta G^\circ$ x T das reações de ustulação do Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> com NaOH em presença de oxigênio .....	41
Figura 10 - $\Delta G^\circ$ x T das reações de ustulação do Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> com Mg(OH) <sub>2</sub> em presença de oxigênio .....	41
Figura 11 – pH <sub>2</sub> O x pO <sub>2</sub> das reações de ustulação do Fe com NaOH ...	43
Figura 12 - pH <sub>2</sub> O x pO <sub>2</sub> das reações de ustulação do Fe com Mg(OH) <sub>2</sub>	44
Figura 13 - pH <sub>2</sub> O x pO <sub>2</sub> das reações de ustulação do Cr com NaOH.....	44
Figura 14 - pH <sub>2</sub> O x pO <sub>2</sub> das reações de ustulação do Cr com Mg(OH) <sub>2</sub> ..	45
Figura 15 - pH <sub>2</sub> O x pO <sub>2</sub> das reações de ustulação do Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> com NaOH.	46
Figura 16 – pH <sub>2</sub> O x pO <sub>2</sub> das reações de ustulação do Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> com Mg(OH) <sub>2</sub> .....	46
Figura 17 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Cr-O-H.....	48
Figura 18 - Diagrama de distribuição de espécies (simulação 1) .....	50
Figura 19 – Diagrama de distribuição de espécies (simulação 2).....	51
Figura 20- Diagrama de distribuição de espécies (simulação 3) .....	51

Figura 21 – Diagrama de distribuição de espécies (simulação 4).....	52
Figura 22 – Diagrama de distribuição de espécies (simulação 5).....	53
Figura 23 – Diagrama de distribuição de espécies (simulação 6).....	54
Figura 24 – Diagrama de distribuição de espécies (simulação 7).....	54
Figura 25 – Diagrama de distribuição de espécies (simulação 8).....	55
Figura 26 - Fluxograma do processo de obtenção do óxido de cromo ....	57
Figura 27 - Finos da liga ferro-cromo .....	58
Figura 28 - Linha experimental de ustulação.....	59
Figura 29 – Áreas selecionadas para análise via EDS .....	64
Figura 30 – Imagem via MEV dos finos FeCrAC (matéria-prima).....	67
Figura 31– Imagens via MEV de regiões selecionadas da Figura (28)....	69
Figura 32 - Difratograma característico dos finos FeCrAC .....	70
Figura 33 - Recuperação de cromo em atmosfera inerte NaOH.....	72
Figura 34 - Recuperação de Cr em atmosfera inerte Mg(OH) <sub>2</sub> .....	72
Figura 35 - Recuperação de Cr em atmosfera oxidante (sem fluxo) oxigênio e em presença de NaOH .....	73
Figura 36 - Recuperação de Cr em atmosfera oxidante (sem fluxo) oxigênio e em presença de Mg(OH) <sub>2</sub> .....	74
Figura 37 - Recuperação de cromo em atmosfera oxidante (ar comprimido) em presença de NaOH .....	74
Figura 38 - Recuperação de cromo em atmosfera oxidante (ar comprimido) em presença de Mg(OH) <sub>2</sub> .....	75
Figura 39 – Recuperação de Cr em atmosfera de ar comprimido e excesso de NaOH .....	76
Figura 40 - Recuperação de Cr em atmosfera de ar comprimido e excesso de Mg(OH) <sub>2</sub> .....	77
Figura 41 - Ustulação da liga FeCrAC com NaOH simulação 5 de NaOH e vazão 2L/mim.....	78
Figura 42 - Ustulação da liga FeCrAC simulação 8 e vazão 2L/mim .....	79

Figura 43- Imagem via MEV do filtrado após solubilização – ustulação com NaOH .....	83
Figura 44 - Espectro FTIR da solução obtida após ustulação na presença de NaOH .....	85
Figura 45 – Imagem via MEV do filtrado após solubilização – ustulação com Mg(OH) <sub>2</sub> .....	86
Figura 46 - Solução antes CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e após acidificação Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> .....	88
Figura 47 - Solução antes (a) e após (b) a adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	90
Figura 48 - Solução após a adição de NaOH 5 mol/L para precipitação do Cr(OH) <sub>3</sub> .....	90
Figura 49 – Solução após etapa de redução, precipitação e filtração com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	91
Figura 50 – Espectro de DRX do precipitado proveniente do processo via ustulação com NaOH e precipitação com adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em proporção estequiométrica.....	93
Figura 51 – MEV do precipitado proveniente da ustulação com NaOH ...	94
Figura 52 – Espectro de DRX do precipitado proveniente da ustulação com Mg(OH) <sub>2</sub> .....	96
Figura 53- MEV do precipitado proveniente da ustulação com Mg(OH) <sub>2</sub> após adição de quantidade estequiométrica de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	97

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Características do cromo .....	19
Tabela 2- Produtores mundiais de FeCrAC, especificação da composição química da liga .....	21
Tabela 3- Reserva e produção Mundial .....	22
Tabela 4 - Composição da liga FeCr em função do teor de carbono .....	23
Tabela 5 - Composição típica desta liga FeCrAC .....	24
Tabela 6 - Composição típica desta liga FeCrBC .....	24
Tabela 7 – Composição de entrada para construção de diagramas de Distribuição de espécies. ....	49
Tabela 8 - variação mássica entre os reagentes .....	60
Tabela 9- variação mássica entre os reagentes .....	61
Tabela 10 – Composição elementar dos finos obtida via EDS .....	68
Tabela 11 - Composição elementar dos finos (% em massa) via EDS pontual .....	68
Tabela 12 – Massa de Cr(g) no filtrado durante ustulação da simulação 5.....	79
Tabela 13 - Massa de Cr(g) no filtrado durante ustulação da simulação 8.....	80
Tabela 14 – Massa de Fe(g) e Mn(g) em solução durante ustulação com Mg(OH) <sub>2</sub> .....	81
Tabela 15 – Recuperação do cromo no filtrado via sucessivas solubilizações .....	82
Tabela 16 – Recuperação de cromo no filtrado após duas ustulações....	82
Tabela 17 - Composição elementar via EDS (% em massa) do filtrado – ustulação com NaOH .....	83
Tabela 18 - Concentração dos elementos presentes em solução via ICP-EOS após solubilização – ustulação com NaOH .....	84
Tabela 19 – Composição elementar do sólido após solubilização.....	86
Tabela 20 – Concentração dos elementos após solubilização via ICP-OES. ....	86

Tabela 21 – Concentração dos principais elementos (ICP-OES) da solução obtida no processo com NaOH .....	87
Tabela 22- Volumes de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5% vol.) utilizados na redução do cromo em diferentes valores de pH.....	89
Tabela 23– Concentração de cromo residual, massa de precipitado e teor de cromo no precipitado final .....	91
Tabela 24 – Teor dos elementos via EDS após etapa de precipitação - NaOH.....	92
Tabela 25 – EDS do precipitado proveniente da ustulação com NaOH...	94
Tabela 26 – Teor dos elementos (EDS) no precipitado – rota com Mg(OH) <sub>2</sub> .....	95
Tabela 27 – Teor dos elementos via ICP-OES da solução após precipitação com Mg(OH) <sub>2</sub> mediante adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em proporção estequiométrica.....	96

## 1.

### Introdução

As indústrias químicas e siderúrgicas produzem matérias-primas com diferentes aplicações tecnológicas - catalisadores, pigmentos, aços ao carbono, ferro-ligas, aços especiais etc. No que diz respeito aos aços especiais, elementos de liga são adicionados como ligas ferrosas, com intuito de modificar as propriedades mecânicas (ex. Nb, Ti, Mo) e químicas (ex. Ni, Cr) do material final (Costa e Silva, 2010). O elemento cromo, por exemplo, é utilizado principalmente na produção de aços inoxidáveis proporcionando ao aço maior resistência à corrosão e excelente conformabilidade. Os teores de Cr nas ligas Fe-Cr podem alcançar valores significativamente acentuados, variando tipicamente entre 45 e 95% (Habashi, 1997). Tal fato caracteriza uma forte demanda no que diz respeito à produção dessas ligas. De fato, de acordo com Sumário mineral brasileiro de 2012, a produção brasileira de ligas ferro-cromo atingiu aproximadamente 145.122 toneladas em 2011, distribuídas entre ferro-cromo-alto carbono (Fe-Cr-AC) 85%, ferro-cromo baixo carbono (Fe-Cr-BC) 7,8% e ferro-silício-cromo (Fe-Si-Cr) 7,2% em relação ao ano de 2010.

A principal matéria-prima utilizada para produção de ligas do sistema Fe-Cr é a cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) podendo ser encontrada no Casaquistão (26%), África do Sul (11%), Índia (3,2%) e outros países (59%) (Gonçalves, 2004). O total das reservas brasileiras (medidas mais indicadas) é de 21 milhões de toneladas, que equivale a 6,9 milhões de toneladas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contido (teor médio de 33,1% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), distribuídas entre os estados da Bahia (72,2%), Amapá (21%) e Minas Gerais (6,1%). Essas reservas são modestas, quando comparadas às reservas mundiais de 1,8 bilhões de toneladas (Gonçalves, 2004).

Para a produção de ligas FeCrAC, é necessário a remoção dos compostos voláteis e a umidade da carga através do seu aquecimento, e o cromo proveniente do mineral cromita e o óxido de ferro precisam ser convertido em cromo e ferro metálico. As reduções destes minérios os transformam em ferro-ligas. Esta redução ocorre em fornos elétricos de arco submerso (baixo forno de redução) através da redução carbotérmica do minério cromita.

A cromita, coque e escorificante são carregados no topo do forno, onde a carga é aquecida através da energia fornecida pelos três eletrodos submersos na carga. À medida que a carga desce no forno, ela é reduzida pelo carbono do coque e é fundida. O metal fundido e a escória são coletados no fundo do forno em intervalos regulares (Ranganathan, 2005).

A expressiva demanda de Cr, somada ao fato da matéria-prima ser de natureza não renovável têm estimulado a busca por fontes e processos alternativos, como, por exemplo, aqueles aplicados à extração do cromo a partir de resíduos. Por exemplo, na cadeia de produção de ligas Fe-Cr, gera-se quantidades significativas de “finos” com elevados teores de carbono e cromo. Esse material, por sua vez, possui granulometria inapropriada à sua incorporação à carga da panela pelo risco de arraste deste material juntamente com os gases do processo, no entanto, devido ao elevado teor de Cr, constituem fontes em potencial para a extração deste elemento, que poderia ser em um primeiro momento obtido na forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , e assim incorporado na rota de produção de ligas Fe-Cr.

A obtenção do óxido de cromo a partir de concentrados de cromita pode ser realizada por vários métodos, que, em linhas gerais, tem como base a produção de um precursor (sal de cromo solúvel) a partir da ustulação oxidante do concentrado, como, por exemplo, o método clássico descrito por Lauder *et al.* (1963) e Hultman *et al.* (1967), que utiliza carbonato de sódio em meio oxidante em elevadas temperaturas (1100 – 1150°C) visando à obtenção do cromato de sódio ( $\text{NaCr}_2\text{O}_4$ ). Neste contexto, agentes oxidantes alternativos podem ser empregados, visando à redução da emissão de gases poluentes (ex.  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ), como no processo descrito por Arslan e Orhan (1997), baseado na fusão alcalina com NaOH, que necessita de temperaturas significativamente inferiores (da ordem de 500°C), porém tempos reacionais expressivos – 4 a 5 horas. O sal de cromo formado pode ser então solubilizado em meio aquoso, precipitando-se em seguida o cromo na forma de hidróxido, que é finalmente calcinado a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Ximenes, 2000)

Do ponto de vista ambiental, convém estudar processos de obtenção do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que tenham por base a utilização de matérias-primas alternativas ao emprego de concentrados minerais, por exemplo, partindo-se de resíduos, como os mencionados “finos” decorrentes da produção de ligas Fe-Cr.



Desta forma, a presente dissertação tem como principal objetivo a caracterização e o processamento químico dos finos de uma liga Fe-Cr alto teor de carbono (FeCrAC) visando a extração do cromo na forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , combinando-se processos piro e hidrometalúrgicos.

No que tange os objetivos específicos do trabalho, tem-se a identificação e quantificação dos elementos e fases presentes nos “finos”, e dos produtos intermediários e finais através de MEV/EDS, difração de raio-x, ICP-OES, FTIR.

Um estudo sobre a avaliação do efeito da temperatura e da composição química da atmosfera reacional sobre as recuperações de cromo foi desenvolvido, subsequente, no processo hidrometalúrgico um estudo sobre a redução e precipitação do cromo solubilizado e precipitado na forma de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Entretanto para que estes estudos sejam bem sucedidos uma avaliação termodinâmica será desenvolvida, de maneira a dar suporte à escolha das condições reacionais a serem implementadas.

## 2.

### Revisão Bibliográfica

Neste segundo capítulo iremos tratar de uma revisão de literatura sobre a história do cromo seus minerais, os processos de obtenção do óxido de cromo a partir da cromita. Serão abordados também possíveis processos de reutilização de resíduos contendo cromo, diminuindo assim os impactos gerados pelo cromo no meio ambiente.

#### 2.1. Aspectos gerais e históricos do cromo

O elemento cromo é o vigésimo quarto elemento da tabela periódica, possui peso atômico 51.996 ua, é o vigésimo primeiro elemento mais abundante na crosta terrestre (Chwastowska *et al.*, 2005). É sólido em temperatura ambiente, podendo ser encontrado nos estados de oxidação +6, +3, +2 e zero, sendo os estados 3+ e 6+ encontrados com maior frequência (Barceloux, 1999).

O cromo possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), é um metal refratário, resistente a altas temperaturas, de baixa maleabilidade e ductibilidade, resistente à corrosão, não sofrendo oxidação pelo ar nem pela umidade e por isso é utilizado na fabricação de aço inoxidável. Segundo Galmes (1955), a quente o elemento cromo se combina diretamente com halogênios, enxofre, carbono, nitrogênio, silício, boro e outros metais sendo um metal altamente reativo e muito utilizado pelas indústrias. A Tabela 1 mostra algumas características importantes do elemento cromo.

O nome do elemento vem do grego, *kchroma* que significa cor, e foi isolado em 1854, por Busen. Somente a partir do século XX, o metal foi utilizado de modo intenso nas indústrias metalúrgicas, têxteis e de refratários como pigmento, mordente na indústria têxtil na produção de aços especiais (CETEM, 2008).

**Tabela 1 - Características do cromo (Mertz, 1993)**

Propriedades	Cromo
Nº atômico	24
Conf. Eletrônica externa	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Massa atômica	51,996
Densidade do sólido a 20°C	7,189
Volume atômico (cm <sup>3</sup> )	7,23
Ponto de fusão (°C)	1907
Ponto de ebulição (°C)	2672
Potencial de ionização	6,76
Raio atômico (A°)	1,25
Dureza HV(kg/mm <sup>2</sup> )	750-1050

### 2.1.1. Histórico do Cromo

Os Primeiros estudos envolvendo o elemento cromo datam de 1761. Johann Gottlob Lehmann encontrou na Rússia um mineral de cor laranja avermelhada que denominou de "chumbo vermelho da Sibéria". Esse mineral era a crocoíta (PbCrO<sub>4</sub>), acreditando-se na época que era um composto de chumbo com selênio e ferro. Johann estava equivocado, pois em 1797 o químico francês Louis Valquelin preparou o metal a partir do tratamento da crocoíta (PbCrO<sub>4</sub>) com ácido clorídrico diluído (Shanker *et al.*, 2005). Seu óxido, resíduo da reação, quando aquecido na presença de carvão resultou na formação de cromo metálico.

Em 1799 o químico alemão Tassaert encontrou o cromo em um novo mineral, batizado como cromita (FeO.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Na França a cromita foi utilizada como refratário em 1879. Kochlin introduziu o uso do dicromato de potássio como fixador de cor na indústria de pigmentos, em 1820. Em 1884, os sais de cromo foram usados comercialmente para curtimento de couros.

Em 1821, P. Berthier e E. Fremy produziram pequenas quantidades de ferro cromo alto teor de carbono em cadinhos, reduzindo a cromita ou combinação de cromo e óxidos de ferro e carvão. E somente em 1860-1870, na França foi utilizado industrialmente a liga ferro-cromo na produção de aços.

A primeira patente para uso do cromo no aço, data do ano de 1865, mais seu uso em grande escala teve que esperar até que o cromo metálico pudesse ser produzido comercialmente por meio da aluminotermia – quando os fornos

eletricos puderam reduzir cromita para uma liga mãe denominada ferro cromo. (ICDA, 2006). Em 1898, Golschimidt obteve cromo sem vestígios de carbono ao reduzir  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com alumínio.

### 2.1.2. Minérios de Cromo

Os principais minerais de cromo são a cromita e a crocoíta embora existam mais de 40 minerais contendo cromo. A cromita é o principal mineral que contém cromo e sua composição é variável: contém geralmente 33,1% de FeO e 67,9% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mas o FeO pode ser parcialmente substituído por MgO e o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Machado *et al.*, 2005).

Segundo Wang (2006) a cromita é um óxido duplo de ferro e cromo de fórmula química  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , onde o cromo desempenha o papel de formador de rede, localizado nos sítios octaédricos, e o ferro nos sítios tetraédricos, dependendo das propriedades, o ferro pode desempenhar papel de modificador de rede no espinélio. A cromita pode apresentar diversas cores dependendo da região geográfica que é obtida, tendo diversas aplicações nos ramos da ciência, materiais e geofísica.

De acordo com os autores Silva e Pedrozo (2001), por meio de processos químicos, a cromita pode ser transformada em vários produtos químicos essenciais, por exemplo, 4% da cromita são convertidos em óxido de cromo sendo utilizado nas cromações (galvanoplastia) e como oxidante, onde 15% são destinados à fabricação de produtos químicos utilizados em curtume, indústria de pigmentos, preservativos para madeira (cromato de sódio), em síntese orgânica, em catálise e alóides fotossensíveis (HSDB, 2000). A maior aplicação da cromita até o começo do século XX estava limitada apenas a produtos da indústria química (Gonçalves, 2001).

Em 1900, com crescimento do mercado metalúrgico e de refratários tornaram-se grandes consumidores de cromo, aplicando os produtos em diversos segmentos considerados estratégicos para desenvolvimento industrial, atingindo as maiores demandas durante as duas grandes guerras mundiais gerando insumos para indústria bélica e produtos químicos (Gonçalves, 2001).

As indústrias metalúrgicas consomem em média 85% da produção de cromita que é utilizado principalmente para a produção de ligas de ferro-cromo, fonte essencial para a produção de aços inoxidáveis e ligas especiais.

Existem vários tipos de ligas Fe-Cr disponíveis para aplicações industriais, apresentando uma grande variedade em função das necessidades específicas de composição de carga e sua otimização por parte dos usuários. Na Tabela 2, algumas composições típicas de ligas Fe-Cr utilizadas na indústria siderúrgica podem ser observadas.

**Tabela 2- Produtores mundiais de FeCrAC, especificação da composição química da liga (ICDA, 2005)**

Produtor	País	% Cr	% C	% Si Max	% P Max	% S Max
Assamang Ltd	África do sul	51	6-7	3-6	0,02	0,05
Acesita	Brasil	52	8 Max	6	0,031	-
Ferbasa	Brasil	52-53	8 Max	4	0,035	0,04
Aksu ferro aloy – OJSC; afiliada a TNC	Cazaquistão	65-68	8-9	2	0,03	0,05
Zimasco Ltd	Zimbabue	62	8	3	0,03	0,07
Tata steel Ltd	Índia	64	6-8	4	0,025	-
Outokumpu	Finlândia	50-55	6-8	3-5	0,03	0,05

Além da produção de ligas ferro-cromo a cromita é utilizado na produção de mais de setenta compostos de cromo com uso comercial, no entanto apenas alguns deles são produzidos em larga escala, como o cromato e dicromato de sódio, cromato e dicromato de potássio, ácido crômico, óxido de cromo e sulfato básico de cromo. Os óxidos de cromo têm diversas aplicações na indústria química, podendo ser utilizado como pigmentos em pinturas e revestimentos, esmaltes, elementos aditivos em concreto, coberturas cerâmicas, e em outros materiais onde a cor é o principal parâmetro. Existem algumas outras aplicações onde a cor não é importante como para produção de catalisadores, abrasivos e refratários; neste caso o mais importante é a composição físico-química (Xu et al., 2006). No que tange aos compostos químicos cromíferos, temos o cromato de sódio, produto intermediário básico, a partir do qual todos os demais compostos de cromo são produzidos. (Walawska e Kowalski, 2000).

### 2.1.3. Principais reservas mundiais

As reservas mundiais de minério de cromo (medidas e indicadas) em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  estão concentradas, principalmente, no Cazaquistão, África do Sul e Índia conforme Tabela 3. O Brasil é o maior produtor da América do sul, com reservas distribuídas nos estados da Bahia, Amapá e Minas Gerais (DNPM, 2011).

**Tabela 3- Reserva e produção Mundial (DNPM/DIPLAM; USGS: *Mineral Commodity Summaries-2012*)**

Países	Reservas $10^3$ t	Produção $10^3$ t		
	2011	2010	2011	(%)
Brasil	465	651	542	2.2
África do Sul	200	10.9	11	44.8
Cazaquistão	220	3.83	3.9	15.9
Índia	54	3.8	3.8	15.5
Estados unidos	620	nd	nd	nd
Outros países	nd	5.17	5.3	21.6
Total	>480.000	22.52	5.17	100
Nd = dado não disponibilizado				

Em âmbito nacional, a produção anual brasileira de concentrado de cromita atingiu no ano de 2011- 542.512 t, com 217.198 t de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contido. O Estado da Bahia é o que possui maior contribuição 93% da produção. No Estado do Amapá, produziu-se 37.835 t, correspondendo a 40,04% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , participando com 7% da produção nacional DNPM (2011).

Conforme (Luiz e Lins, 2005) cerca de 10 milhões de toneladas de cromita são consumidas anualmente em todo mundo, sendo que 80% é destinada à indústria metalúrgica, sendo 11% deste montante destinado à indústria de refratários e 9% para a indústria química.

Como a maior parte da cromita é consumida para a produção de ligas FeCr, a produção brasileira destas ligas atingiu aproximadamente 198 mil toneladas, distribuídas entre ferro-cromo alto carbono FeCrAC, ferro-cromo baixo carbono FeCrBC e ferro-silício-cromo FeSiCr, com decréscimo de 8,6% em relação a 2004 (DNPM, 2006). A Figura 1 mostra consumo de cromita no Brasil para produção de liga FeCr.

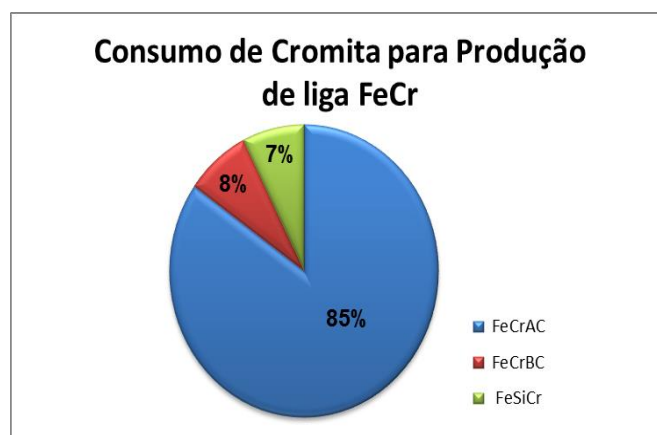


Figura 1- Consumo de cromita no Brasil para produção de liga FeCr (DNPM, 2006).

## 2.2. Metalurgia extrativa do cromo

Na metalurgia extrativa do cromo foi dada uma atenção especial à produção de ligas ferrosas a base de cromo, abordando processo de produção das ligas FeCrAC, FeCrMC e FeCrBC, com objetivo de estudar a liga FeCrAC.

As ligas ferro-cromo são ligas de ferro contendo principalmente cromo, carbono e silício em quantidades minoritárias. São essenciais para produção de aços inoxidáveis e aços especiais. Segundo Chiaverini (2005), o metal cromo garante alta resistência à corrosão, formando uma fina camada de óxidos na superfície do metal, que o protege contra a ação de agentes oxidantes presentes no meio ambiente. Além disso, garantem propriedades como dureza, resistência e elasticidade (Alves, 2007).

As ligas do sistema ferro-cromo podem ser classificadas em três grandes famílias pelo seu teor de carbono. A Tabela 4 mostra a composição da liga FeCr em função do teor de carbono.

Tabela 4 - Composição da liga FeCr em função do teor de carbono (Febarsa 2013)

Família das ligas	Teor de carbono (%)
FeCrAC	4 a 10
FeCrMC	0,5 a 4
FeCrBC	0,01 a 0,5

Para cada uma das famílias mencionadas e seus subtipos se apresentam a seguir suas principais aplicações e as composições típicas.

- Ferro cromo alto carbono (FeCrAC)

Ligas FeCrAC são utilizadas na fabricação de aço inoxidável e como produto refinado para produção de aços de baixa liga e de alta resistência onde há restrições nos teores de Si, P, S e C. A Tabela 5 mostra a composição típica desta liga (Ferbasa, 2013).

**Tabela 5 - Composição típica desta liga FeCrAC (Ferbasa 2013)**

Elementos	Fe	Cr	C	Si	P	S
Massa (%)	33,65	55	7,8	3,5	0,025	0,020

- Ferro cromo médio carbono (FeCrMC)

Esta família de ligas tem por definição um produto intermediário em preço e qualidade entre estando situadas entre as ligas FeCrAC e FeCrBC. Com teor de carbono variando entre 1 a 4%, sua aplicação situa-se principalmente em aços estruturais. No Brasil a utilização da liga FeCrMC é praticamente inexistente, talvez pela falta de uma oferta nacional, no entanto, seria certamente uma alternativa interessante a considerar para as aciarias nacionais (Ferbasa, 2013).

- Ferro cromo baixo carbono (FeCrBC)

A liga FeCrBC surgiu em função dos processos convencionais de produção de aços inoxidáveis. Com advento do processos Argon Oxigen Decarburization (AOD) ou Vacuum Oxygen Decarburization (VOD) sua importância, em termos de mercado, caiu acentuadamente, porém sua utilização permanece em plantas que não possuem AOD e VOD. A Tabela 6 mostra a composição típica desta liga segundo a (Febarsa, 2013).

**Tabela 6 - Composição típica desta liga FeCrBC (Febarsa 2013)**

Elementos	Fe	Cr	C	Si	P	S
Massa (%)	37,8	61	0,15	1,0	0,035	0,015



Alguns processos de produção de ligas FeCr geram grande quantidade de finos que não podem ser inseridos no forno devido sua granulometria, estes poderiam ser reaproveitados, como, por exemplo na produção de cromatos que são matéria-prima para diversos compostos de cromo.

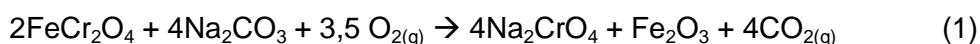
O processo para obtenção do óxido de cromo a partir dos finos da liga ferro-cromo tem início com processo de ustulação, que pode ser o mesmo da ustulação do minério cromita.

### 2.3. Produção de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir da cromita

Cromatos podem ser obtidos a partir do minério de cromo, por calcinação e oxidação alcalina. Tais cromatos representam tecnicamente, os mais importantes compostos de cromo e a partir dos mesmos diversos produtos com aplicações diversas podem ser gerados como, por exemplo, inibidor de corrosão na indústria, auxiliar de tingimento na indústria têxtil, como conservante para madeira, entre outros.

O processo tradicional de produção de cromato de sódio consiste em três etapas principais: fusão alcalina para a oxidação do cromo presente na cromita, solubilização em meio aquoso em multi-estágios visando maior solubilização do cromato seguida da evaporação e cristalização (Zheng *et al.*, 2006).

