

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DA ADIÇÃO DE Cr_2O_3 EM ESCÓRIA PARA O
APROVEITAMENTO DO CROMO DO RESÍDUO DA INCINERAÇÃO DE COURO

Jeferson Leandro Klug

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2007

Jeferson Leandro Klug
Engenheiro Metalúrgico

Simulação Termodinâmica da Adição de Cr_2O_3 em Escória para o Aproveitamento do Cromo
do Resíduo da Incineração de Couro

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa/
Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck
Co-orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich
Schneider

Porto Alegre

2007

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia – Área de Concentração Metalurgia Extrativa / Tecnologia Mineral, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Nestor Cezar Heck

Co-orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller – UFRGS

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio – UFRGS

Prof. Dr. Irineu Antônio Schadach de Brum – UFRGS

Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela
Coordenador do PPGEM

Dedico aos meus pais, Ervino e Elguita, aos meus irmãos Diego e Tâmmila, e à minha tia Leni.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores: Prof. Nestor Cezar Heck e Prof. Ivo André Homrich Schneider, pela orientação, estímulo, confiança e esforço pessoal.

Ao Prof. Antônio Cezar Faria Vilela, pelas oportunidades e sugestões.

Ao colega Wagner Viana Bielefeldt, pelas sugestões.

Ao bolsista Gutierrez Gurgel Cudo, pela contribuição na realização deste trabalho.

À colega do Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia, Aline Lima da Silva, pelas sugestões.

Aos colegas do Laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia, pela amizade, companheirismo e contribuições: Cláudia Ribeiro Alves, Rodrigo de Almeida Silva, Jean Carlo Menezes, Profa. Rejane Tubino, Beatriz Firpo, Luciana Machado, Eunice Vigânico, Fábio Amaral, Pedro Buzin, Fernanda Balestro, Lucas Bieuert.

À minha prima Raíssa Nothhaft, pela ajuda na correção do texto.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração do presente trabalho, o meu reconhecimento.

Ao CNPq, pelo auxílio concedido (bolsa de mestrado).

À empresa Gerdau Aços Especiais Piratini, por permitir o acompanhamento da produção de aço inoxidável.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de Pourbaix para cromo em solução aquosa	15
Figura 2 – Sistema CaO-SiO ₂ -MgO a 1600 °C	20
Figura 3 – Análise de escória de aço inoxidável gerada em forno elétrico a arco	24
Figura 4 – Análise de escória sintética contendo cromo	25
Figura 5 – Efeito de tempo de processamento e de redutor no teor de cromo de aço.....	27
Figura 6 – Linhas de iso-atividade do CrO no sistema CaO-SiO ₂ -CrO _x	29
Figura 7 – Linhas de iso-atividade do CrO _{1,5} no sistema CaO-SiO ₂ -CrO _x	29
Figura 8 – Efeito da variação do teor de cromo em escória CaO-SiO ₂ -CrO _x	31
Figura 9 – Linhas de iso-atividade de CrO _x no sistema CaO-SiO ₂ -CrO _x	33
Figura 10 – Efeito da pressão parcial de oxigênio na razão Cr ⁺² /Cr ⁺³	34
Figura 11 – Solubilidade da picrocromita em escória MgO-SiO ₂ -CrO _x	34
Figura 12 – Efeito da adição de MgO no coeficiente de atividade de CrO _x	35
Figura 13 – Efeito da basicidade nos coeficientes de atividade de CrO e CrO _{1,5}	36
Figura 14 – Equilíbrio do sistema Fe-Cr-O a 1600 °C.....	40
Figura 15 – Sistema Fe-Cr-O a 1600 °C.....	41
Figura 16 – Sistema Fe-Cr-O a 1700 °C.....	41
Figura 17 – Região ampliada do sistema Fe-Cr-O a 1700 °C.....	42
Figura 18 – Sistema Cr-O calculado.....	47
Figura 19 – Sistema Cr-O da literatura.....	47
Figura 20 – Sistema Cr-O da literatura (coletânea de Levin e col.).....	48
Figura 21 – Sistema Fe-O calculado.....	49
Figura 22 – Sistema Fe-O da literatura.....	49
Figura 23 – Sistema Fe-Cr calculado.....	50
Figura 24 – Sistema Fe-Cr da literatura.....	51
Figura 25 – Sistema Fe-Cr-O calculado a 1700 °C.....	53
Figura 26 – Sistema CaO-Cr ₂ O ₃ calculado.....	54
Figura 27 – Sistema CaO-Cr ₂ O ₃ da literatura.....	55
Figura 28 – Sistema CaO-SiO ₂ calculado.....	57
Figura 29 – Sistema CaO-SiO ₂ da literatura.....	57
Figura 30 – Sistema CaO-SiO ₂ -Cr ₂ O ₃ calculado.....	58
Figura 31 - Sistema CaO-SiO ₂ -Cr ₂ O ₃ da literatura.....	58

Figura 32 – Sistema $\text{CaSiO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ calculado.....	59
Figura 33 – Sistema $\text{CaSiO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ calculado.....	59
Figura 34 – Representação do sistema Ca-Cr-Si-O	60
Figura 35 – Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ calculado.....	63
Figura 36 – Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ da literatura.....	63
Figura 37 – Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calculado.....	65
Figura 38 – Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ da literatura.....	65
Figura 39 – Adição de redutor em sistema Fe-Cr-O-Ca	66
Figura 40 – Adição de redutor em sistema Fe-Cr-O-Si	68
Figura 41 – Adição de redutor em sistema Fe-Cr-O-Ca-Si	69
Figura 42 – Adição de redutor em sistema Fe-Cr-O-Ca-Si-Mg	70
Figura 43 – Adição de redutor em sistema $\text{Fe-Cr-O-Ca-Si-Mg-Al}$	71
Figura 44 – Aumento do teor de cromo do banho com adição de $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$	72
Figura 45 – Efeito da basicidade no teor de cromo do banho.....	74
Figura 46 – Efeito da adição de Cr_2O_3 em escória de aço baixa liga.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise química elementar do resíduo de couro, realizada por fluorescência de raios-X.....	17
Tabela 2 – Comparação entre dados experimentais da literatura e resultados obtidos através do FactSage, para o sistema CaO-SiO ₂ -CrO _x	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a_{CrO_x} – atividade de CrO_x

$a_{Cr_2O_3}$ ex – atividade do Cr_2O_3 da escória líquida (obtida experimentalmente, dada em relação ao estado-padrão líquido puro)

a_{CrO} ex – atividade do CrO da escória líquida (obtida experimentalmente, dada em relação ao estado-padrão líquido puro)

$a_{Cr_2O_3(sol)}$ – atividade do Cr_2O_3 da escória líquida dada em relação ao estado-padrão sólido puro

Al-Liquid – alumínio (solução líquida)

Al-spinel – espinélio de alumínio (solução sólida)

BCC_A2 – solução sólida contendo Cr, Fe e O

Clinopyroxene – fase utilizada para representar a solução sólida diopsida

CORU – Cr_2O_3 (solução sólida)

gas_ideal – oxigênio (no presente trabalho)

FCC-A1 – Ferro FCC (solução sólida)

Fe-liq (ou FeLQ) – solução líquida que representa o banho metálico

FeSP – espinélio de ferro (solução sólida)

I – medida da “atração de oxigênio”

M2O3 (corundum) – solução sólida de Al_2O_3 e Cr_2O_3

Monoxide – solução sólida que representa $CaO(s)$ e $FeO(s)$

Mullite – solução sólida de Al_2O_3 e SiO_2

p_{O_2} – pressão parcial de oxigênio

Olivine 2 – fase utilizada para representar a solução sólida forsterita

r – raio de cátion

SIGMA – fase que contém Fe e Cr (solução sólida)

Slag-liquid – escória (solução líquida)

$\gamma_{Cr(s) em Cu}^o$ – coeficiente de atividade henriano de cromo sólido em cobre

z – carga de cátion

γ_{CrO_x} – coeficiente de atividade de CrO_x

RESUMO

No Rio Grande do Sul opera uma planta piloto que incinera resíduos do setor coureiro-calçadista; o processo de gaseificação e combustão gera uma cinza contendo alto teor de cromo (~55% Cr_2O_3). O objetivo do presente trabalho foi avaliar a possibilidade de aproveitamento do cromo da “cinza de couro” na produção de aço inoxidável (no reator Forno Elétrico a Arco), utilizando-se como ferramenta a Termodinâmica Computacional. Inicialmente fez-se um estudo sobre os fundamentos termodinâmicos dos sistemas envolvidos. Partiu-se de sistemas simples, com grau crescente de complexidade, avaliando-se a possibilidade de redução do $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ presente na cinza. Após esse estudo, foram realizadas simulações. Nas proporções analisadas, os resultados mostram que não acontece incorporação de cromo ao banho com a adição da cinza, na temperatura de 1600 °C, pois a escória é saturada em cromo. Na temperatura de 1700 °C é possível a adição de certa quantidade de cinza, mas, no entanto, sob condições muito especiais, e com baixo rendimento (no melhor resultado obtido, apenas 6% do cromo adicionado através da cinza de couro é incorporado à fase banho). Verificou-se ainda que variar a basicidade da escória causa efeito bastante significativo no retorno de cromo ao banho. Se a cinza de couro for adicionada a um sistema escória-banho que inicialmente contém pouco cromo (é o caso de aços baixa liga), a maior parte do cromo adicionado é incorporada ao banho. Ou seja, adicionar $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ em escória de aços que tem como especificação baixos teores de cromo resulta em melhor aproveitamento do cromo da cinza. Quanto ao sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}_x\text{-MgO}$, verificou-se que a existência de magnésio leva à formação de microcromita ($\text{MgO.Cr}_2\text{O}_3$), fase de difícil redução pelo silício. Adicionando-se ainda alumina a esse sistema, não se observaram mudanças significativas.

Palavras-chave: aço inoxidável; escória; Termodinâmica Computacional; resíduo coureiro-calçadista; incineração; Cr_2O_3 .

ABSTRACT

In Rio Grande do Sul State (Brazil) has been working a pilot plant that burns footwear leather waste. The gasification/combustion process generates an ash with high chromium content (~55% Cr_2O_3). The aim of this work was to evaluate the possibility of using the “leather ash” in the stainless steel production (in the Electric Arc Furnace), with the aid of computational thermodynamics. The thermodynamic fundamentals of the involved systems were investigated. The possibility of reduction of the $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ present in the ash was evaluated starting at simpler systems, with increasing degree of complexity. After this preliminary study was done, the simulations were carried through. The results showed that incorporation of chromium to the bath by ash addition does not happen in the temperature of 1600°C , since the slag is saturated in chromium. In the temperature of 1700°C , it is possible the addition of certain amount of ash, however with low income (in the best result, only 6% of chromium added through the leather ash was incorporated to the bath). It was showed that slag basicity causes a significant effect in the return of chromium to the bath. If the leather ash is added to a slag-metal system which does not contain chromium, or which contains only a low quantity of chromium, the majority of the added chromium will be incorporated to the bath. Thus, $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ addition can be carried out for the production of another kinds of steel (with lower chromium content). It has been verified that magnesium leads to the picrochromite ($\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$) formation; for this phase, the reduction by silicon is not possible. Adding aluminium to the slags results in no significant changes observed.

Keywords: stainless steel; slag; Computational Thermodynamics; footwear leather waste; incineration; Cr_2O_3 .

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1 Geração e características do resíduo coureiro-calçadista incinerado	14
2.2 Escórias de aço inoxidável	17
2.2.1 Escória de forno elétrico a arco.....	18
2.2.2 Escória de descarburização.....	21
2.2.3 Escória de forno-panela.....	22
2.2.4 Escória de distribuidor (<i>tundish</i>).....	23
2.3 Caracterização de escória de aço inoxidável	23
2.4 Redução de óxido de cromo através de redutores	25
2.5 Determinação da atividade de óxido de cromo em escórias CaO-SiO₂-CrO_x	28
2.5.1 Condições fortemente redutoras.....	28
2.5.2 Condições moderadamente redutoras.....	30
2.6 Termodinâmica Computacional	36
2.6.1 FactSage.....	36
2.6.2 Bancos de dados termodinâmicos.....	37
2.6.3 Produção de aço inoxidável.....	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Fundamentos termodinâmicos dos sistemas envolvidos na redução de óxido de cromo a partir de escória	46
4.1.1 Cr-O.....	46
4.1.2 Fe-O.....	48
4.1.3 Fe-Cr.....	50
4.1.4 Fe-Cr-O.....	51
4.1.5 Fe-Cr-O-Ca.....	53
4.1.6 Fe-Cr-O-Si.....	55
4.1.7 Fe-Cr-O-Ca-Si.....	56
4.1.8 Fe-Cr-O-Ca-Si-Mg.....	62
4.1.9 Fe-Cr-O-Ca-Si-Mg-Al.....	64
4.2 Estudo da redução de óxido de cromo através de silício	66
4.2.1 Fe-Cr-O-Ca.....	66

4.2.2 Fe-Cr-O-Si	67
4.2.3 Fe-Cr-O-Ca-Si.....	68
4.2.4 Fe-Cr-O-Ca-Si-Mg.....	69
4.2.5 Fe-Cr-O-Ca-Si-Mg-Al.....	70
4.3 Aproveitamento da cinza de couro na produção de aço.....	71
4.3.1 Adição de óxido de cromo em escória de aço inoxidável.....	71
4.3.1.1 Efeito da basicidade da escória na recuperação de cromo.....	73
4.3.2 Adição de óxido de cromo em escória de aços baixa liga.....	75
5 CONCLUSÕES.....	77
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
REFERÊNCIAS.....	80
APÊNDICE A - Fases consideradas possíveis no equilíbrio.....	84
APÊNDICE B - Diagramas de fases calculados.....	85
APÊNDICE C - Conceitos básicos de Termodinâmica Metalúrgica.....	96

1 INTRODUÇÃO

A indústria coureiro-calçadista é a maior geradora de resíduos sólidos perigosos do Rio Grande do Sul. A incineração é uma solução para o gerenciamento de resíduos coureiro-calçadistas, com as seguintes vantagens: minimização do passivo ambiental relacionado à disposição destes resíduos, devido à grande diminuição do seu volume; possibilidade de aproveitamento da biomassa para a geração de energia; aproveitamento das cinzas resultantes, que são ricas em óxido de cromo, em outros processos produtivos.

Na cidade de Dois Irmãos (RS), uma planta piloto de gaseificação e combustão construída através de uma parceria entre empresas e departamentos de pesquisa demonstrou a viabilidade do processo de incineração. No Estado existe uma grande quantidade de resíduos de couro (curtidos ao cromo) estocados, que tornam viável a incineração em larga escala.

A cinza gerada na incineração de resíduos de couro contém alto teor de cromo (em torno de 55% em massa de Cr_2O_3). Na metalurgia utilizam-se ferroligas para a adição de cromo durante a produção de aço inoxidável. Estas ferroligas poderiam ser parcialmente substituídas pela cinza gerada na incineração de resíduos coureiro-calçadistas. Assim, seria obtida uma fonte alternativa de cromo para o processo, com redução dos custos de produção.

Em uma das rotas para a produção de aço inoxidável, a carga – normalmente composta de sucata, cal e ligas – é fundida em forno elétrico a arco. Ainda nesse reator, após a fusão da carga são adicionados redutores (como Fe-Si 75% e alumínio) para recuperar o cromo contido sob a forma de óxido na escória. O resíduo da incineração de couro poderia participar dessa redução, contribuindo para aumentar o teor de cromo do banho líquido.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a possibilidade de aproveitamento do cromo da cinza de couro na produção de aço inoxidável. Estudou-se a possibilidade de aplicação deste resíduo em escória de forno elétrico a arco. Utilizou-se como ferramenta um aplicativo da Termodinâmica Computacional (FactSage).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Geração e características do resíduo coureiro-calçadista incinerado

A indústria coureiro-calçadista é a maior geradora de resíduos sólidos perigosos do Rio Grande do Sul (BIBLIOTECA DIGITAL FEPAM, 2007).

Dentre os resíduos sólidos de curtumes, podem ser citados: pêlos, gordura, carne, lodos do tratamento biológico, serragem de rebaixadeira e aparas de couro. Os resíduos sólidos que não contém cromo possuem aplicações bem definidas (CLASS; MAIA, 1994).

O que confere periculosidade aos resíduos coureiro-calçadistas, segundo a legislação ambiental, é a existência de cromo.

Considerando o contato de resíduos contendo cromo com água, sob determinadas condições de oxidação e pH elevado, a valência predominante é a hexavalente (CrO_4^{2-}); esse fato pode ser visualizado através da Figura 1, que é um diagrama de Pourbaix para cromo em solução aquosa, na concentração de 1×10^{-6} g/mol, a 25 °C (FACTSAGE, 2007).

