



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DO CROMO CONTIDO NAS CINZAS DO PROCESSO DE INCINERAÇÃO DE COURO VISANDO A OBTENÇÃO DE LIGAS FERROCROMO E SULFATO BÁSICO DE CROMO

BRUNO MÜNCHEN WENZEL¹, NILSON ROMEU MARCÍLIO¹

¹ Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR)

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: {bruno,nilson}@enq.ufrgs.br

Palavras Chaves: Cinzas, óxido de cromo, redução carbotérmica, ferrocromo, lixiviação, sulfato de cromo III.

Resumo: Este trabalho apresenta uma alternativa para o aproveitamento do cromo contido em cinzas de incineração de resíduos da indústria coureiro-calçadista através de um processo de redução carbotérmica do óxido de cromo. Os parâmetros que estão sendo investigados são: o efeito da basicidade da escória nos valores de 0,5, 1,0 e 1,5; a temperatura final do experimento (1560, 1600 e 1640°C); o tempo que o ensaio permaneceu na temperatura selecionada (0,5, 1 e 2h); a porcentagem de excesso do redutor carbono na forma de grafite em relação a quantidade estequiométrica (0, 10 e 20%); e a adição de ferro reduzido na recuperação do cromo como liga ferrocromo de alto teor de carbono. A liga ferrocromo formada nos experimentos executados apresenta o mesmo aspecto de uma liga comercial, mas sua composição não foi determinada até o momento. Também está sendo estudado um processo de lixiviação da liga ferrocromo com ácido sulfúrico (H_2SO_4) para formação de sulfato de cromo III com objetivo de utilização como agente curtente. As variáveis investigadas com o intuito de ajuste de um modelo de superfície de resposta são: concentração de H_2SO_4 na solução de lixiviação, tempo de reação e temperatura. A adição de ácido perclórico e sulfato de amônio na reação também estão sendo investigados. Como resultado do processo de lixiviação, foi obtido 83,4% de recuperação de cromo nos experimentos até agora executados.

1 Introdução

As indústria do couro atualmente têm vários desafios, entre eles a redução do potencial poluente. É um dos ramos produtivos com maior potencial poluidor no estado, pois é comprovada a periculosidade de resíduos contendo cromo.

O curtimento com sais de cromo é o processo mais utilizado atualmente, principalmente por produzir couros de grande versatilidade, com excelente estabilidade bioquímica e hidrotérmica, resistência e ótimas propriedades para uso. Apesar

de existirem outros produtos capazes de curtir peles como os taninos vegetais, taninos sintéticos e aldeídos, nenhum consegue substituir por completo o uso do sulfato básico de cromo, que é o sal curtente mais utilizado no mundo todo.

Os curtumes e as empresas do setor calçadista produzem quantidades consideráveis de resíduos classificados como Resíduos Classe I – perigosos, segundo a norma ABNT NBR 10004 (2004); entre eles, aparas de couro, serragem de rebaixadeira, pós de couro e lodos provenientes do tratamento de efluentes líquidos, todos oriundos do



VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

processo de curtimento ao cromo. Em 2003 a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM) apresentou um “Relatório sobre a Geração de Resíduos Perigosos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul” mostrando que, em 2002, 189.203 toneladas de resíduos sólidos perigosos foram gerados no Estado, sendo que o setor do couro contribuiu com 62,5%, seguido pelos setores mecânico (11,0%) e metalúrgico (10,9%).

No Brasil a disposição do resíduo sólido em aterros é a opção mais utilizada pelas empresas do setor coureiro e calçadista, mas esta apresenta vários inconvenientes.

A incineração é uma alternativa para a destinação dos resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista e é utilizada em outros países, principalmente da Comunidade Européia. Com a incineração é feita uma decomposição térmica via oxidação, que destrói a fração orgânica do resíduo, reduzindo assim o seu volume em cerca de 90% (ROCCA et al., 1993). Esta alternativa vem sendo estudada desde 1997 no Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em função da preocupação das empresas do setor coureiro e da rigorosa fiscalização da FEPAM em relação à destinação dos resíduos sólidos gerados por estas empresas.

A pesquisa desenvolvida no LPR, a respeito da incineração dos resíduos de couro conduziu ao projeto de um incinerador em leito fixo, com tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC), projetado especificamente para para este tipo de resíduo. A planta piloto constituiu-se basicamente de um reator de gaseificação, um reator de oxidação e um sistema de controle de poluição do ar. Atualmente o incinerador opera em uma unidade em escala piloto instalada na empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda localizada no município de Dois Irmãos – RS, com capacidade nominal de processar 100 kg de resíduo por hora.

A incineração de resíduos da indústria coureiro-calçadista (biomassa) se apresenta como uma fonte alternativa para a geração de energia devido ao seu poder calorífico (GODINHO, 2006). A gaseificação é um processo atrativo por diminuir a possibilidade de formação de dioxinas e furanos (PCDD/F) devido às condições redutoras (subestequiométrica). Godinho (2006) avaliou as emissões atmosféricas do gaseificador e verificou

que estão abaixo dos limites máximos previstos pela Resolução CONAMA 316/02, que regulamenta o tratamento térmico de resíduos perigosos no território nacional bem como os limites máximos para as emissões atmosféricas.