A rota mais usada industrialmente para produção de cromatos de sódio, segundo Lauder (1963), Hultman (1967), Bayer (1954), Pereira *et al.* (2005), Zheng *et al.* (2006), Antony *et al.* (2000), Walawska e Kowalski (2000), é a utilização carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e dolomita podendo ser substituído por óxido de cálcio, em temperaturas que variam de 1200°C a 1400°C e atmosfera oxidante. A utilização da dolomita e óxido de cálcio tem como objetivo evitar a aglomeração das partículas da cromita e permitir a difusão do oxigênio através da mistura reacional. O carbonato de sódio se decompõe em óxido de sódio que reage com o cromo formando cromato de sódio solúvel em água, segundo a equação 1.



O cromato de sódio é solúvel em água, sendo extraído da fase sólida e convertido em dicromato de sódio (Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>). O dicromato de sódio é posto para reagir com sulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) obtendo-se óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o subproduto sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Evidentemente, é possível substituir o carbonato de sódio por alguns outros reagentes alcalinos, como o hidróxido de sódio, de potássio ou magnésio. O hidróxido de magnésio teoricamente seria comercialmente mais interessante, pois um dos subprodutos gerados consiste no sulfato de magnésio que contém um significativo valor agregado, podendo ser utilizado nas indústrias de fertilizantes, diferentemente do sulfato de sódio que é extremamente comum e de baixo valor econômico.

A cromita contém em sua estrutura cristalina impurezas como manganês, níquel, fósforo e enxofre em pequenas quantidades. Algumas destas impurezas podem alterar o ponto de fusão da mistura, consumo de reagentes e até a extração do cromato e a sílica pode aumentar o consumo de carbonato de sódio nas ustulações.

Segundo Udy (1956), o carbonato de sódio também é uma matéria prima muito importante, pois a proporção utilizada de carbonato de sódio é de 90 - 120 partes para 100 partes do minério. Esta quantidade pode ser obtida pela estequiometria da equação 2.



De acordo com Udy (1956), o minério de cromo (cromita) é fundido com carbonato de sódio a uma temperatura próxima de 1150°C em atmosfera oxidante o resultado da reação é a decomposição do carbonato de sódio, que reage com íon cromo ( $\text{Cr}^{+3}$ ) do espinélio da cromita formando cromato de sódio solúvel em água. Para que esta reação ocorra completamente, uma quantidade extra de carbonato precisa ser adicionado a reação, para que parte do carbonato seja consumida pela alumina, sílica e alguns outros componentes do minério (impurezas) e outra fração reaja com cromo gerando cromato de sódio.

Segundo Kowalski e Walawska (2000), na temperatura de reação o carbonato de sódio e o cromato de sódio estão na fase líquida. O cromato de sódio começa a formar-se a partir da temperatura de 600°C como um produto de reação fluindo em uma fase sólida. Em uma temperatura de aproximadamente 650°C, a reação forma uma mistura eutética líquida contendo 62,5% de cromato de sódio. Após a calcinação, procede-se a lixiviação do cromato produzido, solúvel em água, assim como a separação dos insolúveis. Os solutos de cromo, por fim, são concentrados por evaporação ou são transformados a dicromatos (Bayer, 1954).

Conforme Walawska e Kowalski (2000), Wang *et al* (2008) e Zheng *et al.* (2006), o processo tradicional de produção de cromato de sódio gera uma grande quantidade de resíduos contendo cromo. Segundo Walawska e Kowalski (2000), em alguns casos podem ser gerados até 4 toneladas de lodo contendo cromo para cada tonelada de produto. O conteúdo total de cromo no resíduo pode chegar a 15% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (a cromita contém 45-48% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Resíduos de cromo ainda podem permanecer no resíduo após ustulação da cromita, devido a etapas de oxidação, lixiviação incompleta e a geração de outros compostos de cromo durante o processo.

Tanto as temperaturas elevadas quanto os resíduos mencionados no último parágrafo, quanto a eficiência (baixas recuperações) motivam a busca por novos processos, como o proposto no presente trabalho.

### **2.3.1. Processo de obtenção de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) a partir da cromita ( $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) – Rota verde**

(Zheng *et al.* 2006) propôs uma nova rota para obtenção do óxido de cromo a partir da cromita chamado de rota verde. De acordo com autores, o ponto principal é promover uma oxidação contínua que irá ocorrer em fase líquida. Esta reação consiste em ustular a cromita em uma solução de hidróxido de potássio (KOH) e temperatura de  $300^\circ\text{C}$ . (Zheng *et al.*, 2006) ainda afirma que o principal agente para conversão cromita em cromato é oxigênio.

Fazendo comparação com a reação gás/sólido da cromita com carbonato de sódio e oxigênio em temperaturas em torno de  $1200^\circ\text{C}$ , a reação e a separação dos produtos podem ser facilmente controladas e quantificadas. Isso ocorre porque na troca de íons  $\text{O}^{2-}$  no sal (hidróxido de potássio) é similar a do solvente, e a troca de calor e massa é favorecida. A eficiência e seletividade da oxidação da cromita são melhoradas significativamente, além de haver uma redução no consumo de energia (Dettmer, 2008).

Os experimentos realizados por (Zheng *et al.* 2006) foram realizados em reator de aço inoxidável com agitador de velocidade 800 rpm e injeção de ar comprimido a uma vazão de  $0,4 \text{ m}^3/\text{h}$ . A razão de KOH/Cromita foi 4:1. A solução de hidróxido de potássio foi preparada no reator e adicionada a cromita e o fluxo de ar. Após tempos de ustulação estipulados foram realizado as etapas de lixiviação e resfriamento com água ou solução de KOH, ocorrendo a precipitação do cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ). A mistura foi filtrada e o filtrado retornou para o processo para novas lixiviações.

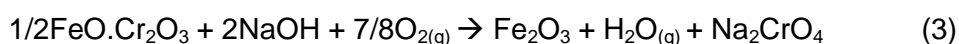
O material sólido que contém cromato e resíduos de cromo foram dissolvidos em água ou podendo ser fundido com carbonato de cálcio, sendo analisado os teores de Cr, Fe, Al, etc. A recuperação do cromo contido no mineral foi de aproximadamente 99%.

### **2.3.2. Rota alternativa para produção de óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a partir da cromita (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)**

De acordo com processo de obtenção do óxido de cromo tradicional descrito no item 2.3 ser bastante prejudicial ao meio ambiente por gerar durante o processo alta quantidade de resíduo e gases que contém cromo, provocando sérios problemas ambientais e à saúde humana, (Kashiware apud Arslan e Orhan, 1997), estudaram a oxidação da cromita com sais de sódio (hidróxido de sódio e nitrato de sódio) em temperaturas entre 250°C e 350°C.

Arslan e Orhan (1997) estudou a eficiência da oxidação do hidróxido de sódio, visando a possibilidade de obter Cr(VI) a partir da cromita, utilizando fusão alcalina e lixiviação com água em escala de laboratório.

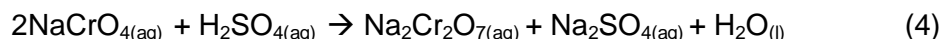
Foram investigados os efeitos da temperatura, quantidade de hidróxido de sódio adicionado e o fluxo de ar sobre a eficiência da oxidação do cromo na fusão alcalina. A equação (3) mostra a reação que ocorre no processo.



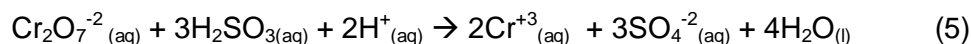
O produto da ustulação, cromato de sódio e hematita, passa por um processo de solubilização em água onde o cromato se solubiliza e a hematita permanece como corpo de fundo onde é descartado, obtendo-se uma recuperação de 89,3% para uma adição de quatro vezes maior que a estequiométrica e em temperatura de 650°C, vazão de ar 135L/h, e tempo de reação de 5 horas e com velocidade de agitação de 210 min<sup>-1</sup>.

Segundo os autores, um aumento na temperatura não justificaria o gasto energético, pois para testes em 700°C haveria um incremento de 3%. Assim é possível notar que a ustulação com fusão alcalina e subsequente solubilização em água destilada consiste em um processo promissor para obter cromo (VI) a partir da cromita. Segundo Vieira (2004) é possível obter óxido de cromo nestas condições, alcançando-se conversões da ordem de 96%.

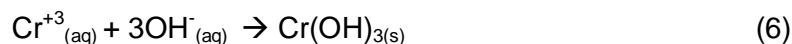
Pereira (2006) também produziu cromato de sódio utilizando a fusão alcalina com hidróxido de sódio em temperaturas na faixa entre 600 a 800°C e obteve conversões da ordem de 82%. Após a solubilização, adiciona-se à solução formada  $\text{H}_2\text{SO}_4$  visando à oxidação do cromato em dicromato, de acordo com a equação (4).



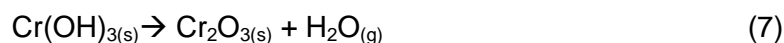
Para obtenção do hidróxido de cromo, são necessários dois processos a redução e a precipitação. A redução pode ser feita com sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) que irá dissociar resultando em  $\text{Na}^+$  e  $\text{SO}_3^-$ . O ácido sulfuroso já formado, equação (5), passa a reagir com  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  que se dissociou do dicromato de sódio (Ponte, 2000).



Neste caso, é preciso alcalinizar o pH da solução com hidróxido de sódio para ocorrer a precipitação do hidróxido de cromo, segundo equação (6).



Hidróxido de cromo, equação (7), é levado a um forno para ser submetido a uma reação de calcinação que formará óxido de cromo e vapor de água.



## 2.4. Físico-química do cromo em sistemas aquosos e processo de redução

Os elementos traços são diferentes de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem, são na maioria reativos explicando porque são difíceis de ser encontrados puros na natureza. O cromo é um exemplo destes metais, quando encontrado em solução aquosa pode existir na forma de cromatos ( $\text{CrO}_4$ )<sup>2-</sup>, dicromatos ( $\text{Cr}_2\text{O}_7$ )<sup>2-</sup>, ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) e hidrogenocromatos ( $\text{HCrO}_4$ )<sup>-</sup> (Torabi e Compton, 2013).

Os diagramas mostrados abaixo relacionam a fração de espécies de cromo (VI) em função do pH. A Figura 2 demonstra que em pH menor que quatro e uma concentração de 50  $\mu\text{M}$  ou menor, a principal espécie dominante é  $\text{HCrO}_4^-$ , porém é observado uma pequena fração de  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  em pH inferior a dois (Torabi e Compton, 2013).

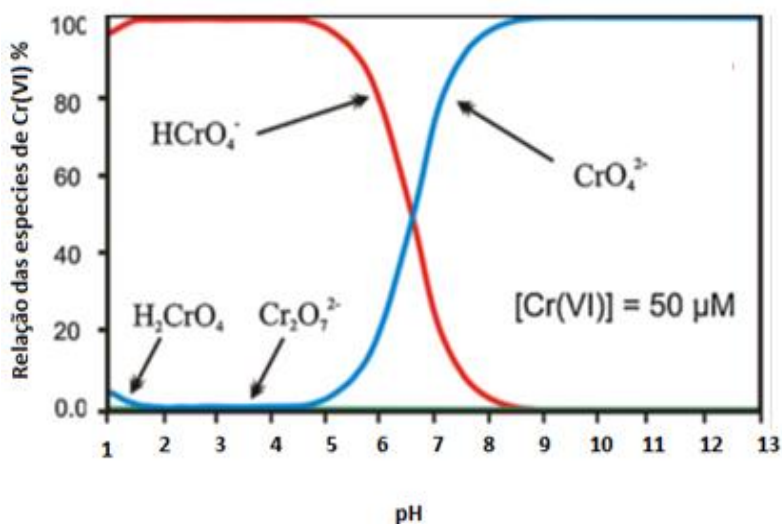


Figura 2 - Fração de Cr(VI) espécie versus pH em concentração de 50 $\mu\text{M}$  (Torabi e Compton, 2013)

A reação de redução do cromo (VI) relaciona dois picos principais envolvendo dois ânions o  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  Figura 3.

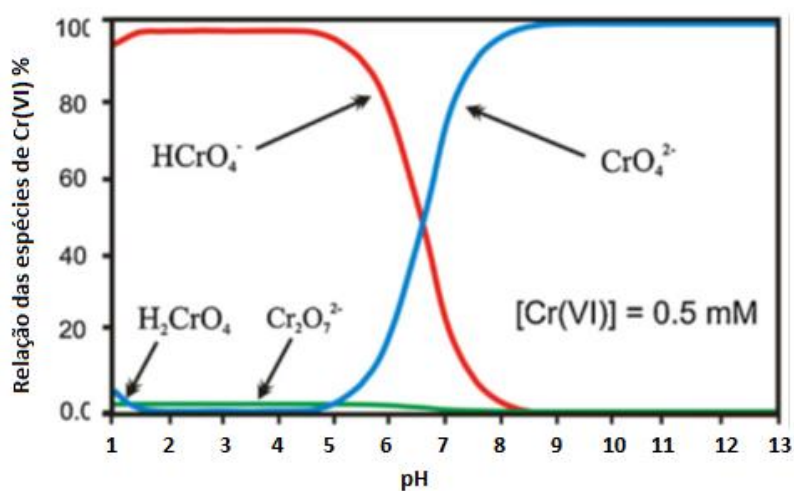
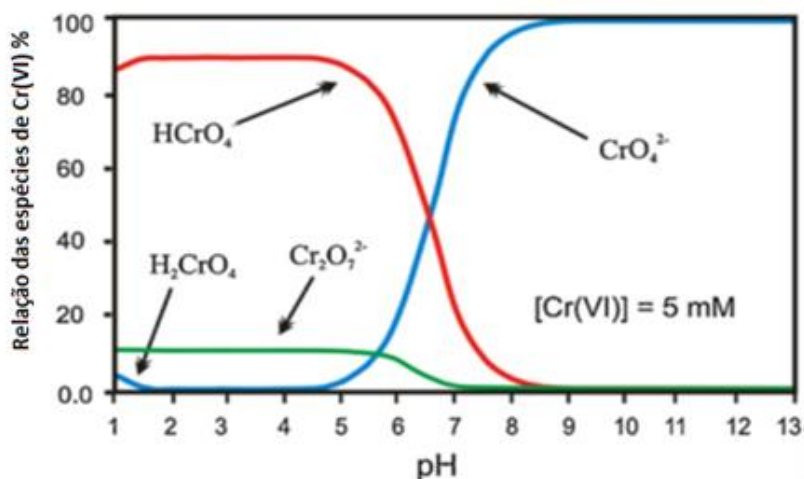


Figura 3 - Fração de Cr(VI) espécie versus pH em concentração de 0.5mM (Torabi e Compton, 2013)

Os diagramas de Cr(VI) em relação ao pH mostram que o equilíbrio entre as espécies depende da concentração analítica e do pH, logo o íon cromato é a espécie predominante em meio alcalino, independentemente da concentração, porém o íon dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , pode se tornar a espécie predominante em meio ácido em altas concentrações conforme a Figura 4.

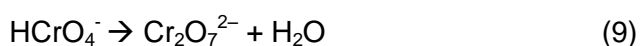


**Figura 4 - Fração de Cr(VI) espécie versus pH em concentração de 5 mM (Torabi e Compton, 2013)**

Por exemplo, em pH menor que 6, a razão de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  para  $\text{HCrO}_4^-$  é aproximadamente 2:98 em uma concentração de 0,5mM mostrado na Figura 3 e de 12:88 em uma concentração de 5mM Figura 4 (Torabi e Compton, 2013). O íon  $\text{CrO}_4^{2-}$  é uma base fraca com pKa 6,5 estando em equilíbrio com o  $\text{HCrO}_4^-$  como segue a equação (8):



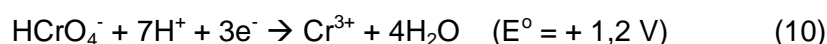
Porém o íon  $\text{HCrO}_4^-$  também pode estar em equilíbrio com o íon dicromato  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , segundo a equação (9).



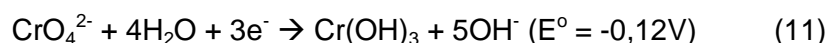
Então o equilíbrio entre  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  não envolvem uma alteração na concentração dos íons de hidrogênio, logo, deve ser independente do pH. O íon do ácido crômico  $\text{HCrO}_4^-$  pode ser protonado formando o ácido crômico molecular,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , porém o pKa no equilíbrio  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{HCrO}_4^- + \text{H}^+$  não é bem definida e varia entre -0,98 e 1,6 em diferentes referências (Huang *et al*, 2007).

Em concentrações maiores que 0,5mM, o íon  $\text{HCrO}_4^-$  se dimeriza gerando o ânion dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , que será mais disponível com aumento da concentração e o  $\text{HCrO}_4^-$  será menos dominante conforme mostra as Figuras (3 e 4) e em concentrações inferiores a 50 $\mu\text{M}$  a presença de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  não é esperada como mostra Figura 2 (Huang *et al*, 2007).

O Cr(VI) em solução ácida apresenta potencial de redução alto, sendo um forte agente oxidante e instável na presença de doadores de elétrons. Na equação (10) mostra a redução do Cr(VI) no  $\text{HCrO}_4^-$  (hidrogeno cromato) ocorre devido a presença de  $\text{H}^+$ .

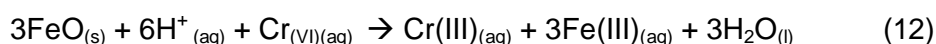


A equação 10 mostra que em meio contendo  $\text{H}^+$  e na presença de doadores de elétrons, o  $\text{HCrO}_4^-$  tende a ser reduzido à Cr(III), já em soluções alcalinas, equação (11), o Cr(VI) tem menor poder oxidante, diminuindo os riscos da redução de Cr(VI) à Cr(III) durante extrações alcalinas,

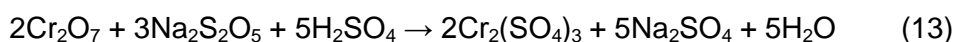


Devido a variedade de estados de oxidação que possui o cromo, torna-se necessário um monitoramento da concentração das espécies individuais e também da concentração de cromo total, visto que os métodos de determinação de cromo se baseiam em determinar Cr(VI) e cromo total, devido ao Cr(III) ser cineticamente inerte necessitando de uma etapa de conversão. A conversão de uma espécie metálica em outra pode apresentar um despropósito como ter baixa conversão, contaminação por agentes redutores e oxidantes. Por isso, a redução pode ser feita com diversos redutores como peróxido de hidrogênio que reduz o cromo hexavalente em cromo trivalente, gerando como produtos água e oxigênio, não sendo prejudicial ao meio ambiente.

O cromo segundo (Schroeder & Lee 1975; Davis & Olsen 1995), também pode ser reduzido pelos íons de Fe(II) segundo a equação (12).



As reações propostas por (Beukes *et al.*, 2000) para redução do  $\text{Cr}^{6+}$  usando metabissulfito de sódio é apresentada de acordo com a equação (13).



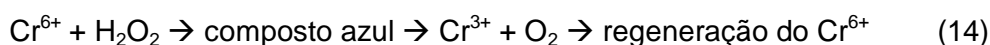


Pode-se reduzir Cr(VI) em Cr(III) através da utilização de ácidos orgânicos (Xu et al. 2004; Su & Ludwig 2005), adição de gás hidrogênio H<sub>2(g)</sub> (Thornton & Ammonete 1999).

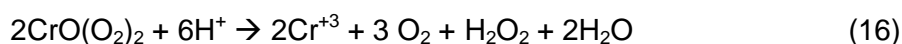
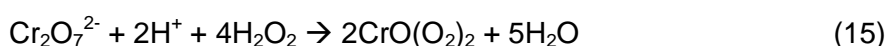
Pelo fato do peróxido de hidrogênio gerar como produto compostos que não são agressivos ao meio ambiente, e ser amplamente utilizado no tratamento de vários poluentes orgânicos e inorgânicos, atuando também como agente redutor de efluentes contendo cromo (VI), a redução será feita com este agente, o peróxido de hidrogênio. A redução do cromo (VI) para (III) em solução aquosa, com peróxido de hidrogênio deve ser realizada em pH menor que 1,5, preferencialmente menor que 1,0. Este valor de pH deve ser mantido pela adição de um ácido mineral, como o ácido sulfúrico porque durante a reação, o pH da solução aumenta devido ao consumo dos íons hidrogênio (Fournier e Meyer, 1975) e (Ximenes, 2000). Os produtos vão depender do pH da solução, onde em pH > 7, o [Cr(O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> é formado, e com a diminuição do pH, a formação do cromo (III) é cada vez mais favorável, mas um composto intermediário azul violeta pode ser observado (Fournier e Meyer, 1975) e (Ximenes, 2000).

Segundo Lee, ao se adicionar peróxido de hidrogênio em uma solução acidificada de cromo (VI), ocorre uma reação, onde os produtos dependem do pH e da concentração de cromo(VI) (Lee, 1996). Se o valor de pH é menor que quatro há formação de um composto de peróxido de cor azul intensa. Este composto é conhecido como ácido percrômico ou peroxocrômico [Cr(O)(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> = CrO<sub>5</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> = CrO<sub>5</sub>] (Dickman e Pope, 1994) que por sua vez se decompõe rapidamente em cromo (III), com evolução do oxigênio equação (14, 15 e 16).

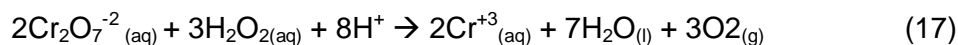
Em soluções neutras, o cromo (III) pode ser facilmente oxidado a cromo (VI) pelo peróxido de hidrogênio (Baxendale, 1995). Quando se adiciona peróxido de hidrogênio em uma solução com pH entre 4 e 7, uma solução violeta instável é formada (Dickman, M. Pope, 1994).



As equações estão representadas abaixo:



Para a reação ser completa é necessário que o peróxido seja adicionado vagarosamente sob agitação constante, caso contrario será formado reações secundárias indesejáveis diminuindo a eficiência da reação global de acordo com equação (17).



Para (Fournier e Meyer,1975), apenas um excesso de 10% de peróxido deve ser adicionado a reação. No meio neutro o peróxido pode reoxidar os compostos de cromo (III) por se comportar de acordo com o pH do meio. Em meio ácido, o peróxido de hidrogênio é um poderoso agente redutor e uma potente fonte de geração de radicais livres, porém, em soluções alcalinas é estável e se decompõe em água e oxigênio molecular.

Então antes da etapa de precipitação é necessário que o excesso de peróxido seja eliminado, e umas das formas de se eliminar é adicionando um agente redutor como metabissulfito de sódio, ferro metálico ou dióxido de enxofre. Com isso se tem a vantagem de destruir o peróxido que está em excesso e reduzir algum cromo (VI) ainda presente em solução.

### 3.

## Abordagem termodinâmica

Neste capítulo será desenvolvida uma abordagem termodinâmica preliminar das principais reações de relevância para o presente estudo. A abordagem tem como ponto de partida a construção de diagramas do tipo energia livre de Gibbs em função da temperatura ( $\Delta G^\circ \times T$ ), passando em seguida, pela construção de diagramas tipo predominância, e, finalmente, culminando na construção de diagramas de distribuição de espécies, sendo estes últimos calculados mediante a utilização de softwares de termodinâmica computacional – HSC .

### 3.1. Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura

A energia livre de Gibbs reacional é uma função termodinâmica que permite discutir, em um primeiro momento, a viabilidade de um processo qualquer. Como exemplo pode-se pensar na reação de formação de um óxido genérico equação (18):



Onde M representa um elemento metálico,  $M_xO_y$  o óxido formado, e,  $2x/y$  e  $2/y$ , os respectivos coeficientes estequiométricos do metal e do óxido. Nas condições padrão ( $25^\circ\text{C}$  e  $1\text{atm}$ ), o  $\Delta G^\circ$  da reação em questão pode ser calculado em uma temperatura qualquer a partir da equação (19).

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(t) &= \Delta H^\circ(t) - T\Delta S^\circ(t) \\ \Delta G^\circ(t) &= \left(\frac{2}{y}\right)G^\circ(M_xO_y) - \frac{2x}{y}G^\circ(M) - G^\circ(O_{2(g)}) \\ \Delta H^\circ(t) &= \left(\frac{2}{y}\right)H^\circ(M_xO_y) - \frac{2x}{y}H^\circ(M) - H^\circ(O_{2(g)}) \\ \Delta S^\circ(t) &= \left(\frac{2}{y}\right)S^\circ(M_xO_y) - \frac{2x}{y}S^\circ(M) - S^\circ(O_{2(g)}) \end{aligned} \quad (19)$$

Onde,  $\Delta H^\circ$  representa a variação da entalpia, e  $\Delta S^\circ$  de entropia na temperatura de interesse, calculados a partir da equação (20), cuja aplicação pressupõe o conhecimento da entropia a 298 K e 1atm de todas as espécies reagentes, suas respectivas entalpias de formação nessas condições e capacidades térmicas à pressão constante.

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{Tf} \frac{\Delta C_p^\circ dT}{T} \\ \Delta H^\circ &= \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{Tf} \Delta C_p^\circ dT \\ \Delta C_p^\circ(T) &= \left(\frac{2}{y}\right) C_p^\circ(M_xO_y) - \frac{2x}{y} C_p^\circ(M) - C_p^\circ(O_{2(g)})\end{aligned}\quad (20)$$

A variação da energia livre de Gibbs reacional ( $\Delta G^\circ$ ) pode ser diretamente correlacionada com a constante de equilíbrio do processo (K), conforme descrito pela equação (21).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \rightarrow K = \frac{(a_{M_xO_y})^{2/y}}{(a_M)^{2x/y} P_{O_2}} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \quad (21)$$

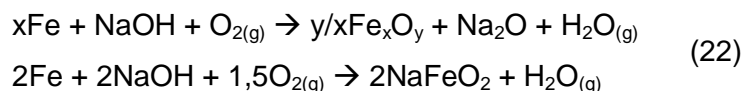
O  $\Delta G^\circ$  em certa temperatura pode ser correlacionado com a viabilidade termodinâmica do processo. Por exemplo, se  $\Delta G^\circ < 0$ , a constante de equilíbrio será superior à unidade (atividades dos produtos superiores às atividades dos reagentes) indicando que a reação irá ocorrer de forma favorável nas condições padrão no sentido desejado, ou seja, no presente caso, favorecendo à obtenção do óxido. Desta forma, quanto mais negativo o valor de  $\Delta G^\circ$ , maior a viabilidade termodinâmica do processo.

### 3.1.1. Viabilidade das reações de ustulação alcalina

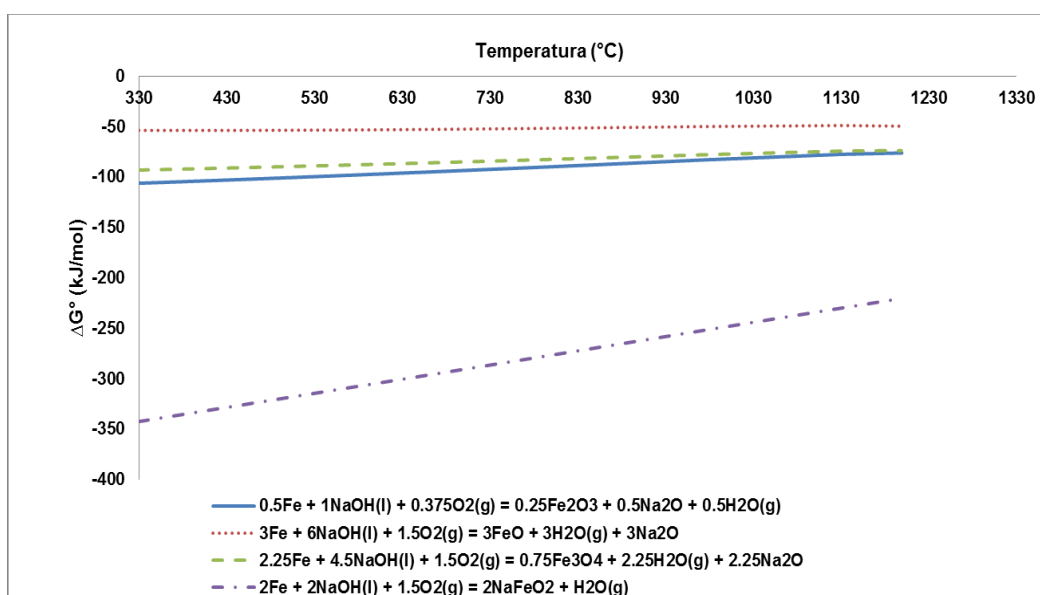
Dentro do contexto do processo estudado na presente pesquisa, tem-se como etapa inicial a ustulação em atmosfera oxidante de finos de uma liga FeCrAC na presença de  $Mg(OH)_2$  ou NaOH. Inicialmente serão consideradas as reações de ustulação dos metais Fe e Cr, na forma isolada, seguida de uma

abordagem do mesmo processo para o carbeto de cromo ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ), um dos componentes majoritários dos finos utilizados.