O cromo é insubstituível para os curtumes porque confere elevada estabilidade hidrotérmica ao couro, reduzindo o seu inchamento em água, e ainda mantendo-o flexível e leve. Todas estas propriedades são obtidas em curto tempo de curtimento (HOINACKI; MOREIRA; KIEFER, 1994).

A grande quantidade de resíduos sólidos produzidos pela indústria coureiro-calçadista pode ser vislumbrada pelos dados abaixo, em relação a uma tonelada de pele salgada:

- a) aparas não caleadas e caleadas: 120 kg/t
- b) carnaça: 150 kg/t
- c) aparas curtidas (*): 115 kg/t
- d) serragem de rebaixadeira (*): 100 kg/t
- e) pó de lixadeira (*): 2 kg/t
- f) aparas de couro semi-acabado e acabado (*): 30 kg/t
- g) lodo seco, da estação de tratamento de efluentes (*): 100 kg/t

Somando as quantidades de resíduos sólidos perigosos (marcadas com “*”), chega-se ao valor de 347 kg de resíduos por tonelada de pele salgada.

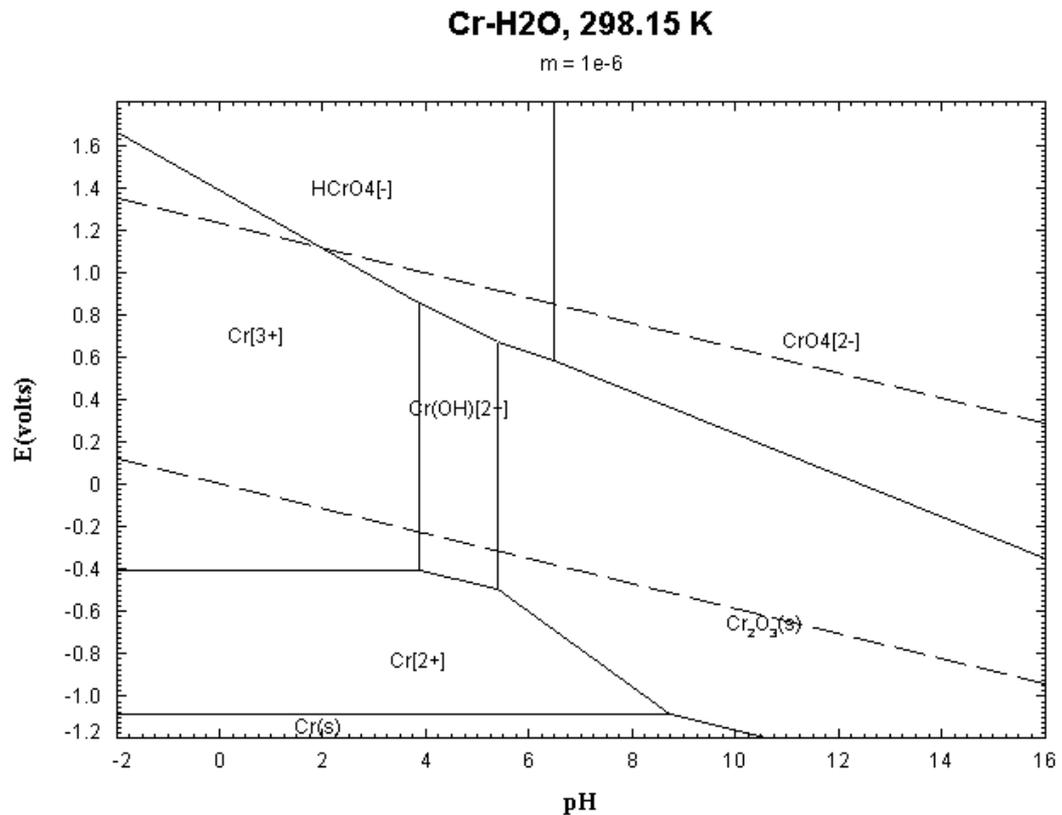


Figura 1 - Diagrama de Pourbaix para cromo em solução aquosa. Concentração de 1×10^{-6} g/mol, a 25 °C.
Fonte: (FACTSAGE, 2007).

No Brasil, normalmente os resíduos sólidos perigosos gerados pela indústria coureiro-calçadista são dispostos em aterros. Esse tipo de solução gera um passivo ambiental bastante elevado.

Uma possibilidade de aproveitamento de resíduos de couro é na fabricação de materiais cerâmicos. Um estudo mostrou que é possível a adição, em bloquetes de concreto, de até 27% de serragem de rebaixadeira, com resistência à compressão satisfatória (KELLER *et al.*, 2000).

Outra alternativa para gerenciar os resíduos coureiro-calçadistas é a incineração, que possui as seguintes vantagens: minimização do passivo ambiental relacionado à disposição em aterros; possibilidade de aproveitamento da biomassa para a geração de energia; aproveitamento das cinzas resultantes, ricas em óxido de cromo, em outros processos produtivos (GODINHO *et al.*, 2007).

No Rio Grande do Sul existe uma grande quantidade de resíduos armazenados pelas indústrias coureiro-calçadistas, que aguardam a liberação da instituição responsável pelo licenciamento ambiental para começar a incineração em maior escala ⁽¹⁾.

O Laboratório de Processamento de Resíduos, do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, vem pesquisando nos últimos dez anos a possibilidade de utilizar os resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista para a geração de energia. A utilização de resíduos de couro em processos de combustão é atraente devido ao seu elevado poder calorífico (em torno de 4.800 kcal/kg), superior ao do próprio carvão gaúcho (em torno de 3.300 kcal/kg), que possui papel relevante na matriz energética do Estado. A partir de uma parceria entre órgãos de fomento (FAPERGS e CNPq) e empresas privadas (PRESERVAR e LUFTECH), foi projetada e construída uma planta piloto para processar resíduos de couro, com capacidade para 70 kg/h. Diversos parâmetros foram estudados, podendo-se destacar as emissões atmosféricas, as taxas de corrosão, a estabilidade operacional e as características da cinza gerada na incineração (CONSELHO EM REVISTA, 2006).

A incineração de resíduos de couro curtidos gera uma cinza que contém alto teor de cromo (em torno de 55% em massa de Cr_2O_3), pois a matéria orgânica é oxidada. Esta cinza pode ser usada em diversos processos produtivos, entre eles, fabricação de aço inoxidável, produção de sulfato básico de cromo (sal utilizado no curtimento de peles), ou ainda na produção de ácido crômico, insumo da indústria de galvanoplastia. Vem sendo pesquisada a rota para a produção de sulfato básico de cromo e de ácido crômico a partir do óxido de cromo presente nas cinzas. Quanto à aplicação dessa cinza na metalurgia, uma grande empresa siderúrgica nacional manifestou interesse em utilizá-la como matéria-prima na produção de aço inoxidável, em substituição a cromita, mineral tradicionalmente utilizado como fonte de cromo (CONSELHO EM REVISTA, 2006).

Na Tabela 1 encontram-se os componentes desta cinza, determinados por análise de fluorescência de raios-X; trata-se de uma análise química elementar, onde os componentes foram convertidos para óxidos. Fez-se ainda difração de raios-X, que identificou a presença de eskolaita (Cr_2O_3), quartzo (SiO_2), cristobalita (SiO_2), e cromita de alumínio – $\text{Fe}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ (GODINHO *et al.*, 2007).

⁽¹⁾ Prof. Nilson Romeu Marcilio, comentário pessoal.

Tabela 1 - Análise química elementar do resíduo de couro, realizada por fluorescência de raios-X.

Componente	% (massa)
Cr ₂ O ₃	55,91
SiO ₂	23,58
Al ₂ O ₃	7,35
SO ₄	2,81
Fe ₂ O ₃	2,59
TiO ₂	1,53
P ₂ O ₅	1,59
CaO	1,20
Na ₂ O	1,08
K ₂ O	0,79
Cl	0,72

Fonte: (GODINHO *et al.*, 2007).

2.2 Escórias de aço inoxidável

Os processos de refino de aços são bastante dependentes das escórias empregadas. Expressões como “tome conta da escória e o aço cuidará de si próprio” são comuns, e refletem a importância das escórias (OERTEL; COSTA E SILVA, 1999).

A escória é essencial em todos os processos pirometalúrgicos. Nos processos de refino, o papel da escória é de máxima importância. Na fabricação de aço, as reações do carbono, silício, manganês, cromo, fósforo e enxofre dependem principalmente da escória (LÚCIO, 1981).

A escória pode ser definida como um banho líquido homogêneo de um ou mais compostos químicos de vários óxidos, que se separa da fase metálica por ser insolúvel e de menor densidade. Em geral as escórias são constituídas de óxidos e silicatos. Embora estejam na forma iônica, são representadas em termos de constituintes óxidos: CaO, FeO, SiO₂, Cr₂O₃, P₂O₅, etc (LÚCIO, 1981).

As escórias de refino possuem diversas funções, listadas abaixo:

- a) receber os constituintes indesejáveis do banho metálico;
- b) servir como reservatório de oxidante, dissolvendo uma quantidade considerável do composto portador (FeO, por exemplo, no refino do aço);
- c) permitir a variação da atividade do oxidante;
- d) controlar o contato do oxigênio da atmosfera com o metal;
- e) agir como uma barreira física, dificultando a transferência para o metal de gases como hidrogênio, oxigênio, e enxofre;

- f) prevenir perdas térmicas;
- g) proteger os eletrodos.

Diminuindo-se a basicidade da escória a sua viscosidade aumenta, porque aumenta a complexidade estrutural dos componentes. O conceito de índice de basicidade (IB)

$$IB = \% \text{ molar bases} / \% \text{ molar ácidos} \dots\dots\dots(1)$$

é empírico e arbitrário, e não é fundamentado na Físico-química. Ele surgiu de observações da prática industrial, como, por exemplo, que escórias ricas em sílica atacam refratários magnesianos ou dolomíticos, e vice-versa. A Teoria da Atração de Oxigênio tenta fundamentar a noção de basicidade da escória. Esta teoria estabelece a medida de “atração de oxigênio” (I), que é similar à lei de Coulomb:

$$I = 2z / (r+1,45)^2 \dots\dots\dots(2)$$

onde “z” é a carga do cátion em questão, e “r” o raio do cátion.

A partir destes valores se calculam as medidas de “atração de oxigênio” pelo cálcio e pelo silício: $I_{CaO} = 0,70$; $I_{SiO_2} = 2,39$. Segundo esta teoria, um óxido básico apresenta fraca atração de oxigênio, tendendo a liberá-lo em um banho líquido. Ao contrário, um óxido ácido é aquele com forte atração de oxigênio, que captura os ânions de oxigênio liberados pela base. Segundo o conceito químico de ácido e base, ácido é um receptor de elétrons, e a base uma doadora de elétrons. Na Teoria da Atração de Oxigênio, ácido é um receptor de ânions oxigênio, e base uma doadora de ânions oxigênio.

2.2.1 Escória de forno elétrico a Arco

Segundo Pretorius e Nunnington (2002), a eficiência dos processos de produção de aços inoxidáveis pode ser melhorada através do controle das escórias.

No forno elétrico a arco a formação de escória espumante melhora a eficiência elétrica; apesar dos benefícios bem documentados na produção de aço carbono, poucos fabricantes de aço inoxidável a produzem. A principal razão para isto é a falta de controle da

composição química e da viscosidade da escória. Em muitos casos, tende-se a ter viscosidade muito elevada.

Existem dois pré-requisitos para a formação de escória espumante (tanto para aço carbono como para aço inoxidável): as reações e processos devem gerar pequenas bolhas de gás; e a escória deve ter propriedades adequadas para sustentar a espuma, de forma estável.

A principal reação que cria bolhas de gás na escória é a seguinte:



A formação de escória espumante é melhorada com o decréscimo da tensão superficial e da densidade, e com o aumento da viscosidade da escória. Sabe-se, no entanto, que a presença de partículas suspensas (segunda fase) na escória tem um impacto muito mais significativo na formação de espuma do que qualquer outro fator. A escória que contém partículas suspensas não é totalmente líquida, pois é saturada com CaO (Ca_2SiO_4) e/ou MgO. Estas partículas agem como pontos de nucleação, gerando um grande número de pequenas bolhas de gás.

Típicas escórias de forno elétrico a arco – da produção de aço inoxidável – são compostas principalmente de CaO, MgO, Al_2O_3 , e SiO_2 . Normalmente, o teor de Cr_2O_3 da escória é menor do que 5%.

Desta forma, o sistema CaO- SiO_2 -MgO- Al_2O_3 pode ser utilizado para gerar escórias com pequena quantidade de partículas de segunda fase. Isto é visualizado ao se considerar o sistema contendo apenas CaO- SiO_2 -MgO, por efeito de simplicidade (Figura 2).

A composição ideal da escória é aquela com dupla saturação em CaO e MgO; esta composição é básica o suficiente para minimizar as perdas de cromo, ao mesmo tempo em que é compatível com os refratários básicos. A seção isotérmica CaO- SiO_2 -MgO poderia ser gerada (através de aplicativos da Termodinâmica Computacional) para diversos teores de Al_2O_3 . Desta forma, seria possível encontrar o ponto de dupla saturação para um sistema CaO- SiO_2 -MgO- Al_2O_3 qualquer, obtendo-se as condições ideais para a formação da escória espumante no forno elétrico a arco, durante a produção de aço inoxidável.

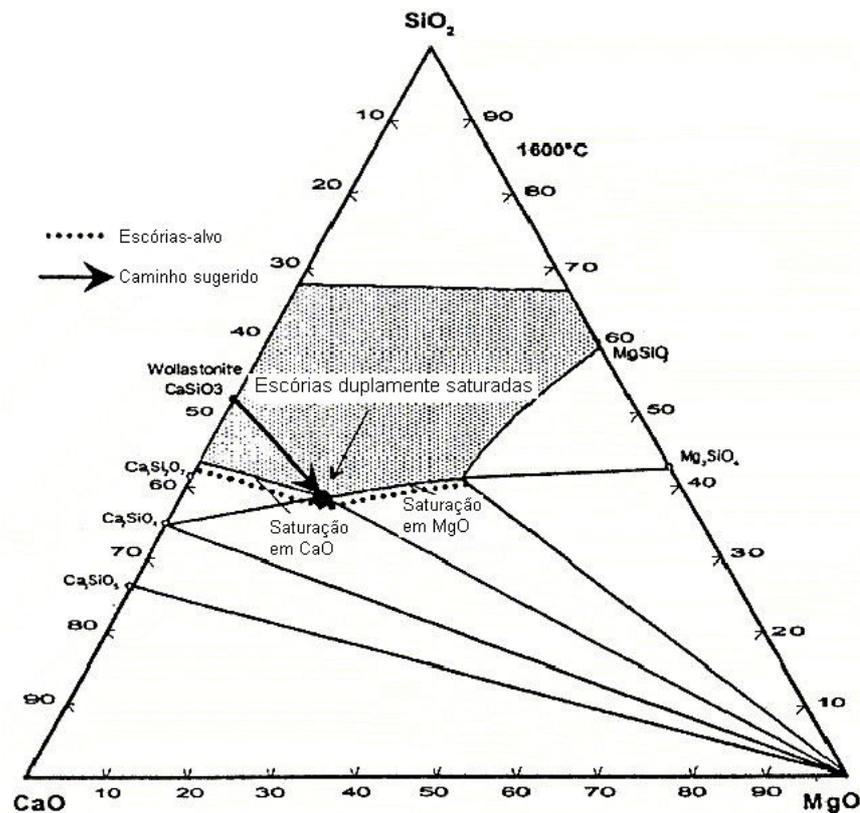


Figura 2 - Sistema CaO-SiO₂-MgO a 1600 °C.
 Fonte: (PRETORIUS; NUNNINGTON, 2002).

Sumarizando, Pretorius e Nunnington sugerem um caminho (indicado na Figura 2) que a composição da escória deve seguir para minimizar as perdas de cromo do banho, ao mesmo tempo em que a “espuma” tem condições de ser maximizada, melhorando a eficiência elétrica. Vê-se ainda que a adição de MgO em uma escória CaO-SiO₂ (no caminho sugerido) mantém-a líquida até um determinado teor (>15%). Recomenda-se cuidado na adição de MgO, para que o ponto de dupla saturação não seja ultrapassado. Com o MgO na forma sólida, facilmente se formaria a fase MgO.Cr₂O₃, que é dificilmente reduzida (PRETORIUS; NUNNINGTON, 2002).

O próximo passo é criar as bolhas, ou seja, produzir a escória espumante. Isto pode ser realizado simplesmente com a adição de gás nitrogênio ou argônio; no entanto, é uma opção cara. A forma mais eficaz e barata de fazê-lo é criar bolhas de gás CO pela redução de óxido de ferro com carbono. Essas bolhas seriam obtidas pela injeção de uma mistura íntima de carbono e óxido de ferro, com partículas finamente divididas; fazendo-se assim o cromo não participa da redução de FeO, que gera Cr₂O₃. A adição de FeO com a sucata, ou sem a adição simultânea de carbono, levaria a perdas excessivas de cromo do banho.