As cinzas geradas através do processo de incineração são ricas em cromo, com tores na faixa de 50 à 62% em massa expressos como óxido de cromo, segundo Vieira (2004) e Pereira (2006). Porém, de acordo com Vieira (2004), as cinzas apresentam pequenas quantidades de cromo hexavalente, em torno de 2%. Em termos de toxicidade, Silva e Pedroso (2001) revisaram vários trabalhos que relatam problemas decorrentes de atividades envolvendo o uso e manipulação do cromo, como: perfurações no septo nasal, isquemias, ulcerações, rinites, irritações, bronquite, incidência de tosse, entre outros e, principalmente, câncer, sendo o pulmonar o mais observado e o cromo hexavalente o que apresenta maior risco.

Os sais de cromo, principalmente o sulfato básico de cromo, são produzidos a partir do cromato de sódio obtido do minério de cromo, a cromita. O mineral cromita é um óxido duplo de ferro e cromo (FeCr_2O_4), pertencente ao grupo dos espinélios que apresenta composição variável dependendo da região geográfica onde foi obtida. Por exemplo, uma cromita obtida da camada complexa UG2 de Bushvel na África do Sul apresenta uma composição mássica de 41,58% Cr_2O_3 , 20,55% FeO , 15,98% Al_2O_3 , 8,96% MgO , 7,49% Fe_2O_3 , 0,94 TiO_2 , 0,6% SiO_2 e 0,2% CaO (VADAR et. al., 1994), enquanto que uma cromita obtida na região de Pinarbasei-Kayseri na Turquia apresenta 49,6% de Cr_2O_3 , 7,8% Fe_2O_3 , 6,4% FeO , 10,8% Al_2O_3 , 15,9% MgO , 0,1% CaO , 2,7% SiO_2 e 6,7% de outros óxidos (GEVECI et. al., 2002). Portanto, quanto ao teor de cromo, a cinza obtida da incineração de resíduos de couro é comparável à cromita e apresenta-se como uma matéria-prima alternativa à utilização da cromita.

Em 2000, o Brasil participava com apenas 0,1% das reservas mundiais de cromo, estando a República da África do Sul na liderança com 73,0% e também com a maior produção de minério de cromo em 2000, 43,7%; o Brasil registrou, em 2000, 2% da oferta mundial deste minério (GONÇALVES, 2001). Em 2005, de acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (AMB, 2006), o Brasil possuía reservas medidas de minério de cromo correspondente a 4,6 milhões de toneladas de Cr_2O_3 e 226 mil toneladas Cr_2O_3 foram beneficiadas neste mesmo ano. A Bahia é o



VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

estado brasileiro com as maiores reservas (92%) e também com a maior produção nacional beneficiada de minério de cromo (74%). As principais minas do Estado da Bahia, pertencem ao Grupo FERBASA que produz, principalmente, minério do tipo grau metalúrgico para produção de ligas de ferrocromo de alto teor de carbono (Fe-Cr-AC) - emprega-se de 2 a 2,5 toneladas de cromita para cada tonelada de Fe-Cr-AC, ferrocromo de baixo teor de carbono (Fe-Cr-BC) e ferro-silício-cromo (Fe-Si-Cr). A produção mundial de minério de cromo é consumida predominantemente pela indústria metalúrgica (85%), seguido da indústria química (8%) e de refratários (7%) (GONÇALVES, 2001).

As ligas de ferrocromo, em especial o Fe-Cr-AC, são empregadas na fabricação de uma grande variedade de aços e ligas especiais. As principais utilizações ocorrem no processo produtivo de aços resistentes à corrosão, na produção de aços de alta resistência elétrica e na fabricação de aços inoxidáveis.

O Brasil produziu até 1997, cerca de 95% dos compostos químicos de cromo aqui utilizados. Com a transferência das instalações industriais do Grupo Bayer, único produtor desse segmento no país, para a Argentina e passando a consumir cromita proveniente da África do Sul, o País deixou de produzir cromita grau químico. Portanto, em 2000, o consumo setorial de cromita no país ficou dividido somente entre a indústria metalúrgica (98%) e a de refratários (2%) e a demanda interna de produtos químicos passou a ser suprida totalmente pelo mercado externo.

Na obtenção de compostos químicos de cromo a cromita é, inicialmente, convertida à cromatos e dicromatos de sódio ou potássio, geralmente o dicromato de sódio e, a partir destes, são produzidos os demais compostos como ácido crômico, curtentes, óxido crômico, pigmentos, entre outros (UDY, 1956). Vieira (2004) estudou a produção de cromato de sódio (VI) a partir de cinzas de incineração de resíduos de couro através do processo clássico utilizado para produção a partir da cromita, no qual é feita uma fusão com carbonato de sódio em condições oxidativas e com temperaturas na faixa entre 1100 e 1200°C e obteve conversões superiores a 96%. Pereira (2006) estudou a produção do cromato de sódio utilizando fusão alcalina com hidróxido de sódio em temperaturas na faixa entre 600 e 800°C e obteve uma conversão ótima de, aproximadamente, 82%. Pereira (2006) também produziu, a partir do

cromato obtido, sulfato básico de cromo (agente curtente) através de uma redução do intermediário dicromato de sódio em meio ácido. Atualmente, no LPR, está em fase de desenvolvimento outras rotas de obtenção, utilizando agentes oxidantes mais baratos como o nitrato de sódio.