A equação (22) descreve as possíveis reações entre o ferro metálico com hidróxido de sódio em meio oxidante, formando-se óxidos de ferro ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$  –  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou  $\text{NaFeO}_2$ .



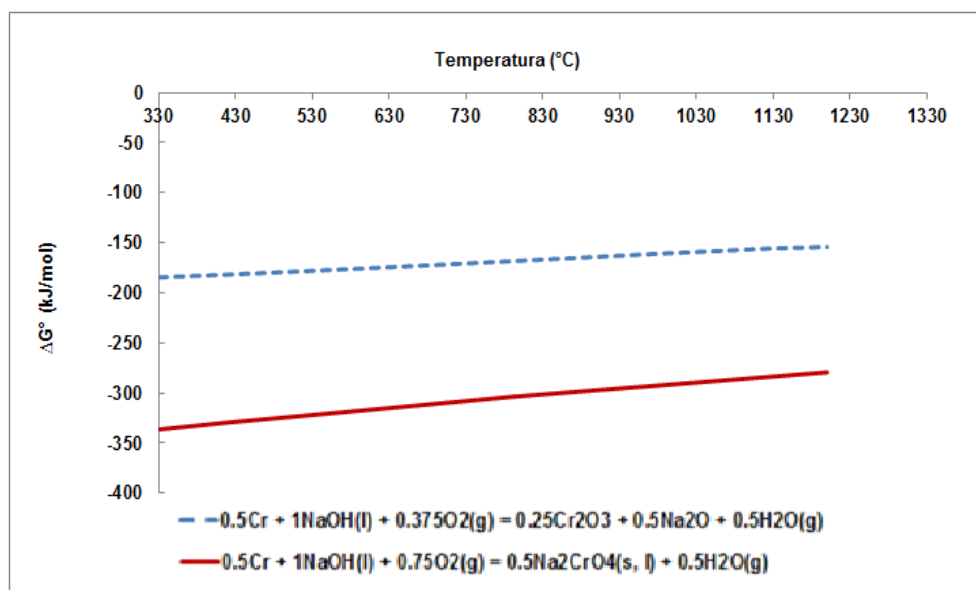
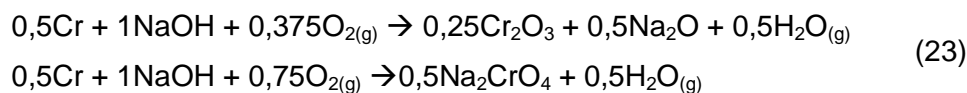
De acordo com os dados da Figura (5), nota-se que todas as reações em questão são termodinamicamente viáveis visto que, apresentam valores de  $\Delta G^\circ$  consideravelmente negativos.



**Figura 5 -  $\Delta G^\circ$  x T das reações de ustulação do Fe com NaOH em presença de oxigênio**

A reação de formação do sal de ferro tem uma maior viabilidade termodinâmica quando comparada com as reações de formação dos óxidos. Por outro lado, no que se refere à formação dos óxidos não é possível afirmar com exatidão qual reação é mais favorável, dado que os valores de  $\Delta G^\circ$  se apresentam muito próximos. A inclinação positiva das curvas indica uma expressiva redução da entropia do sistema, dado que em todos os casos o número de moles de produtos gasosos supera o dos reagentes.

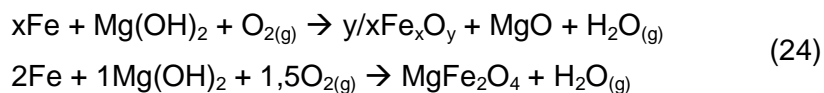
A reação de ustulação do cromo pode gerar dois produtos principais o óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e o sal de interesse, cromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) conforme a equação (23).

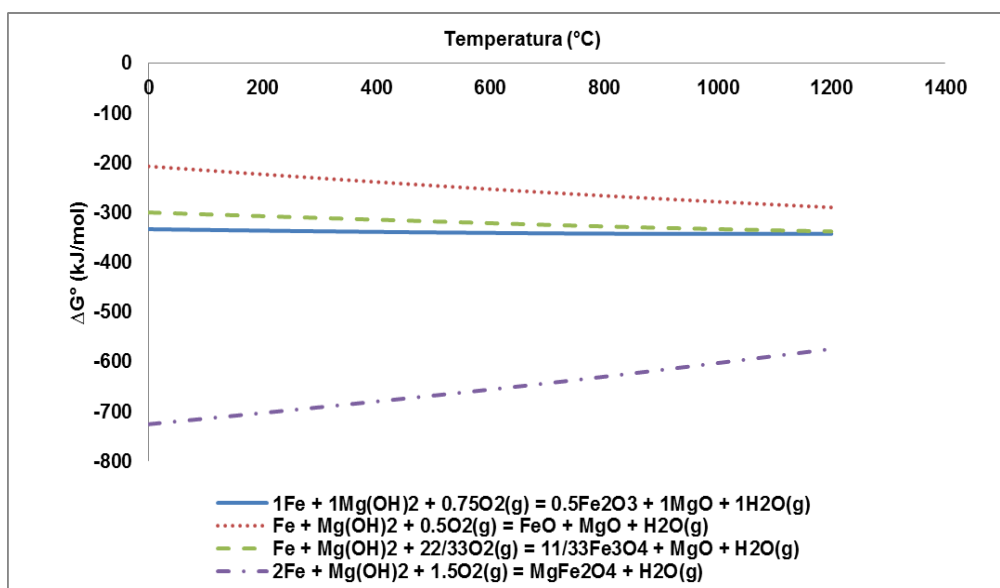


**Figura 6 -  $\Delta G^\circ \times T$  das reações de ustulação do Cr com NaOH em presença de Oxigênio**

De forma similar ao ferro (Figura 6), a formação do sal apresenta superior viabilidade em relação ao óxido.

A mesma avaliação termodinâmica foi desenvolvida para o hidróxido de magnésio. A equação (24) apresenta as reações de ustulação do ferro puro com hidróxido de magnésio:

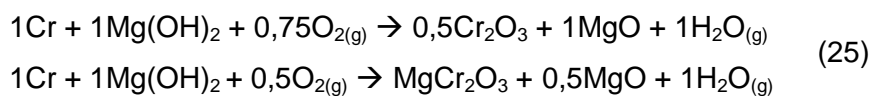


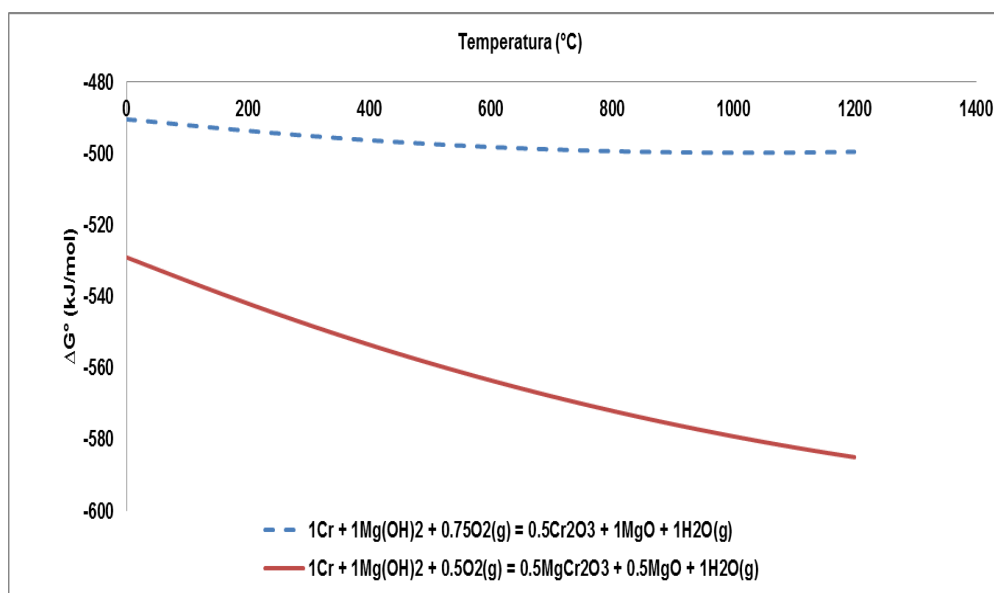


**Figura 7 -  $\Delta G^\circ$  x T das reações de ustulação do Fe com Mg(OH)<sub>2</sub> em presença de Oxigênio**

Neste caso (Figura 7), observa-se um comportamento termodinâmico similar ao descrito pelo NaOH no que diz respeito à força motriz, sendo a formação do cromato de magnésio mais favorável em relação à obtenção dos óxidos.

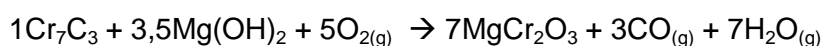
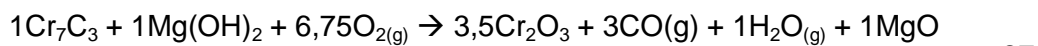
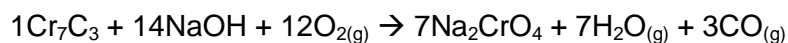
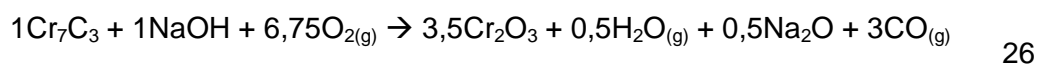
No entanto, pode-se observar que o  $\Delta G^\circ$  para a formação do Mg<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> é, na mesma temperatura, significativamente mais negativo comparado à formação do NaFeO<sub>2</sub>, sugerindo um superior poder oxidante para o Mg(OH)<sub>2</sub>. O mesmo cenário se encontra presente no que se refere às reações de ustulação do cromo puro (Equação 25, Figura 8).





**Figura 8 -  $\Delta G^\circ$  x T das reações de ustulação do Cr com  $Mg(OH)_2$  em presença de Oxigênio**

A ustulação do carbetto de cromo ( $Cr_7C_3$ ) pode ser representada pelas Equações (26) e (27).



Da mesma forma que para a ustulação dos metais, as reações envolvendo o carbetto  $Cr_7C_3$  também se mostram bastante favoráveis.



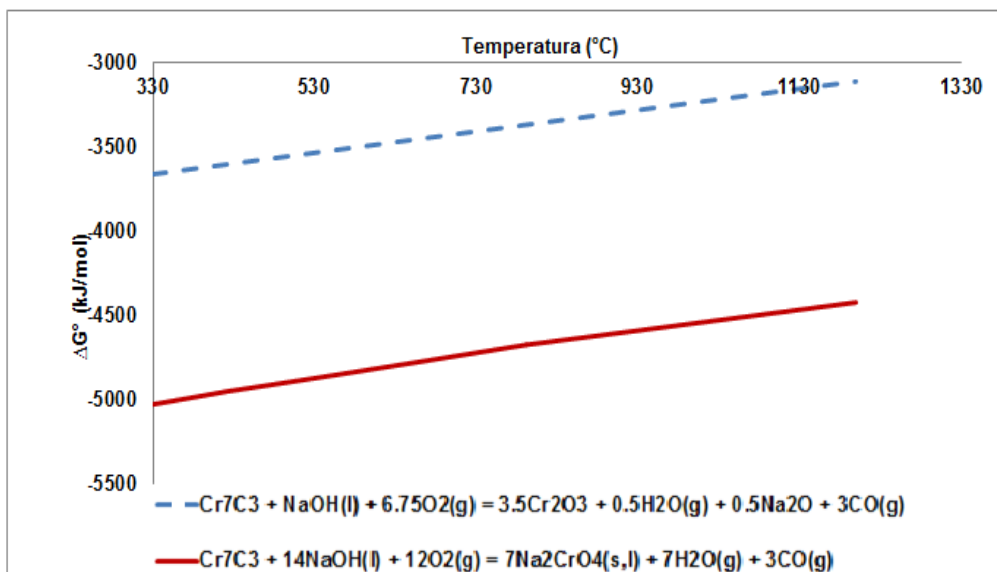


Figura 9 -  $\Delta G^\circ$  x T das reações de ustulação do  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  com NaOH em presença de oxigênio

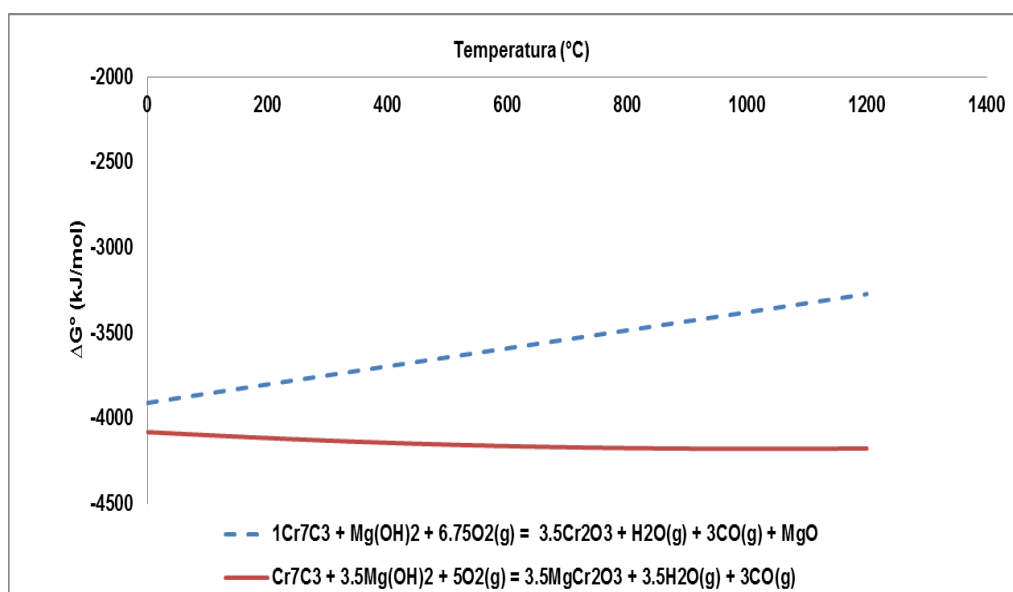


Figura 10 -  $\Delta G^\circ$  x T das reações de ustulação do  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  com  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  em presença de oxigênio

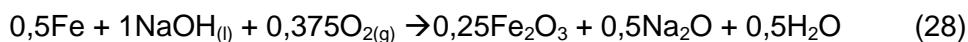
Na Figura 10 mostra que ambos os produtos podem ser obtidos, principalmente em baixas temperaturas e com aumento da mesma há um favorecimento para formação do cromato de magnésio.

Analisando o conjunto de possíveis reações nota-se que ambos os hidróxidos permitem a oxidação dos metais formando sais de sódio e magnésio. Observa-se que o processo de ustulação com hidróxido de magnésio é mais viável por apresentar um valor de  $\Delta G^\circ$  mais negativo nos estudos termodinâmicos e com isso não se consegue observar nenhuma seletividade comparando-se o Cr com Fe, diferentemente da ustulação com NaOH.

Nesse sentido, uma abordagem complementar para o estudo da viabilidade dos processos químicos foi desenvolvida, que consiste na construção de diagramas tipo predominância.

### 3.2. Diagramas tipo predominância

De uma maneira geral, um diagrama de predominância consiste em se calcular a atividade química de um produto como função de alguma variável intensiva, temperatura ou atividade de um reagente específico. Comparando-se as atividades de diferentes reagentes, é possível comparar as viabilidades de diferentes processos. No presente caso, isso pode ser exemplificado pela reação definida pela equação (28), que nos mostra os produtos gerados da reação do ferro com hidróxido de sódio em meio oxidante na temperatura de 900°C.

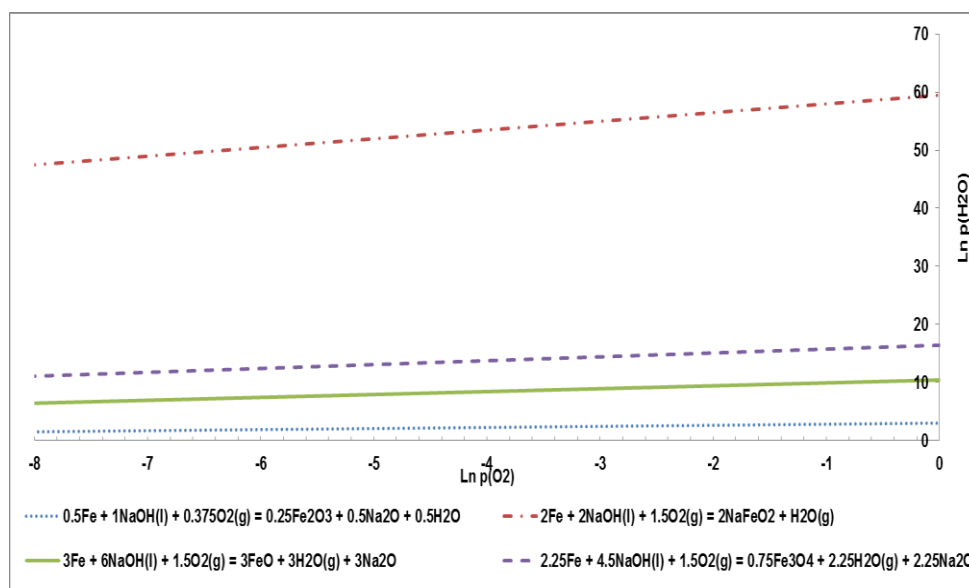


A partir da equação 28 foi calculada a pressão de água ( $p\text{H}_2\text{O}$ ) em função da pressão de oxigênio ( $p\text{O}_2$ ) mediante o emprego da equação (30), fixando-se a temperatura em 900°C.

Os diagramas de predominância fornecem informação do comportamento do sistema em equilíbrio. Assim é possível prever qual será o produto da reação formado sob diferentes pressões parciais dos gases envolvidos no processo, em uma determinada temperatura.

A equação 29 mostra os produtos gerados da reação do ferro com hidróxido de sódio em meio oxidante na temperatura de 900°C.

$$K_{eq} = \frac{p\text{H}_2\text{O}^{0,5}}{p\text{O}_2^{0,375}} \therefore p\text{H}_2\text{O}^{0,5} = (p\text{O}_2^{0,375})X(K_{eq}) \therefore p\text{H}_2\text{O} = \left[ \sqrt{(p\text{O}_2^{0,375})X(K_{eq})} \right]^2 \quad (29)$$



**Figura 11 –  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  x  $p_{\text{O}_2}$  das reações de ustulação do Fe com NaOH**

Observam-se valores muito mais expressivos para a atividade da água gasosa gerada durante a reação de formação do sal de sódio, do que para a formação dos óxidos. Tal fato é consistente com o valor significativamente mais negativo da energia de Gibbs de formação do sal em comparação com os possíveis óxidos de ferro. Observa-se também conforme o esperado que o aumento da concentração de  $\text{O}_2$  na atmosfera serve de estímulo para todas as reações. Situação similar se verifica para a oxidação do ferro em presença de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

O mesmo comportamento é observado para a oxidação do cromo puro. Convém atentar para o superior poder oxidativo associado ao  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , detectável ao observarmos que a diferença de atividade química de  $\text{H}_2\text{O}$  para uma atmosfera contendo 21% de  $\text{O}_2$  (ex. ar comprimido) para a reação de formação dos cromatos e óxidos é superior em comparação às mesmas reações na presença de NaOH.

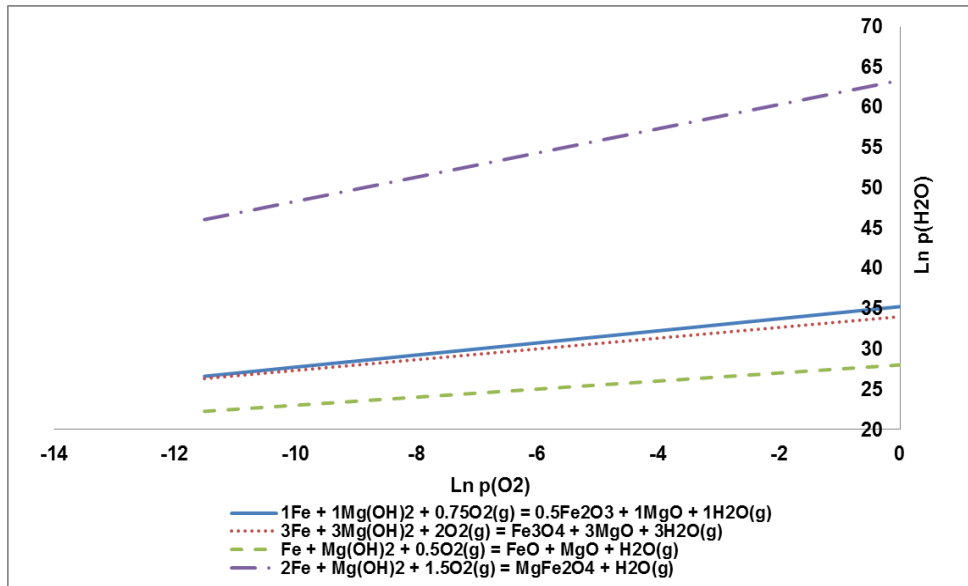


Figura 12 -  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  x  $p_{\text{O}_2}$  das reações de ustulação do Fe com  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

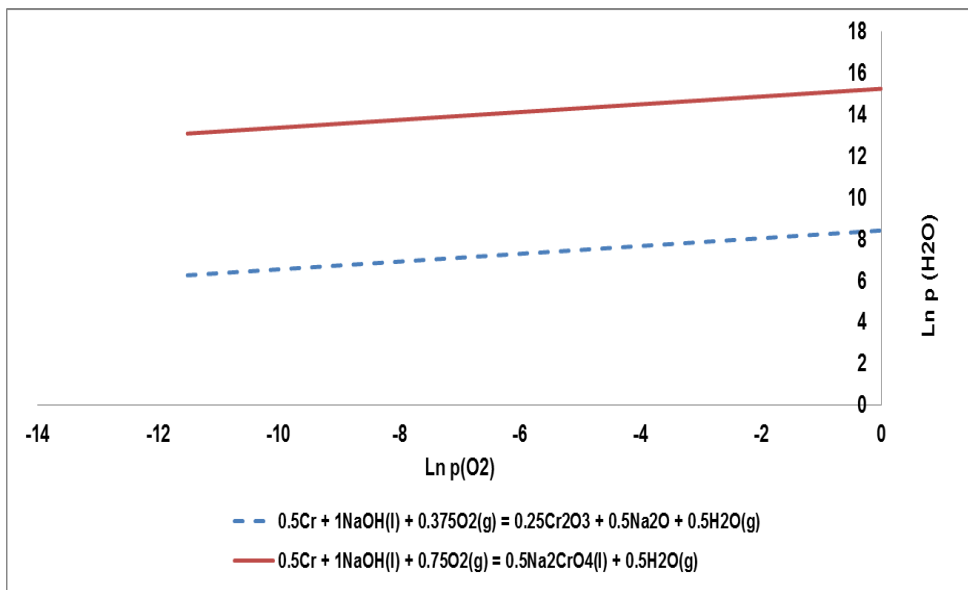


Figura 13 -  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  x  $p_{\text{O}_2}$  das reações de ustulação do Cr com NaOH

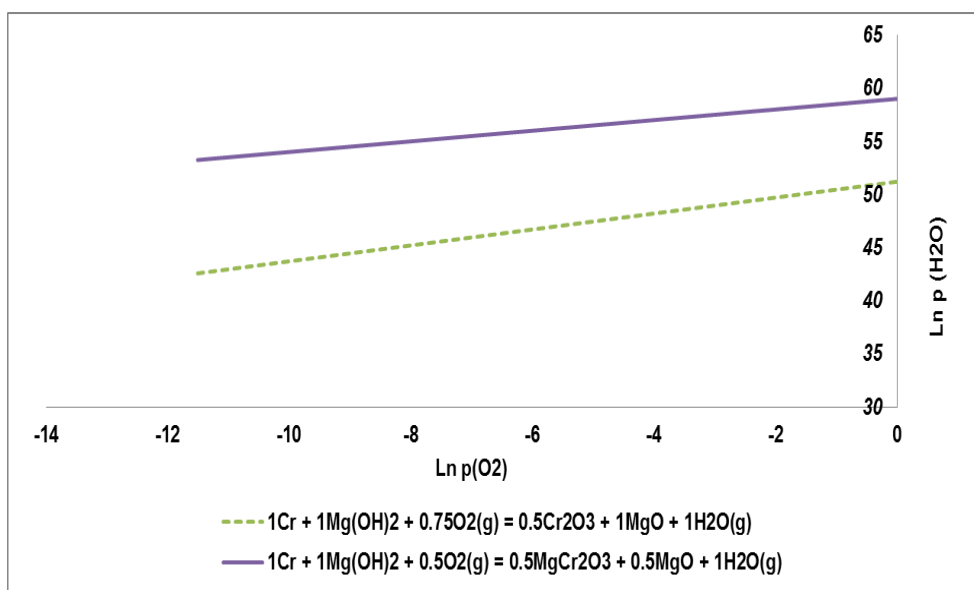
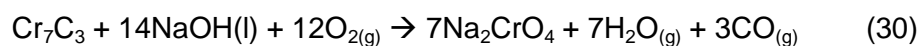


Figura 14 -  $p_{H_2O}$  x  $p_{O_2}$  das reações de ustulação do Cr com  $Mg(OH)_2$

No que tange a oxidação do carbeto  $Cr_7C_3$ , a metodologia representada pelas equações (30) e (31) foi empregada, plotando-se a pressão parcial (atividade química) do CO como função da pressão parcial de  $H_2O$ . Durante o cálculo a pressão parcial de  $P(O_2)$  foi mantida constante e igual a 1atm.



$$K_{eq} = \frac{p_{H_2O}^7 \times p_{CO}^3}{p_{O_2}^{12}} \therefore p_{H_2O}^7 \times p_{CO}^3 = (p_{O_2}^{12}) \times (K_{eq}) \therefore p_{CO} = \sqrt[3]{\frac{K_{eq}}{p_{H_2O}^7}} \quad (31)$$

Novamente observa-se um comportamento similar aos metais, e consistente com os diagramas  $\Delta G^\circ \times T$ . No entanto, no presente caso, as atividades químicas de  $H_2O$  são ainda maiores, sugerindo uma superior força motriz associada à oxidação do  $Cr_7C_3$ , em concordância com os valores expressivamente mais negativos de  $\Delta G^\circ$  quando comparados aos processos envolvendo os metais.