Em um forno elétrico a arco, o início da fusão da carga é caracterizado por arcos curtos e por baixa eficiência de fusão. Isso acontece tanto para o caso onde a carga é carregada de uma vez só, ou quando se usam dois cestões. Se a carga contiver uma quantidade significativa de aço carbono, os primeiros óxidos a se formarem serão ricos em FeO. No entanto, o FeO é distribuído de forma discreta, e não tem papel fundamental na transferência de calor.

Através da geração de uma escória líquida contínua no início da fusão, com a finalidade de ajudar na transferência de calor por radiação e convecção, obtém-se maior eficiência no processo. Fazendo-se isto, já se observou um decréscimo de 20% no tempo de *power on*. A formação de escória líquida no início da fusão é facilitada pela adição de wollastonita (CaSiO_3) na primeira carga de sucata. A wollastonita gera um meio líquido que dissolve rapidamente os componentes oxidados e a cal. Quanto mais rapidamente a escória líquida se formar, mais rapidamente os níveis de energia de fusão (*tap settings*) podem ser aumentados. Esta escória líquida também pode ser formada pela adição deliberada de quartzo e cal (embora a eficiência desta mistura seja menor do que com a adição de wollastonita). Uma desvantagem de se adicionar quartzo é a grande quantidade de energia necessária para o seu aquecimento e fusão.

A formação de uma escória líquida logo no início da fusão também é interessante para o controle do cromo do banho metálico. Na forma sólida, a transferência de cromo para o banho é difícil por questões cinéticas.

2.2.2 Escória de descarburização

A escória de descarburização deve ser sólida, e ter pequeno volume. Com estas características, torna-se compatível com qualquer tipo de refratário básico, e é um meio permeável através do qual bolhas de gás CO podem escapar (baixando a pressão parcial de CO). Um pequeno volume de escória é importante para a rápida dissolução de óxido de cromo, e para otimizar o uso de redutores; é mais fácil liquefazer uma escória que possui menor volume.

Detalhes sobre como as escórias sólidas são obtidas durante a descarburização podem ser encontrados no trabalho de Pretorius e Nunnington (2002).

Uma escória sólida é importante para se obter eficiência na descarburização, mas não é ideal para a dissolução e redução de óxido de cromo. Para liquefazer a escória, os óxidos

disponíveis são SiO_2 , Al_2O_3 e CaF_2 . A SiO_2 e a Al_2O_3 são resultado da oxidação de elementos da carga; no entanto, a escória não se tornará fluida até a formação de significativas quantidades desses óxidos.

Da mesma forma que para o forno elétrico a arco, a geração prévia de uma escória líquida na escória de descarburização melhora a eficiência de redução, em termos termodinâmicos e cinéticos. Esta escória pode ser gerada pela adição de fluorita antes da adição de redutores; fazendo-se assim, tem-se também a calcinação de carbonatos residuais, evitando um eventual aumento do teor de carbono do banho.

A fluorita é utilizada para:

- a) gerar um fluxo prévio, no início das reações de redução;
- b) aumentar a solubilidade da cal na escória, melhorando a dessulfuração;
- c) manter a fluidez da escória, à medida que a temperatura diminui;
- d) aumentar a taxa de transferência de massa para as reações de redução.

Muitas usinas, e inclusive países, estão considerando a possibilidade de eliminar a fluorita dos processos industriais, devido à sua periculosidade (calcificação das juntas, etc); alguns minerais contendo álcalis foram sugeridos para substituí-la. Na prática, a única possibilidade na produção de aço é a substituição pela alumina. Infelizmente, a alumina não é tão eficaz para solubilizar a cal, e ela seria necessária em grande quantidade para que a dessulfuração fosse possível. Além disso, a absorção de alumínio pelo aço, com a conseqüente queda dos níveis de oxigênio dissolvido no metal, teria um impacto significativo na formação de inclusões.

2.2.3 Escória de forno-panela

A escória de forno-panela têm determinadas funções, na produção de aço inoxidável:

- a) promover a dessulfuração, ou a prevenção da reversão de enxofre para aços resulfurados;
- b) absorver inclusões;
- c) controlar o potencial de oxigênio do aço;
- d) maximizar a absorção de elementos de liga pelo aço;
- e) minimizar reações com os refratários do forno, particularmente na linha escória-metal;

f) fundir rapidamente, formando uma escória líquida homogênea.

A maioria das escórias de forno-panela são do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$, e o mesmo modelo de escórias do forno elétrico a arco pode ser utilizado.

2.2.4 Escória de Distribuidor (*tundish*)

As principais funções da escória de distribuidor (*tundish*) são: prevenir oxidação e nitretação do aço, e evitar perdas de calor antes do lingotamento. O aço deve estar limpo ao chegar no distribuidor; no entanto, o esforço empregado na limpeza do aço pode ser totalmente perdido, se certos cuidados não forem tomados. O distribuidor é bastante limitado, no que se refere à remoção de inclusões. A camada de escória é relativamente pequena, e o aço permanece pouco tempo em contato com a mesma (grande parte do aço nem estabelece contato com a escória).

A escória de distribuidor pode ser de dois tipos: reativa e isolante. A reativa é formada de fluxos (wollastonita ou aluminato de cálcio), e a isolante é apenas uma cobertura. Uma cobertura ideal para o distribuidor, que normalmente não é utilizada, é escória de forno-panela moída. Provavelmente esta é a melhor cobertura possível para o distribuidor, porque anteriormente já esteve em equilíbrio químico com o aço. A reciclagem de escória de forno-panela é uma solução barata e eficaz, desde que o enxofre da escória do forno-panela não esteja no nível de saturação do CaS.

2.3 Caracterização de escórias de aço inoxidável

Zettermann, Moraes e Vilela (2000) realizaram um estudo para caracterizar escórias de aço inoxidável, com vistas ao aproveitamento do resíduo no próprio processo. As escórias analisadas foram geradas em forno elétrico a arco. Utilizaram-se métodos de análise química (fluorescência de raios-x) e métodos estruturais (microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-x).

Segundo Zettermann, Moraes e Vilela (2000) existem basicamente três regiões nas amostras analisadas desta escória, que podem ser vistas na Figura 3: fase rica em óxido de

romo e magnésio, de formato idiomórfico (1); matriz formada basicamente por óxido de cálcio e silício (2); e, ainda, fase metálica retida (regiões brancas da figura).

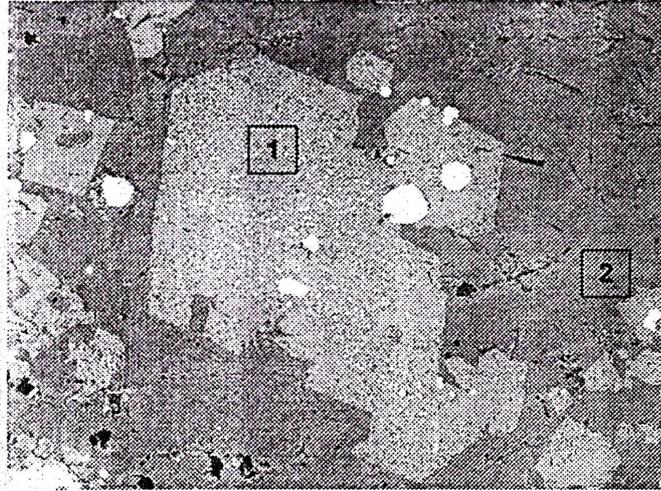


Figura 3 - Análise de escória de aço inoxidável, gerada em forno elétrico a arco. Essa imagem, obtida via microscopia eletrônica de varredura (aumento de 500 x), mostra três regiões distintas.

Fonte: (ZETTERMANN; MORAES; VILELA, 2000).

Verificou-se a existência da fase $MgO.Cr_2O_3$, conhecida como picrocromita (a de formato idiomórfico da Figura 3); isso é um indicativo da baixa solubilidade do cromo na escória. Mesmo com a presença de cal no sistema, o cromo tem a tendência de se ligar ao magnésio.

Robison e Pehlke (1974) identificaram a fase picrocromita através de experimentos que envolveram fusão de escória sintética, a 1600 °C, com a seguinte composição: 45% CaO, 35% SiO_2 , 10% MgO, e 10% Al_2O_3 ; a partir dessa escória foi adicionado Cr_2O_3 . Após o equilíbrio com um banho de ferro e cromo ser atingido, analisou-se a escória resultante por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-x. O resultado dessa análise se encontra na Figura 4; vê-se a mesma fase de formato idiomórfico, identificada como picrocromita.

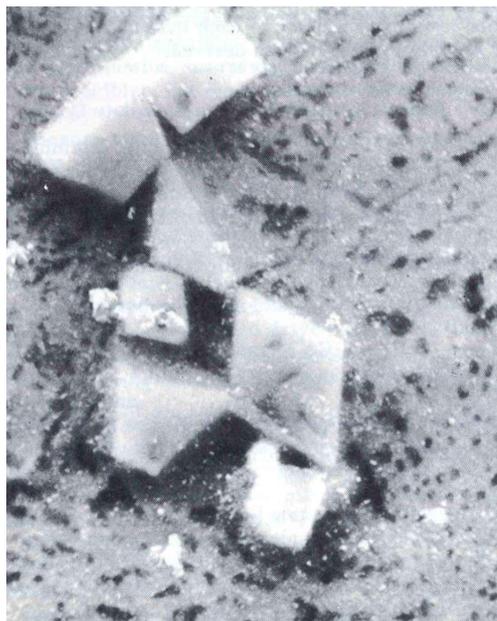


Figura 4 - Análise de escória sintética contendo cromo. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura; aumento de 3000 x.
Fonte: (ROBISON; PEHLKE, 1974).

2.4 Redução de óxido de cromo através de redutores

Robison e Pehlke (1974) estudaram a redução de óxido de cromo através de silício, considerando questões cinéticas e termodinâmicas. Utilizaram-se cadinhos de zircônia contendo ferro, cromo e silício, e uma escória sintética (composta por 45% CaO, 35% SiO₂, 10% MgO e 10% Al₂O₃). Pás de agitação, compostas de molibdênio, foram usadas e ligadas a um sistema mecânico para induzir agitação no cadinho. Desta forma o efeito da variável “agitação do sistema” – importante nas questões cinéticas – pôde ser analisado.

Robison e Pehlke (1974) verificaram que o cromo da escória possui dois estados de valência possíveis: o bivalente e o trivalente. Devido a esse fato, a redução do óxido de cromo não envolveria uma reação, mas várias. Por exemplo, o Cr⁺³ da escória poderia ser reduzido diretamente a Cr, ou a Cr⁺² da escória; quanto ao Cr⁺², poderia ser reduzido a Cr. As reações reversas também seriam possíveis. Em vista dessa complexidade, diversos modelos para a reação de redução de óxido de cromo podem ser criados.

Determinaram-se as seguintes reações na interface escória-banho:



As equações (4) e (5) combinadas resultam na seguinte:



A equação (6) representa o mecanismo da produção de cromo divalente, pois experimentalmente mediu-se que a taxa na qual o CrO foi produzido é aproximadamente metade da taxa na qual o Cr₂O₃ foi reduzido (ROBISON; PEHLKE, 1974).

Desta forma, a redução do óxido de cromo é dividida em dois processos, nesta seqüência: redução do cromo trivalente de acordo com a Equação (6); e redução do cromo divalente, de acordo com a Equação (5). O equilíbrio é atingido em menos de duas horas, a 1575 °C.

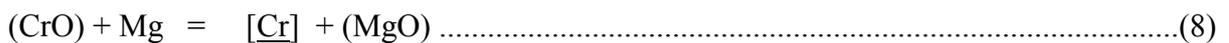
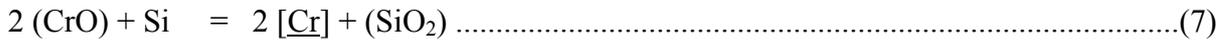
Estudaram-se três possibilidades para o controle das reações de redução: 1) transporte de reagentes para a interface metal-escória, 2) reação química na interface, e 3) transporte de produtos da reação da interface metal-escória para as fases metal ou escória.

Conclui-se que a etapa controladora da redução do cromo trivalente é o transporte de cromo da escória para a interface metal-escória. Quanto ao cromo divalente, determinou-se que a etapa controladora da redução é a reação química da interface escória-banho. Na determinação das etapas controladoras das reações de redução, o efeito das variáveis temperatura, concentração e agitação do sistema foi considerado.

Gutiérrez-Paredes *et al.* (2005) estudaram a redução de cromo através de Si e Mg, a 1600 °C. Calculou-se, através do aplicativo FACT, o efeito da temperatura e da espécie de agente redutor na redução de óxido de cromo a partir de escórias. Verificou-se com estes cálculos que o Mg é o melhor elemento para reduzir óxido de cromo, seguido por Ca, Al e Si; e, ainda, que quanto mais elevada é a temperatura, menor é a eficiência do silício na redução.

A Figura 5 mostra o efeito do tempo de processamento e do agente redutor no teor de cromo do aço, para diferentes basicidades, a 1600 °C. Foram realizadas duas adições de escória (Primeira Escória e Segunda Escória), sendo que a primeira foi totalmente removida antes da adição da segunda. O redutor utilizado, FeSiMg (Fe - 44% Si - 9% Mg), foi misturado com as escórias nas proporções indicadas.

Através da Figura 5 vê-se que a recuperação de cromo para o banho aumenta com a quantidade de redutor, como era de se esperar. Além disso, verifica-se que a concentração de cromo do banho aumenta com a basicidade da escória. Considerou-se que as reações de redução são as seguintes:



Para as mesmas condições do experimento da Figura 5, cálculos realizados via FACT mostraram que o óxido de cromo foi completamente reduzido para as quantidades de redutor FeSiMg utilizadas. Isto não está de acordo com o resultado experimental, e é uma indicação de que a reação de redução foi controlada por transferência de massa na escória.

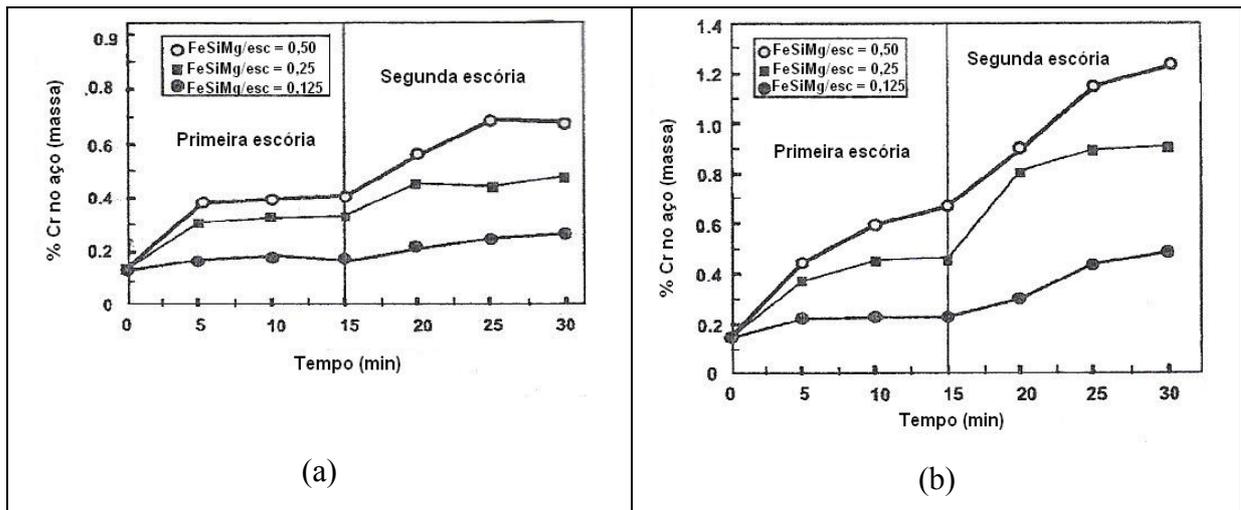


Figura 5 - Efeito do tempo de processamento e do agente redutor FeSiMg no teor de cromo de aço;

(a) $(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2 = 1$, (b) $(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2 = 2$.

Fonte: (GUTIÉRREZ-PAREDES *et al.*, 2005).

Foram realizados ainda experimentos considerando diferentes teores de cromo (iniciais) do banho: 0,15%, 2% e 4% $\underline{\text{Cr}}$. Não se observaram diferenças significativas na redução de óxido de cromo, para esses diferentes teores (GUTIÉRREZ-PAREDES *et al.*, 2005).