Tendo em vista o que foi exposto, este trabalho tem o objetivo de estudar a recuperação do cromo contido nas cinzas de incineração de couro através de processos metalúrgicos, principalmente por redução carbotérmica do óxido de cromo, produzindo uma liga ferrocromo com alto teor de carbono. Outra alternativa que está sendo estudado é a recuperação do cromo através de processo aluminotérmico. Estas são possibilidades de aproveitamento do grande potencial econômico do cromo contido na cinza através de sua reinserção no ciclo produtivo em um processo menos poluente do que o estudado por outras rotas no LPR, nas quais o cromo é oxidado ao seu estado hexavalente – altamente tóxico. Desta forma a incineração torna-se uma alternativa ecológica e economicamente mais atrativa. Nolasco-Sobrinho (2004) estudou a redução dos óxidos de cromo e níquel contidos em resíduos gerados na fabricação de aço inoxidável, onde utilizou carbono e silício como redutores, sendo que os resíduos foram introduzidos na forma de briquetes em aço líquido e em temperaturas entre 1570 e 1635°C; verificou que é possível atingir valores superiores a 97% de recuperação. Carboni (2006), através de um modelamento termodinâmico de escórias, também verificou a possibilidade de redução da quase totalidade do óxido de cromo contido em resíduos.

Outro objetivo é a obtenção do sulfato de cromo por processo de lixiviação da liga ferrocromo com ácido sulfúrico. Vadar et. al. (1994) e Geveci e colaboradores (2002) estudaram os efeitos da concentração de ácido sulfúrico, temperatura, tempo de reação e a adição de ácido perclórico na reação de formação de sulfato de cromo (III) a partir da cromita e obtiveram respectivamente 99 e 83% de conversão. Neste trabalho foram investigadas as variáveis concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo de reação para ajuste em um modelo de superfície de resposta para a predição da dissolução da liga ferrocromo planejados segundo metodologia Box-Behnken (MASON et. al., 1989). Também foi investigada a adição de ácido perclórico na reação, como feita por Vadar et. al. (1994) e Geveci et. al. (2002) e sulfato de amônio (CETSNRC, 1995).



2. Metodologia / Materiais e Métodos

2.1. As cinzas e sua caracterização

As cinzas utilizadas neste trabalho foram coletadas no cinzeiro do reator de gaseificação da planta piloto instalada junto a empresa Preservar Tratamento e Reciclagem de Resíduos Ltda, localizada no município de Dois Irmãos-RS.

A cinza gerada neste processo tem uma composição heterogênea, por ser oriunda de uma mistura de resíduos da indústria coureiro e calçadista.

Uma amostra de cinzas representativa do processo foi acomodada em saco plástico e transportada até o LPR na UFRGS. De uma massa inicial, aproximadamente de 10 Kg, foram retirados 2 Kg através de sucessivas quarteações.

As cinzas foram, então, cominuídas em um moíno de bolas durante aproximadamente 2h. Utilizou-se, em todos os ensaios, partículas menores que 75µm de granulometria (passantes na peneira de 200 mesh).

Com o intuito de verificar os principais elementos presentes nas cinzas bem como os elementos traços, foi realizada uma análise de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). Este método foi escolhido por ser uma técnica que permite determinar semi-quantitativamente vários elementos da tabela periódica para amostras sólidas. O equipamento de FRX utilizado foi um Rigaku, modelo RIX 2000 automático e prensa Herzog para preparação de pastilhas prensadas localizado no Laboratório de Geoquímica da UFRGS. As concentrações medidas nesta análise não são diretamente proporcionais às porcentagens, pois os elementos oxigênio, carbono, hidrogênio e nitrogênio não são determinados nesta análise.

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados de acordo com a norma ASTM D 5373/97, sendo os dois primeiros por absorção de infravermelho e o terceiro por condutividade térmica. O teor de oxigênio foi determinado considerando os óxidos dos metais presentes na amostra.

Também, para determinação da estrutura cristalina dos compostos presentes nas amostras, fez-se uma análise de difração de raios-X.

O teor do metal cromo presente nas cinzas foi determinado quantitativamente pelo método volumétrico do tiosulfato de sódio. Para este fim, a amostra foi solubilizada através de digestão com uma mistura de ácidos (ácidos nítrico, perclórico e

sulfúrico), de acordo com o ensaio ASTM D 2807/93 e Martins (2001).

A quantificação de Cr(VI) não foi determinada, pois os resultados da caracterização das cinzas foi semelhante aos de Godinho (2006) e Vieira (2004), os quais apresentaram cinzas com quantidades inferiores a 400 ppm de cromo hexavalente no cinzeiro do reator de gaseificação.

2.2. Experimentos de produção de liga ferrocromo

Para os experimentos de redução carbotérmica do óxido de cromo contido nas cinzas, utilizou-se cadinhos de alumina (99,7%). Os reagentes aqui citados foram todos de grau de pureza analítica. A carga utilizada para a fusão foi composta pelas cinzas, com alto teor de Cr₂O₃, grafite em pó puro, marca Synth com um mínimo de 98% carbono (C), óxido de cálcio (CaO), marca Nuclear com um mínimo de 95% de pureza e ferro reduzido, marca Synth com pureza mínima de 99,5%.

O CaO serviu para ajuste da basicidade da escória (B), que é um parâmetro de qualidade na metalurgia. A adição de ferro reduzido teve o intuito de ajustar a concentração de cromo na liga ferrocromo produzida, pois esta poderia ser utilizada como fonte de cromo em processos de produção de aços, e também por tornar a liga mais friável. A friabilidade da liga é requerida, visto que esta deve ser fragmentada para utilização de um processo de lixiviação ácida da mesma e produção de sulfato de cromo.