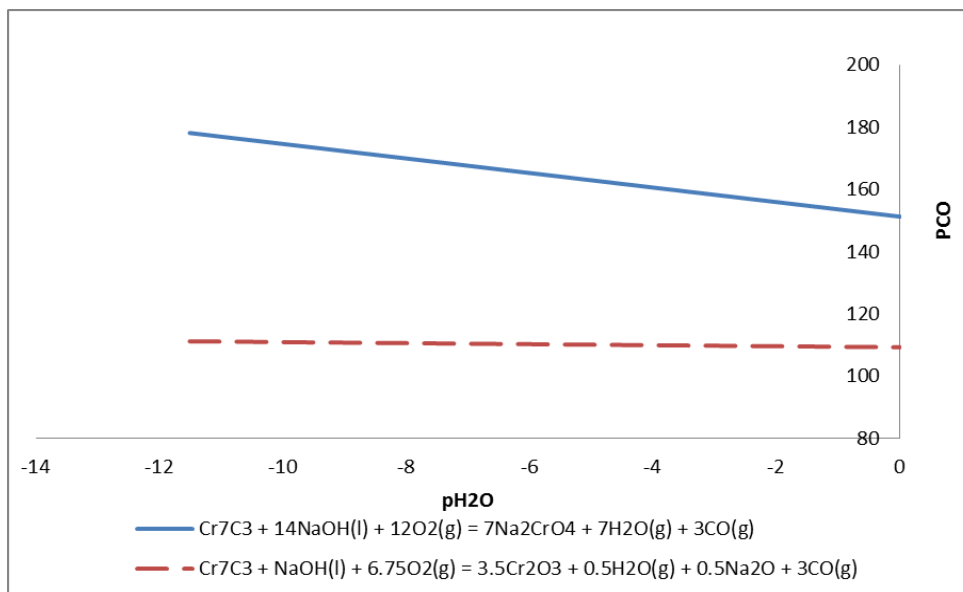


Figura 15 -  $\text{pH}_2\text{O}$  x  $\text{pO}_2$  das reações de ustulação do  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  com  $\text{NaOH}$

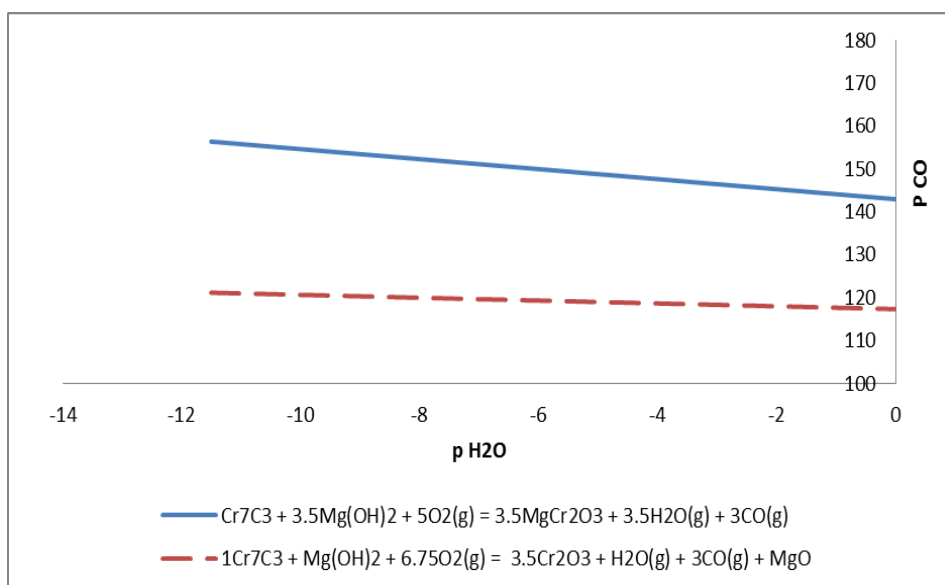


Figura 16 -  $\text{pH}_2\text{O}$  x  $\text{pO}_2$  das reações de ustulação do  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  com  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

### 3.2.1. Especiação do Cr e Fe em soluções aquosas

De acordo com os dados apresentados no tópico (3.2), a ustulação alcalina em presença de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ou  $\text{NaOH}$  de um material constituído por misturas contendo Fe, Cr e  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  deve resultar na formação de sais ( $\text{Mg}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{NaFeO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ), os quais podem ser dissolvidos em água visando a obtenção de soluções contendo cromo para uma etapa hidrometalúrgica.

O comportamento termodinâmico do cromo e do ferro em solução pode ser avaliado mediante a construção de diagramas de Pourbaix. O diagrama de Pourbaix, também conhecido como diagrama potencial/pH ou diagrama Eh/pH, é uma representação gráfica da estabilidade relativa das diferentes espécies, iônicas ou não, passíveis de estar presente em certa solução aquosa. As linhas representam as fronteiras entre as áreas de estabilidade das várias espécies iônicas. O diagrama de Pourbaix pode assim ser interpretado como um diagrama de fase comum, contendo, entretanto outros tipos de eixos. Tal como os diagramas de fase, não representam taxas de reação ou efeitos cinéticos (Pourbaix, 1963). Estes diagramas são uma representação visual das capacidades de oxidação e redução dos principais compostos estáveis de um elemento e são utilizados frequentemente em geoquímica, ambiente e corrosão.

Os diagramas de Pourbaix para os elementos Fe e Cr indicam áreas de estabilidade das principais espécies, desde as espécies reduzidas, passando pelo Fe e Cr metálico até a espécie oxidada como óxidos de ferro e cromo.

A etapa de solubilização o pH do cromato está em aproximadamente nove, indicando a presença de  $\text{CrO}_4^{2-}$ , conforme a Figura (17A), e conforme descrito na revisão bibliográfica item 2.4. A redução se inicia com acidificação da solução (pH = 1), ocorrendo mudança na ionização da molécula, ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) resultando na formação de  $\text{Cr}^{+3}$ , que pode então ser precipitado na forma de óxido elevando-se o pH. O ferro, também se mostra presente em forma catiônica para em pH baixo, podendo igualmente ser precipitado na forma de óxido acidificando-se o meio. Esses dados sugerem que o ferro no estado 2+ pode ser um possível interferente no que diz respeito a à extração de soluções aquosas contendo cromo.

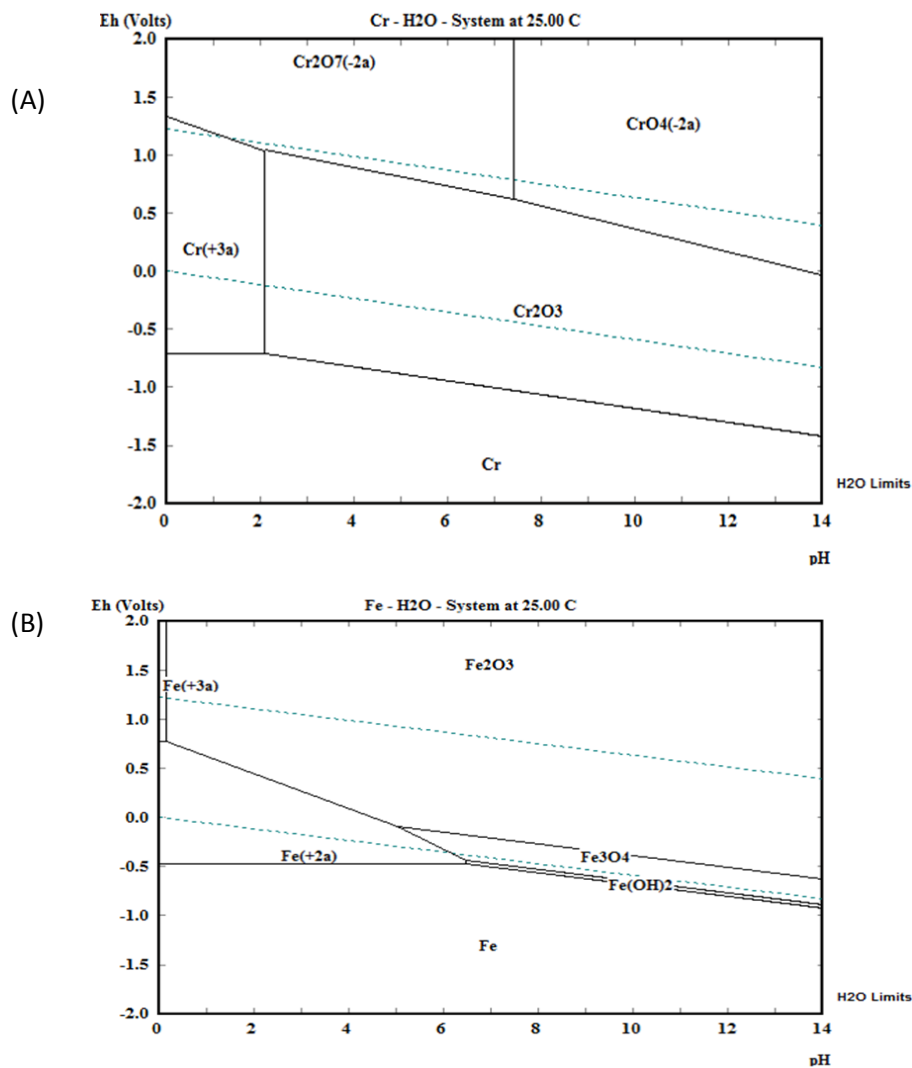


Figura 17 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Cr-O-H

### 3.3. Diagramas de distribuição de espécies

Até o presente momento a abordagem termodinâmica desenvolvida foi estritamente qualitativa, não permitindo discutir a existência concreta de alguma seletividade no que diz respeito ao uso do NaOH ou  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , além de não poder atribuir os efeitos de algumas variáveis de processo importantes como a pressão de oxigênio ( $p\text{O}_2$ ), ou ainda variação da massa entre os finos liga FeCrAC e as bases empregadas.



Portanto, torna-se necessário a utilização de ferramentas mais elaboradas, e que permitam uma descrição de caráter quantitativo do equilíbrio químico envolvido, como por exemplo, os diagramas de distribuição de espécies, que resultam da resolução das equações de equilíbrio químico de forma simultânea para todas as reações possíveis. De uma maneira geral, o diagrama de distribuição de espécies é uma representação gráfica dos possíveis produtos que podem ser obtidos quando se define a composição de entrada do sistema reacional e a temperatura. A estabilidade de cada espécie dentro de um sistema reacional é sensível à temperatura e às concentrações estequiométricas iniciais, então, a quantidade de moles de um constituinte pode aumentar ou diminuir em função das condições estabelecidas. Sendo possível avaliar as condições das espécies formadas pela entrada de cada reagente. A resposta obtida são curvas, onde a concentração/quantidade de cada espécie é plotadas como função da temperatura.

A fim de se avaliar as espécies formadas durante a ustulação oxidante de finos de uma liga FeCrAC com NaOH e  $Mg(OH)_2$ , foram construídos diagramas de distribuição de espécie variando-se a temperatura (700 - 1000°C), a quantidade de oxigênio inicial, a natureza e a quantidade de base presente inicialmente.

Para efeito de cálculo foi tomado como base de calculo à simulação 1 com seu respectivo diagrama de distribuição de espécie da Figura 18. E a partir desta simulação variou-se a quantidade de moles primeiramente do oxigênio e posteriormente do hidróxido de sódio conforme mostrado na Tabela 7. A natureza química do matéria-prima é similar em todos os processos e foi considerado um sistema fechado onde as quantidades molares de Fe, Cr,  $Cr_7C_3$  foram mantidos fixos.

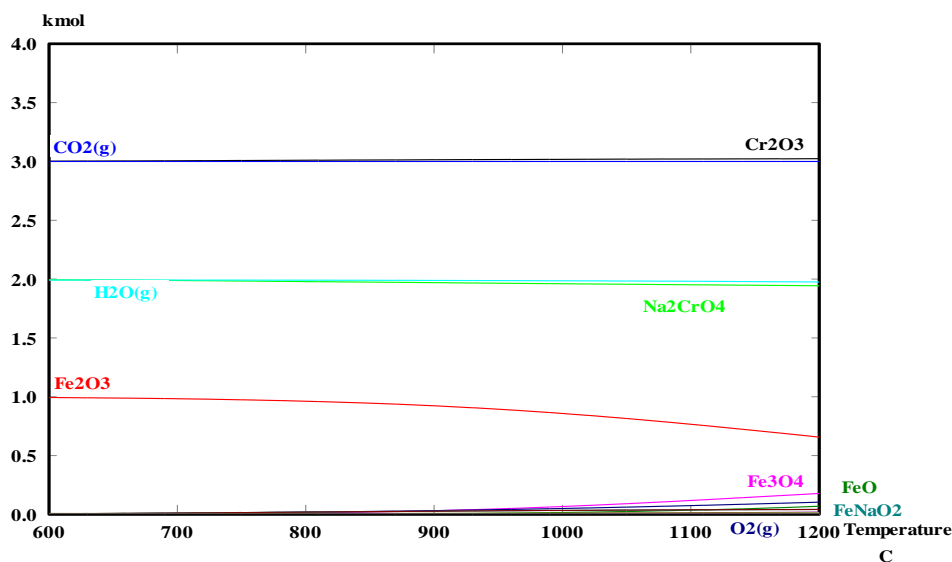
**Tabela 7 – Composição de entrada para construção de diagramas de distribuição de espécies.**

Simulação	Composição molar inicial	Figura
1	$n(Fe)=2$ $n(Cr)=1$ $n(Cr_7C_3)=1$ $n(NaOH)=4$ $n(O_2)=12$	18
2	$n(Fe)=2$ $n(Cr)=1$ $n(Cr_7C_3)=1$ $n(NaOH)=4$ $n(O_2)=18$	19
3	$n(Fe)=2$ $n(Cr)=1$ $n(Cr_7C_3)=1$ $n(NaOH)=8$ $n(O_2)=18$	20
4	$n(Fe)=2$ $n(Cr)=1$ $n(Cr_7C_3)=1$ $n(NaOH)=12$ $n(O_2)=18$	21
5	$n(Fe)=2$ $n(Cr)=1$ $n(Cr_7C_3)=1$ $n(NaOH)=16$ $n(O_2)=18$	22
6	$n(Fe)=2$ $n(Cr)=1$ $n(Cr_7C_3)=1$ $n(NaOH)=18$ $n(O_2)=18$	23

7	$n(\text{Fe})=4$ $n(\text{Cr})=1$ $n(\text{Cr}_7\text{C}_3)=1$ $n(\text{Mg}(\text{OH})_2)=8$ $n(\text{O}_2)=10$	24
8	$n(\text{Fe})=4$ $n(\text{Cr})=1$ $n(\text{Cr}_7\text{C}_3)=1$ $n(\text{Mg}(\text{OH})_2)=10$ $n(\text{O}_2)=10$	25

Na Figura (18) é possível notar que a reação de ustulação da matéria-prima com hidróxido de sódio em meio oxidante gera como principais produtos o óxido de cromo e o cromato de sódio.

O óxido de cromo é predominante em toda faixa de temperatura, sendo cromato de sódio formado em menor quantidade. Conforme pode ser visto, há formação de 2 moles de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  e 3 moles de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ou seja grande parte do Cr permanece na forma de óxido de cromo, insolúvel.



**Figura 18 - Diagrama de distribuição de espécies (simulação 1)**

Na simulação 2 foi adicionando ao sistema uma quantidade 50% maior de oxigênio para gerar ao sistema maiores níveis de oxidação dos finos, Figura (19), e como pode ser observado uma fração de oxigênio ficou sem reagir e a conversão do óxido em cromato permaneceu a mesma indicando que somente a ação do oxigênio não promoveria a oxidação necessária. Então para fins de cálculos utilizaremos um acréscimo de 50% de oxigênio.

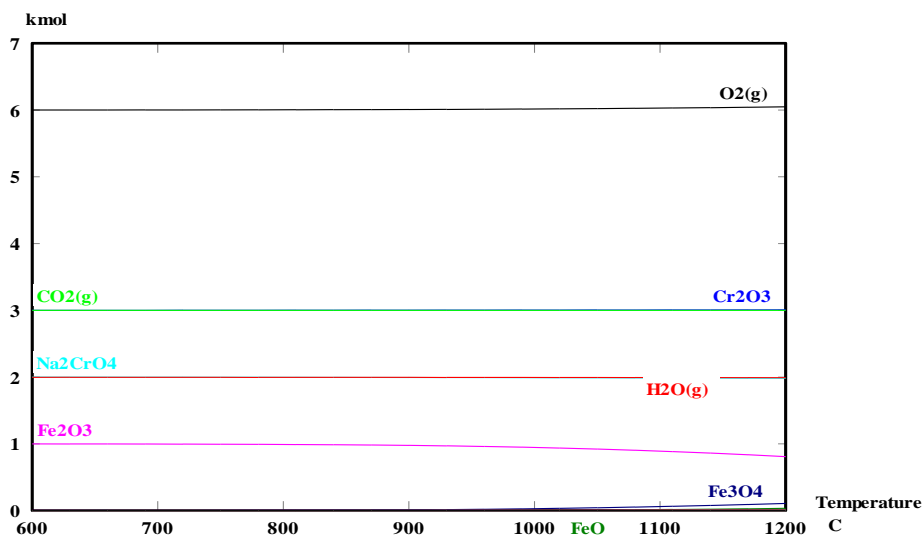


Figura 19 – Diagrama de distribuição de espécies (simulação 2)

Então uma alternativa possível é aumentar a disponibilidade dos agentes oxidantes, esperando que ocorra a conversão do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . Foi adicionados de forma crescente quantidades de hidróxido de sódio e magnésio, além de um fluxo constante de oxigênio observando o comportamento termodinâmico através dos diagramas descrito abaixo.

No que tange ao efeito da quantidade de NaOH inicialmente presente, percebe-se que a elevação desta resulta em sensível elevação da quantidade de cromato final, como pode ser observado nas simulações 20 a 22.

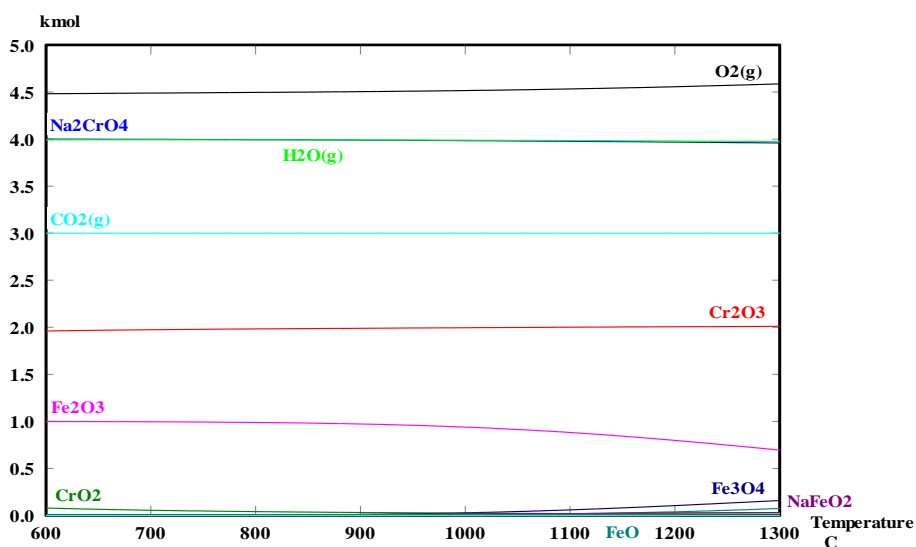
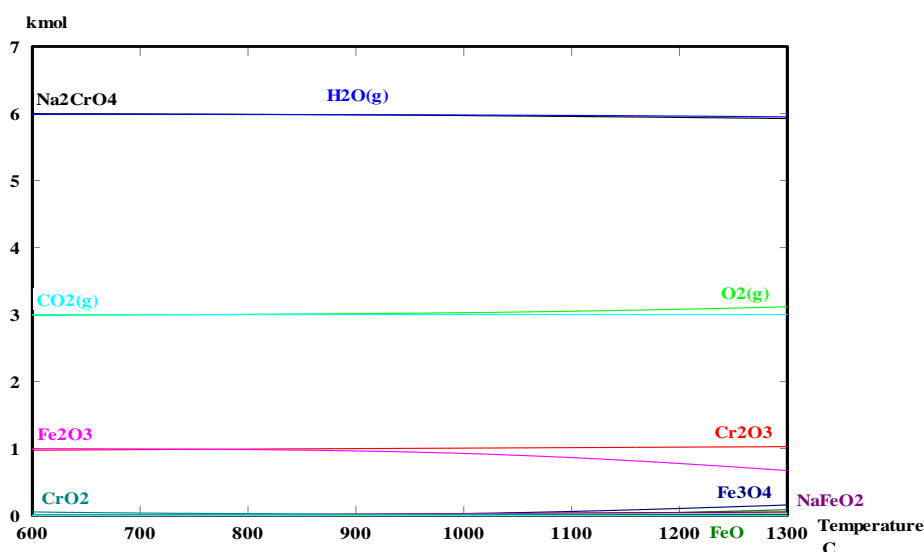


Figura 20- Diagrama de distribuição de espécies (simulação 3)

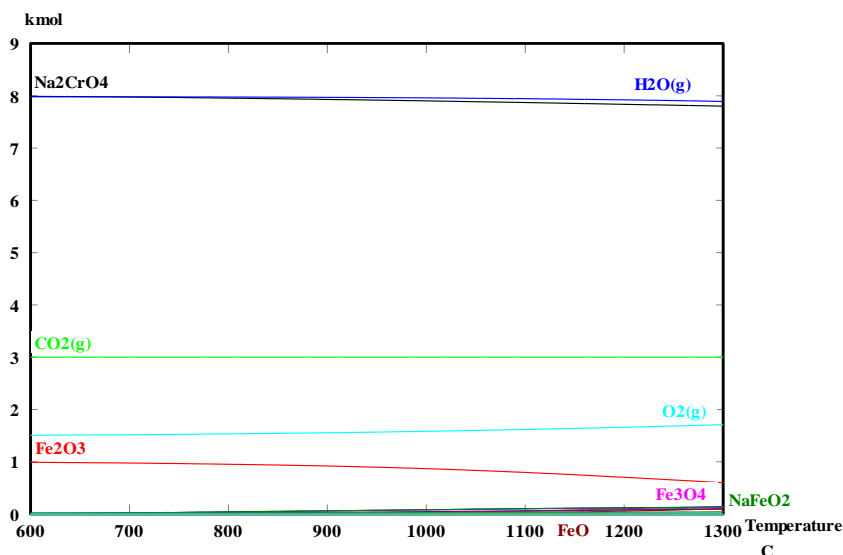
Na simulação 3, nota-se que um acréscimo de 100% na quantidade de NaOH, gera ao sistema um incremento na formação do  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , motivando continuar acrescentando quantidades crescentes de NaOH.



**Figura 21 – Diagrama de distribuição de espécies (simulação 4)**

Na quarta simulação é observado que a cada 100% de acréscimo em massa de NaOH há uma conversão de 2 moles do óxido de cromo em cromato de sódio e que os demais elementos mantem-se constantes, Figura (21).

Convém notar que, para um excesso três vezes maior que o considerado como estequiométrico de NaOH, simulação 5, não há formação do óxido de cromo, sendo o cromo inicial totalmente convertido em cromato de sódio  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , sal solúvel, e de extremo interesse para o processo. Adicionalmente, observa-se que parte significativa do ferro permanece como óxido, sugerindo a possível retenção do mesmo no filtrado após a solubilização do material ustulado, Figura (22).



**Figura 22 – Diagrama de distribuição de espécies (simulação 5)**

Convém observar que quantidades acima de 3 vezes o estequiométrico de NaOH, simulação 6, não altera as condições de equilíbrio calculadas, esgotando-se o potencial oxidante do reagente, que, quando em excesso, pode atuar de forma seletiva, levando o cromo preferencialmente à forma salina (Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), e deixando parte significativa do ferro na forma de óxidos insolúveis.

Uma simulação com quantidade quatro vezes maior de NaOH, também foi criado Figura (23), e não se observa mais conversões, então conclui-se que a simulação 5 é suficiente para oxidar todo Cr presente nos finos, visto que não se observou modificações molares no que diz respeito a formação de cromato de sódio com quantidade de massa 4 vezes maior que o estequiométrico. Neste sentido os testes serão realizados de acordo com o teste 5 com teor massa três vezes maior que estequiométrico de NaOH.

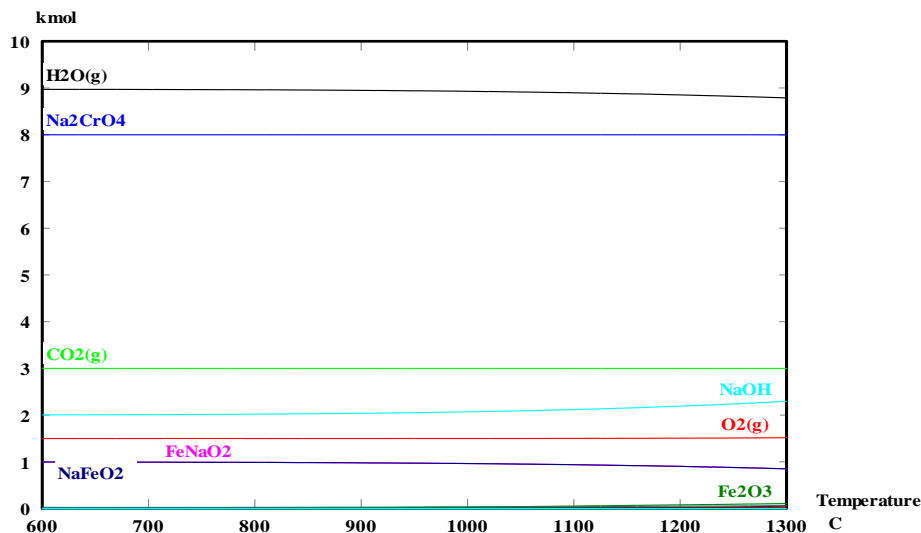


Figura 23 – Diagrama de distribuição de espécies (simulação 6).

O comportamento da ustulação com hidróxido de magnésio ocorre de forma diferente ao NaOH, neste caso não é necessário utilizar excesso de reagentes para que ocorra a oxidação a não ser para fins de processo, visto que a reação já é satisfatória na simulação 7 com a reação na considerada estequiometria, em toda faixa de temperatura estudada a formação de cromato de magnésio solúvel e não há formação de óxidos e carbetos, conforme o esperado, Figura (24).

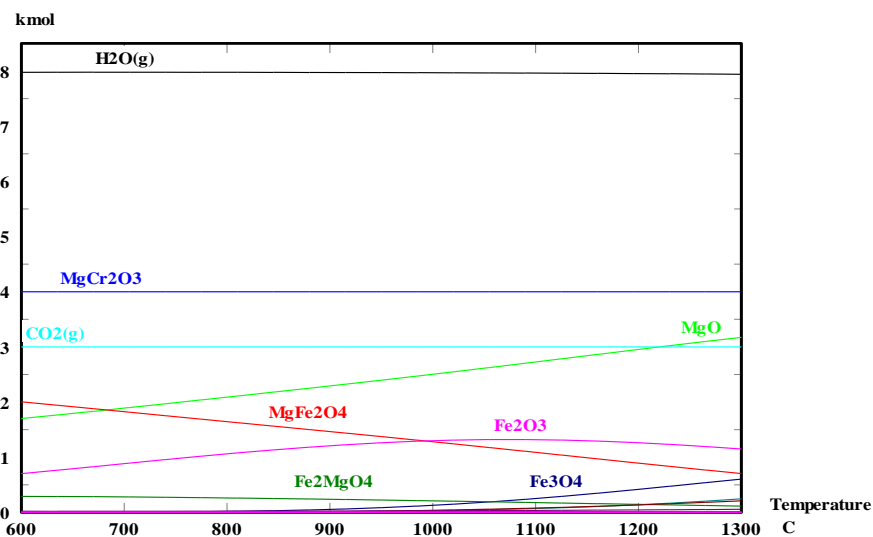
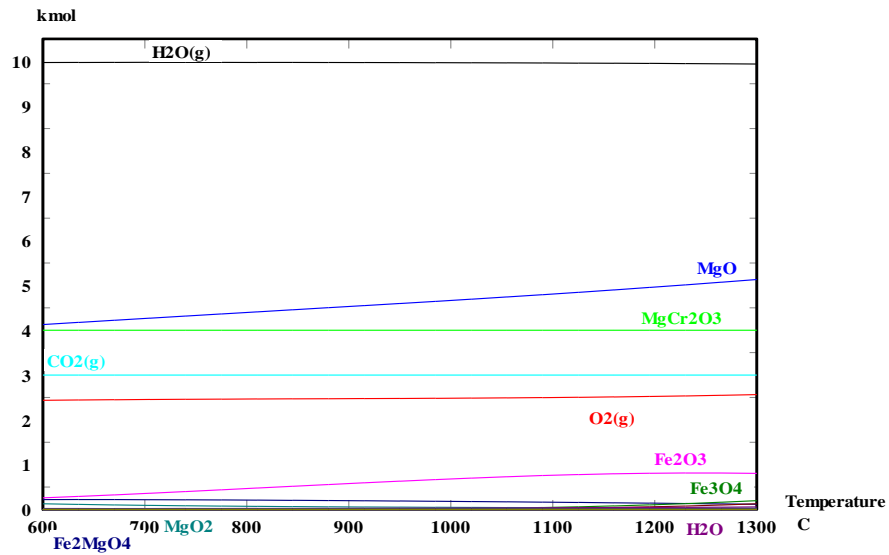


Figura 24 – Diagrama de distribuição de espécies (simulação 7).