Após determinados experimentos de redução com FeSiMg, análises por difração de raios-x nas escórias resultantes detectaram as seguintes fases: MgO, Cr₂O₃, CaO, SiO₂, Ca₃SiO₅, Ca₂SiO₄, MgO.Cr₂O₃, e CaO.Cr₂O₃. A existência da fase MgO.Cr₂O₃ é considerada positiva, em relação à preservação da superfície de refratários (por evitar ataque).

2.5 Determinação da atividade de óxido de cromo em escórias CaO-SiO₂-CrO_x

2.5.1 Condições fortemente redutoras

O conhecimento das atividades dos óxidos de cromo é de grande importância para o entendimento da natureza das escórias geradas na produção de aço inoxidável. Com este conhecimento é possível otimizar o processo de produção de aços inoxidáveis, tendo em vista a recuperação de cromo para o banho metálico.

A definição de atividade utilizada no presente trabalho se encontra no Apêndice C, onde também podem ser vistos outros conceitos básicos da Termodinâmica Metalúrgica.

Xiao e Holappa (1993) mediram as atividades dos óxidos de cromo através do método da força eletromotriz. Seu estudo se concentrou na região líquida da isoterma a 1600 °C do sistema CaO-SiO₂-CrO_x. As relações de equilíbrio para o sistema metal-escória estudado podem ser representadas da seguinte forma:



onde os estados-padrões escolhidos para as atividades de Cr, CrO e CrO_{1,5} são, respectivamente: Cr sólido puro, CrO líquido puro e CrO_{1,5} sólido puro.

A pressão parcial de oxigênio se origina da decomposição dos óxidos, ou seja, não há uma atmosfera gasosa imposta ao sistema. Estas condições podem ser chamadas de fortemente redutoras.

A atividade do cromo metálico foi considerada unitária, pois o sistema era saturado em cromo (o cadinho utilizado era composto desse metal). A pressão de oxigênio foi medida através de um eletrólito sólido.

O seguinte equilíbrio acontece na interface metal-escória:



O teor de cromo divalente varia com o potencial de oxigênio, com a temperatura e com a basicidade da escória.

As linhas de isoatividade dos óxidos de cromo, no sistema CaO-SiO₂-CrO_x, se encontram nas Figuras 6 e 7; vê-se que as atividades dos óxidos de cromo dependem, além do teor de óxido de cromo, da basicidade binária da escória.

O teor total de óxidos de cromo das escórias (CrO_x) foi calculado de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{mol \%CrO}_x = \text{mol \%CrO} + \text{mol \%CrO}_{1,5} \dots\dots\dots(12)$$

O aumento da temperatura causa diminuição nos coeficientes de atividade dos óxidos CrO e Cr_2O_3 , no intervalo entre 1500 e 1600 °C; no entanto, essa variação é pouco significativa.

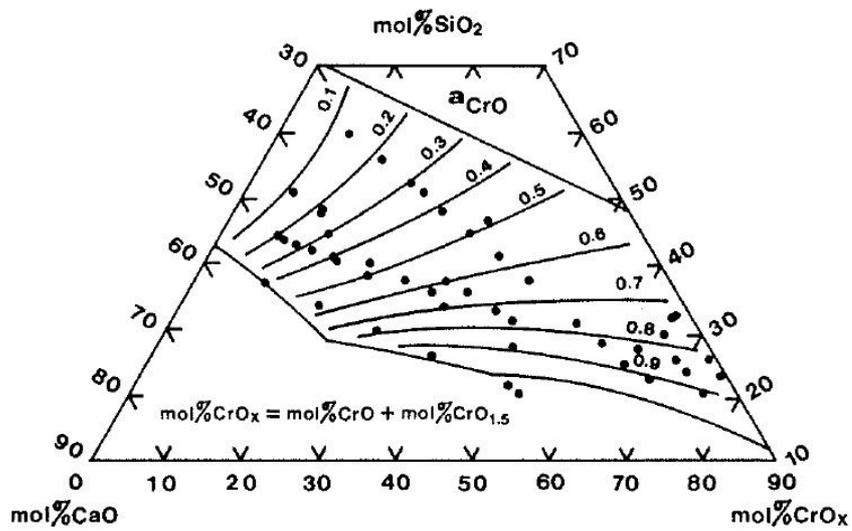


Figura 6 - Linhas de iso-atividade do CrO no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}_x$, a 1600 °C. Fonte: (XIAO; HOLAPPA, 1993).

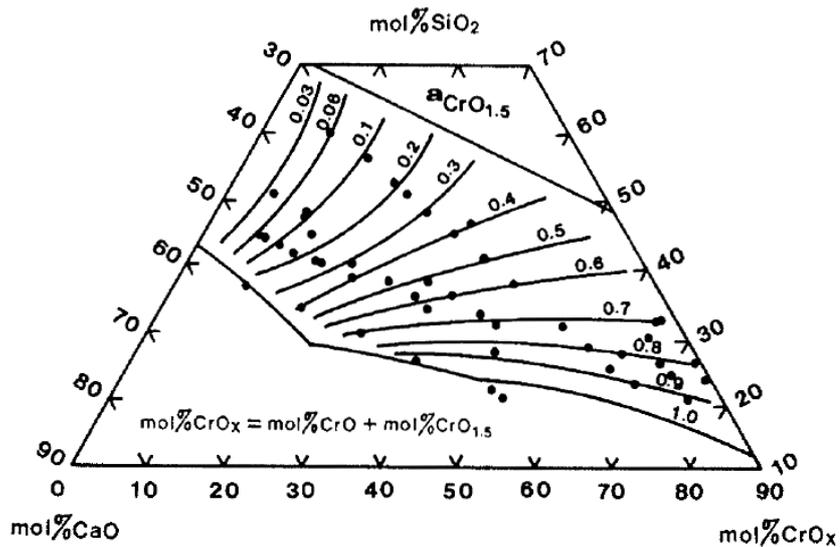


Figura 7 - Linhas de iso-atividade do $\text{CrO}_{1,5}$ no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}_x$, a 1600 °C. Fonte: (XIAO; HOLAPPA, 1993).

A basicidade da escória tem grande influência na atividade dos óxidos de cromo e na fração de cromo divalente. Quanto maior a basicidade da escória, menor será a fração de cromo divalente, e maiores serão as atividades dos óxidos de cromo. Isto pode ser explicado qualitativamente através da teoria da estrutura iônica das escórias. Embora o comportamento dos óxidos de cromo em escórias seja pouco conhecido, sabe-se que para baixa basicidade quase todos os cátions metálicos estão associados com os grupos aniônicos SiO_2 , e existem poucos íons O^{2-} livres. Isto resulta em baixas atividades para os óxidos de cromo nestas escórias fundidas devido à forte complexação com SiO_2 . À medida que aumenta a quantidade de óxidos básicos, as redes de sílica são quebradas em grupos aniônicos menores e a proporção de oxigênio livre começa a aumentar. Desta forma, as atividades dos óxidos de cromo irão aumentar, pois os óxidos metálicos básicos irão liberar óxidos de cromo das redes da sílica. Quanto à fração de cromo divalente, que cai com o aumento da basicidade da escória, a explicação reside no fato de que o CrO possui natureza mais básica do que o $\text{CrO}_{1,5}$.

Sumarizando, Xiao e Holappa sugerem o uso de escórias de alta basicidade, para que os óxidos de cromo possuam alta atividade. Dessa forma a recuperação de cromo seria maximizada, tanto na produção de aço inoxidável como na produção de ferroligas de cromo.

2.5.2 Condições moderadamente redutoras

Morita *et al.* (1999) realizaram experimentos em condições moderadamente redutoras ($p_{\text{O}_2} = 6,95 \times 10^{-11}$ atm), considerando o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}_x$ a 1600°C . A pressão de oxigênio foi mantida constante através de uma mistura gasosa $50 \text{ CO} - 1 \text{ CO}_2$. As atividades dos óxidos de cromo foram dadas em termos de a_{CrO_x} , definida da seguinte forma:

$$a_{\text{CrO}_x} = a_{\text{CrO}_{1,5}} \left(\frac{X \text{ CrO}_{1,5}}{X \text{ CrO}_x} \right) \cdot a_{\text{CrO}} \left(\frac{X \text{ CrO}}{X \text{ CrO}_x} \right) \dots\dots\dots(13)$$

onde “X” se refere à fração molar.

Sabe-se que a pressão parcial de oxigênio é um fator importante na redução de óxido de cromo. Justificam-se assim experimentos para uma pressão de oxigênio fixa. As condições moderadamente redutoras existem nos reatores *Vacuum Oxygen Decarburizing* (VOD) e *Argon Oxygen Degassing* (AOD).

Para minimizar a oxidação preferencial do cromo em relação ao carbono, usa-se baixar a pressão parcial do gás CO – que é produto da descarburização – através de vácuo ou de

diluição com gás argônio. No entanto, mesmo assim ocorre perda de cromo por oxidação, sendo necessário ao final do processo acrescentar silício para a recuperação de cromo.

Nos experimentos de Morita *et al.* (1999) as atividades dos óxidos de cromo das escórias foram derivadas a partir do teor de cromo de uma liga Cu-Cr, do coeficiente de atividade do cromo na liga Cu-Cr e das energias de Gibbs de formação de CrO e CrO_{1,5}. Para o cromo da liga em equilíbrio com CrO_{1,5} e com CrO utilizou-se coeficiente de atividade henriano: $\gamma_{\text{Cr(s) em Cu}}^0 = 11,0$.

O efeito do teor de cromo nas atividades dos óxidos de cromo de escória foi investigado para $X_{\text{CaO}} / X_{\text{SiO}_2} = 0,84 - 0,99$. Conforme pode ser visto pela Figura 8, a atividade do CrO_x aumenta linearmente com o teor de cromo da escória até $X_{\text{CrO}_x} = 0,15$. Esta relação linear sugere que a auto-interação do óxido de cromo na escória seja muito pequena, e que a formação de íons dicromato ou íons mais polimerizados não é presumível nesta faixa de concentração para $X_{\text{CaO}} / X_{\text{SiO}_2} = 0,84 - 0,99$. Já para teores de cromo mais elevados, a atividade aumenta de forma mais moderada com o teor de cromo, e se aproxima da unidade. Isto significa que o coeficiente de atividade do óxido de cromo se torna menor. A razão $\text{Cr}^{+3} / \text{Cr}^{+2}$ aumenta consideravelmente com o teor de cromo da escória. Isso pode ser atribuído às variações nos coeficientes de atividade dos óxidos CrO e CrO_{1,5}, que por sua vez acontecem devido à variação na composição da escória, embora a razão $X_{\text{CaO}} / X_{\text{SiO}_2}$ seja quase constante.

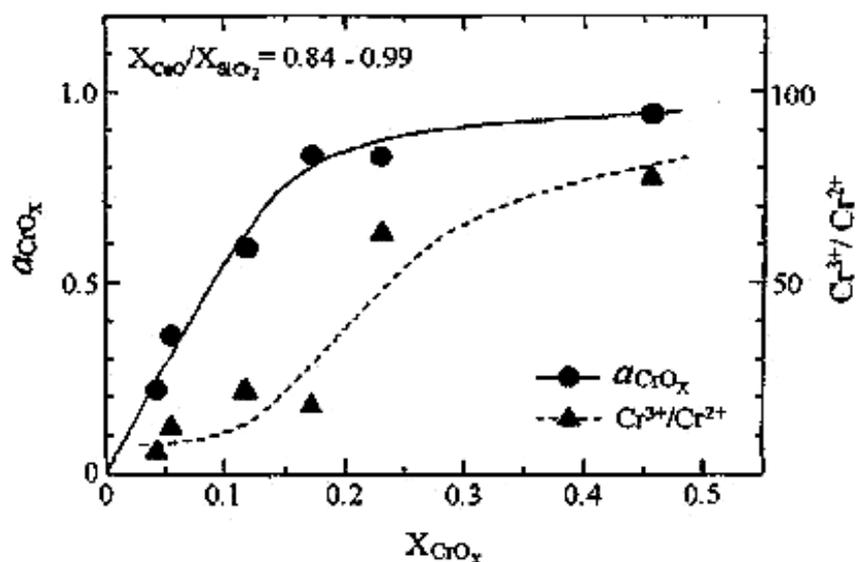


Figura 8 - Efeito da variação do teor de cromo em escória CaO-SiO₂-CrO_x. Ocorrem modificações em a_{CrO_x} e na razão $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, a 1600 °C e $p_{\text{O}_2} = 6,95 \times 10^{-11}$ atm.

Fonte: (MORITA *et al.*, 1999).

Através de medidas das atividades dos óxidos de cromo em um largo espectro de composições de escória, plotaram-se as linhas de iso-atividade de CrO_x (Figura 9). Vê-se que as solubilidades do $\text{CrO}_{1,5}$ e do CaCr_2O_4 caem drasticamente com o teor de cal da escória. Este diagrama é similar ao obtido por Xiao e Holappa, determinado para condições fortemente redutoras; no entanto, para esses últimos a região líquida é maior, atingindo o binário $\text{CrO}_x\text{-SiO}_2$. Verifica-se assim que ocorre uma diminuição na solubilidade do óxido de cromo quando a pressão parcial de oxigênio é maior.

Através da Figura 9 vê-se também que o controle da composição da escória é tão crítico, que uma diferença de apenas 10% no percentual mássico de cal pode duplicar a perda de cromo para a escória. Para minimizar as perdas de cromo por oxidação, poderiam ser recomendadas escórias de alta basicidade para a prática industrial, como, por exemplo, a escória 60% CaO - 40% SiO_2 ($X_{\text{CaO}} / X_{\text{SiO}_2} = 1,61$). No entanto, a oxidação de cromo do banho causa a precipitação de CaCr_2O_4 na escória. Através da curva de saturação do CaCr_2O_4 vê-se que os valores da atividade do CrO_x são maiores para menores teores de cal; com a atividade de CrO_x mais elevada, a precipitação da fase sólida CaCr_2O_4 é evitada. Desta forma, Morita *et al.* (1999) recomendam escória duplamente saturada para a prática industrial, ou seja, saturada em $\text{CrO}_{1,5}$ e CaCr_2O_4 . Esta escória localiza-se em $X_{\text{CaO}} / X_{\text{SiO}_2} = 1,47$ ($\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2 = 1,37$), a 1600 °C. Assim, além da minimização das perdas de cromo do banho, a precipitação de sólidos seria evitada.

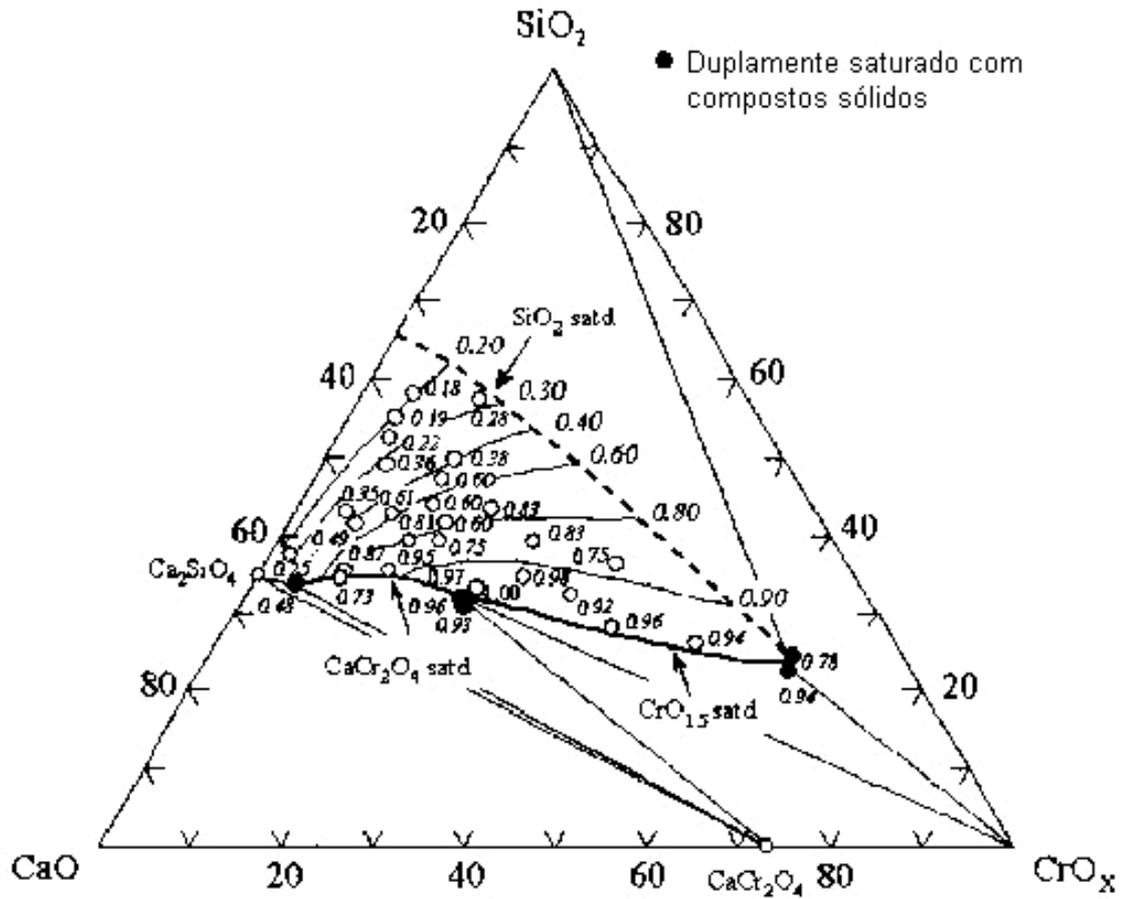


Figura 9 - Linhas de iso-atividade de CrO_x no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}_x$. Experimentos realizados a $1600\text{ }^\circ\text{C}$, com $p_{\text{O}_2} = 6,95 \times 10^{-11}\text{ atm}$.
Fonte: (MORITA *et al.*, 1999).