A composição da carga para os experimentos realizados foi calculada de acordo com os valores fixados para as variáveis estudadas nos experimentos. A basicidade da escória é definida de acordo com a equação (1), onde C_i é a porcentagem massica do composto i .

$$B = \frac{C_{CaO} + C_{MgO}}{C_{Al_2O_3} + C_{SiO_2}} \quad (1)$$

De acordo com a análise de FRX, a cinza não apresenta óxido de magnésio (MgO) em sua composição. Levando em consideração as porcentagens de CaO, Al₂O₃ e SiO₂ presentes na cinza, o ajuste da basicidade da escória para os valores definidos no planejamento dos experimentos dependem da adição de mais CaO na carga.

A massa de ferro reduzido adicionada à carga foi calculada de forma que a porcentagem de cromo em uma liga hipotética, composta apenas por

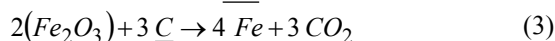
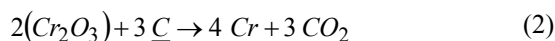


VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

romo, ferro e carbono, fique em 70%. Esta liga hipotética considera uma situação onde os óxidos de todos os outros elementos fiquem na escória e apenas os óxidos de cromo e ferro contidos na cinza são reduzidos ao estado metálico (valência zero).

A quantidade de grafite utilizada na preparação da carga levou em conta a quantidade necessária para reduzir completamente todo Cr_2O_3 e Fe_2O_3 presentes na cinzas, de acordo com as equações químicas (2) e (3), e mais uma quantidade necessária para a liga Fe-Cr hipotética mencionada anteriormente ter 7% de carbono em sua composição. Esta porcentagem de carbono enquadra a liga hipotética produzida como ferrocromo de alto teor de carbono (Fe-Cr-AC) que, de acordo com a NBR 6837/89, deve conter entre 6,0 e 9,0 % de carbono.



O procedimento utilizado nos experimentos de produção de ferrocromo é descrito a seguir. O cadinho com a carga foi introduzido no forno e, então, iniciou-se o aquecimento a uma taxa de $10^\circ C/min$ da temperatura ambiente até $1400^\circ C$, $5^\circ C/min$ de $1400^\circ C$ até a temperatura do ensaio e mantido nesta temperatura por um determinado tempo. Após, o forno foi resfriado a uma taxa controlada de $5^\circ C/min$ da temperatura do ensaio até $1400^\circ C$, $3^\circ C/min$ de $1400^\circ C$ até $1100^\circ C$ e de forma natural até a temperatura ambiente, quando o mesmo foi retirado do forno. Paralelamente ao aquecimento, gás argônio foi introduzido através de um tubo de alumina na parte superior do aparato experimental a uma vazão de 5 L/min controlada por um rotâmetro durante todo o experimento. A injeção de argônio visou inertizar a câmara do forno, garantindo um ambiente totalmente redutor.

O aparato experimental utilizado nos experimentos de fusão consiste em um forno tubular vertical, marca Sanchis, modelo Esp 1640 (máximo de $1640^\circ C$) conectado a um controlador de temperatura Novus 1100 com 7 programas. O forno trabalha com voltagem de 220/3 e potência de 6,5 KW. Um tubo de alumina (99,7%) com 50cm de comprimento, 8,7cm de diâmetro externo e 0,5cm de espessura foi introduzido no orifício do forno e permitiu o controle da atmosfera interna. O cadinho foi introduzido pela parte inferior do forno através de um suporte móvel de material refratário. A extremidade superior do tubo de alumina foi vedada com um tampão de material refratário

contendo um furo por onde outro tubo de alumina injetava gás argônio no interior da câmara de reação.

O planejamento dos experimentos de produção da liga ferrocromo seguiu 6 etapas experimentais descritas a seguir, onde são investigadas a reprodutibilidade do experimento, as influências da basicidade da escória (B), quantidade de redutor carbono adicionada, designada por R_R que foi expressa como a razão entre a massa de grafite e a massa de cinzas ou como porcentagem de excesso em relação à quantidade estequiométrica, temperatura do experimento (T), tempo em que a carga permaneceu na temperatura do experimento (t) e quantidade de ferro adicionada ao experimento (R_{Fe}), representada pela razão entre a massa de ferro e a massa de cinzas.

1ª Etapa experimental: Verificação da reprodutibilidade do experimento (2 ensaios). Nestes experimentos as seguintes variáveis foram fixadas: $B = 1,0$; $t = 2$ h; $T = 1600^\circ C$; $R_{Fe} = 0,1245$ g de Fe/g de cinzas; $R_R = 0,120538$ g de grafite/g de cinzas, ou 0% de excesso em relação à quantidade estequiométrica.

2ª Etapa experimental - Verificação da influência da basicidade binária da escória. Dois experimentos serão realizados, um com $B = 0,5$ e outro com $B = 1,5$ e as seguintes variáveis mantidas constantes: $t = 2$ h; $T = 1600^\circ C$; $R_{Fe} = 0,1245$ g de Fe/g de cinzas; $R_R = 0,1205$ g de grafite/g de cinzas ou 0% de excesso em relação à quantidade estequiométrica.