Na simulação 8 mostra a reação com aumento de 25% na massa de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  em relação ao estequiométrico, observa-se que não há diferença na composição mássica dos produtos, Figura (25).



**Figura 25 – Diagrama de distribuição de espécies (simulação 8).**

## 4.

### Procedimento experimental

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados nos experimentos, bem como os métodos analíticos de caracterização da matéria-prima e produtos gerados.

#### 4.1 Produção do óxido de cromo

Para o estudo da obtenção do óxido de cromo a partir dos finos da liga FeCrAC foi utilizado o procedimento experimental descrito no fluxograma apresentado na Figura 24. O processo se inicia com a caracterização dos finos, e avança para os ensaios de ustulação testando-se dois hidróxidos, NaOH e  $Mg(OH)_2$ , visando a obtenção de sais de cromo solúveis –  $Na_2CrO_4$ ,  $Mg_2CrO_4$ . Em seguida, tem-se a etapa de solubilização dos referidos sais em água destilada e a quente, caracterizando-se o material filtrado e analisando-se a solução gerada via técnicas espectroscópicas para determinação do Cr presente. O licor produzido é então processado via rota hidrometalúrgica, reduzindo-se o cromo presente com peróxido de hidrogênio ou sulfato de ferro, que então deve ser precipitado de forma seletiva como hidróxido de cromo. O hidróxido gerado segue finalmente para a etapa de calcinação, que tem como principal objetivo a conversão do mesmo em óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ).



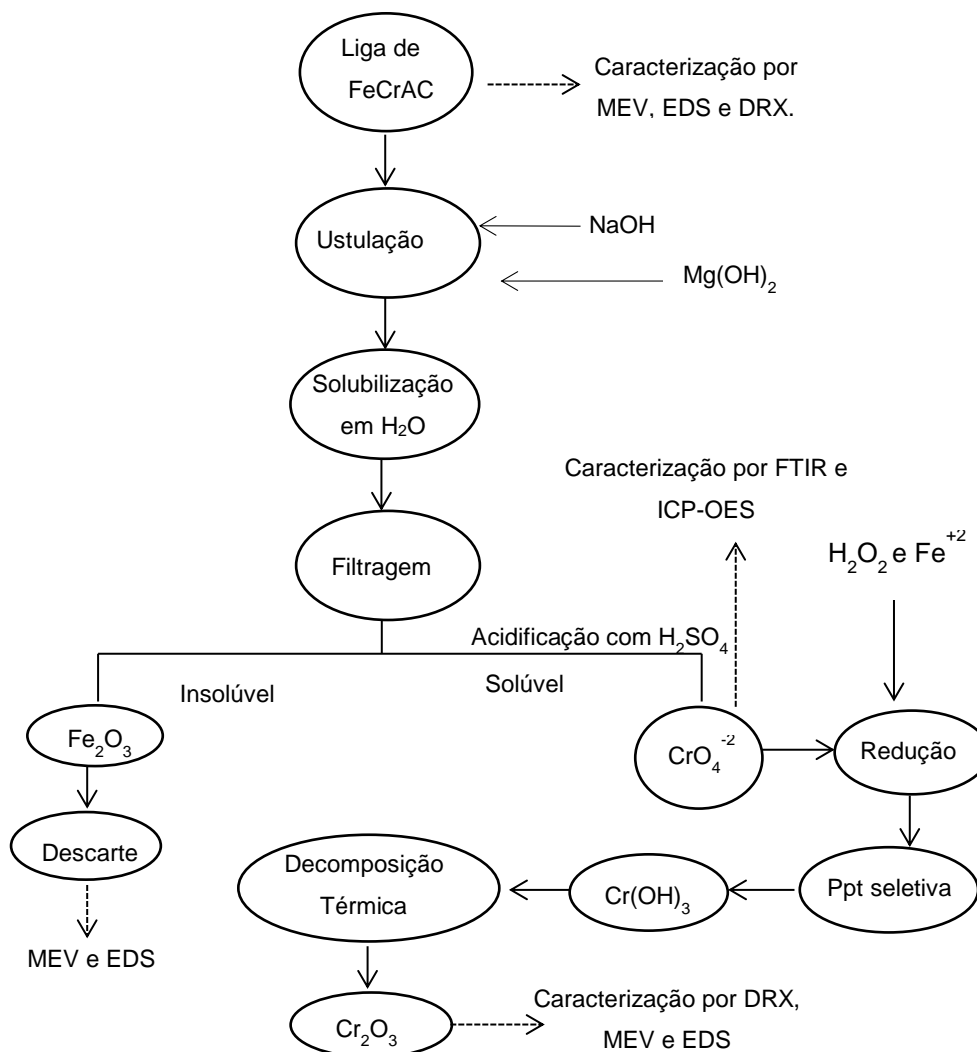
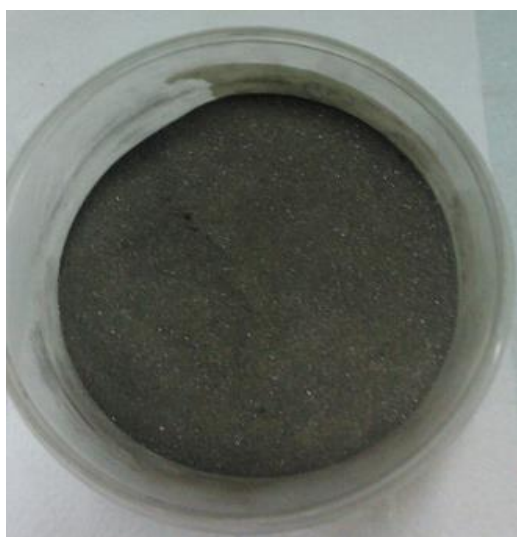


Figura 26 - Fluxograma do processo de obtenção do óxido de cromo

#### 4.1.1 Finos da liga FeCrAC

Para a realização dos experimentos foi utilizada como matéria prima finos de uma liga FeCrAC proveniente de um processo de produção de liga FeCr com alto teor de carbono, desenvolvido pela empresa FERBRASA. A amostra fornecida foi armazenada em saco plástico e transportada até o laboratório de pirometalurgia localizado no departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

De uma amostra contendo cerca de 15kg foram retirados aproximadamente 2kg através de sucessivos quarteamentos manuais, obtendo-se assim um material a partir do qual amostras representativas foram extraídas (cerca de 50g). As amostras são armazenadas em estufa a 150°C por 30 minutos, para remoção de umidade, obtendo-se um material com as características ilustradas pela imagem da Figura 27. De acordo com a informação do fabricante, a matéria-prima deve apresentar uma granulometria média da ordem de 60mesh.



**Figura 27 - Finos da liga ferro-cromo**

## **4.2 Ensaios piro e hidrometalúrgicos**

Nos tópicos seguintes serão descritos os métodos de obtenção do cromato de sódio e cromato de magnésio, bem como os procedimentos envolvidos nas etapas de solubilização, filtração, redução, precipitação e calcinação. Os testes têm como principal objetivo o estudo da possível separação do Cr e Fe presentes nos finos, sendo o cromo extraído preferencialmente, na forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

#### 4.2.1 Obtenção dos cromatos de sódio e Magnésio

Os cromatos de sódio  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  e magnésio  $\text{MgCr}_2\text{O}_3$  são obtidos a partir da oxidação do cromo presente nos finos da liga FeCrAC pela ação de um hidróxido, NaOH ou  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , em atmosfera inerte ou oxidante. Quantidades controladas do hidróxido e finos da liga FeCrAC são adicionadas em uma barquete de alumina, que é então introduzida no forno tubular, mediante ajuste prévio da atmosfera e temperatura reacionais.

O forno apresenta uma zona quente, região central de 15 cm de comprimento, temperatura máxima de operação de  $1000^\circ\text{C}$ , com variação de  $\pm 5^\circ\text{C}$ . O comprimento do forno é de aproximadamente 35 cm, com o diâmetro tubular de 10 centímetros Figura 28.

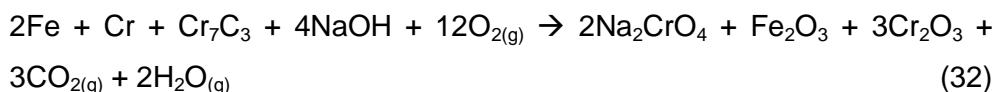


Figura 28 - Linha experimental de ustulação

Durante a etapa de ustulação a temperatura foi mantida constante, realizando-se ensaios na faixa entre  $700$  e  $1000^\circ\text{C}$ . A barquete é retirada do forno em instantes específicos, 5, 15, 30 e 60 minutos, avaliando-se a sua massa em balança de precisão. De posse da massa inicial da barquete, a massa da amostra reagente pode ser calculada nos mencionados instantes. De acordo com a avaliação termodinâmica apresentada no tópico 3, a razão entre a massa de hidróxido e a massa dos finos deve influenciar diretamente na conversão alcançada durante a ustulação. Desta forma, diferentes proporções entre os finos e a base ( $\text{NaOH}$  ou  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) foram investigadas, admitindo-se em todos os casos um excesso em relação ao considerado como estequiométrico.

Através da caracterização dos finos via EDS e segundo dados DRX desenvolvidos por (Walter, 2009) foi possível obter a composição química dos finos, e com os diagramas de distribuição de espécies apresentados no tópico

(3.3), empregou-se a reação química representada pela equação (32) para a determinação das quantidades dos reagentes na condição estequiométrica.



É importante mencionar que esta reação não condiz com a composição real dos finos, visto a complexidade dos cálculos utilizando a composição real. Entretanto, esta reação descreve satisfatoriamente o comportamento do material durante o processo.

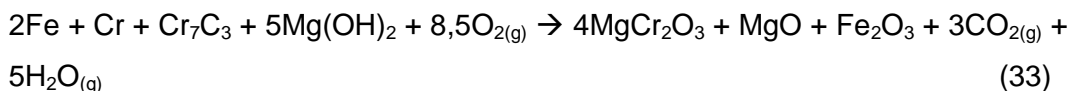
De acordo com os dados obtidos nas simulações (Figuras 18 – 25), a presença de um excesso de base favorece a formação de sais de cromo solúveis. O cálculo da massa de hidróxido sódio necessário para oxidar o Cr foi obtido através da equação 32 onde são necessários 4 mols de NaOH para 8 mols de Cr e com ferramentas matemáticas constata-se que é necessário 0,25g de NaOH para oxidar 0,75g de finos de uma liga FeCrAC considerando uma amostra (hidróxido + finos) de um grama.

Sabendo-se que há formação de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) na condição considerada estequiométrica, e que este composto é insolúvel em água, procurou-se então convertê-lo em um composto solúvel por meio de excesso de base. Os dados contidos na Tabela (8) descrevem as quantidades de base e matéria-prima utilizadas nos ensaios com NaOH.

**Tabela 8 - variação mássica entre os reagentes**

<b>Teste</b>	<b>Razão mássica FeCr/NaOH (g/g)</b>
<b>1</b>	0,75/0,25
<b>2</b>	0,63/0,37
<b>3</b>	0,54/0,46
<b>4</b>	0,47/0,53
<b>5</b>	0,41/0,59

Procedimento similar foi utilizado no caso do  $\text{Mg(OH)}_2$ , sendo a razão entre a massa de FeCrAC e hidróxido definida pelos dados apresentados na Tabela 9. A equação (33) mostra a formação do cromato de magnésio na condição considerada como estequiométrica.



**Tabela 9- variação mássica entre os reagentes**

Teste	Razão mássica FeCr/Mg(OH)2 (g/g)
1	0,70/0,30
2	0,65/0,35

#### 4.2.1.1 Avaliação do processo de ustulação e solubilização

Durante o processo de ustulação e solubilização, parte do Cr que não reagiu permaneceu no resíduo. Com objetivo de avaliar a eficiência da ustulação e solubilização foram feitos ensaios com os resíduos obtidos após solubilização. Os teste visam a remoção total do Cr presente nestes finos, para isso foram realizados dois testes diferentes. O primeiro teste realizado consta de duas etapas de lixiviação como mostrado a seguir:

Ustulação → lixiviação → filtração → liviação → filtração

O segundo teste consiste em:

Ustulação → lixiviação → filtração o residuo obtido passa novamente por todo processo Ustulação → lixiviação → filtração.

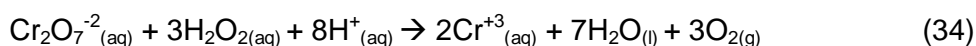
#### 4.2.2 Solubilização e filtração

O material da barquete é transferido para um Bécher, adicionando-se cerca de 500mL de água destilada. Tal processo tem como principal objetivo a solubilização do cromo, dada a possível formação de sais durante a ustulação, como, por exemplo,  $\text{MgCr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ .

A solução é mantida sob agitação constante por cerca de 30 minutos a uma temperatura de 100°C. A solução resultante é filtrada a quente com uma bomba de vácuo mecânica, filtrando-se o material insolúvel em membrana de celulose de 0,6 microns.

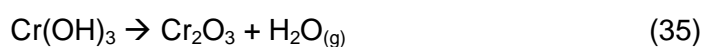
### 4.2.3 Redução e precipitação

Inicialmente tomou-se 500 mL da solução de cromato de sódio, que se encontrava em pH de aproximadamente nove. Ajustou-se com ácido sulfúrico concentrado o valor de pH para os valores desejados de (1,0, 2,0 e 3,0), sob agitação constante e temperatura ambiente esperando-se estabilizar. Houve uma mudança de coloração do amarelo para o laranja indicam a formação do dicromato de sódio. Após o pH corrigido adiciona-se vagarosamente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O volume adicionado vai depender da estequiometria da reação (34).



Segundo a equação 34, tem-se 0,104 g de Cr reagindo com 0,102 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100%. A relação entre dicromato e peróxido é aproximadamente 1:3 então para tratar 500mL de solução de cromato de sódio a 0,126g/500mL são necessários 4,9 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 5%.

Nesta etapa houve uma variação do volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado na redução a fim de verificar os efeitos causados por excesso e déficit de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Neste sentido ensaios foram realizados com déficit de 25% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na estequiometria e com excesso de 25% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Em seguida, foi adicionada a solução reduzida uma massa de ferro com a finalidade de destruir o peróxido de hidrogênio residual, sendo observada uma efervescência indicativa da decomposição do excesso de peróxido de hidrogênio presente. Ajustando-se o pH para nove, mediante a adição controlada de solução de NaOH 5 mol/L, obtêm-se um precipitado de Cr(III), que é filtrado a vácuo, seco em estufa até massa constante, e finalmente calcinado visando à conversão da fração de Cr(OH)<sub>3</sub> transformada em Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> equação (35).



### **4.3 Métodos de caracterização**

Para a caracterização da matéria-prima (finos), produtos intermediários (material filtrado), finais (precipitado) e soluções, utilizaram-se técnicas clássicas, como a difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por dispersão de energia (EDS), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e espectroscopia de emissão com plasma acoplado (ICP-OES), estas últimas voltadas à especificação (FTIR) e quantificação (ICP-OES) do cromo em solução.

#### **4.3.1 Difração de raios X (DRX)**

Foram realizadas análises de difração de raios X (DRX) nos finos da liga FeCrAC, no material filtrado após solubilização, e precipitados, com o objetivo de se identificar e quantificar as fases presentes. Na ocasião, as amostras na forma de pó foram analisadas em um difratômetro Bruker, modelo D8 Discover, equipado com tubo de Cu (40mA/40kV), e monocromador de Ni. O difratômetro possui detector Lynx-eye de alta performance, e possui com módulo motorizado capaz de efetuar deslocamentos da amostra em x, y e z. O equipamento conta ainda com um dispositivo capaz de reduzir o sinal proveniente do espalhamento de raios X pelo ar, permitindo elevar a qualidade do sinal (elevação de background), especialmente para ângulos de Bragg inferiores a 20°. Os espectros obtidos foram em seguida utilizados em análises via método de Rietveld com parâmetros fundamentais, mediante a implementação do software (Coelho, 2007).

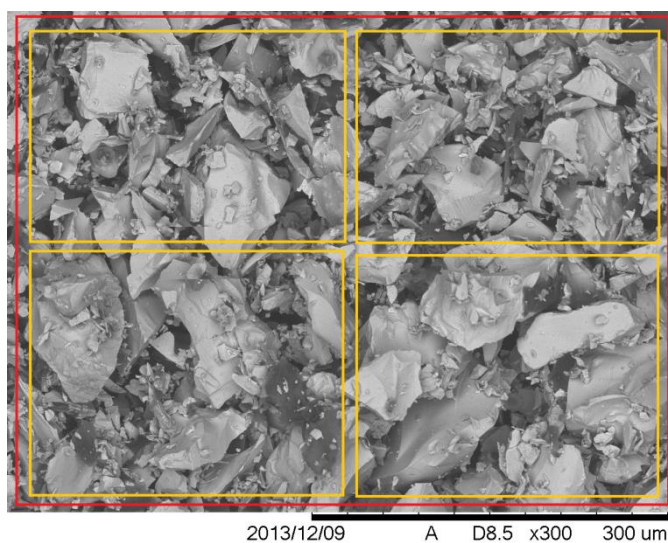
#### **4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)**

As análises via microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento de bancada, HITACHI, modelo TM3000, que opera com tensão de 15kV, médio vácuo, e contraste via elétrons retroespalhados. Este equipamento permite alcançar magnificação máxima de 30.000x, com resolução de 100nm, e possui detector para análises de EDS dos teores dos elementos presentes com peso atômico superior ao boro.

Neste contexto, dada a complexa natureza química associada a diversos materiais de interesse para o estudo, em especial os finos de liga FeCrAC, as análises via EDS dão suporte à avaliação das fases presentes via DRX.

A fim de se obter resultados de microanálise (EDS) de superior confiabilidade e reprodutibilidade, foram produzidas pastilhas para obtenção de uma superfície plana, fixando-se, com isso, a distância entre a origem dos raios X gerados após a interação do feixe de elétrons com a amostra e o detector. Para a confecção das pastilhas, pesou-se 0,5g de amostra, sendo esta inserida em um molde, sendo compactada com uma magnitude de pressão 2,0 ton-força por 10 minutos.

A fim de tornar os resultados mais representativos do todo, 6 imagens foram obtidas para cada amostra, em cada uma das imagens 5 subáreas foram selecionadas de acordo com a Figura 29, resultando em 30 valores de composição para cada elemento. Como o EDS é uma técnica de microanálise e as amostras analisadas são heterogêneas esta técnica é importante porque ela analisa grande área das amostras.



**Figura 29 – Áreas selecionadas para análise via EDS**



### 4.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas à temperatura ambiente no equipamento de marca Thermo Scientific que possui um software OMNIC™ Specta. Antes da obtenção dos espectros foi necessária a preparação cuidadosa das amostras: a moagem foi feita de forma manual buscando-se uma granulometria fina, a fim de reduzir a rugosidade da amostra e consequentemente os ruídos dos espectros, tornando-os mais "limpos".

Alíquotas de 100mL das soluções foram obtidas, e, após evaporação da água mediante aquecimento a 100°C, utilizadas na confecção de pastilhas, empregando-se na ocasião KBr como meio de transporte, por ser um padrão primário transparente à radiação incidente comumente usado neste tipo de análise.

As pastilhas foram preparadas na proporção de 1g KBr para 1000 g de amostra e prensadas em formato de pastilhas (forma do porta amostra).

Foi realizada uma leitura do branco (pastilha de KBr pura) para calibração do equipamento e para subtração de qualquer impureza ou interferente atmosférico. A análise do branco foi realizada nas mesmas condições das análises das amostras.

O estudo foi focado nos comprimentos de onda do infravermelho (de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ ), onde o feixe de elétrons atravessa a amostra e é parcialmente absorvido em decorrência de transições vibracionais características das ligações químicas presentes nos grupos funcionais do material, registrando-se a quantidade de energia absorvida para um dado comprimento de onda. Repetindo-se esta operação ao longo da faixa de comprimentos de onda de interesse, gera-se um espectro – absorvância (%) x comprimento de onda. Comparando-se as posições das bandas de absorção com resultados da literatura, é possível realizar a identificação de grupos funcionais específicos, como, por exemplo, aqueles associados à formação de ligações entre cromo e oxigênio (ex. Cr = O, Cr - O).

#### **4.3.4 Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)**

As análises de ICP-OES foram realizadas para a determinação da concentração de metais específicos em solução, tais como, Cr, Fe e Mn. Para isso as amostras foram previamente acidificadas e diluídas em 10 vezes para leitura no equipamento. Para tanto, utilizou-se um espectrofotômetro de emissão ótica por plasma induzido (ICP-OES), Perkin-Elmer, modelo OPTIMA 3000, e software ICP-Winlab. As condições de operação do aparelho foram: 1.500 w de potência, 15 L min<sup>-1</sup> de vazão de gás no plasma, 0,5 L min<sup>-1</sup> de vazão de gás auxiliar, 0,80 L min<sup>-1</sup> para nebulização, vazão de purga do gás normal, resolução normal, 3 replicatas, tempo automático de leitura (1 a 10 segundos), 2,0 mL min<sup>-1</sup> de taxa de vazão da amostra, 4,0 mL min<sup>-1</sup> de taxa de fluxo de amostra, 55 segundos de intervalo de tempo de leitura.

## 5.

### Resultados e discussão

Neste capítulo, são reportados os resultados obtidos de acordo com a metodologia adotada e descrita no tópico 3. Primeiramente serão apresentados os resultados referentes à caracterização da matéria-prima (finos FeCrAC), abordando-se em seguida os dados obtidos durante o processamento químico (etapas piro e hidrometalúrgicas), com ênfase na recuperação do cromo inicialmente presente, e caracterização dos sólidos produzidos, filtrado e precipitado final.

#### 5.1 Caracterização da matéria-prima

##### 5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (MEV/EDS)

A análise dos finos FeCrAC via MEV/EDS indica a presença de partículas com morfologia homogênea, e tamanhos variando na faixa entre 10 e 150 microns (Figura 30).

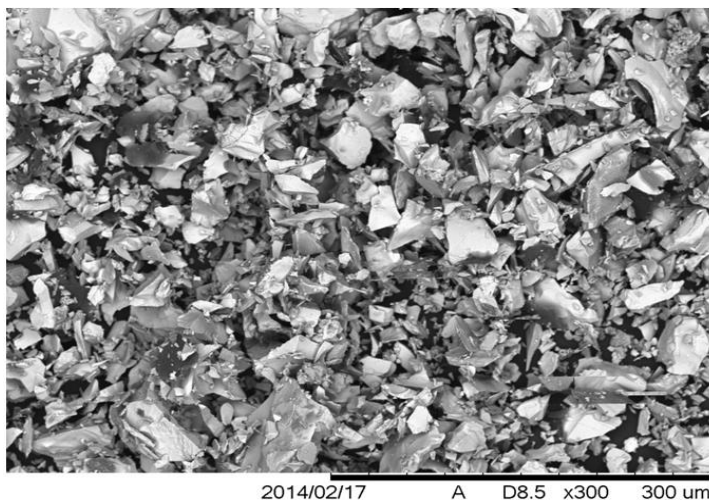


Figura 30 – Imagem via MEV dos finos FeCrAC (matéria-prima)

A fim de se avaliar a composição química elementar global da região apresentada na Figura 30, realizou-se uma análise via EDS, de acordo com os procedimentos sugeridos no item 4.3.2 (Tabela 10). Convém notar a presença de Fe, Cr e C, como elementos majoritários, assim como de outros elementos (Mn, Si, Al e O), presentes com frações mássicas inferiores a 6%.

**Tabela 10 – Composição elementar dos finos obtida via EDS**

Elementos	Cr	Si	Fe	O	C	Mn	Al
% massa	44,10	3,84	19,07	6,31	22,53	5,97	1,05

Através de uma análise mais cuidadosa da imagem contida na Figura 28, percebe-se que a amostra apresenta partículas com morfologia heterogênea, podendo-se identificar variações de contraste, e sugerem a presença de mais de uma fase no material. Desta forma, com o intuito de se estudar a variação composicional na amostra no que diz respeito a partículas isoladas, análises via EDS localizadas foram realizadas (Figura 31, Tabela 11).

**Tabela 11 - Composição elementar dos finos (% em massa) via EDS pontual**

Nome	C (%)	O (%)	Si (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)
Fig. (20a)	84,26	1,64	0,80	7,74	3,08	2,45
Fig. (20b)	27,10	4,78	0,43	47,91	0,92	18,84
Fig. (20c)	10,59	2,94	4,43	56,19	2,28	23,55

Os dados revelam a presença de partículas de natureza química significativamente distinta. Na Figura (31a), observa-se uma partícula de contraste escuro e elevado percentual de carbono. O reduzido percentual dos demais elementos sugere que a referida partícula esteja relacionada com a presença de grafite. Já na Figura (31b), tem-se uma partícula de contraste intermediário, apresentando como elementos majoritários Cr e C, sugerindo a possível presença de carbetos de cromo (ex.  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$ ).

A presença de ferro poderia neste caso ser explicada pela interferência causada pela presença de partículas de outras fases presentes em regiões vizinhas à demarcada para a análise. Finalmente, na terceira imagem (Figura 29c), percebe-se a presença majoritária de Fe e Cr, sugerindo que a partícula apresentada se trata de um cristal de liga Fe-Cr. A identificação de outros elementos pode ser igualmente explicada pelo estímulo de partículas vizinhas pelo feixe de elétrons incidente. Convém comentar, que todas as fases mencionadas foram identificadas durante a análise via DRX tópico 4.1.2.