Recentemente, Morita *et al.* (2005) publicaram um trabalho experimental onde se estudaram as atividades dos óxidos de cromo em escórias, considerando a existência de magnésia e alumina.

A solubilidade do espinélio $\text{MgO.Cr}_2\text{O}_3$ foi avaliada para diferentes escórias, nas condições moderadamente redutoras. Este espinélio, também conhecido como picrocromita, é um típico componente da cromita não-dissolvida.

A pressão parcial de oxigênio e a composição da escória, além de influenciarem a atividade dos óxidos de cromo em escórias, afetam significativamente a solubilidade do $\text{MgO.Cr}_2\text{O}_3$.

Com o decréscimo da pressão parcial de oxigênio ocorre o aumento da solubilidade da picrocromita, e da fração $\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}^{3+}$ da escória (Figura 10). O alargamento da região líquida correspondente à picrocromita, com o decréscimo da pressão de oxigênio, pode ser visto na Figura 11.

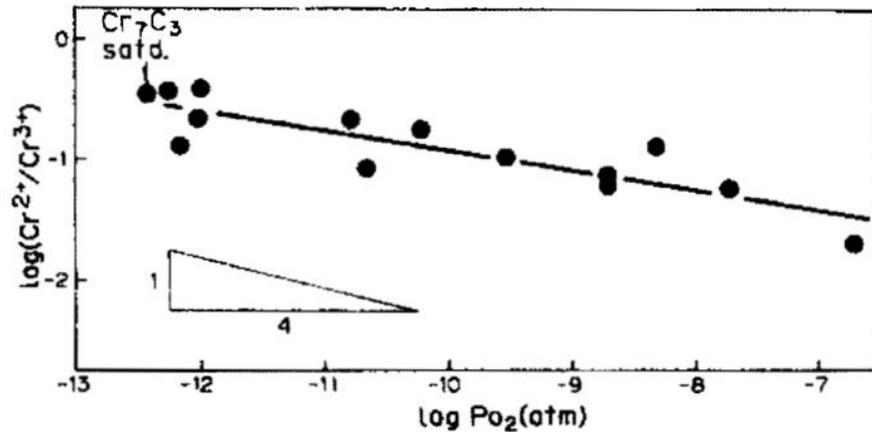


Figura 10 - Efeito da pressão parcial de oxigênio na razão $\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}^{3+}$ (em escória $\text{MgO-SiO}_2\text{-CrO}_x$). Escória saturada em Mg_2SiO_4 , a 1600°C .
Fonte: (MORITA *et al.*, 2005).

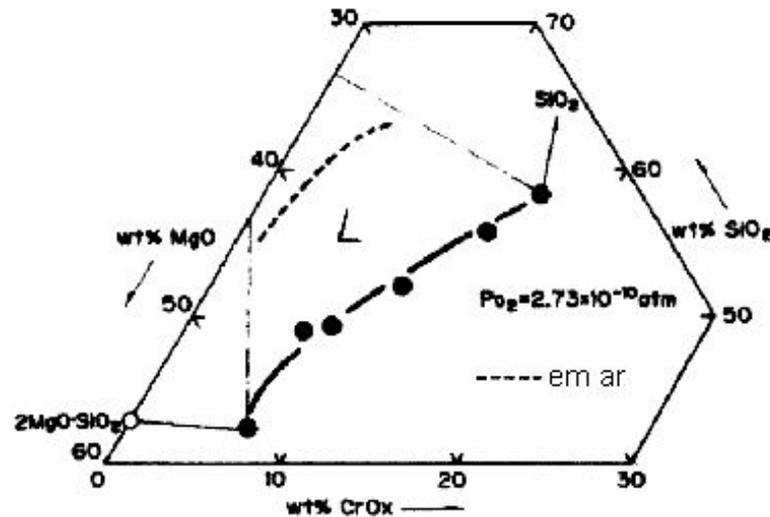


Figura 11 - Solubilidade da picrocromita em escória $\text{MgO-SiO}_2\text{-CrO}_x$. Temperatura de 1600°C e baixa pressão parcial de oxigênio.
Fonte: (MORITA *et al.*, 2005).

A presença de MgO na escória é resultado da dissociação de materiais refratários. Seu efeito foi investigado considerando-se uma escória de composição 41% CaO - 41% SiO_2 - 10% Al_2O_3 - 8% CrO_x . Verificou-se que a adição de MgO gera aumento contínuo e significativo na fração de cromo divalente; isto pode se explicado em função de variações nos coeficientes de atividade do CrO e do $\text{CrO}_{1,5}$ (Morita *et al.*, 2005).

Através da Figura 12, vê-se que o coeficiente de atividade do CrO_x cresce até o teor 2,5% MgO, e se mantém aproximadamente constante até 10% MgO. Para maiores teores, o coeficiente de atividade cai de forma brusca. A razão para o decréscimo quando acima de 10% MgO está ligada à precipitação da fase $\text{Mg}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$, que foi identificada por difração

de raios-x. Com este resultado, vê-se que uma escória com MgO entre 2,5% e 10% é a mais adequada para evitar perdas de cromo por oxidação.

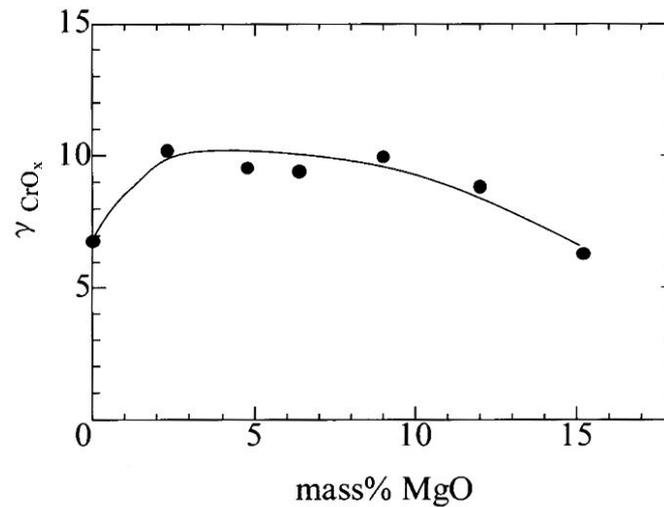


Figura 12 - Efeito da adição de MgO no coeficiente de atividade do CrO_x . Considerou-se a escória 41% CaO - 41% SiO_2 - 10% Al_2O_3 - 8% CrO_x , a 1600 °C e $pO_2 = 6,95 \times 10^{-11}$ atm.
Fonte: (MORITA *et al.*, 2005).

O efeito da Al_2O_3 foi investigado considerando-se a escória 43% CaO - 43% SiO_2 - 5% MgO - 9% CrO_x . Verificou-se que a razão Cr^{3+} / Cr^{2+} é quase constante até cerca de 7% de Al_2O_3 , e a partir deste ponto a razão aumenta devido a variações nos coeficientes de atividade dos óxidos CrO e $CrO_{1,5}$. Quanto ao coeficiente de atividade do CrO_x , não sofre variações significativas com o teor de Al_2O_3 . Ao contrário do que ocorreu com a adição de MgO, a precipitação de $Mg(Cr,Al)_2O_4$ não foi observada. A Al_2O_3 pode ser considerada um aditivo com efeitos positivos para esta escória analisada, pois diminui a temperatura *liquidus* e a viscosidade (Morita *et al.*, 2005).

O efeito da relação X_{CaO} / X_{SiO_2} na atividade dos óxidos de cromo da escória foi investigado considerando-se a escória 10% Al_2O_3 - 5% MgO - 10% CrO_x , e o resultado se encontra na Figura 13. Os coeficientes de atividade dos óxidos de cromo apresentam aumentos significativos até $X_{CaO} / X_{SiO_2} = 1,1$, de forma similar ao que acontece com o sistema que não contém MgO e Al_2O_3 . No entanto, após a fração $X_{CaO} / X_{SiO_2} = 1,1$ verifica-se diminuição nos coeficientes de atividade dos óxidos de cromo (Morita *et al.*, 2005). A precipitação da fase $Mg(Cr,Al)_2O_4$ foi observada para a razão $X_{CaO} / X_{SiO_2} = 1,3$. Esta precipitação diminui o coeficiente de atividade dos óxidos de cromo. No trabalho anterior de Morita e colaboradores (Morita *et al.*, 1999), onde os experimentos foram realizados com escória contendo apenas CaO- SiO_2 - CrO_x , observou-se

que os coeficientes de atividade dos óxidos de cromo aumentavam com o aumento da basicidade até $X_{CaO} / X_{SiO_2} = 1,5$.

Sumarizando, Morita e colaboradores sugeriram, com base em seu último trabalho (Morita *et al.*, 2005), a basicidade $X_{CaO} / X_{SiO_2} = 1,1$. Esta “nova” sugestão considerou a existência dos óxidos MgO e Al_2O_3 na escória. No trabalho anterior de Morita e colaboradores, que considerou escórias $CaO-SiO_2-CrO_x$, a razão X_{CaO} / X_{SiO_2} sugerida foi de 1,47.

E ainda, com base nos resultados que acabaram de ser comentados, Morita *et al.* (2005) recomendam a seguinte composição para a escória: 44% CaO - 39% SiO_2 - 11% Al_2O_3 - 6% MgO. Essa composição de escória minimizaria as perdas de cromo do banho, no processo de produção industrial de aço inoxidável, a 1600 °C.

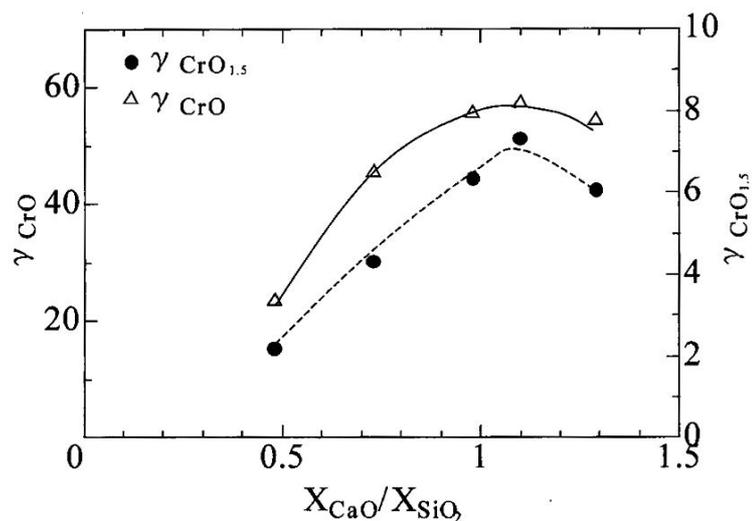


Figura 13 - Efeito da basicidade nos coeficientes de atividade dos óxidos $CrO_{1,5}$ e CrO. Considerou-se a escória CaO - SiO_2 - 10% Al_2O_3 - 5% MgO - 10% CrO_x , a 1600 °C e $p_{O_2} = 6,95 \times 10^{-11}$ atm.
Fonte: (MORITA *et al.*, 2005).

2.6 Termodinâmica Computacional

2.6.1 FactSage

O aplicativo FactSage é a fusão de dois aplicativos da Termodinâmica Computacional: FACT-Win e ChemSage. O FactSage é resultado da colaboração entre as instituições THERMFACT/CRCT (Montreal, Canadá) e GTT-Technologies (Aachen, Alemanha), e

consiste de uma série de bancos de dados termodinâmicos e módulos de manipulação de dados. Pode ser utilizado nas áreas da pirometalurgia, hidrometalurgia, eletroquímica, corrosão, cerâmicos, etc (FACTSAGE, 2007).

No FactSage existem duas espécies de bancos de dados termodinâmicos: compostos (substâncias puras) e soluções. Nos bancos de dados de compostos, encontram-se espécies sólidas, líquidas e gasosas estequiométricas. Nos bancos de dados de soluções, encontram-se ligas líquidas e sólidas, carbetos, nitretos e carbonitretos, soluções aquosas concentradas, cerâmicas, sais, mates, escórias, etc. Este *software* suporta diferentes modelos de solução, incluindo modelos polinomiais simples (polinômios de Redlich-Kister e de Legendre) combinados com extrapolações de alta ordem (Muggianu, Kohler, Toop), modelo *Unified Interaction Parameter* (UIP), modelos Quasiquímicos Modificados, modelo Pitzer, e modelos de sub-redes tais como o *Compound Energy Formalism* (CEF).

O módulo *Equilib* do aplicativo minimiza a energia de Gibbs de sistemas heterogêneos complexos. É possível calcular as concentrações das espécies químicas quando determinados elementos ou componentes reagem, atingindo o estado de equilíbrio químico. O usuário do aplicativo precisa tomar três ações, ao utilizar este módulo: 1) definir os reagentes; 2) selecionar as fases que são possíveis de existir no equilíbrio termodinâmico (compostos e soluções); 3) escolher as condições finais – temperatura e pressão, ou outras restrições. O resultado do cálculo considera o balanço de massa com respeito aos componentes do sistema, e corresponde ao valor mínimo da energia de Gibbs para as fases selecionadas como possíveis de existir no equilíbrio.

Um outro módulo do aplicativo é o *Phase Diagram*. Através deste é possível plotar e editar diagramas de fases unários, binários, ternários, e seções de diagramas de fases multicomponentes, onde os eixos podem ser combinações de temperatura, pressão, volume, composição, atividade, potencial químico, etc.

2.6.2 Bancos de dados termodinâmicos

Um banco de dados termodinâmico é, na sua essência, um conjunto de diversos modelos paramétricos de energia de Gibbs, relacionados às fases de sistemas binários e ternários (FRIES; SUNDMAN, 2005). Estes modelos são, normalmente, construídos em diferentes lugares e épocas. O modelamento paramétrico é conhecido como técnica Calphad, e utiliza toda espécie de dado experimental, tais como diagramas de fases, entalpias,

potenciais químicos, etc. A avaliação crítica dos dados experimentais combinados com a determinação dos parâmetros do modelo para a energia de Gibbs, através de ajuste por mínimos quadrados, resulta em um sistema avaliado (*assessed system*). O desenvolvimento de aplicações que utilizam valores calculados a partir das energias de Gibbs modeladas deu origem ao campo denominado Termodinâmica Computacional.

Em um banco de dados termodinâmico, as energias de Gibbs para cada fase são descritas em função da temperatura, pressão e composição, para diferentes estados estáveis e metaestáveis. Um banco de dados termodinâmico usualmente é aplicável para sistemas multicomponentes, contendo até vinte elementos. Ele permite cálculos rápidos de equilíbrio de fases, e de propriedades termodinâmicas de ligas com diversos componentes, mesmo para intervalos onde experimentos não são possíveis. No entanto, eles não possuem propriedades preditivas, *e. g.*, não podem prever a existência de uma fase que não passou pela etapa de avaliação. Mas podem, por extrapolação, prever as faixas de estabilidade de fases com múltiplos componentes.

Quando um banco de dados termodinâmico é construído, os melhores sistemas binários e ternários avaliados devem ser escolhidos. Quando estes sistemas avaliados são combinados surgem muitos parâmetros que não foram avaliados, o que torna necessária comparação com dados experimentais para que as extrapolações sejam possíveis. Uma consequência disto pode ser a necessidade de modificar alguns sistemas binários e ternários.

Através da experiência sabe-se que um banco de dados termodinâmico deve incluir muitos sistemas ternários avaliados, para tornar as extrapolações para sistemas multicomponentes razoáveis.

Podem parecer questionáveis tantos esforços científicos no desenvolvimento e manutenção de bancos de dados termodinâmicos, que não fornecem valores melhores do que experimentos cuidadosamente realizados. No entanto, existem vantagens no uso destes bancos de dados, que compensam todo o esforço realizado: descrição precisa, condensada e consistente de milhões de pontos de dados experimentais, acumulados durante mais de cem anos; informações sobre fases metaestáveis; possibilidade de simulação de transformações de fase, ou de processos; extrapolações para temperaturas finitas.