3ª Etapa experimental - Verificação da influência da quantidade de carbono adicionada (R_R). Mais 2 experimentos, um com 10% de excesso ($R_R = 0,1282$ g de grafite/g de cinzas) e outro com 20% de excesso ($R_R = 0,1359$ g de grafite/g de cinzas), todos em relação à quantidade estequiométrica mais uma quantidade suficiente para a liga hipotética conter 7% de carbono em sua composição, conforme comentado anteriormente. As demais variáveis foram fixadas em: $B = 0,5$ ou $1,0$ ou $1,5$ dependendo dos resultados obtidos nos experimentos anteriores; $t = 2$ h; $T = 1600^\circ C$; $R_{Fe} = 0,1245$ g de Fe/g de cinzas;

4ª Etapa experimental - Verificação da influência da temperatura final do experimento (T). São 2 experimentos, um à temperatura final de $1560^\circ C$ e outro à $1640^\circ C$; $B = 0,5$ ou $1,0$ ou $1,5$; $t = 2$ h; $R_{Fe} = 0,1245$ g de Fe/g de cinzas; $R_R = 0,1205$ ou $0,1282$ ou $0,1359$ g de grafite/g de cinzas, correspondendo à 0, 10 e 20% de excesso respectivamente.



VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

5ª Etapa experimental - Verificação da influência do tempo em que o experimento permanece na temperatura final do experimento (t). Serão realizados 2 experimentos, um com 1 h e outro 1,5 h na temperatura do experimento. As demais variáveis foram fixadas em: B = 0,5 ou 1,0 ou 1,5; T = 1560°C ou 1600°C ou 1640°C, dependendo dos resultados dos experimentos anteriores; $R_{Fe} = 0,1245$ g de Fe/g de cinzas; $R_R = 0,1205$ ou 0,1282 ou 0,1359 g de grafite/g de cinzas.

6ª Etapa experimental - Verificação da influência da razão entre a quantidade de ferro adicionada e a quantidade de cinzas (R_{Fe}). Serão realizados 2 experimentos: um com a metade da quantidade adicionada para que a liga hipotética fique com 70% de cromo na sua composição ($R_{Fe} = 0,06225$ g Fe/g cinzas) e outro sem a adição de ferro ($R_{Fe} = 0$). B = 0,5 ou 1,0 ou 1,5; T = 1560°C ou 1600°C ou 1640°C; t = 1,0 ou 1,5 ou 2,0 h; $R_R = 0,1205$ ou 0,1282 ou 0,1359 g de grafite/g de cinzas.

A Tabela 1 resume as variáveis estudadas nas etapas experimentais anteriormente citadas.

Tabela 1 – Valores das variáveis investigadas.

| Exp | B | t (h) | T(°C) | R_R^* | R_{Fe}^{**} |
|-----|-----|-------|-------|---------|---------------|
| 1 | 1,0 | 2 | 1600 | 0,1205 | 0,1245 |
| 2 | 1,0 | 2 | 1600 | 0,1205 | 0,1245 |
| 3 | 0,5 | 2 | 1600 | 0,1205 | 0,1245 |
| 4 | 1,5 | 2 | 1600 | 0,1205 | 0,1245 |
| 5 | 1,0 | 2 | 1600 | 0,1282 | 0,1245 |
| 6 | 1,0 | 2 | 1600 | 0,1359 | 0,1245 |
| 7 | 1,0 | 2 | 1560 | 0,1205 | 0,1245 |
| 8 | 1,0 | 2 | 1640 | 0,1205 | 0,1245 |
| 9 | 1,0 | 1,0 | 1600 | 0,1205 | 0,1245 |
| 10 | 1,0 | 1,5 | 1600 | 0,1205 | 0,1245 |
| 11 | 1,0 | 2 | 1600 | 0,1205 | 0,0623 |
| 12 | 1,0 | 2 | 1600 | 0,1205 | 0 |

*g de grafite/g de cinza; **g de Fe /g de cinzas.

2.3. Caracterização da liga ferrocromo

Após a realização dos experimentos, o cadinho contendo a liga e a escória foi sacrificado, visto que a liga obtida aderiu-se à superfície do mesmo. Foi separada manualmente uma parte da liga obtida e da escória formada, ambas que não estavam grudadas à parede do cadinho.

A escória e a liga ferrocromo foram fragmentadas manualmente em recipiente de aço inoxidável com auxílio de um martelo e um pulsão. Após fragmentação parcial as amostras foram moídas em moinho de bolas planetário Pulverisette 5 da marca Fritsch contendo esferas de 5mm e

40mm, 210 rpm de rotação, operado por 10min, em média.

A liga e a escória produzidas serão analisadas segundo seu teor de metais Cr, Si, Ti, P através de FRX tendo como padrão IPT N° “65 Fe-Cr”. A escória será analisada também pela técnica FRX mas utilizando padrão artificial. Quantitativamente a liga será analisada utilizando-se a ABNT NBR 6844, onde na análise de cromo a amostra é decomposta por fusão com peróxido de sódio e o cromato produzido é reduzido com solução de sulfato de ferro II amoniacal e o excesso deste é titulado com solução de permanganato de potássio. A solução decomposta por fusão também será analisada para avaliar o teor de cromo e titânio por técnica de absorção atômica. Os teores de silício, cromo e fósforo na Fe-Cr-AC também serão analisados segundo a norma ABNT NBR 6844. As soluções preparadas por decomposição com peróxido de sódio também serão analisadas por absorção atômica. As análises de carbono e enxofre serão realizadas em um aparelho Leco CS 244.

2.4. Experimentos de lixiviação da liga com ácido sulfúrico

Inicialmente foi utilizada uma amostras de liga ferrocromo de alto teor de carbono (Fe-Cr-AC) comercial, com 52,4% de Cr, 7,4% de C, 3,7% de Si, 0,23% de Ti, 0,028% de P e 0,028% de S.