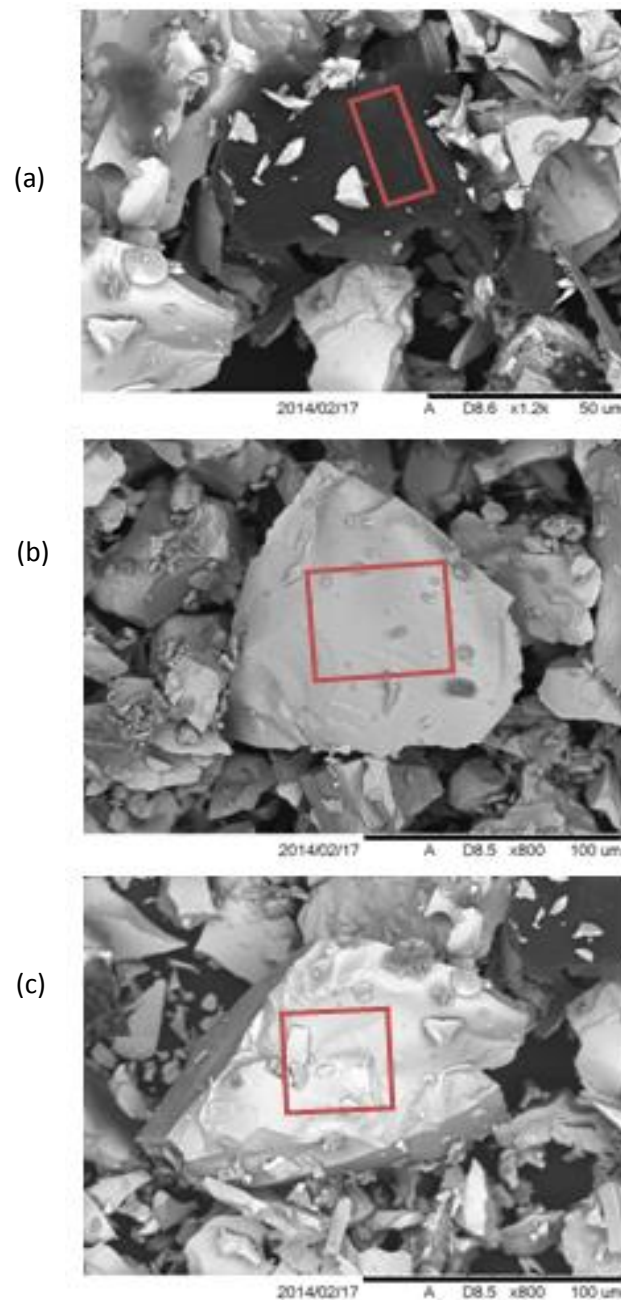
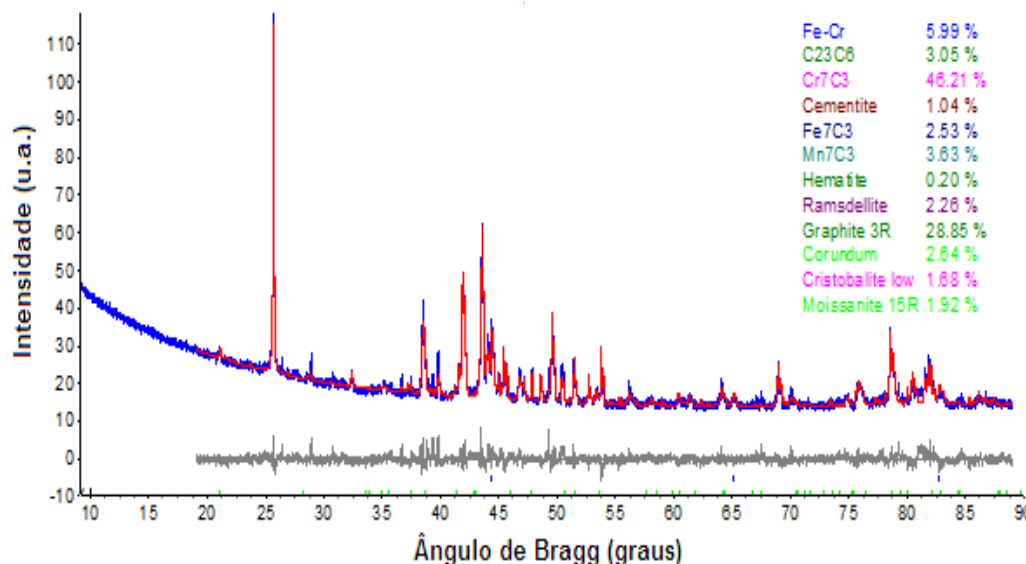


Figura 31– Imagens via MEV de regiões selecionadas da Figura (28)

### 5.1.2 Difração de raios-X

Mediante análise via DRX e implementação do método de Rietveld com parâmetros fundamentais, foi possível identificar e quantificar as fases presentes nos finos FeCrAC (Figura 32).



**Figura 32 - Difratograma característico dos finos FeCrAC**

Os dados sugerem que os finos são constituídos majoritariamente por carbetos ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Mn}_7\text{C}_3$ , e  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ). Identificou-se, conforme esperado, a presença da liga Fe-Cr, e ainda, inclusões oxidadas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ ). Desta forma, os dados sugerem um acentuado teor de cromo nos finos utilizados na presente pesquisa (50%), concordando em nível quantitativo com a informação obtida via EDS (44%).

### 5.2 Processo de ustulação

No presente tópico serão apresentados os resultados referentes à etapa de ustulação, tendo-se como foco a apreciação do efeito da temperatura, tempo, potencial de  $\text{O}_2$  na atmosfera reacional e quantidade de base  $\text{NaOH}$  ou  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  disponível.

## 5.2.1 Natureza da atmosfera reacional

A fim de estudar o efeito da atmosfera reacional, foram realizados ensaios isotérmicos em diferentes atmosferas: Inerte ( $N_2$ ), ar ambiente e ar comprimido.

As condições dos ensaios foram obtidas durante as simulações termodinâmicas (tópico 3) sugerindo que as conversões mais acentuadas devem ser observadas para experimentos realizados a  $900^\circ\text{C}$  com excesso de 300% de NaOH ou com 25% de excesso de  $Mg(OH)_2$ . Os mesmos dados indicam ainda que atmosferas ricas em  $O_2$  são mais eficientes para a geração de sais de Cr e Fe, em concordância com as medidas de recuperação de Cr (equação 34).

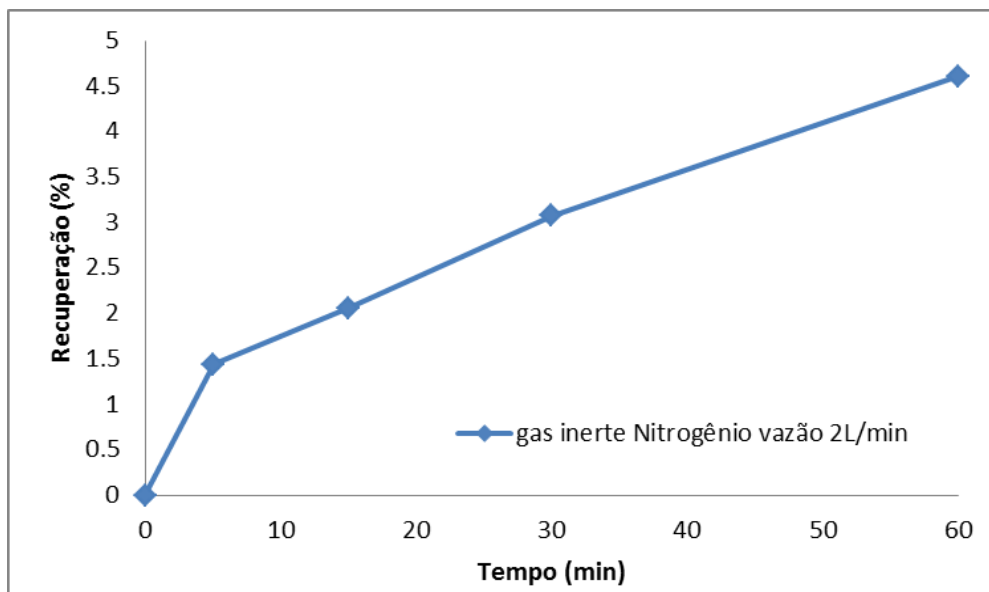
Onde  $m_{CrSol}$  representa a massa de cromo em solução determinada via ICP-OES e  $m_{Cr}^0$  a massa de cromo presente nos finos iniciais obtida via MEV/EDS.

$$R_{Cr} = 100 \left( \frac{m_{Cr}^{sol}}{m_{Cr}^0} \right) \quad (34)$$

### 5.2.1.1 Atmosfera inerte

Durante as ustulações em atmosfera de  $N_2$  (5L/min), as recuperações de Cr alcançadas apresentaram valores inferiores a 5% para os experimentos realizados na presença de 300% excesso de NaOH, Figura 33.

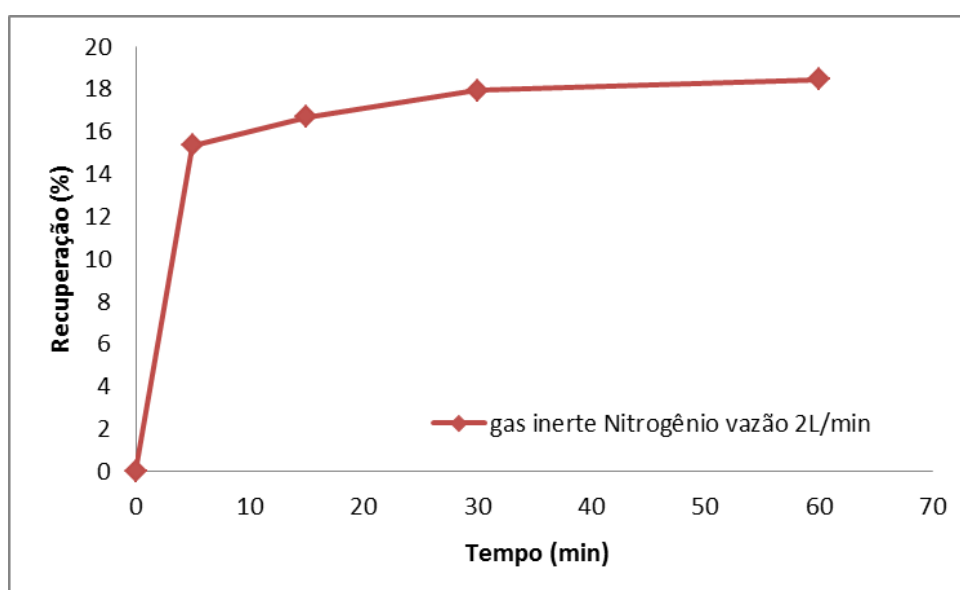
A oxidação dos metais presentes nos finos (Fe e Cr) pode ser explicada pela fusão do NaOH, produzindo-se  $Na^+$  e  $OH^-$ . Os ânions  $OH^-$  passam então a atuar como agentes oxidantes.



**Figura 33 - Recuperação de cromo em atmosfera inerte NaOH**

O mesmo pode ser observado com hidróxido de magnésio, Figura 34 observa-se uma conversão de aproximadamente 18%, causado pela liberação da hidroxila do  $Mg(OH)_2$ . O aumento da conversão está relacionado com a disponibilidade de  $OH^-$ . Para cada mol de hidróxido fundido são gerados 2 moles de  $OH^-$ , gerando maior potencial oxidante, conseqüentemente maior quantidade de sais solúveis.

Convém comentar que o superior poder oxidante do  $Mg(OH)_2$  foi apontado diversas vezes durante a discussão dos resultados obtidos nas simulações termodinâmicas (tópico 3).



**Figura 34 - Recuperação de Cr em atmosfera inerte  $Mg(OH)_2$**



### 5.2.1.2 Ustulação com ar ambiente (sem fluxo)

Realizando-se a ustulação na presença de ar ambiente, observa-se que as recuperações de Cr se elevam para ambas as bases testadas (Figura 35 e 36). Adicionalmente, em consistência com as expectativas termodinâmicas apresentadas no tópico 3, superiores recuperações são alcançadas para o processo realizado com  $Mg(OH)_2$ . Em ambos os casos, a recuperação medida atinge um limite para tempos reacionais iguais ou superior a 30 minutos. Isso poderia ser explicado pela resistência progressivamente superior a difusão de moléculas de  $O_2$  ate o meio reacional, decorrente da formação da formação de uma camada/ filme de produtos do processo (óxidos e sais de Cr e Fe)

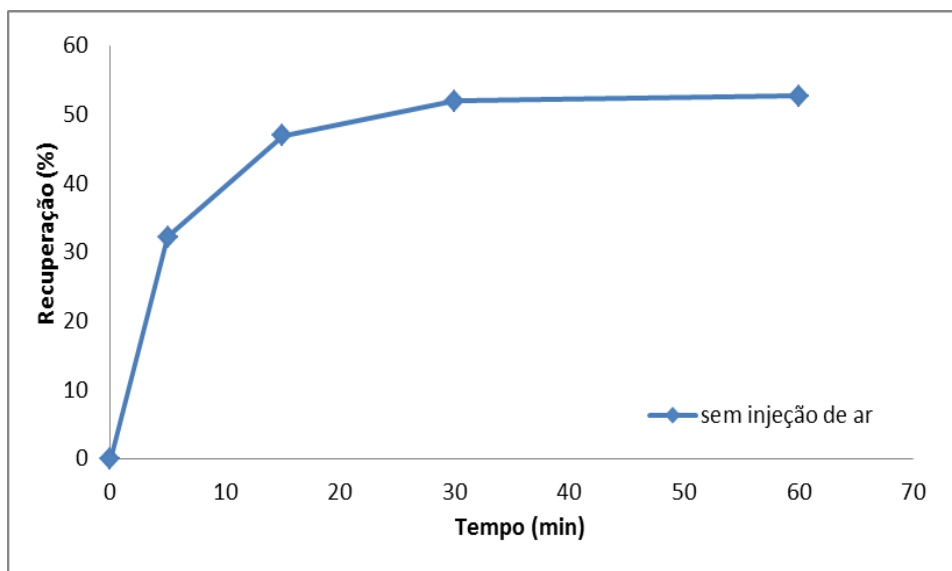


Figura 35 - Recuperação de Cr em atmosfera oxidante (sem fluxo) oxigênio e em presença de NaOH

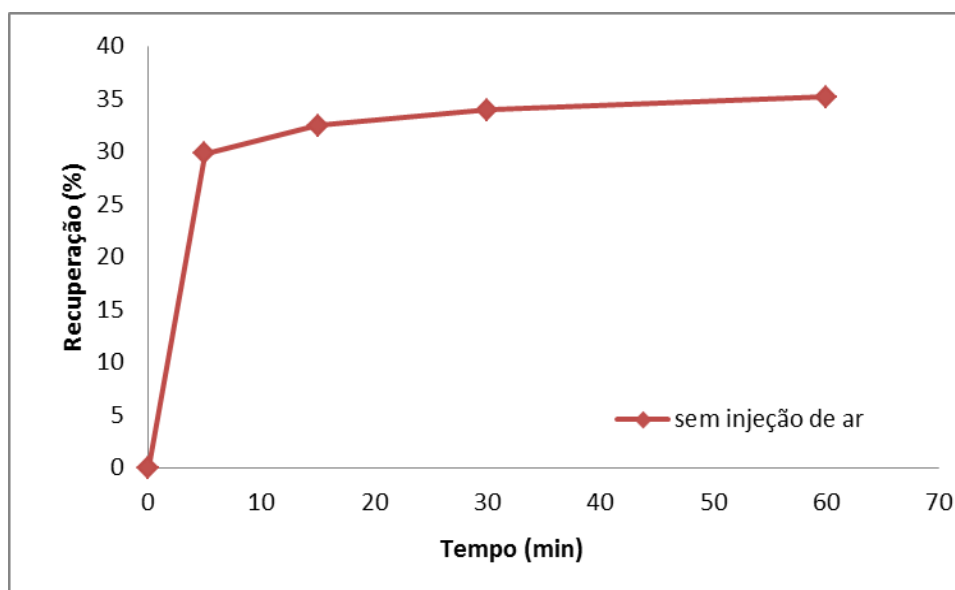


Figura 36 - Recuperação de Cr em atmosfera oxidante (sem fluxo) de oxigênio e em presença de  $Mg(OH)_2$

### 5.2.1.3 Atmosfera de ar comprimido

Conforme esperado e em perfeita concordância com as expectativas termodinâmicas (tópico 3), valores mais acentuados de conversão são alcançados para ambas as bases (Figuras 37 e 38) mediante injeção contínua de ar comprimido (2L/min) na câmara reacional.

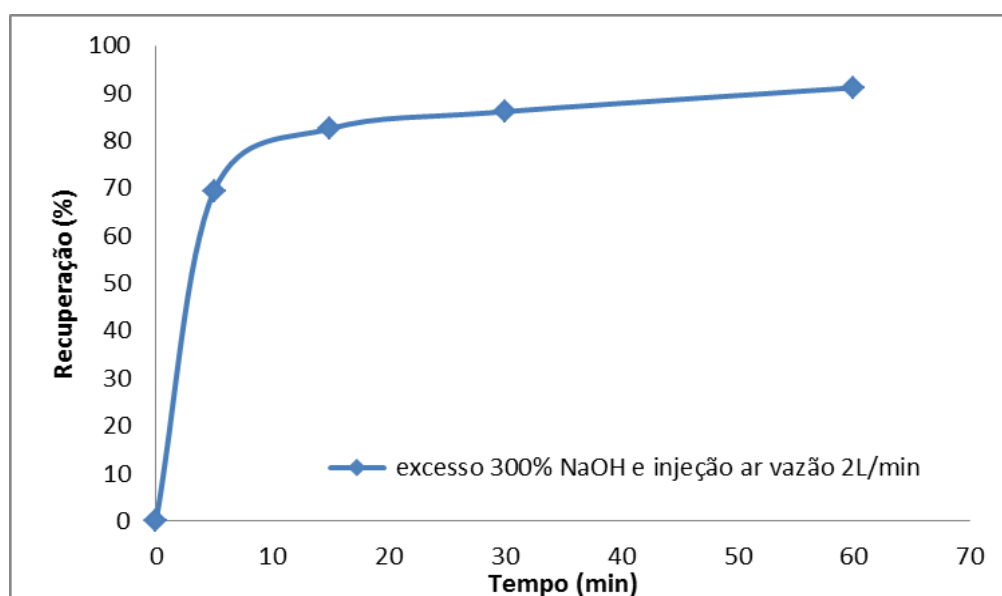
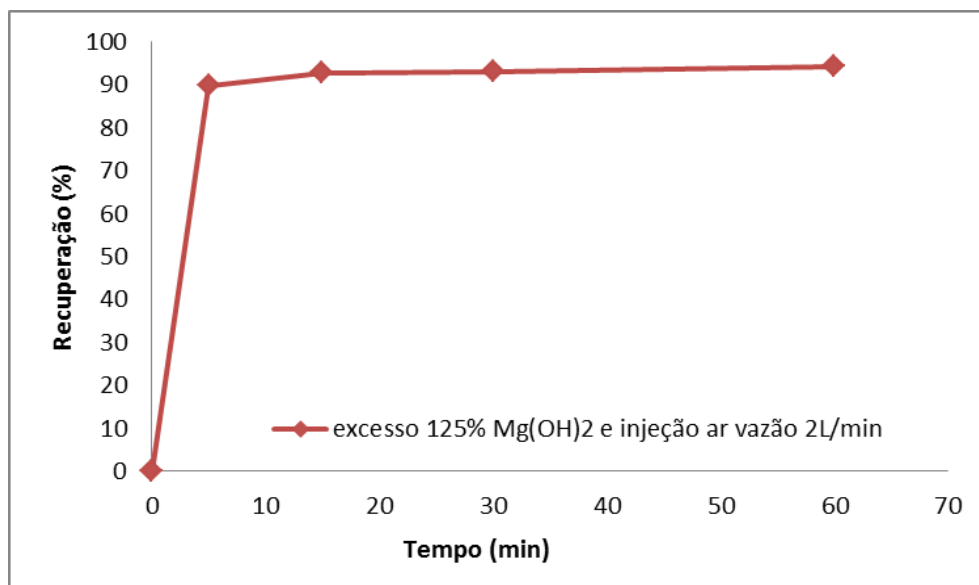


Figura 37 - Recuperação de cromo em atmosfera oxidante (ar comprimido) em presença de NaOH

Em ambos os casos, recuperações da ordem de 90% são observadas, sugerindo, que de fato, o processo de formação de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  deve ser de um ponto de vista termodinâmico bastante favorável. A superior oferta de  $\text{O}_2$ , e a contínua remoção de produtos gasosos formados explicam os expressivos valores de recuperação encontrados.



**Figura 38 - Recuperação de cromo em atmosfera oxidante (ar comprimido) em presença de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$**

### 5.3 Efeito da quantidade de base disponível

Dado que um excesso de base favorece o processo de ustulação (tópico 4.2.1) investigou-se o efeito da variação da quantidade de base ( $\text{NaOH}$  ou  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) presente inicialmente sobre as recuperações medidas, mantendo-se fixa a temperatura a  $900^\circ\text{C}$  e a atmosfera reacional de ar comprimido.

#### 5.3.1 Ustulação com excesso de $\text{NaOH}$

Os ensaios realizados foram voltados para solucionar problemas relacionados à formação de compostos insolúveis como óxidos e carbetos. Os testes com  $\text{NaOH}$  foram realizados empregando-se proporções mássicas variando quantidade de massa de hidróxidos. De acordo com os dados obtidos Figura 39, elevando-se a quantidade de  $\text{NaOH}$  inicial, observa-se um significativo aumento das recuperações de  $\text{Cr}$  obtidas.

A partir excesso de 300%, os dados sugerem um comportamento similar ao observado para o excesso de 400% de NaOH para tempos reacionais de 60 minutos.

O efeito do excesso de base gera ao sistema maior energia, força motriz, convertendo Cr em cromato de sódio. Analisando a reação estequiométrica e a reação com 300% excesso, nota-se um acréscimo nas conversões de aproximadamente 28% mostrando a eficiência do processo. Nos testes com 300 e 400% de excesso a diferença nas eficiências das conversões são mínimas, sendo economicamente viável utilizar com 300% de excesso de NaOH.

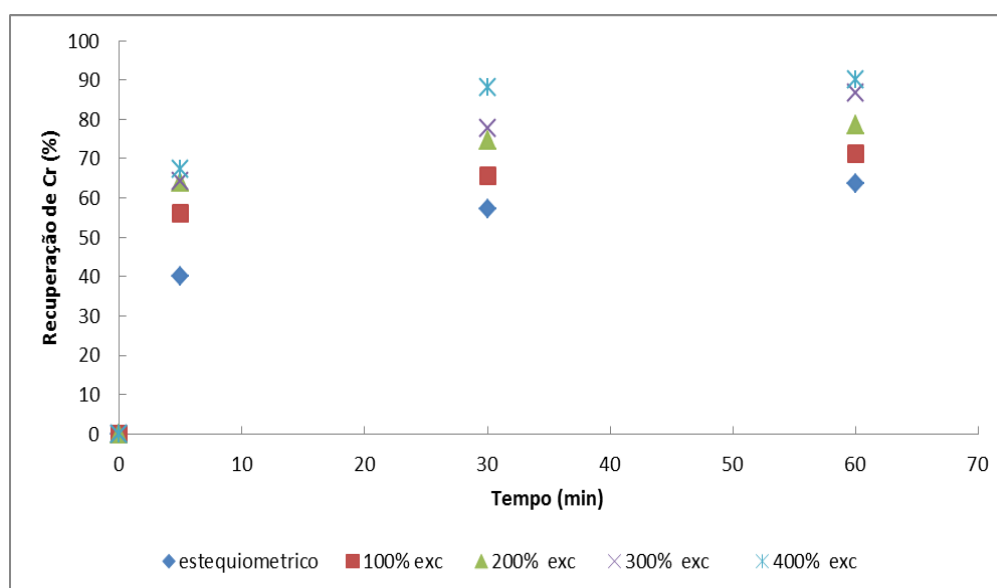
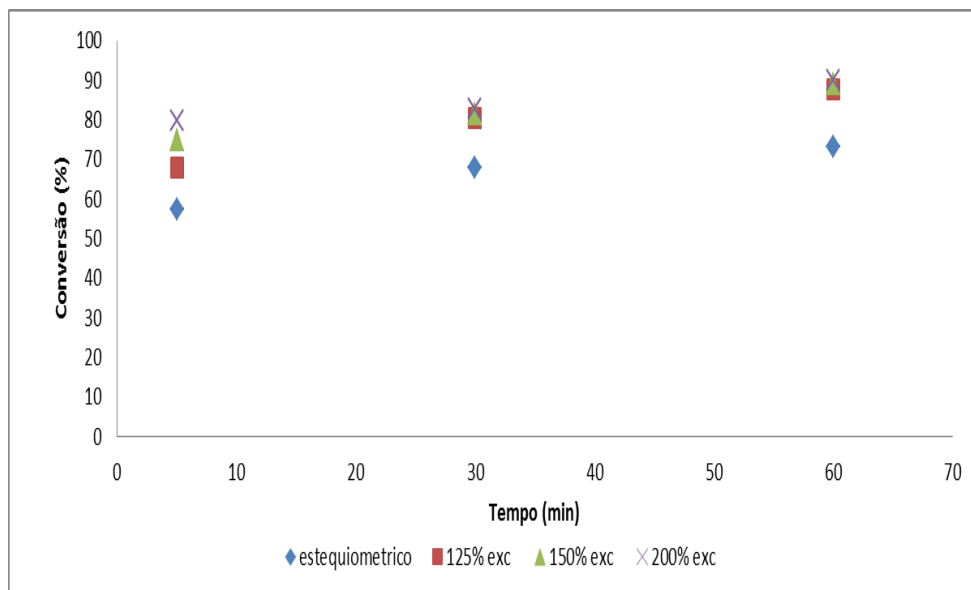


Figura 39 – Recuperação de Cr em atmosfera de ar comprimido e excesso de NaOH

### 5.3.2. Ustulação com excesso de $Mg(OH)_2$

De forma similar ao processo com NaOH, onde a variação do número de moles favorece a conversão, uma variação da quantidade mássica de  $Mg(OH)_2$  será estudada, empregando-se as simulações na estequiometria, 125, 150 e 200% de excesso de base, onde os resultados são mostrados através do gráfico da Figura 40. Observa-se uma pequena melhoria nas recuperações quando se ustula com excesso de hidróxido de magnésio, gerando um acréscimo de aproximadamente 25% em relação ao estequiométrico.

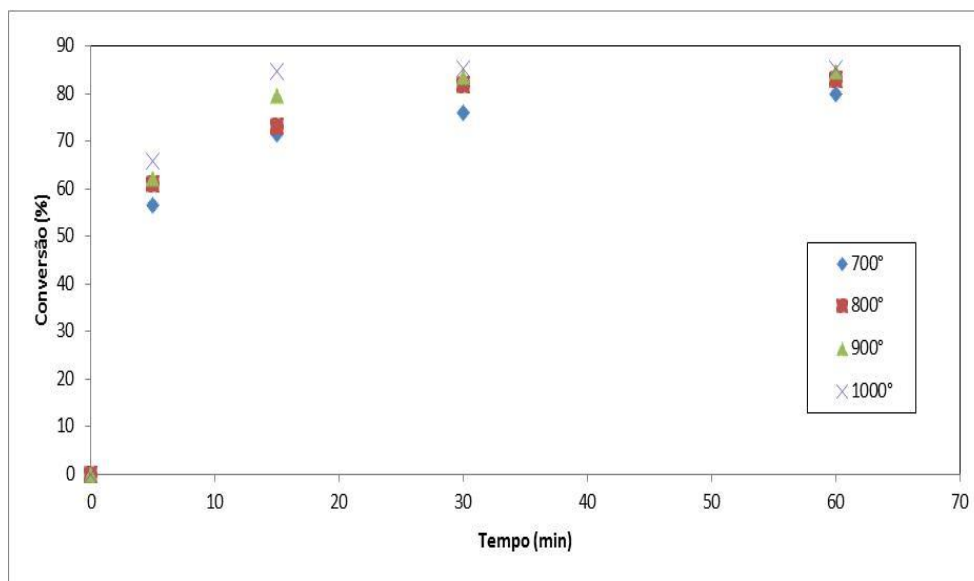


**Figura 40 - Recuperação de Cr em atmosfera de ar comprimido e excesso de  $Mg(OH)_2$**

Para as simulações com excesso de 150 e 200%  $Mg(OH)_2$  tem-se valores de recuperação idênticos, sugerindo um efeito de saturação similar ao observado para os experimentos com NaOH.

#### 5.4 Efeito da temperatura sobre as conversões

Os testes de ustulação com NaOH foram realizados variando-se a temperatura na faixa entre 700 e 1000°C, Figura 41. Os dados sugerem um ligeiro incremento nas recuperações alcançadas com a elevação da temperatura para tempos reacionais inferiores a 30 minutos. Em todos os casos, recuperações de Cr da ordem de 85% foram alcançadas ao final de 60 minutos de reação, sugerindo que o observado efeito da temperatura está associado ao estímulo da cinética das reações químicas presentes.



**Figura 41 - Ustulação da liga FeCrAC com NaOH simulação 5 de NaOH e vazão 2L/mim**

Com a intenção de investigar possíveis perdas de cromo durante o processo, foram calculadas através de ICP-OES o teor de Cr total e em solução, e, por meio de EDS o teor Cr no material filtrado, obtendo teor de Cr perdido. De acordo com os dados apresentados na Tabela 12, têm-se perdas mensuráveis de cromo conforme foram detectadas em todos os testes realizados. As perdas podem ser explicadas por dois processos distintos. Primeiramente a aderência de parte do material ustulado nas paredes da barquete de mulita. Em segundo lugar, tem-se o possível arraste de parte do material pelo efeito pneumático da corrente de ar comprimido. Ambos os aspectos geram efeitos que dependem do tempo, e isso explica a elevação da perda para tempos reacionais maiores. No que diz respeito ao efeito da temperatura, perdas de ordem de grandeza muito similar se mostram presentes.