Em relação a processos, para que o comportamento de materiais de vários componentes seja simulado são necessários dados reais. Um banco de dados termodinâmico é o único método factível para prover muitos destes dados.

2.6.3 Produção de aço inoxidável

O modelamento termodinâmico por meio de ferramenta computacional é uma técnica interessante para analisar questões básicas sobre as quais a tecnologia da produção de aço inoxidável se fundamenta (HECK; VILELA, 2005). Através do modelamento torna-se possível obter aperfeiçoamentos nas operações executadas durante a produção, que incluem a redução da perda de insumos valiosos para o processo, como o cromo metálico; isto poderia ser conseguido através do incremento do seu rendimento em algumas etapas da produção e pelo seu reaproveitamento por reciclagem em outras.

O modelamento termodinâmico se refere a um caso limite, que se estabelece quando não existem resistências de ordem cinética que possam impedir ou dificultar as reações e processos físico-químicos do processo em questão. Considerando um sistema escória e banho metálico, na produção de aço, não existe equilíbrio químico com a atmosfera, que possui pressão parcial de oxigênio de 0,21 atm. Mas por outro lado, pelo fato da cinética da oxidação do banho metálico ser lenta, pode-se considerar que o equilíbrio químico é atingido na interface escória-banho. Esta cinética é lenta devido à grande massa do banho, e também por causa da escória, que evita o contato com o ar. Desta forma, trabalha-se com uma atmosfera redutora, criada e mantida pela massa de elementos metálicos reduzidos que formam o banho metálico.

Heck e Vilela (2005) estudaram o equilíbrio termodinâmico entre ferro, cromo e oxigênio. Na temperatura de 1600 °C e pressões muito baixas, para teores de cromo da ordem de 20%, existem para esse sistema as seguintes fases em equilíbrio: atmosfera (constituída deliberadamente apenas por oxigênio), banho (solução de ferro líquido contendo dissolvidos Cr e O), e o óxido sólido Cr_2O_3 . O teor de cromo dissolvido no banho que limita a fronteira entre os óxidos sólidos Cr_2O_3 e $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ é de 3,7% (calculado via FactSage), e corresponde ao teor de oxigênio dissolvido de 0,035%. Quando há equilíbrio entre estas quatro fases tem-se apenas um grau de liberdade, de acordo com a regra das fases de Gibbs. Esses equilíbrios mencionados podem ser visualizados através da Figura 14, que é uma compilação de dados experimentais de diversos pesquisadores, encontrada no trabalho de Itoh, Nagasaka e Hino (2000).

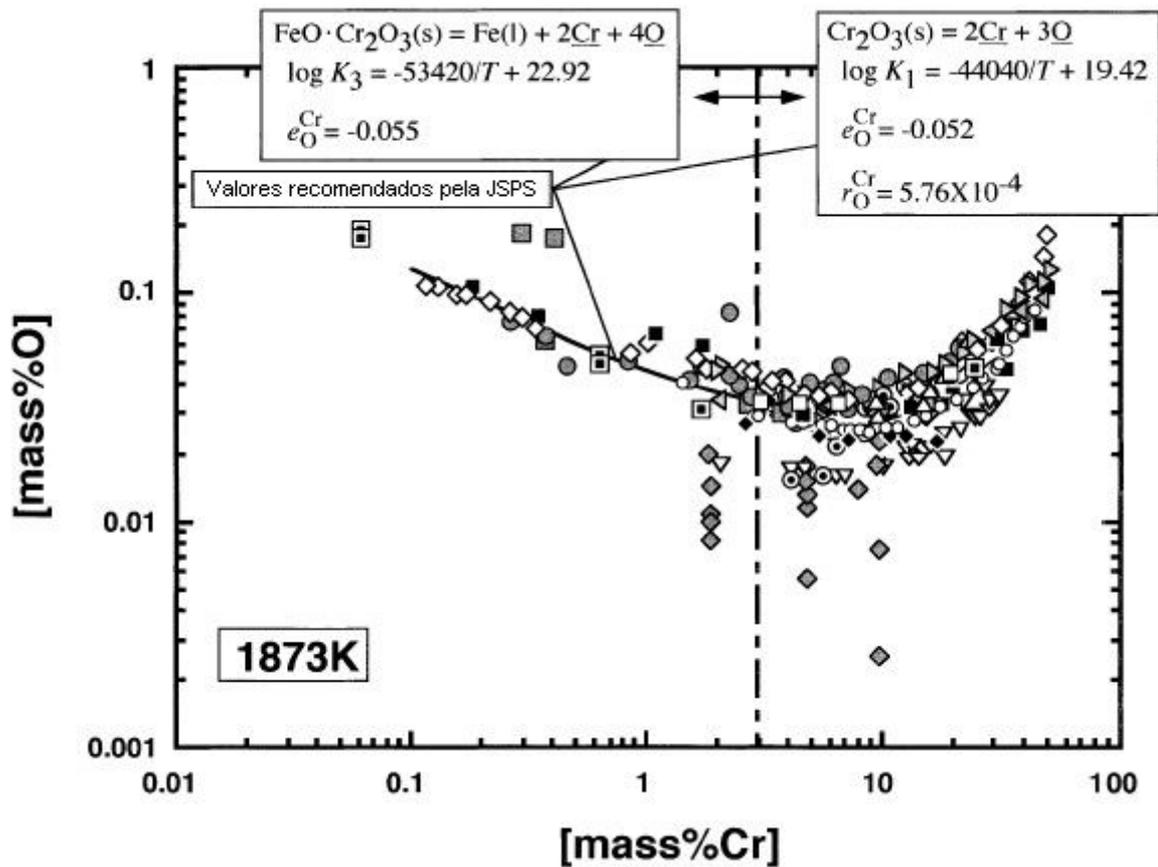


Figura 14 – Equilíbrio do sistema Fe-Cr-O a 1600 °C.
 Fonte: (ITOH; NAGASAKA; HINO, 2000).

Itoh, Nagasaka e Hino (2000) confirmaram experimentalmente que para o sistema Fe-Cr-O, em elevados teores de cromo, tem-se o equilíbrio $2\text{Cr} + 3\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$.

O sistema Fe-Cr-O calculado por Heck, Silva e Vilela (2007), a 1600 °C, encontra-se na Figura 15.

A Figura 16 mostra o sistema Fe-Cr-O para a temperatura de 1700 °C. Na Figura 17, tem-se uma região ampliada da Figura 16, onde se pode ver a fase sólida Cr_3O_4 , que não existe no binário Cr-O da conhecida coletânea de diagramas de fases de Levin, Robbins e Mcmurdie (1985), porque era considerada metaestável. No entanto, após o trabalho de Toker, Darken e Muan (1991), a fase $\text{Cr}_3\text{O}_4(\text{s})$ passou a ser considerada estável.

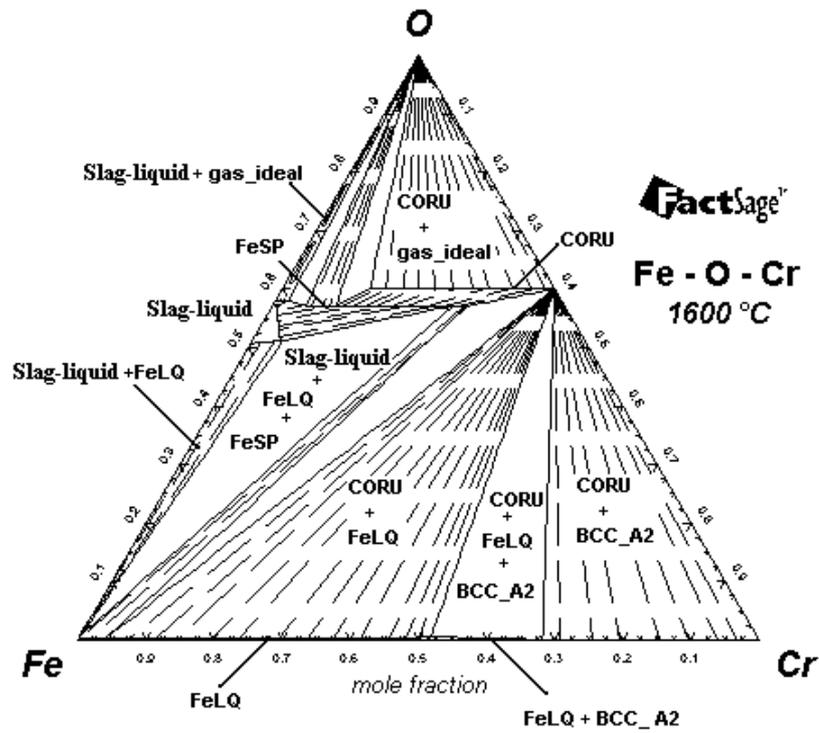


Figura 15 - Sistema Fe-Cr-O a 1600°C.
Fonte: (HECK; SILVA; VILELA, 2007).

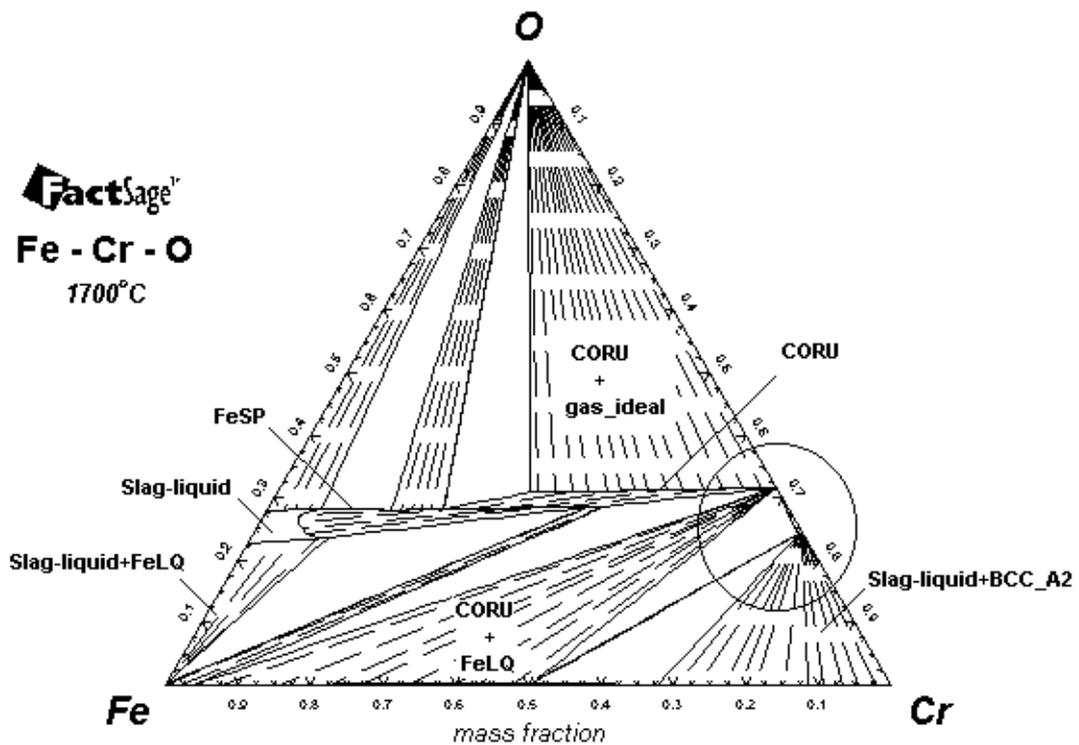


Figura 16 - Sistema Fe-Cr-O à 1700°C.
Fonte: (HECK; SILVA; VILELA, 2007).

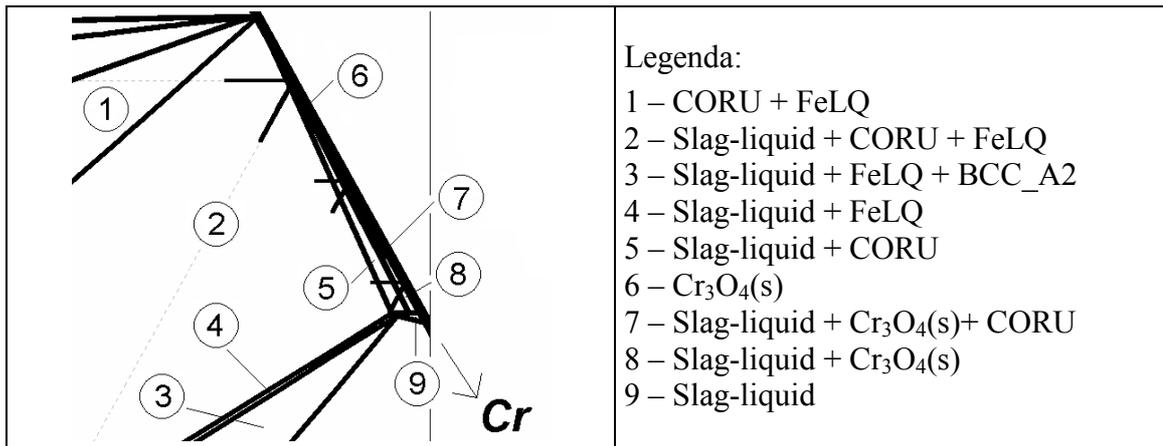


Figura 17 - Região ampliada do sistema Fe-Cr-O a 1700°C.
Fonte: (HECK; SILVA; VILELA, 2007).

Heck e Vilela (2006) estudaram um sistema escória e banho, a 1600 °C, considerando CaO e Cr₂O₃ na escória, e Si como redutor do óxido de cromo. Através de cálculos com o aplicativo FactSage, mostraram a importância da cal na redução do óxido de cromo para o banho metálico; sobre o cromo, verificaram uma tendência de que esse metal seja encontrado nas fases sólidas da escória. Além disto também mostraram que, para uma menor quantidade de oxigênio no sistema, a quantidade de cromo da fração sólida da escória é menor.

Bielefeldt *et al.* (2006) estudaram o desenvolvimento de aços com o auxílio da Termodinâmica Computacional, visando o controle de inclusões. A Termodinâmica Computacional tem sido uma ferramenta importante para a Engenharia das Inclusões. No entanto, esses pesquisadores afirmam que *softwares* termodinâmicos devem ser utilizados com bastante cuidado; isso porque estes aplicativos sempre fornecem algum resultado, e é difícil e trabalhoso saber se este resultado é correto para o caso em estudo. Para contornar este problema, critérios rigorosos na escolha dos dados de entrada e dos bancos de dados são fundamentais, além de ser necessário o conhecimento prévio do sistema em estudo. A escolha de um banco de dados incorreto, desatualizado, ou a sua falta, pode levar a resultados errôneos ou imprecisos.

Bielefeldt *et al.* (2006) chamam atenção ainda para o fato de que experimentos em escala de laboratório são fundamentais para o entendimento dos fenômenos envolvidos, pois a variabilidade natural dos processos industriais não permite a total compreensão dos mesmos. Em escala de laboratório é possível estudar a fundo os fenômenos envolvidos, realizar ajustes nos bancos de dados existentes ou ainda criar novos bancos de dados para o aplicativo computacional. Desta forma os resultados dos estudos em escala de laboratório, após

comparação com resultados da termodinâmica computacional, podem ser aplicados em escala industrial.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Durante a produção de aço inoxidável em forno elétrico a arco, nas temperaturas entre 1600 e 1700 °C, há um sistema composto de escória e banho metálico.

O presente trabalho segue a premissa de que, a partir da determinação de equilíbrios locais, pode-se entender um sistema como um todo. Adotou-se a postura de começar de sistemas simples, em grau crescente de complexidade, com o objetivo de se obter uma melhor visão de um sistema complexo.

Para avaliar a possibilidade de aproveitamento do resíduo de couro na produção de aço inoxidável, as seguintes etapas foram seguidas:

- a) acompanhamento da produção de aço inoxidável – especial atenção foi dada aos processos relacionados ao forno elétrico a arco, durante produção de aço inoxidável;
- b) reprodução de diagramas de fases da literatura – diagramas de fases foram reproduzidos em grau crescente de complexidade, nas temperaturas de interesse (1600 - 1700 °C). Isto permitiu conhecer os bancos de dados disponíveis e determinar as fases que podem existir no equilíbrio termodinâmico (informações necessárias para os cálculos subsequentes);
- c) simulação de experimentos da literatura – através da Termodinâmica Computacional, reproduziram-se experimentos da literatura, que foram realizados com o objetivo de entender a natureza das escórias de aço inoxidável;
- d) simulação da recuperação de cromo a partir de escória de aço inoxidável – cálculos foram realizados tendo-se como ponto de partida o equilíbrio químico em altas temperaturas (1600 e 1700 °C) de sistemas escória-banho. Desta forma, avaliou-se a possibilidade de aproveitamento do cromo da cinza de couro na produção de aço.