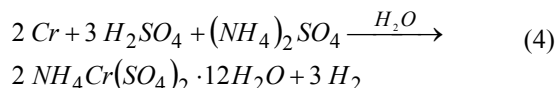
A reação entre a Fe-Cr-AC e ácido sulfúrico foi estudada na faixa de 140-200°C de temperatura. O tempo de lixiviação variou entre 1 e 4 horas, e a concentração de ácido sulfúrico de 60 a 90% em massa. Fixou-se a razão sólido/líquido em 1/25 (g/ml) e a granulometria das partículas em -62 μ m (passantes em malha 250 mesh). O baixo valor da razão sólido/líquido e alta agitação garantem suficiente contato entre os reagentes, prevenindo a possibilidade de a taxa ser limitada pelo efeito do potencial químico do cromo à altas razões sólido/líquido (VADAR et. al., 1994). Também testou-se o efeito de adições de ácido perclórico ($HClO_4$) na lixiviação da liga, conforme utilizado por Geveci et. al. (2002) e Vadar et. al. (1994) e o efeito da adição de sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$) como indicado em CETSNC (1995). A adição de ácido perclórico foi estudada com a variação da razão de ácido perclórico /sólido de 0 (sem adição de ácido perclórico) à uma razão de 1/2 cm^3/g de liga. A adição de sulfato de amônio foi testada considerando a formação de alumínio de cromo e amônio ($NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) de acordo com a



VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

equação química (4) que favorece a solubilização do produto da reação.



Na Tabela 2 são apresentados os níveis de investigação dos fatores tempo de reação (t), temperatura (T), porcentagem mássica de H_2SO_4 na solução de lixiviação (C) que servirão para ajuste de um modelo de superfície de resposta e também a adição de ácido perclórico (R_{AP}) e sulfato de amônio (R_{SA}).

Tabela 2 – Escolha dos níveis para os diferentes fatores (variáveis independentes) investigadas.

| Fatores | Níveis | | |
|-------------|--------|-----|-----|
| | -1 | 0 | +1 |
| t (h) | 1 | 2 | 4 |
| T (°C) | 140 | 170 | 200 |
| C (%) | 60 | 75 | 90 |
| | -1 | | +1 |
| R_{AP} * | 0 | | 1/2 |
| R_{SA} ** | 3,32/5 | | 6/5 |

*ml de $HClO_4$ /g de liga; **g de liga/g de sulfato de amônio

O equipamento de lixiviação utilizado consiste em uma chapa de aquecimento com agitador magnético, um balão de vidro de 1000 ml, um termômetro e um condensador (à água).

Inicialmente, 125 ml da solução de ácido sulfúrico e o ácido perlórico (quando usado) foram misturados no balão e é, então, iniciado o aquecimento da solução. Um condensador de bolas foi usado para manter a concentração de ácido constante através da condensação do vapor de água. Quando a solução atingiu a temperatura desejada, foram adicionadas 5 g da liga Fe-Cr-AC e o sulfato de amônio (quando usado). Depois de decorrido o tempo de reação, a chapa de aquecimento foi desligada e o balão de vidro resfriado. Ao final do resfriamento, a solução (licor) foi diluída e filtrada à vácuo utilizando papel filtro com poros de 25 μ m.

O resíduo do licor retido no filtro foi lavado e o licor resultante e a água de lavagem foram analisadas para cromo e ferro utilizando a espectrometria de absorção atômica.

Os experimentos foram planejados de acordo com os procedimentos estatísticos. Foram

selecionadas 3 variáveis em 3 níveis de acordo com a técnica de planejamento Box-Behnken (MASON et. al., 1989) como mostrado na Tabela 3. O número total de experimentos foi 15, incluindo o ponto central, que foi feito em triplicata.

Tabela 3 – Planejamento dos experimentos.

| Exp | T (h) | T (°C) | C (%) |
|-----|-------|--------|-------|
| 1 | 1 | 120 | 75 |
| 2 | 4 | 120 | 75 |
| 3 | 4 | 170 | 75 |
| 4 | 1 | 170 | 75 |
| 5 | 1 | 130 | 60 |
| 6 | 4 | 130 | 60 |
| 7 | 4 | 170 | 90 |
| 8 | 1 | 170 | 90 |
| 9 | 2 | 100 | 60 |
| 10 | 2 | 150 | 60 |
| 11 | 2 | 190 | 90 |
| 12 | 2 | 140 | 90 |
| 13 | 2 | 150 | 75 |
| 14 | 2 | 150 | 75 |
| 15 | 2 | 150 | 75 |

Os resultados experimentais obtidos serão ajustados em um modelo de superfície de resposta quadrático, mostrado na equação 5.

$$X_i = b_0 + b_1 C + b_2 T + b_3 t + b_{12} C T + b_{13} C t + \quad (5)$$

$$+ b_{23} T t + b_{11} C^2 + b_{22} T^2 + b_{33} t^2$$

Onde:

X_i Conversão da espécie i (Cr ou Fe) – variável resposta

b_j, b_{jk} Parâmetros

C, T, t Variáveis

As variáveis R_{AP} e R_{SA} foram investigadas nos níveis indicados na Tabela 2 fixando-se as condições mais propícias indicadas no planejamento para obtenção da superfície de resposta.

3. Resultados

3.1. Caracterização das cinzas

A análise de FRX indicou que os principais elementos presentes nas cinzas são Cr, Si, Ti, Al, Ca e P e em menores proporções Fe, S, K, Cu e Cl. Os elementos presentes em traços foram: Pb (4 ppm), Ga (2 ppm), Sr (30 ppm), Zr (42 ppm), Zn (41 ppm) e Ba (902 ppm).