Tabela 12 – Massa de Cr(g) no filtrado durante ustulação da simulação 5.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Cr Matéria prima	Cr solução (g)	Cr resíduo (g)	Cr perdido (g)
700	5	0,1644	0,093	0,049	0,044
	15	0,1645	0,117	0,039	0,078
	30	0,1646	0,125	0,03	0,095
	60	0,1647	0,131	0,025	0,106
800	5	0,1648	0,1	0,052	0,048
	15	0,1649	0,12	0,045	0,075
	30	0,1650	0,134	0,027	0,107
	60	0,1651	0,137	0,027	0,11
900	5	0,1652	0,102	0,0492	0,053
	15	0,1653	0,131	0,019	0,112
	30	0,1654	0,137	0,02	0,117
	60	0,1655	0,139	0,023	0,116
1000	5	0,1656	0,108	0,051	0,057
	15	0,1657	0,139	0,024	0,115
	30	0,1658	0,139	0,023	0,116
	60	0,1659	0,14	0,023	0,117

Os dados obtidos para os experimentos com  $Mg(OH)_2$  sugerem um comportamento similar. Na ocasião, empregou-se atmosfera de ar comprimido e um excesso de base igual a 125% Figura 42.

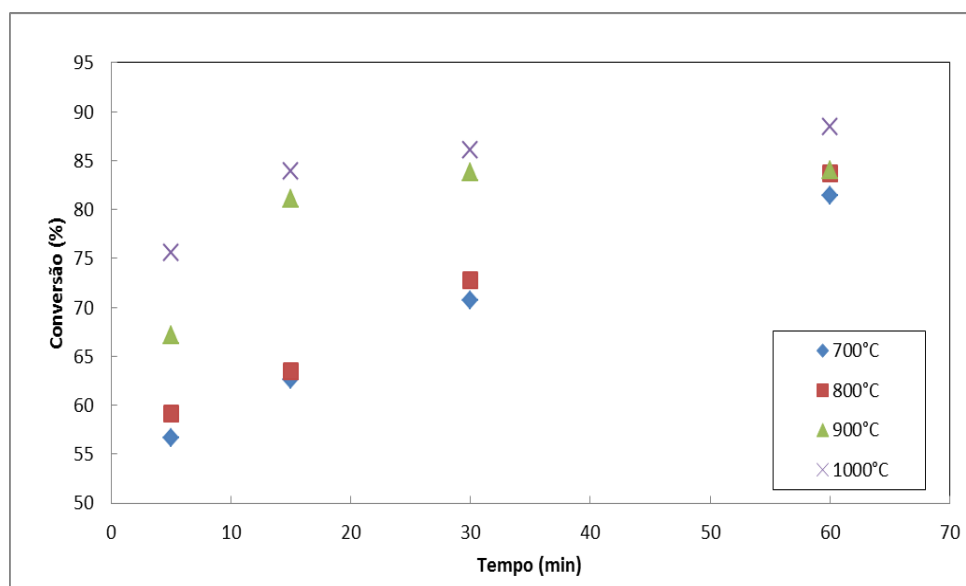


Figura 42 - Ustulação da liga FeCrAC simulação 8 e vazão 2L/mim

O processo neste caso se mostra mais sensível em relação à temperatura imposta para tempos reacionais iguais ou inferiores a 30 minutos. Elevando-se a temperatura de 800 para 900°C, tem-se uma elevação apreciável nas recuperações medidas, sugerindo uma superior energia de ativação global para o processo em questão. Para temperaturas reacionais iguais a 900 e 1000°C, por exemplo, as recuperações de Cr são iguais a 84 e 88% respectivamente, em tempos reacionais de 60 minutos indicando uma equivalência em ambas as temperaturas. Comparando o processo com NaOH ambos se mostram equivalente no que diz respeito as recuperações de cromo.

No que diz respeito as perdas de cromo Tabela 13. Neste caso, perdas mensuráveis foram detectadas, porém com valores menos significativos do que em relação ao processo com NaOH, devido a ustulação com  $Mg(OH)_2$  não fundir.

**Tabela 13 - Massa de Cr(g) no filtrado durante ustulação da simulação 8.**

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Cr Matéria prima	Cr solução (g)	Cr resíduo (g)	Cr perdido (g)
700	5	0,254	0,144	0,0738	0,036
	15	0,254	0,16	0,068	0,026
	30	0,254	0,179	0,0057	0,0693
	60	0,254	0,207	0,0299	0,0171
800	5	0,254	0,15	0,086	0,018
	15	0,254	0,161	0,086	0,007
	30	0,254	0,185	0,063	0,006
	60	0,254	0,212	0,037	0,005
900	5	0,254	0,17	0,067	0,017
	15	0,254	0,206	0,03	0,018
	30	0,254	0,213	0,028	0,013
	60	0,254	0,213	0,03	0,011
1000	5	0,254	0,192	0,058	0,004
	15	0,254	0,213	0,035	0,006
	30	0,254	0,219	0,031	0,004
	60	0,254	0,228	0,025	0,001



Embora os dados levantados sugiram que ambos as bases, NaOH e Mg(OH)<sub>2</sub>, possam ser vistas como agentes oxidantes em potencial para a ustulação dos finos FeCrAC, medidas via ICP-OES para a presença de Fe em solução, e o teor do mesmo elemento no filtrado via EDS sugerem que, no caso do processo empregando-se Mg(OH)<sub>2</sub>, há inferior seletividade, ou seja, ambos os metais, Fe e Cr, são levados à forma de sais solúveis MgFeO<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> Tabela 14, estando de acordo com a expectativa termodinâmica, tópico 3.

**Tabela 14 – Massa de Fe(g) e Mn(g) em solução durante ustulação com Mg(OH)<sub>2</sub>**

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Mn Matéria prima (g)	Mn solução (g)	Fe Matéria prima (g)	Fe solução (g)
700	5	0,045	0,027	0,112	0,073
	15		0,028		0,074
	30		0,03		0,076
	60		0,028		0,078
800	5		0,029		0,077
	15		0,032		0,078
	30		0,033		0,079
	60		0,036		0,08
900	5		0,035		0,078
	15		0,036		0,079
	30		0,037		0,08
	60		0,038		0,08
1000	5		0,037		0,079
	15		0,037		0,081
	30		0,037		0,081
	60		0,038		0,082

### 5.5 Recuperação do cromo contido no material filtrado

De acordo com item 5.3.1, observou-se que durante as ustulações com NaOH uma fração de significativa de Cr ainda se encontra presente no sólido filtrado. Tendo-se como objetivo a total extração do cromo, foram realizados ensaios, em que o filtrado foi submetido a sucessivas etapas de ustulação e solubilização.

O primeiro teste teve como foco a solubilidade dos sais formados, para isso, foram feitas duas solubilizações seguidas nas mesmas condições empregadas nos demais ensaios reportados anteriormente. De fato, após a segunda solubilização, a recuperação de cromo aumenta sensivelmente atingindo 94%, sugerindo que parte do  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  formado não havia sido removido do sólido em uma única etapa (Tabela 15).

**Tabela 15 – Recuperação do cromo no filtrado via sucessivas solubilizações**

Temp (°C)	Tempo (Min)	RCr <sub>1</sub> (%)	RCr <sub>2</sub> (%)
900	30	86,52	6,69

Observa-se que a recuperação total ao final da segunda solubilização é inferior a 100%. Tal fato poderia ser explicado pela presença de cromo no sólido que não foi transformado em  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . De maneira a testar esta hipótese, outro teste foi realizado, em que o filtrado proveniente da primeira etapa foi reustulado e o produto resolubilizado (Tabela 16).

**Tabela 16 – Recuperação de cromo no filtrado após duas ustulações**

T (°C)	t (min)	RCr <sub>1</sub> (%)	RCr <sub>2</sub> (%)
900	30	88,38	9,81

De acordo com os dados contidos na Tabela (15), a reustulação do filtrado também resulta em um sensível aumento da recuperação de cromo total alcançada.

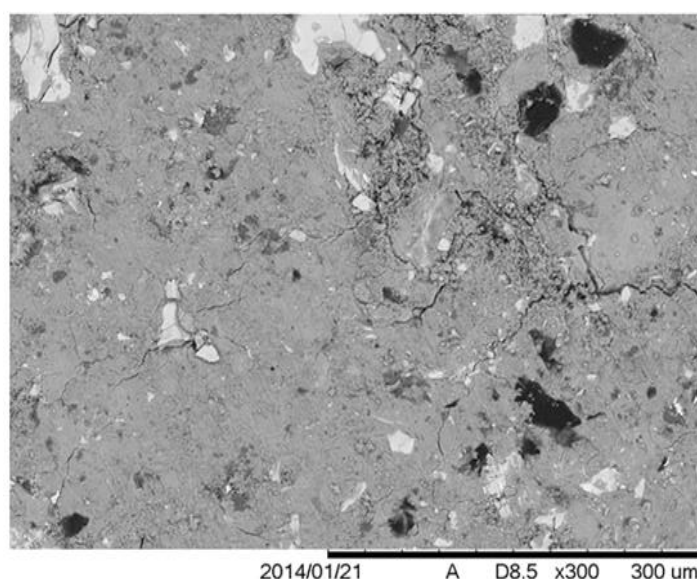
A solubilização dos produtos formados durante a solubilização estimula o contato dos finos não reagidos, que podem então ser oxidados durante a segunda ustulação, contribuindo, desta forma, para uma extração mais eficiente.

### 5.5.1 Solubilização dos cromatos produzidos

Após a reação de ustulação, e subsequente solubilização dos sais de cromo formados, obtém-se uma solução rica em Cr e uma fase sólida constituída preferencialmente por óxidos de ferro e manganês.

Com o intuito de se avaliar a massa de cromo transferida para a solução, bem como a massa do referido metal que ainda permanece no sólido filtrado, análises via ICP-OES e MEV/EDS, foram realizadas no sentido de se determinar os teores dos principais elementos presentes na solução obtida e no sólido.

No que diz respeito aos experimentos em presença de NaOH (60min, 900°C, 300% de excesso, ar comprimido), os dados obtidos (Figura 43, Tabelas 17 e 18) sugerem, conforme já relatado no âmbito da discussão das recuperações de cromo obtidas em diferentes temperaturas (tópico 5.4), que não há significativas diferenças de composição química nos filtrados produzidos nas diferentes temperaturas investigadas.



**Figura 43- Imagem via MEV do filtrado após solubilização – ustulação com NaOH**

**Tabela 17 - Composição elementar via EDS (% em massa) do filtrado – ustulação com NaOH**

Amostra	C (%wt)	O (%wt)	Na(%wt)	Si (%wt)	Cr(%wt)	Mn(%wt)	Fe(%wt)
M.P	18,93	7,86	-	2,80	41,11	10,23	19,08
700°C	1,82	42,74	4,99	2,70	10,07	10,87	26,77
800°C	0,85	43,54	5,06	2,22	9,03	11,67	25,63
900°C	0,05	45,17	7,50	3,02	5,82	11,12	25,35
1000°C	0,46	45,94	8,48	3,52	3,51	12,29	23,60

**Tabela 18 - Concentração dos elementos presentes em solução via ICP-EOS após solubilização – ustulação com NaOH**

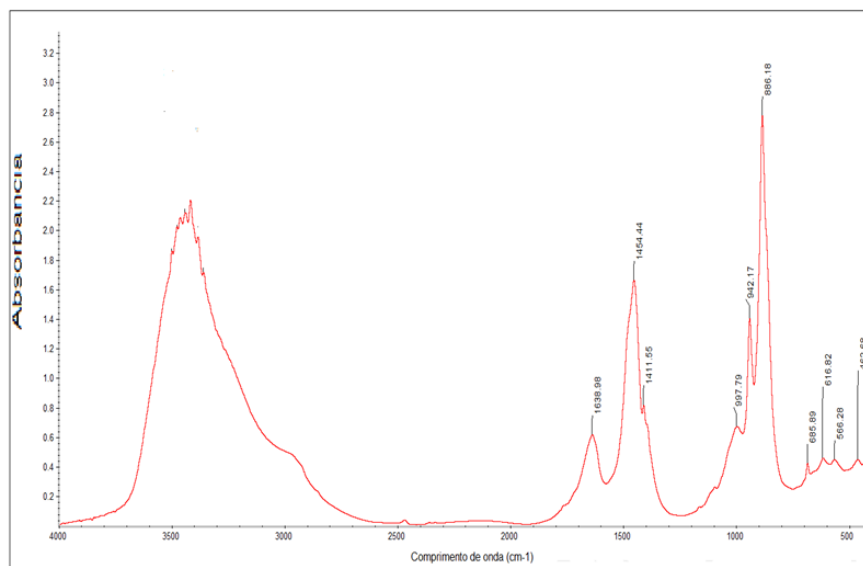
Temp (°C)	Fe (mg/500mL)	Mn (mg/500mL)	Cr (mg/500mL)	Al (mg/500mL)	Si (mg/500mL)
700	0,069	0,012	130,91	0,019	0,015
800	0,032	0,084	136,8	0,011	0,03
900	0,415	0,064	139,12	0,015	0,024
1000	0,072	0,094	140,01	0,01	0,038

O teor de cromo apresenta uma redução expressiva, que está correlacionada com os elevados valores de concentração determinados via ICP-EOS, sugerindo, conforme as expectativas, o seu transporte para a solução mediante solubilização do  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , esta último formado, principalmente, pela oxidação dos carbetos de cromo iniciais, o que explica a redução observada para o teor de carbono medido. De fato, o superior teor de sódio no filtrado em comparação com os finos originais, sugere a presença do referido sal na forma não solubilizada.

Finalmente, convém observar, que no que tange os demais elementos metálicos, teores de ordem de grandeza similar aos inicialmente presentes são observados, indicando que os mesmos devem permanecer na forma de compostos insolúveis no filtrado, em concordância com os dados obtidos via ICP-EOS, que indicam concentrações inferiores a 2 ppm (Tabela 18). Esses metais devem estar presentes, principalmente, na forma de óxidos, o que explica a expressiva elevação no teor de oxigênio no material filtrado em comparação com o teor do referido elemento nos finos. Desta forma, pode-se concluir que o processo realizado na presença de NaOH se mostra seletivo, levando à formação preferencial de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  em detrimento ao  $\text{Fe}_2\text{CrO}_4$ .

O ferro, uma vez permanecendo na forma de óxidos não é solúvel, permitindo a separação do mesmo do cromo inicialmente presente. Esses fatos estão em perfeito acordo com as simulações termodinâmicas apresentadas no tópico 3.

A presença de cromo em solução foi também evidenciada mediante análises via FTIR (Figura 44), detectado-se bandas correspondentes à presença dos ânions  $\text{CrO}_4^-$  ( $880\text{cm}^{-1}$ ) e  $\text{HCrO}_4^-$  ( $940\text{cm}^{-1}$ ) (Gun *et al.*, 2002 e, Johnston Chrysochoou, 2012). Convém comentar que a formação da espécie  $\text{CrO}_4^-$  para valores de pH superiores a sete foi prevista durante a apreciação termodinâmica do sistema Cr – O – H (tópico 2.4).



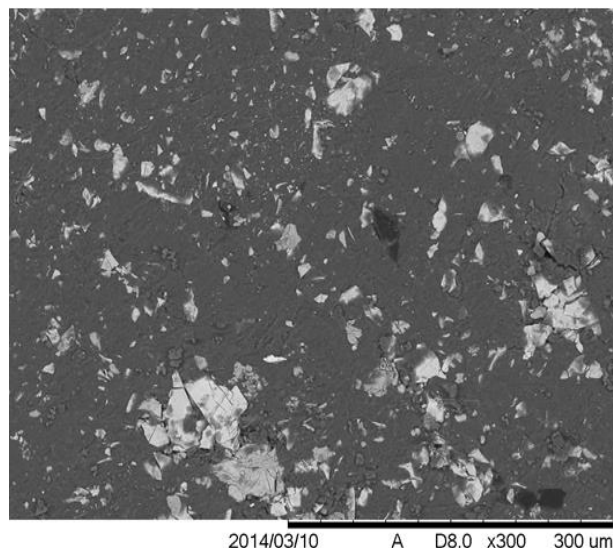
**Figura 44 - Espectro FTIR da solução obtida após ustulação na presença de NaOH**

No que diz respeito ao processo realizado em presença de  $Mg(OH)_2$  (60min,  $900^\circ C$ , 25 % de excesso de  $Mg(OH)_2$ , ar comprimido) as análises do filtrado e da solução obtida, empregando-se as mesmas técnicas utilizadas para o estudo do processo com NaOH descritas anteriormente, indicam que tanto o ferro quanto o cromo são levados à solução (Figura 45, Tabelas 19 e 20). No processo com  $Mg(OH)_2$ , ambos os metais são levados à forma de sais solúveis ( $MgFe_2O_4$  e  $MgCrO_4$ ), em concordância com os resultados obtidos durante as simulações termodinâmicas para o processo em questão (tópico 3). De fato, os teores de ambos os elementos apresentam significativa redução em comparação com os finos iniciais (Tabela 19), observando-se, conseqüentemente, concentrações expressivas dos mesmos em solução (Tabela 20). As significativas diferenças do ponto de vista da composição química dos filtrados gerados em ambos os processos (Tabelas 18 e 20), se refletem em imagens (Figuras 43 e 45) que sugerem a presença de fases significativamente distintas.

De forma similar aos dados obtidos para o filtrado oriundo do processo com NaOH, o teor de carbono apresenta significativa redução, fato este associado à oxidação dos carbetos originalmente presentes. Adicionalmente, há significativa incorporação de oxigênio e magnésio na amostra.

Tal fato pode ser explicado pela presença de  $Mg(OH)_2$  não reagido, que, de forma distinta do NaOH não é solúvel, ou  $MgO$ , conforme sugerido pelos dados de EDS.

Convém observar ainda o expressivo transporte de manganês para a solução formada, fato este que contrasta com o observado para o processo conduzido em presença de NaOH. No entanto, tal resultado carece de uma avaliação mais precisa, a ser realizada em trabalhos futuros.



**Figura 45 – Imagem via MEV do filtrado após solubilização – ustulação com  $Mg(OH)_2$**

**Tabela 19 – Composição elemental do sólido após solubilização**

Amostra	C (%wt)	O (%wt)	Mg (%wt)	Si(%wt)	Cr (%wt)	Mn(%wt)	Fe(%wt)
M.P	18,93	7,86	-	2,80	41,11	10,23	19,08
700°C	7,09	47,66	22,89	1,12	6,88	1,93	3,43
800°C	4,89	53,02	30,64	0,99	5,43	2,00	3,03
900°C	3,63	54,32	32,38	0,76	4,82	0,53	2,69
1000°C	3,02	50,75	34,17	0,65	4,09	0,37	1,96

**Tabela 20 – Concentração dos elementos após solubilização via ICP-OES.**

Temp (°C)	Fe (mg/500mL)	Mn (mg/500mL)	Cr (mg/500mL)	Al (mg/500mL)	Si (mg/500mL)
700	76,92	28,55	206,8	0,019	0,015
800	79,94	36,54	212,5	0,011	0,03
900	80,15	37,91	213,5	0,015	0,024
1000	82,44	37,93	224,7	0,01	0,038

Finalmente, convém observar que os dados apresentados no presente tópico claramente indicam que a rota de processamento baseada na ustulação em presença de NaOH permite a satisfatória separação do ferro e cromo presentes nos finos, o primeiro permanecendo preferencialmente na forma de óxidos e o segundo sendo levado à forma de um sal solúvel ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ). Já o processo com  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  se mostra não seletivo, resultando na formação de sais solúveis contendo os referidos metais ( $\text{MgCrO}_4$  e  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ). Esses resultados foram previstos durante a avaliação termodinâmica de ambos os processos (tópico 3).

## 5.6 Redução e precipitação do cromo extraído

As soluções oriundas dos processos realizados em presença de NaOH e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  foram tratadas quimicamente visando inicialmente a redução do cromo e sua posterior precipitação como hidróxido, sendo este em seguida calcinado visando à obtenção de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### 5.6.1 Redução do cromo

A Tabela 21 apresenta os dados obtidos via ICP-OES para a concentração dos elementos que constituem a solução gerada durante o processamento com NaOH (60 minutos,  $900^\circ\text{C}$ , 300% de excesso de NaOH e ar comprimido)

**Tabela 21 – Concentração dos principais elementos (ICP-OES) da solução obtida no processo com NaOH**

Elemento	Fe (mg/500mL)	Mn (mg/500mL)	Cr (mg/500mL)	Al (mg/500mL)	Si (mg/500mL)
% massa	0,144	0,052	126,25	0,02	0,019

A solução estoque possui pH de aproximadamente nove, no entanto para maior eficiência na redução, é necessário acidificar a solução até valores de pH muito ácidos. Os proposto estudo promoverá ensaios em pH 1, 2 e 3, visto que quando mais ácida a solução maior a eficiência da redução, exposto no tópico 2.4. A Figura 46 apresenta o resultado da adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (98%). A mudança de cor esta associada à conversão do ânion  $\text{CrO}_4^{2-}$  estável em pH alcalino, em  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  estável em pH ácido e em altas concentrações.

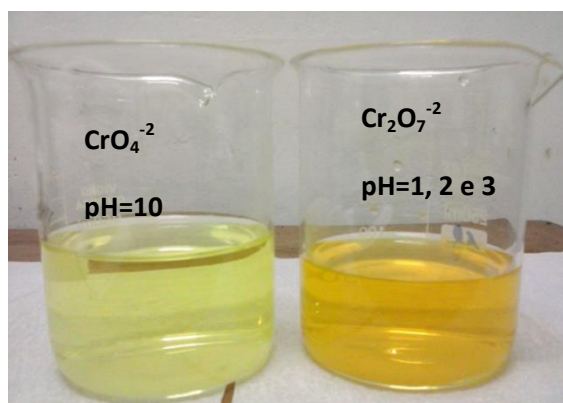


Figura 46 - Solução antes  $\text{CrO}_4^{2-}$  e após acidificação  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Ao todo foram testados três valores de pH - 1, 2 e 3. Em cada caso, adicionaram-se volumes controlados de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de maneira a reduzir o cromo do estado +6 ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ao estado +3 ( $\text{Cr}^{+3}$ ), conforme descrito no tópico (4.2.2).

### 5.6.2 Redução com peróxido de hidrogênio

Para cada pH estudado, o volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  deve ser controlado com precisão, pois um excesso deste reagente pode levar a reoxidação do cromo presente em solução. Desta forma, com base na estequiometria da reação de redução em questão (Equação 17), calculou-se a quantidade mínima de  $\text{H}_2\text{O}_2$  necessária, partindo-se de uma solução de peróxido de concentração teórica igual a 5% (vol.). A concentração de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  inicial foi considerada como idêntica ao valor da concentração de cromo total determinada via ICP-OES (Tabela 22), sendo o volume de solução de cromato fixado em 500mL. Além do mínimo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  necessário (quantidade estequiométrica), duas outras condições foram testadas, correspondentes, em termos molares, a um déficit de 25% e a um excesso de 25% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Tabela 21).



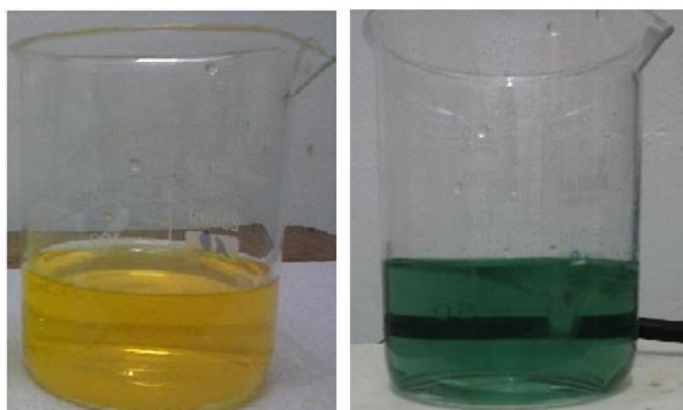
**Tabela 22- Volumes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5% vol.) utilizados na redução do cromo em diferentes valores de pH**

[Cr+6] (mg/L)	pH	Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)
126,25	1,0	3,7
		4,9
		6,2
	2,0	3,7
		4,9
		6,2
	3,0	3,7
		4,9
		6,2

Com a adição de peróxido de hidrogênio observou-se que a solução passou de uma coloração alaranjada para uma coloração esverdeada (Figura 46), típica de soluções contendo cromo em pH ácido (Ximenes, 2000).

De maneira a minimizar o risco da presença de quantidades residuais de peróxido, massas controladas de sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>) foram adicionadas. Os cátions Fe<sup>+2</sup> reagem com o peróxido residual, limitando-se com isso o risco de oxidação do cromo em etapa anterior à precipitação. Convém comentar, que, na condição estequiométrica (mínima quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), nenhuma quantidade de FeSO<sub>4</sub> foi adicionada. No que diz respeito à condição com déficit de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o sulfato ferroso adicionado atuará como coadjuvante na redução do cromo do estado +6 para o estado +3.

De acordo com a estequiometria das reações envolvidas (equações 13), a massa de sulfato de ferro necessária em cada um dos casos (déficit de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foi determinada (Tabela 22).



**Figura 47 - Solução antes (a) e após (b) a adição de  $H_2O_2$**

Após adição do  $FeSO_4$ , quantidade suficiente de solução (5M) de NaOH foi incorporada de maneira a elevar o pH da solução a nove. Com isso, tem-se a precipitação do  $Cr(OH)_3$ , conforme ilustrado pela imagem da Figura 48.



**Figura 48 - Solução após a adição de NaOH 5 mol/L para precipitação do  $Cr(OH)_3$**

Ao final da precipitação, o sólido formado foi filtrado e caracterizado via MEV/EDS e DRX. Adicionalmente, os teores de cromo presentes no precipitado e na solução aquosa gerada foram respectivamente quantificados via MEV/EDS e ICP-EOS (Tabela 23 e 24). A remoção do cromo presente em solução via precipitação na forma de hidróxido de cromo  $Cr(OH)_3$  pode ser acompanhada mediante a redução progressiva da coloração da mesma.

Este efeito é especialmente marcante para a precipitação realizada após adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na condição estequiométrica, dado que a solução ao final da precipitação se mostrou totalmente incolor (Figura 49), sugerindo a completa remoção do referido metal do seio da solução. De fato, os dados obtidos via ICP-EOS confirmam esta hipótese (Tabela 22).