O *software* utilizado para as simulações é o FactSage 5.3.1, descrito por Bale *et al.* (2002). As condições de equilíbrios heterogêneos complexos são determinadas pela utilização de um algoritmo minimizador de energia de Gibbs, deste aplicativo, através do módulo *Equilib*. Para realizar isso, contudo, são necessários bancos de dados de substâncias puras e de soluções.

Os seguintes bancos de dados foram empregados:

- a) FactSage 5.00 soluções (2001), contendo dados de fases soluções;
- b) FactSage 5.00 compostos (2001), contendo dados de 4429 compostos sólidos, líquidos, gasosos e iônicos.

O aplicativo pode manipular simultaneamente até quarenta fases do tipo mistura (solução) em um único cálculo de equilíbrio, além de compostos. As fases utilizadas no presente trabalho, determinadas após o trabalho de reprodução de diagramas de fases da literatura, se encontram no Apêndice A.

Todos os cálculos do item Resultados e Discussão foram realizados nas condições fortemente redutoras, ou seja, sem atmosfera imposta ao sistema.

Quanto aos dados de entrada para os cálculos de equilíbrio, fizeram-se “manipulações” para que fosse possível a obtenção de determinados estados de equilíbrio iniciais; a partir desses equilíbrios iniciais novos equilíbrios foram calculados. Por exemplo, para a obtenção de uma escória CaO-SiO₂ de basicidade binária mássica igual à unidade no equilíbrio (quantidades iguais de cal e sílica), a quantidade de sílica fornecida como dado de entrada precisou ser maior do que a de cal, pois o banho metálico age como um “sorvedouro” de silício, ou seja, determinada quantidade de sílica se dissocia em Si e O, além de ocorrer aumento na pressão de oxigênio do sistema.

A fase banho (“ferro líquido”), que foi uma das fases utilizadas no presente trabalho, contempla o conceito de “associados” como, por exemplo, M*O e M₂*O, descrito por Jung, Deckerov e Pelton (2004). Segundo os criadores desse conceito, é possível representar de forma mais adequada do que no modelo clássico de Wagner a forte interação que existe entre o oxigênio dissolvido e alguns solutos presentes no ferro líquido.

As fases Cr₂O₃ e FeO·Cr₂O₃ estão representadas nos dados termodinâmicos como soluções sólidas, CORU e FeSP, respectivamente, e não como compostos. O composto Cr₃O₄(s) foi incluído nos cálculos porque, de acordo com o diagrama de equilíbrio Cr-O, esta fase existe acima de aproximadamente 1650°C, conforme já mencionado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Fundamentos termodinâmicos dos sistemas envolvidos na redução de óxido de cromo a partir de escória

Um estudo foi realizado para avaliar a redução de óxido de cromo a partir de escórias, utilizando-se o aplicativo FactSage como ferramenta. Para tal, diversos diagramas de fases da literatura foram reproduzidos, para efeito de validação dos raciocínios sugeridos. As fases informadas ao aplicativo como possíveis no equilíbrio se encontram no Apêndice A.

Este estudo, que é apresentado a seguir, teve como motivação avaliar a redução de óxido de cromo em uma escória gerada em forno elétrico a arco, na produção de aço inoxidável. Partiu-se de sistemas simples, em ordem crescente de complexidade.

4.1.1 Cr-O

O sistema Cr-O encontra-se calculado na Figura 18, e é coerente com o obtido experimentalmente por Toker, Darken e Muan (1991) – Figura 19. Antes do trabalho desses pesquisadores a fase Cr_3O_4 era considerada metaestável, e por esta razão não fazia parte do diagrama de equilíbrio. Por exemplo, no diagrama de fases da coletânea de Levin, Robbins e Mcmurdie (1985), a fase Cr_3O_4 não existe (Figura 20).

Essa divergência mostra a importância de se conhecer o sistema em estudo. O FactSage é capaz de reproduzir os dois diagramas Cr-O supracitados, dependendo das fases que são informadas ao aplicativo como possíveis no equilíbrio.

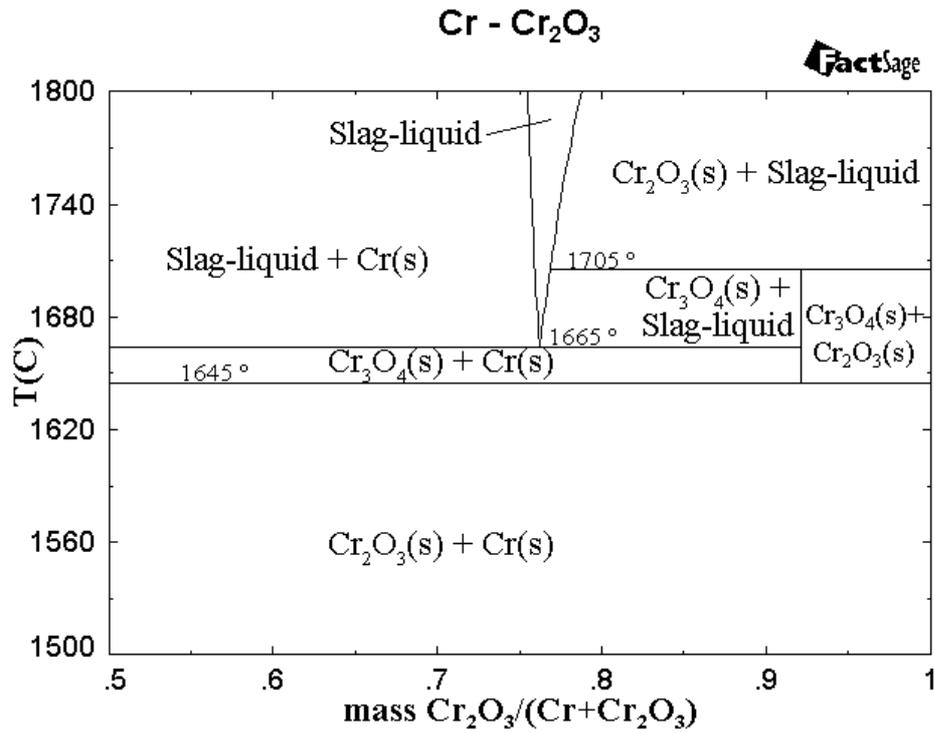


Figura 18 – Sistema Cr-O calculado.

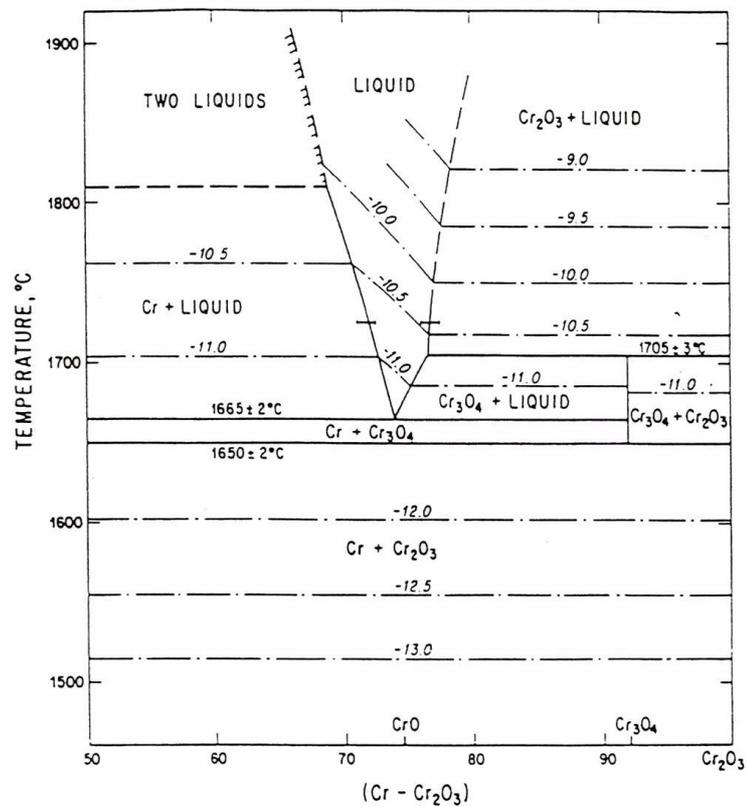


Figura 19 - Sistema Cr-O da literatura.
Fonte: (TOKER; DARKEN; MUAN, 1991).

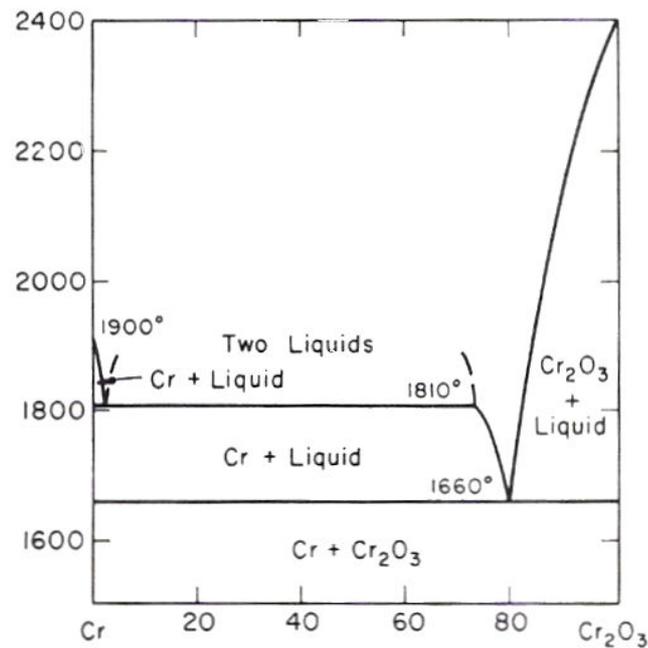


Figura 20 - Sistema Cr-O da literatura, extraído da coletânea de diagramas de fases de Levin e colaboradores.
Fonte: (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1985).

4.1.2 Fe-O

O sistema Fe-O calculado se encontra na Figura 21, e não é coerente com o diagrama da literatura (Figura 22) em determinadas regiões.

Não havia bancos de dados disponíveis para representar a magnetita e a hematita como soluções sólidas; por causa disso, elas aparecem no diagrama calculado como sólidos puros. A wustita pôde ser representada como solução sólida (*Monoxide* na figura). No entanto, para as temperaturas de interesse na fabricação de aço, o diagrama calculado é coerente.

A wustita tem composição variável e não é estável abaixo de 560 °C. O óxido ferroso estequiométrico não existe, e a wustita tem composição aproximada Fe_{0,95}O na faixa de temperatura entre 800 e 1371 °C. Como a wustita é deficiente em cátions de ferro, a eletroneutralidade é mantida pela presença de alguns cátions de ferro trivalentes juntamente com cátions divalentes.

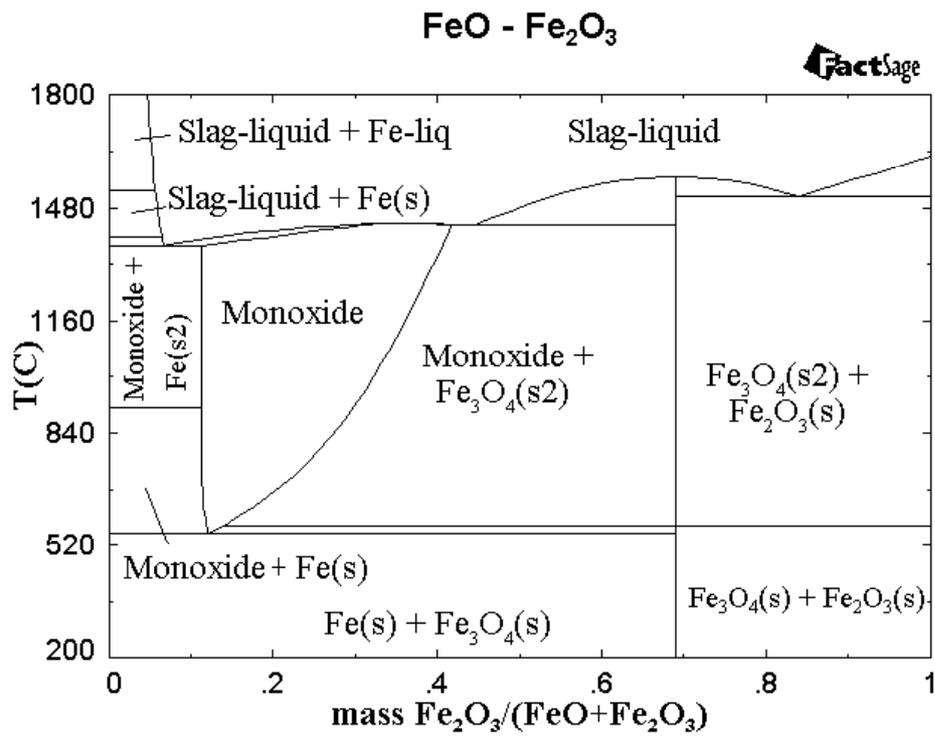


Figura 21 - Sistema Fe-O calculado.

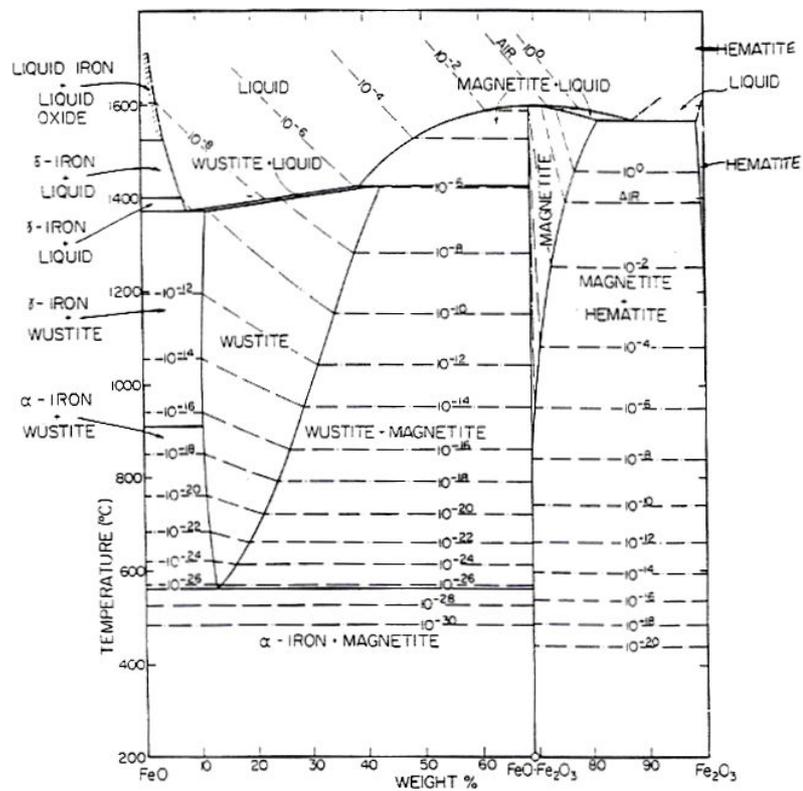


Figura 22 - Sistema Fe-O da literatura.
Fonte: (TOKER; DARKEN; MUAN, 1991).

4.1.3 Fe-Cr

O binário Fe-Cr calculado (Figura 23) é, de uma maneira geral, pouco coerente com o da literatura (Figura 24). Vê-se que o diagrama de fases calculado é coerente apenas até cerca de 20% de cromo. Isto aconteceu devido a problemas com o modelamento da fase ferro líquido (*Fe-liq*). Se o sistema Fe-Cr é calculado para temperaturas onde a solução ferro líquido não é necessária, o diagrama calculado é coerente com o da literatura.