A análise de direção de raios-X determinou a estrutura cristalina dos compostos presentes na amostra. A Figura 1 mostra o difratograma da amostra de cinzas. Foram identificados os seguintes compostos cristalinos: eskolaita (Cr_2O_3); quartzo (SiO_2); cristobalita, um polimorfismo do quartzo; magnetita $[(\text{Fe},\text{Mg})(\text{Al},\text{Cr},\text{Fe},\text{Ti})_2\text{O}_4]$ e Microclíneo (KAlSi_3O_8), que é um importante mineral tectossilicato constituinte de rochas ígneas denominado "feldspato alcalino".

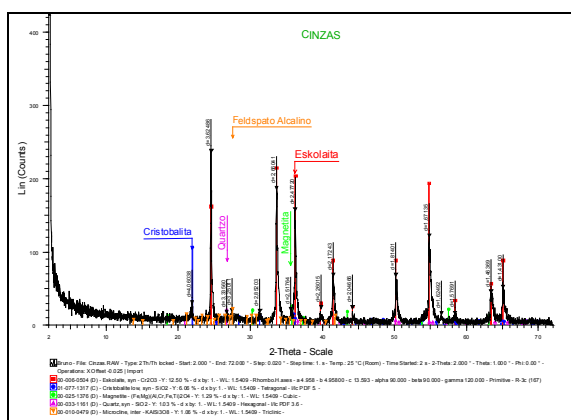


Figura 1 – Espectro de difração de raios-X das cinzas.

Em ensaio realizado de acordo com a norma ASTM D 5373/97 para determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio das cinzas obteve-se os seguintes resultados em porcentagem mássica (base seca): 0,03% de carbono, 0,04% de hidrogênio e 0,11% de nitrogênio. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Godinho (2006) e Pereira (2006).

Os resultados da análise da composição química das cinzas por FRX são apresentados na Tabela 4 e calculados considerando os óxidos mais estáveis dos respectivos elementos e os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio (denominados como hidrocarbonetos).

Tabela 4 – Composição química das cinzas utilizadas determinada por FRX.

| Composto | Porcentagem mássica |
|-------------------------|---------------------|
| Hidrocarbonetos* | 0,180 |
| SiO_2 | 9,964 |
| Al_2O_3 | 6,587 |
| TiO_2 | 8,409 |
| Fe_2O_3 | 2,309 |
| CaO | 4,430 |
| CuO | 0,057 |

| | |
|-------------------------|---------------|
| P_2O_5 | 2,583 |
| Cr_2O_3 | 62,294 |
| K_2O | 0,856 |
| Cl | 0,006 |
| SO_4 | 2,325 |

*ASTM D 5373/97 – soma dos teores de C, H e N.

3.2. Produção de liga ferrocromo

Foram realizados até o momento os experimentos número 1, 2, 4 e 6 de produção de liga ferrocromo indicados na Tabela 1. Na Figura 2 é mostrada a liga produzida. Não foram obtidos, até o momento, os dados relativos à análise das ligas, mas pela massa aparente obtida (não aderida à superfície do cadinho), pelo menos 35% do cromo das cinzas foi incorporado à liga metálica.



(a)



(b)

Figura 2 – Ligas ferrocromo produzidas; (a) forma com que foi obtida; (b) liga fragmentada.



3.3. Lixiviação da liga ferrocromo

Os resultados até agora obtidos da extração de cromo da liga ferrocromo por lixiviação com ácido sulfúrico é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados dos experimentos de lixiviação ácida até agora obtidos.

| Exp | t (h) | T (°C) | C (%) | X _{Fe} (%) | X _{Cr} (%) |
|-----|-------|--------|-------|---------------------|---------------------|
| 1 | 1 | 140 | 75 | 97,3 | 78,4 |
| 8 | 1 | 170 | 90 | 86,4 | 64,3 |
| 9 | 2 | 140 | 60 | 93,2 | 83,1 |
| 11 | 2 | 200 | 90 | 95,8 | 56,5 |
| 12 | 2 | 140 | 90 | 87,2 | 74,7 |
| 13 | 2 | 170 | 75 | 89,9 | 83,5 |
| 14 | 2 | 170 | 75 | 87,4 | 80,5 |

Vadar et. al. (1994) mostraram que todos os metais foram lixiviados com a mesma razão com a qual eles ocorrem na cromita, concluindo que o grão foi encolhendo sem uma limitação da camada exterior do sólido. Assim, pode ser ajustado o modelo de núcleo não reagido. Estes mesmos autores analisaram a ocorrência de sulfato de cromo anidro precipitado e concluíram que esta é uma função da concentração de ácido sulfúrico e cromo presente no limite reacional sólido-líquido e temperatura. A quantidade de sulfato de cromo anidro precipitada aumenta com o aumento da concentração de H₂SO₄ e HClO₄. Portanto, considerando estas informações, as porcentagens de extração de cromo e ferro deveriam apresentar resultados semelhantes, atribuindo as discrepâncias observadas nos experimentos, principalmente o experimento 11, à precipitação do sulfato de cromo anidro. Em altas concentrações de H₂SO₄ a extração tende a decrescer, o qual é mais provável ser um resultado do decréscimo da atividade do ácido.