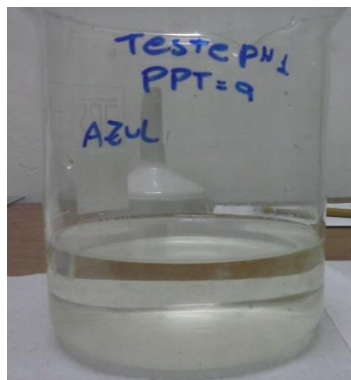


Figura 49 – Solução após etapa de redução, precipitação e filtração com  $\text{H}_2\text{O}_2$

Tabela 23– Concentração de cromo residual, massa de precipitado e teor de cromo no precipitado final

Testes	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	1			2			3		
Volume de $\text{H}_2\text{O}_2$ (mL)	3,7	4,95	6,2	3,7	4,95	6,2	3,7	4,95	6,2
Massa de $\text{FeSO}_4$ (g)	6,0	0	10,0	6,0	0	10,0	6,0	0	10,0
$[\text{Cr}^{+3}]$ mg/L após precipitação (ICP-OES)	41,8	0	29,3	72,5	39,8	57,4	72,1	31,3	47,6

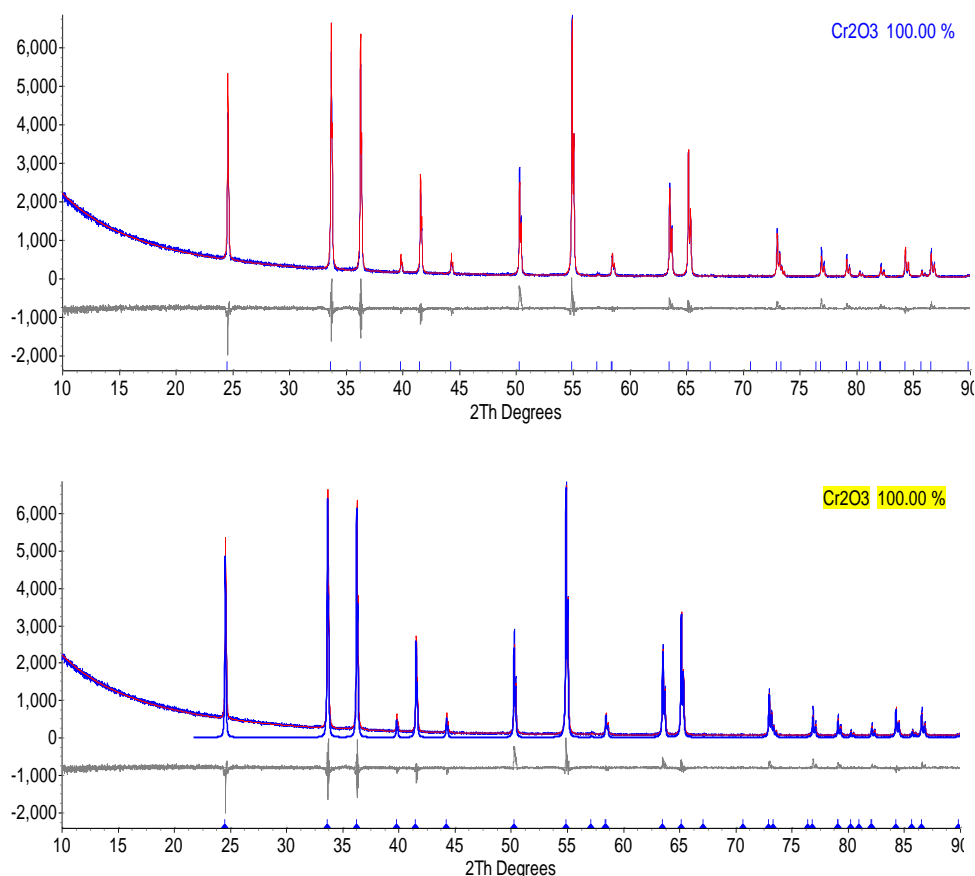
Tabela 24 – Teor dos elementos via EDS após etapa de precipitação - NaOH

pH	Quantidade de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	% em massa via EDS do precipitado			
		O	Na	Cr	Fe
1	Déficit	65,28	3,61	24,25	6,89
	Estequiométrico	68,68	0,16	30,68	0,48
	Excesso	63,49	2,54	26,52	7,48
2	Déficit	70,15	2,84	17,12	9,89
	Estequiométrico	69,23	2,62	22,52	5,63
	Excesso	71,45	4,51	18,25	5,83
3	Déficit	70,72	5,87	14,59	8,84
	Estequiométrico	60,60	6,24	25,02	8,15
	Excesso	63,68	3,15	23,48	9,77

Os dados indicam que em todos os casos significativa quantidade de cromo foi extraída da solução. Podendo observar que a etapa de redução/precipitação se mostrou eficiente. Entretanto observa-se que em soluções com pH um, o processo foi mais eficaz, sobretudo quando foi utilizado uma quantidade estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Tabela 24). Com o aumento do pH da solução, observa-se uma diminuição da eficiência da etapa de redução, uma vez que, reduzindo-se a oferta de cátions H<sup>+</sup>, espera-se que o equilíbrio associado à reação de redução equação (18) se torne menos deslocado no sentido de interesse, de acordo com as informações apresentadas no Tópico (2.4). Além, disso, outros efeitos podem ser esperados em valores de pH progressivamente maiores, como a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e a atuação da mesma como agente oxidante.

Portanto, elevando-se o pH da solução, o volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado deve aumentar. Consequentemente a redução com peróxido de hidrogênio deve ser realizada em pH menor ou igual a 1,0 para não haver gastos excessivos com peróxido de hidrogênio e obter uma eficiência satisfatória na etapa de redução.

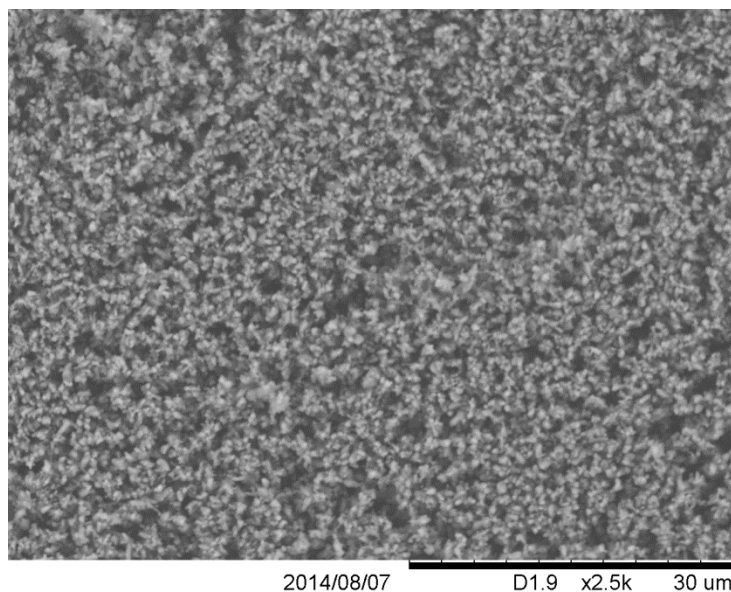
Analisando-se o espectro de DRX característico do produto da calcinação do precipitado obtido na condição estequiométrica, (Figura 50), é possível constatar que o mesmo é constituído essencialmente por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , conforme as expectativas baseadas nos resultados de ICP-OES, que indicam um teor de cromo final em solução praticamente nulo. Pode-se dizer que neste caso o processo permitiu a total separação do cromo e ferro originalmente presentes.



**Figura 50 – Espectro de DRX do precipitado proveniente do processo via ustulação com NaOH e precipitação com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em proporção estequiométrica**

De maneira a identificar possíveis contaminantes não evidenciados durante a análise via DRX, optou-se por avaliar a composição elementar do precipitado via EDS.

A Figura 51 apresenta a morfologia da amostra do óxido de cromo, quando observada via MEV por elétrons exibindo a presença de aglomerados de geometria esférica. A partir do sinal de EDS da região apresentada na Figura (51) geraram-se os dados contidos na Tabela (25).



**Figura 51 – MEV do precipitado proveniente da ustulação com NaOH**

**Tabela 25 – EDS do precipitado proveniente da ustulação com NaOH**

Elementos	O	Na	Cr	Fe
% massa	68,68	0,16	30,68	0,48

Os percentuais elementares determinados estão perfeitamente consistentes com os dados obtidos via DRX, uma vez que os elementos Cr e O consistem nos elementos majoritários, e estão em proporção muito próxima à teórica para o óxido ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), sugerindo uma conversão praticamente absoluta do hidróxido de cromo em óxido após calcinação a  $900^\circ\text{C}$ . Confrontando-se os dados da Tabela (17) com os contidos na Tabela (25) e os dados de ICP-OES (Tabela 21), conclui-se que, enquanto o ferro permanece em sua maior parte no estado sólido (filtrado), o cromo é transferido quase que integralmente para a solução, sendo, posteriormente precipitado de forma seletiva. Convém comentar que esses resultados estão de acordo com os dados obtidos nas simulações termodinâmicas que sugerem uma expressiva força motriz para a formação do cromato de sódio. Neste contexto, a presença de quantidade diminuta de ferro na solução gerada após a etapa de solubilização pode ser explicada pela solubilidade limitada do  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  em comparação ao  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , bem como pela quantidade pouco expressiva do sal de ferro produzido, em conformidade com os dados obtidos para a simulação do comportamento termodinâmico durante a etapa de ustulação alcalina (tópico 3).

Tais resultados são importantes indicadores no sentido de se comprovar a viabilidade de utilização de finos de ligas FeCrAC como matéria-prima em processos que visem à extração do cromo na forma de compostos específicos, óxido de cromo, por exemplo através da rota proposta no presente trabalho.

### 5.6.2.1 Redução do cromato de magnésio

Procedimento similar ao adotado para o tratamento da solução oriunda do processo de ustulação com NaOH foi empregado no tratamento das soluções geradas na rota com  $Mg(OH)_2$  (tópico 4.2.3). Neste caso, os dados claramente indicam a impossibilidade de precipitação do cromo, que permanece integralmente em solução (Tabela 26), mas sim do ferro, sendo este obtido após a calcinação do precipitado a  $900^\circ C$  majoritariamente na forma de  $Fe_2O_3$  (Figura 50), conforme sugerem os dados obtidos via EDS (Tabela 25) e DRX (Figura 51).

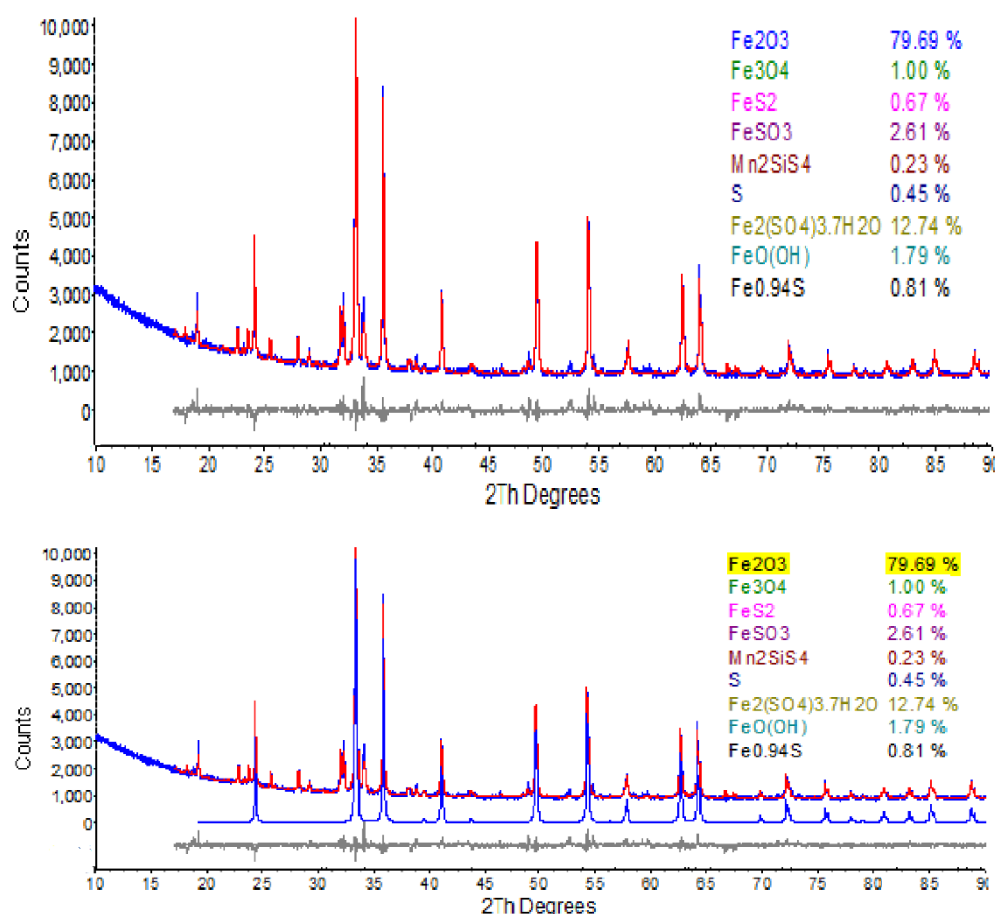
**Tabela 26 – Teor dos elementos (EDS) no precipitado – rota com  $Mg(OH)_2$**

pH	Quantidade de $H_2O_2$	% massa do ppt via EDS				
		O	Si	S	Cr	Fe
1	Déficit	58,70	2,34	3,62	0,43	34,98
	Estequiométrico	58,15	1,71	3,18	0,57	36,40
	Excesso	48,58	2,64	2,55	0,41	45,83
2	Déficit	62,42	2,28	2,43	0,40	32,57
	Estequiométrico	57,70	1,36	1,40	0,41	39,18
	Excesso	58,10	1,21	3,79	0,52	36,40
3	Déficit	61,51	1,57	2,15	0,44	34,41
	Estequiométrico	55,21	1,94	3,12	0,56	39,19
	Excesso	41,37	1,32	2,84	0,98	53,53

**Tabela 27 – Teor dos elementos via ICP-OES da solução após precipitação com  $Mg(OH)_2$  mediante adição de  $H_2O_2$  em proporção estequiométrica**

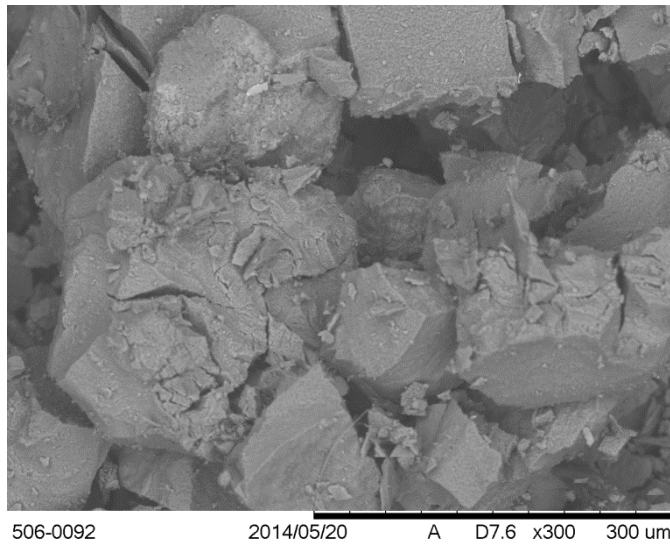
Elemento	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Cr (mg/L)	Al(mg/L)	Si (mg/L)
Massa (%)	12,34	13,54	188,215	0,0215	0,0191

Conclui-se que na etapa de precipitação, ocorre o transporte de ambos os metais para a solução e que não é possível a precipitação do cromo. Tal fato pode ser explicado pela possibilidade de formação de um complexo entre o peróxido de hidrogênio e o óxido de magnésio, entretanto pode-se precipitar o ferro de forma seletiva na forma de óxido e o cromo solúvel. Logo, embora não se tenha conseguido obter diretamente o cromo, a rota com  $Mg(OH)_2$  permite a separação dos dois principais metais contidos nos finos.



**Figura 52 – Espectro de DRX do precipitado proveniente da ustulação com  $Mg(OH)_2$**





**Figura 53- MEV do precipitado proveniente da ustulação com  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  após adição de quantidade estequiométrica de  $\text{H}_2\text{O}_2$**

## 6.

### Conclusões

- A caracterização via DRX dos finos identificou como compostos majoritários os carbetos de cromo ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$  60,83% e  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  5,44%), ferro ( $\text{Fe}_7\text{C}_3$  6,88%) e manganês ( $\text{Mn}_7\text{C}_3$  8,48%), em concordância com os dados obtidos via MEV/EDS.
- De acordo com as simulações termodinâmicas da etapa de ustulação alcalina, comprovou-se a formação de cromatos solúveis de Fe e Cr entre 700°C e 1000°C, empregando-se  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ou NaOH.
- A avaliação termodinâmica demonstra que o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  possui maior potencial oxidante quando comparado com NaOH. Neste estudo ficou evidente a necessidade de utilizar-se excessos dos hidróxidos, a fim de promover as reações de oxidação envolvidas. Nesse sentido as ustulações com NaOH foram realizadas com 300% de excesso, e com  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  apenas 25% de excesso.
- Nas ustulações em atmosfera oxidante (ar ambiente ou comprimido) puderam-se alcançar recuperações de cromo mais elevadas devido à presença de  $\text{O}_2$ , que estimula a força motriz para a formação dos sais de cromo e ferro. Utilizando-se uma atmosfera sem fluxo de ar a recuperação de cromo máxima alcançou um valor da ordem de 50% e com a injeção de ar comprimido 90%. Já em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ), a referida recuperação não ultrapassou 9%, demonstrando que a presença de oxigênio é indispensável para a formação de cromatos.
- Variando-se a temperatura reacional entre 700°C e 1000°C não foi possível identificar influências significativas nas recuperações de cromo obtidas, sugerindo que nesta faixa não existem significativas restrições cinéticas para o andamento do processo.

- A solução aquosa gerada após a ustulação com NaOH apresenta elevado teor de cromo, aproximadamente 130 mg/500mL e baixos teores dos demais elementos como ferro e manganês, sendo estes inferiores a 0,1mg/500mL (<2ppm). No caso da solução proveniente da ustulação com Mg(OH)<sub>2</sub>, além de um apreciável teor de cromo (206 mg/500mL), quantidades significativas de ferro (79 mg/500mL) e manganês (35 mg/500mL) foram detectadas. Esses resultados sugerem que parte da seletividade associada ao processo baseado na ustulação com NaOH se deve à superior solubilidade do cromato de sódio em relação ao cromato de ferro, enquanto ambos os cromatos de magnésio apresentam elevada solubilidade nas condições impostas.
- Em relação às etapas de redução e precipitação, observou-se que a obtenção de um precipitado rico em cromo somente foi possível para o processo baseado na ustulação com NaOH. Para este processo, maior eficiência foi alcançada empregando-se quantidade estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH=1. Os teores de cromo e oxigênio obtidos via EDS no precipitado (Cr = 68.7%, O = 30.7%) são muito próximos dos esperados para o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sugerindo, conforme as expectativas, que o Cr(OH)<sub>3</sub> é precipitado de forma seletiva, e convertido em óxido após a calcinação a 900°C. Adicionalmente, o teor de cromo na solução final determinado via ICP-OES se mostrou igual praticamente nulo.
- Durante os ensaios de precipitação em valores de pH mais elevados (2 e 3) observou-se que parte significativa do cromo permanece em solução (20 – 50mg/L), sugerindo que para os referidos valores e pH a reação de redução com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é menos eficiente. A presença de quantidades significativas de ferro nos precipitados obtidos nessas condições pode ser explicada pela oxidação do mesmo, seja na reação com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em excesso, seja pela reação com o CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup> disponível, vindo então a precipitar juntamente com o Cr<sup>+3</sup> na forma de hidróxido.
- No processo de ustulação com Mg(OH)<sub>2</sub> e redução com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não houve a precipitação do cromo e sim do ferro. O magnésio em solução interfere na ação do peróxido, efeito este ainda carente de uma explicação em nível fundamental.

- Os resultados obtidos via DRX comprovam o que foi comentado nos itens anteriores. Observa-se que o precipitado da ustulação com NaOH é em essência 100% hidróxido de cromo que após etapa de calcinação é obtido o óxido de cromo, enquanto o precipitado proveniente da rota com  $Mg(OH)_2$  é composto majoritariamente por hematita ( $Fe_2O_3$  - 79,69%).
- Finalmente, pode-se dizer que os resultados obtidos na presente pesquisa comprovam a possível utilização de ambas as rotas de processamento investigadas (ustulação com NaOH ou  $Mg(OH)_2$ ) no que diz respeito a extração e separação do cromo e ferro contidos em amostras de finos de ligas FeCrAC. No entanto, o processo envolvendo NaOH se mostra mais atraente, dada a possibilidade de extração do cromo na forma de óxido ( $Cr_2O_3$ ) de elevada pureza, alcançando-se ainda recuperações, que, em termos globais, devem apresentar valores superiores a 85%.

## 7.

### Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros convêm considerar:

- Utilização de agentes oxidantes alternativos, como por exemplo, hidróxido de potássio, nitratos ou sulfatos.
- Durante o processo de ustulação utilizar oxigênio puro estimulando-se com isso a oxidação dos finos.
- Utilização de barquetes que não incorporam materiais, por exemplo, barquetes de platina ou níquel para uma maior precisão nos balanços de massa.
- Avaliação de um possível aumento de escala para o processo com NaOH mediante experimentos em forno rotativo, estimulando-se um maior contato entre o material sólido e atmosfera oxidante.
- Estudo mais aprofundado do comportamento hidrometalúrgico do sistema, tendo como foco a impossibilidade de precipitação do cromo em presença de cátions  $Mg^{+2}$  no processo com  $Mg(OH)_2$ .

## 8.

**Referências Bibliográficas**

ALVES, C. R. R.; HECK, N.C.; SCHNEIDER, I. A. H. **Utilização de cinzas da incineração de aparas de couro na produção em laboratórios de FeCrAC.** Tecnol. Metal. Mater. Miner., v.6, n.1, p61-65, 2009.

ALVES, J. S., CALIXTO, M. A., RENATO P. P. P. **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações** - Parte 2. Centro de tecnologia mineral. Vol. 18, dezembro 2008. p 403 - 425.

RODRIGUES A.F.S. **Cromita e seus minerais.** Departamento nacional de produção mineral – DNPM, Brasil, 2006.

ARSLAN, C.; ORHAN, G. **Investigation of Chrome (VI) oxide production from chromite concentrate by alkali fusion.** International Journal of Mineral processing. V.50, p 87-96, 1997.

BARCELOUX, D. G. **Chromium.** J. Toxicol. Clin. 37, 173, 1999.

BEUKES, J.P., PIENAAR, J.J., LACKMANN, G. **The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater** – an explanation of the observed reactivity pattern. Water SA, 26(3), 393-396. (2000).

BAYER, F. **Compostos de Cromo.** Leverkusen: BAYER, 1954, 114p.

BAXENDALE, J. H., **Advances in Catalysis and Related Subjects**, v. 4, pp. 75-80. 1995

CCHWASTOWSKA, J.; SKWARA, W.; STERLINSKA, E.; PSZONICKI, I. **Speciation of Chromium in mineral water and Salinas by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry.** V.66, p 1345-1349, 2005

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos.** São Paulo:ABM, 7° Ed, 2005.

COELHO, A.; **Coelho Software:** Brisbane, Australia, 2007, p TOPAS ACADEMIC

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM, **Ministério de minas e energia**, Brasil, v.32, 2012.

DETTMER, A. **Recuperação de cromo das cinzas do tratamento térmico de resíduo da indústria calçadista visando o curtimento de pele**. Dissertação mestrado, PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2008.

DICKMAN, M. H., AND POPE, M. T., **Peroxo and superoxo complexes of Chromium, Molybdenum, and tungsten, Chemistry review**, v.94, pp.569-584, 1994.

FERBASA, pasta de internet <http://www.ferbasa.com.br/>

FOURNIER, L. B. R. , AND MEYER, R. A., **Reduction of hexavalente chromium**, U.S.Patent nº 3.896.2009, 1975

GALMÉS, P. J. **Química Inorgânica**, 2ª edição, Salvat Editores S. A., 1955.

GONÇALVES, M.M. **Balanço Mineral Brasileiro**. DNPM, Ministério de minas e energia, Brasil, 2001.

GUN K Y, SU C. U, YOUNG T. K, JUNE A. D., JIN C. Y. **FT-IR and Isotherm Study on Anion Adsorption onto Novel Chelating Fibers**. Macromolecular rapid communications .2002, 23, 535±539

HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK (HSDB). Copper. In: **TOMES CPS TM SYSTEM. Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, CD-ROM, 200.

HUANG W. C.; TUNG L. Y.; LIN T.Y.; KAO C.M. **Enhancement of electrokinetic remediation of hyper-Cr(VI) contaminated clay by zero-valent iron**. V.149, p 292–302, 2007.

HULTMAN, S.J.; RICH, G.L.; DAILEY, D.B.; TUNISON, D.E. **US Patent N°3,336,102,1967**. International chromium development association – ICDA. Disponível em: [www.idcachromium.com.br](http://www.idcachromium.com.br). Acessado em 30/01/2014)

JOHNSTON C. P., CHRYSOCHOOU M. **Investigation of Chromate Coordination on Ferrihydrite by in Situ FTIR Spectroscopy and Theoretical Frequency Calculations**. Environmental Science & Technology 2012, 46, 5851–5858.

LAUDER, W.B.; HARTFORD, W.H. **US Patent nº 3,095,266**, 1963.

Lee, J. D., **Química Inorganica não tão Concisa**, Universidade de tecnologia Loughborough, Trad. 4º Edição por Maar, J. H., Ed Edgard Blucher LTDA, 1996.

MERTZ, W. **Chromium in human nutrition: a review**. J. Nutr., Philadelphia, v. 123, n. 4, p.626-633, Apr. 1993. Disponível em: <<http://jn.nutrition.org/cgi/reprint/123/4/626.pdf>>. Acesso em: março. 2014.

PEREIRA, S.V.; MARCÍLIO, N.R.; GUTTERRES, M. **Produção de sulfato básico de cromo a partir das cinzas da incineração de resíduos de couro**. Oktober Fórum – Seminário do Programa de pós Graduação em Engenharia Química, 2005.

PEREIRA, S.V. **Obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas da incineração de resíduos de couro do setor calçadista visando a produção de sulfato basico de cromo**. Dissertação de mestrado. PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2006.

POURBAIX, M., **Atlas d'Équilibres Electrochimiques à 25°C**. Gauthier-Villars Paris, 1963.

DALE L. PERRY, SIDNEY L. **Phillips Handbook of Inorganic Compounds**.

RANGANATHAN, S., et al. **Control of silicon in high carbon ferrochromium produced in submerged arc furnace through redistribution of quartzite in the charge bed**. *Ironmaking and Steelmaking*. V.32, n. 2, apr. 2005, p 177-184

SCHROEDER, D.C., & LEE, G.F. **Potential transformation of chromium in natural waters**. *Water, Air, & Soil Pollution*, 4(3-4), 355-365. (1975).

SHANKER, A.K.; CERVANTES, C., LOZA-TAVERA, H.; AVUDAINAYAGAM, S. **Chromium toxicity in plants, environment international**, v.35, p.739-753, 2005

SILVA, C.S.; PEDROZO, M.F. **Série cadernos de referência ambiental, Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Salvador, v.5. CD-rom, 2001.

THORNTON, E.C., & AMONETTE, J.E. **Hydrogen sulfite gas treatment of Cr(VI)-contaminated sediment samples from a plating-waste disposal site – implications for in situ remediation**. *Environmental Science & Technology*, 33(22), 4096-4101. (1999).



Torabi, R. K.; Compton, R.G. **Voltammetric determination of chromium(VI) using a gold film modified carbon composite electrode**. V. 178, p 555– 562 , 2013.

UDY, M. **Chemistry of Chromium and its compounds**, New York: Reinhold, ed. Chromium, v.1, 1956.

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.

WALAWSKA B.; KOWALSKI, Z. **Modelo d technological alternatives of production of sodium chromate (VI) with the use chromic waste**, *Waste Management*, v.20, p711-723, 2000.

WALTER, E.L. **Obtenção de óxido de cromo a partir de finos de uma liga FeCrAC**. Dissertação mestrado, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2009.

WANG, Z. et al. An In Situ Raman Spectroscopic Study of Pressure Induced Dissociation of Spinel NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64: 425, 2006.

WENZEL, B. M. **Redução carbotérmica do cromo contido nas cinzas do tratamento térmico de resíduos de couro visando a obtenção de liga ferrocromo e sulfato de cromo**. Escola de engenharia, UFRGS, porto alegre, 2008.

XIMENES, M.R. **Tratamento de efluentes contendo cromo**. Dissertação mestrado, DEMA, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2000.

XU, X. R., LI, H. B., LI, X.Y., GU, J.D. **Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid in aqueous solution**. *Chemosphere*, 57(7), 609-613. (2004).

XU, H. B, et al. Development of a New Cleaner Production Process for Producing Chromic Oxide from Chromite Ore. *Journal of Cleaner Production*, **14**: 211, 2006.

YILDIZ, K.; SENGIL, A.; **Investigation of efficient conditions for chromate production from chromite concentrate by alkali fusion**. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. V.33, p.251-256, 2004.

ZHENG, S.; ZHANG, Y.; LI, S.; QI, H.; XU, H. **Green metallurgical processing of chromite**, *Hydrometallurgy*, v.82, p. 157-163, 2006.