A lixiviação da cromita com ácido sulfúrico nas condições experimentais na qual não se usa ácido perclórico não é suficiente para obter conversão completa da cromita. Tamanho de partícula, adição de oxidantes e temperatura podem ser fatores a serem considerados para altos rendimentos quando somente ácido sulfúrico é usado como solução de lixiviação.

A taxa de extração de cromo quando é utilizado HClO₄ juntamente com o H₂SO₄ como meio de lixiviação é mostrado na Tabela 6 para condições experimentais de 2h e solução com 75% em massa de H₂SO₄.

Tabela 6 – Efeito da adição de ácido perclórico em experimentos de 2h e solução de 75% H₂SO₄.

| Exp | T (°C) | R (ml/g) | X _{Fe} (%) | X _{Cr} (%) |
|-----|--------|----------|---------------------|---------------------|
| 1 | 170 | ¼ | 35,5 | 38,2 |
| 2 | 140 | ¼ | 23,8 | 30,3 |
| 3 | 170 | ½ | 19,0 | 18,7 |
| 4 | 140 | ½ | 5,5 | 14,5 |

A baixa recuperação dos metais contidos na liga através de solução de lixiviação contendo ácido perclórico pode ser explicada pelo alto poder de oxidação deste, formando sulfatos anidros precipitados. A temperatura e a presença de ácido perclórico tem um efeito indireto na precipitação, pois contribui positivamente para a decomposição da liga, resultando em um aumento de metal presente na camada sólido-líquido, que é então precipitado.

4. Conclusão

A respeito da recuperação de cromo contido nas cinzas de incineração de couro através da redução carbotérmica para produção de liga ferrocromo, podemos destacar que, apesar de não termos até este momento todos os dados sobre a composição da liga formada, no mínimo 35% do cromo contido nas cinzas são reduzidos à forma metálica. Este percentual certamente deve ser mais alto, pois na obtenção deste resultado considerou-se apenas uma fração da liga formada que não estava aderida à superfície do cadinho. Estima-se que uma maior quantidade de cromo foi recuperada na liga e que esta seja classificada como Fe-Cr-AC, podendo assim, ser utilizada como fonte de cromo em processos de produção de aços. Visivelmente, a liga mostrada na Figura 2 é semelhante as ligas ferrocromo comerciais.

A lixiviação de uma liga Fe-Cr-AC comercial, com 52,4% de cromo, apresentou um máximo de 83,5% de recuperação de cromo em experimento com solução contendo 75% em massa de H₂SO₄, 170°C e 2h de reação. A adição de ácido perclórico baixou a recuperação do cromo solúvel (sulfato de cromo III), provavelmente devido à precipitação de sulfatos anidros.

Nas próximas etapas do trabalho será avaliada a composição percentual de cada metal na liga ferrocromo obtida, determinando assim, a conversão de cromo; completar o planejamento experimental proposto para a lixiviação com ácido sulfúrico, definindo um ponto ótimo de operação através da obtenção de um modelo de superfície de



VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

resposta; também pretende-se investigar a separação do sulfato de ferro do sulfato de cromo obtido na lixiviação ácida para aproveitamento do seu potencial como agente curtente.

5. Bibliografia

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 2807. Standard Test Method for Chromic Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation). 1993 (Reapproved 1998).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 5373. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke. 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 6844. Ferro-ligas ligas de ferro cromo de alto teor de carbono – Análise química; 1981.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 10004. Resíduos sólidos – Classificação; 2004.

CARBONI, M. C. Nodelamento termodinâmico de escórias do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CrO}_x$. Dissertação de Mestrado, EPUSP, São Paulo, 2006.

CETSNRC - Commission on Engineering and Technical Systems National Research Council. High-Purity Chromium Metal: Supply Issues for Gas-Turbine Superalloys. Committee on High-Purity Electrolytic Chromium Metal NMAB-480, National Academy Press, Washington D.C., 1995.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Anuário Mineral Brasileiro, Edição 2005. DNPM, Brasília, DF, 2006.

GEVECI, A.; TOPKAYA, Y. and AYHAN, E. Sulfuric acid leaching of turkish chromite concentrate. *Minerals Engineering*, 15, 885-888, 2002.

GODINHO, M. Gaseificação e combustão de resíduos sólidos da indústria calçadista. Tese de doutorado, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, 2006.

GONÇALVES, M. M. Balanço Mineral Brasileiro. DNPM, Brasília, 2001.

MARTINS, C. M. Determinação das espécies de cromo nas cinzas da incineração de couro *wet-blue* em reatores de leito fixo e leito fluidizado.

Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFRGS, Porto Alegre, 2001.

MASON, R. L., GUNST, R. F. and HESS, J. L. *Statistical Design and Analysis of Experiments*. Wiley & Sons, 1989.

NOLASCO-SOBRINHO, P. J. Reciclagem de poeiras e lamas provenientes da fabricação de aço inoxidável. *Tese de doutorado*. EPUSP, São Paulo, 2004.

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

ROCCA, A. C. C. et. al. Resíduos Sólidos Industriais (Trabalho elaborado pelo corpo técnico da CETESB). 2ª Ed., São Paulo, 1993.

SILVA, C. S.; PEDROSO, M. F. M. Série de cadernos de referência ambiental Vol. 5: Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. Centro de recursos ambientais (CRA-BA), Salvador, 2001.

UDY, M. J. *Chromium – Chemistry of Chromium and Its Compounds*. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1956.

VADAR, E., ERIC, R. H. and LETOWSKI, F. K. Acid Leaching of cromite. *Minerals Engineering*, Vol. 7, nº 5/6, p. 605-617, 1994.