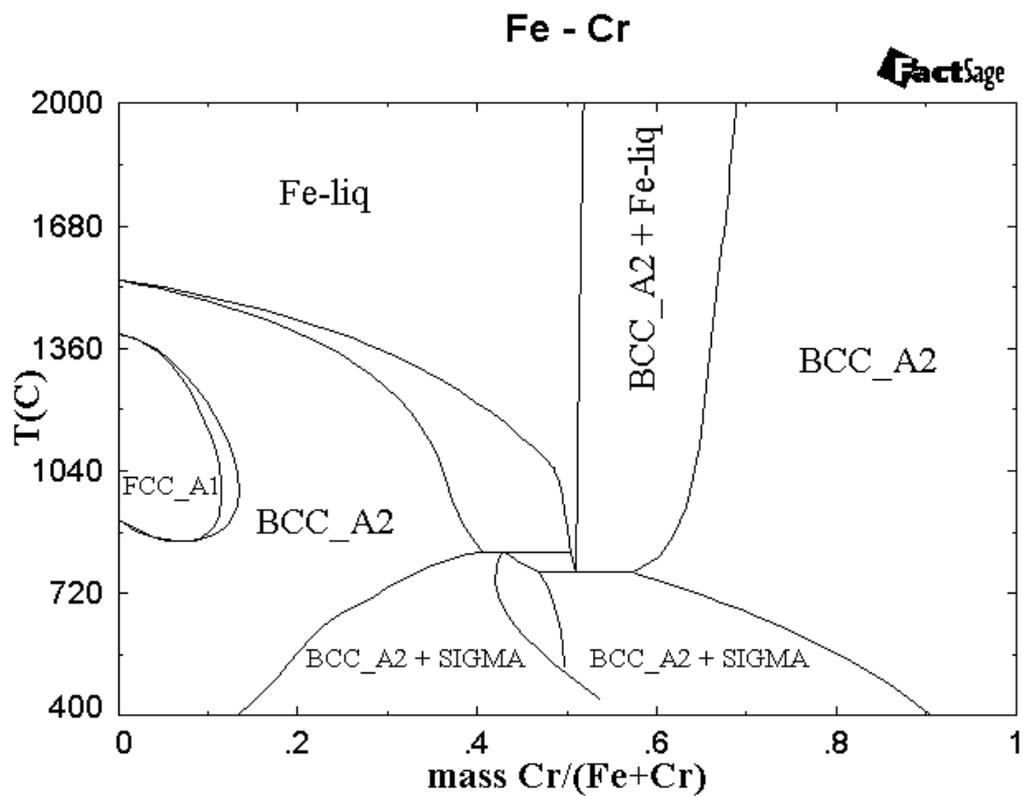


Figura 23 - Sistema Fe-Cr calculado.

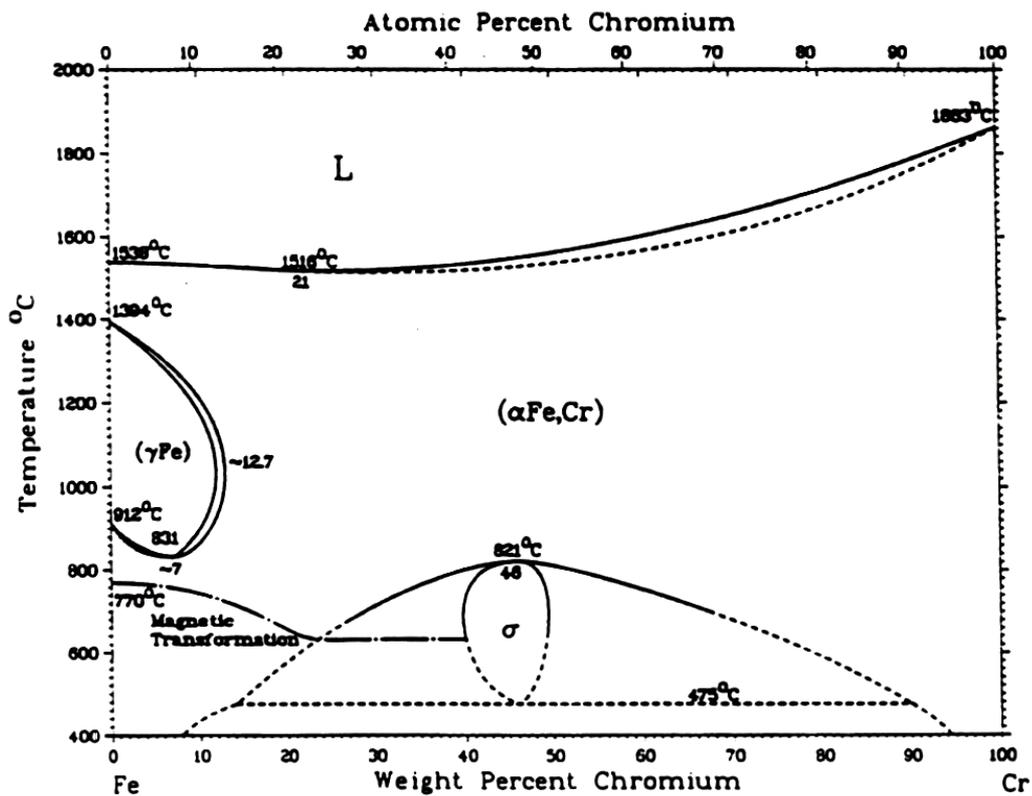


Figura 24 - Sistema Fe-Cr da literatura.
Fonte: (TOKER; DARKEN; MUAN, 1991).

4.1.4 Fe-Cr-O

O sistema Fe-Cr-O corresponde ao sistema Cr-O com a presença de um banho de ferro líquido.

Os diagramas do sistema Fe-Cr-O a 1600 °C e a 1700 °C se mostram coerentes com dados da literatura, com algumas diferenças na região com alto teor de cromo, conforme calculado por Heck, Silva e Vilela (2007). Isso está relacionado à fase “ferro-líquido”, que, conforme já visto, causa problemas na reprodução do binário Fe-Cr para altos teores de cromo.

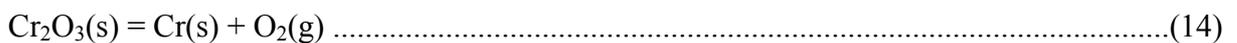
A Figura 25 mostra parte do ternário Fe-Cr-O calculado com o FactSage, para a temperatura de 1700°C.

Adicionando-se um pouco de Cr_2O_3 a um sistema que contém inicialmente apenas ferro – com o intuito de simular a adição da cinza de couro ao banho – o equilíbrio se estabelece em um ponto do sistema onde há um campo binário, com equilíbrio entre as fases: ferro líquido e espinélio de ferro (C8 e linha cinzenta que liga o Fe ao Cr_2O_3). O ferro,

atuando como um redutor, reduz parte do óxido de cromo, oxidando-se. O teor de Cr na fase ferro líquido, nesta região, contudo, é muito pequeno. Na medida em que mais óxido de cromo é adicionado ao sistema, a composição global (em termos de Fe, Cr e O) atinge a fronteira com o campo ternário (indicado como “R” na Figura 25), campo que apresenta o equilíbrio entre as fases: ferro líquido, espinélio de ferro e Cr₂O₃. O teor de Cr do ferro líquido, a partir deste ponto, permanece invariável, com aproximadamente 4% de Cr em massa – e é muito pequeno para os objetivos de recuperação do cromo da cinza.

Uma análise um pouco mais próxima da realidade – considerando-se que o forno elétrico a arco contém inicialmente “sucata” de aço inox – mostra que o sistema inicia com a composição aproximada daquela do ponto “S” na Figura 25 (ignorando-se propositadamente o teor de Ni). A adição de qualquer quantidade de óxido de cromo levará o sistema “imediatamente” ao campo binário (C7), com equilíbrio entre as fases ferro líquido e Cr₂O₃. Adições posteriores modificarão apenas a proporção entre as duas fases em equilíbrio – isto se deve à existência de *tie-lines* (linhas de correspondência) entre as duas fases. Num diagrama binário este fato é bem conhecido e leva o nome de regra da alavanca ou da balança. Salienta-se que o teor de cromo na fase ferro líquido permanece constante – o que indica que o poder redutor do ferro é anulado pela elevada concentração inicial de cromo no banho.

A dificuldade da redução de óxido de cromo, segundo a reação estequiométrica



se explica pelo baixo valor da constante de equilíbrio (*K*), de $5,67 \times 10^{-24}$ à temperatura de 1700 °C (valor calculado via FactSage), determinada pela expressão

$$K = \frac{a_{\text{Cr}} \cdot P_{\text{O}_2}}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}} \dots\dots\dots(15)$$

Os estados dos reagentes se modificarão com a existência de um banho metálico, e de uma escória contendo outros constituintes (cal, sílica, etc). Desta forma, o valor de *K* poderá ser alterado de forma a vir a favorecer a redução de óxido de cromo; na seqüência, algumas dessas possibilidades serão abordadas de forma sistemática.

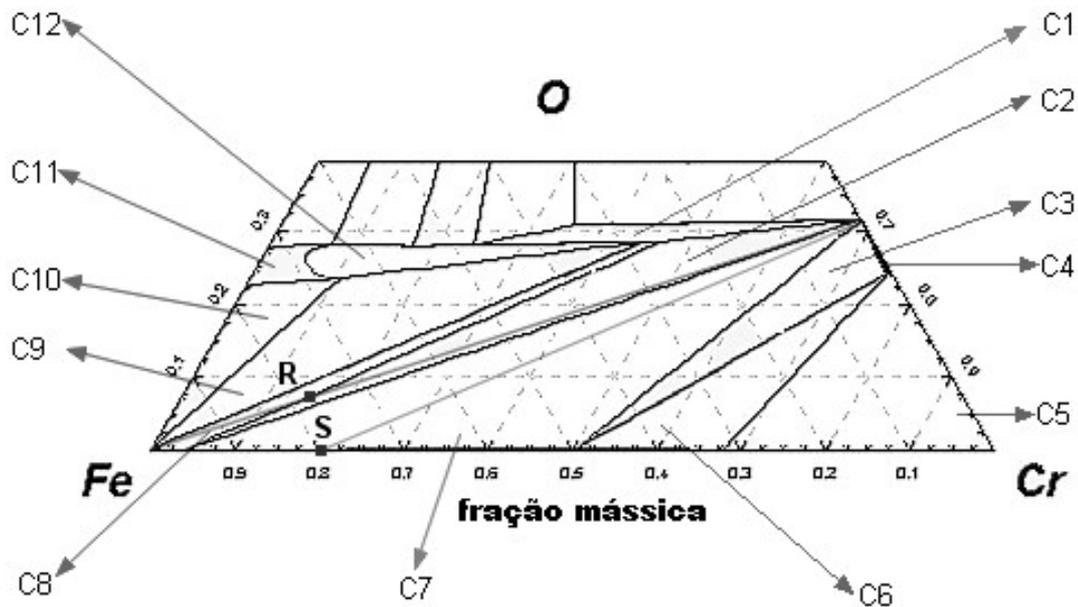


Figura 25 - Sistema Fe-Cr-O calculado a 1700°C. As fases presentes nas principais regiões são:

- | | |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| C1 = espinélio de ferro + Cr_2O_3 | C8 = espinélio de ferro + ferro líquido |
| C2 = espinélio de ferro + Cr_2O_3 + ferro líquido | C9 = espinélio de ferro + ferro líquido +
escória líquida |
| C3 = escória líquida + ferro líquido + Cr_2O_3 | C10 = escória líquida + ferro líquido |
| C4 = escória líquida + Cr_3O_4 | C11 = escória líquida |
| C5 = escória líquida + alfa | C12 = escória líquida + espinélio de ferro |
| C6 = escória líquida + ferro líquido + alfa | |
| C7 = ferro líquido + Cr_2O_3 | |

4.1.5 Fe-Cr-O-Ca

Na produção de aço inoxidável via forno elétrico a arco, funde-se uma carga composta de sucata de aço inoxidável e cal, e atinge-se a temperatura de 1700 °C.

Inicialmente, estudou-se o comportamento de óxido de cromo em uma escória contendo apenas cal.

Este binário calculado (Figura 26) é bastante próximo ao da literatura (Figura 27). Vê-se que o Cr_2O_3 adicionado ao sistema se liga com a cal, formando um espinélio de cálcio ($\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \alpha$), até 73% de Cr_2O_3 .

Com o ternário Fe-Cr-O e o binário $\text{CaO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ validados, tem-se a confiança necessária para realizar alguns cálculos no módulo “Equilib” do aplicativo.

Adicionando-se CaO a um banho metálico contendo ferro e cromo nas proporções aproximadas da sucata de aço inoxidável (Fe:Cr = 74:18), à temperatura de 1700 °C e volume

constante, até a quantidade de 70 kg CaO/ t Fe, constata-se que as únicas fases presentes são: a atmosfera ($p_{O_2} = 2,4 \times 10^{-17}$ atm), o banho e a cal.

O efeito da adição de óxido de cromo a este sistema é o retorno da fase espinélio ao equilíbrio – desta vez, porém, ao invés do espinélio de ferro, o espinélio de cálcio: $CaO \cdot Cr_2O_3 - \alpha$. A atmosfera continua redutora, com pressão de oxigênio mais elevada ($p_{O_2} = 7,6 \times 10^{-12}$ atm), correspondendo àquela da decomposição do Cr_2O_3 . Enquanto a fração mássica de Cr_2O_3 for menor do que 0,73 – no sistema $CaO - Cr_2O_3$ – o óxido de cromo reagirá totalmente com a cal, desaparecendo do sistema. Conclui-se que a interação entre os dois óxidos se comporta de acordo com o diagrama binário simples $CaO - Cr_2O_3$ (Figura 26), que é apresentado na literatura sob condições oxidantes e redutoras (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1985) mesmo com a presença de grande quantidade de ferro metálico (do banho) no sistema. Isto se deve à grande afinidade do Cr e do Ca com o oxigênio, bem como às quantidades relativas entre os metais e o gás.

Verifica-se que as transformações mencionadas acabam por não afetar o teor de cromo do banho, deixando-o praticamente inalterado.

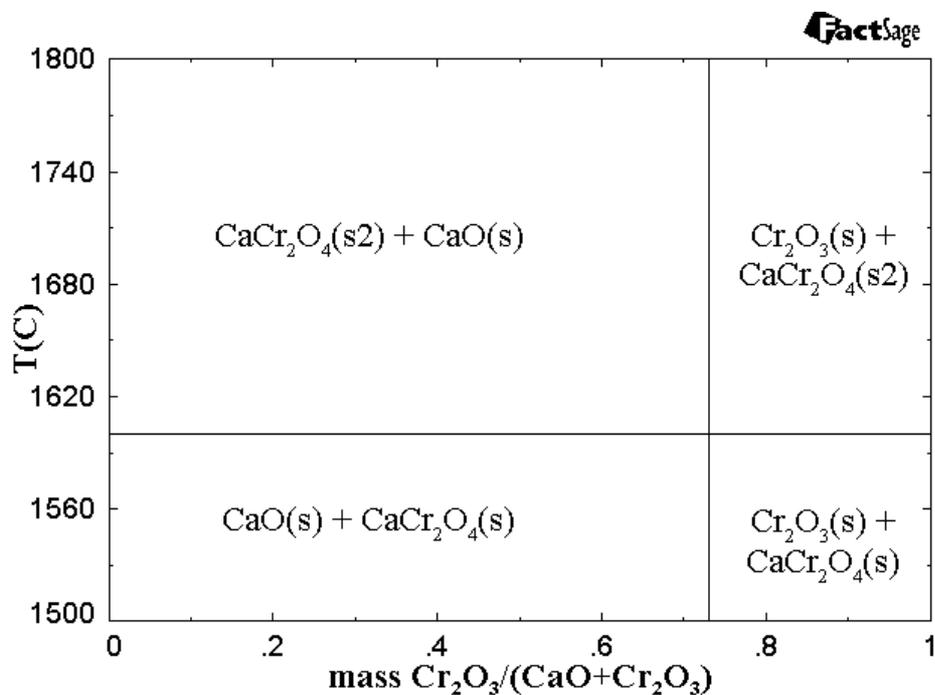


Figura 26 - Sistema $CaO - Cr_2O_3$ calculado.

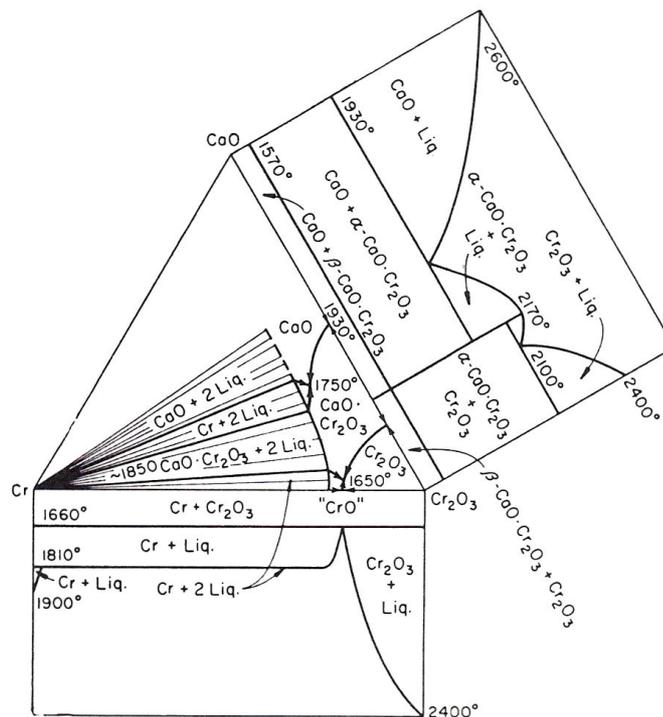


Figura 27 - Sistema CaO-Cr₂O₃ da literatura, supostamente para baixas pressões de O₂.
Fonte: (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1985).

4.1.6 Fe-Cr-O-Si

Na seqüência se encontra um estudo do comportamento de óxido de cromo em uma escória contendo apenas sílica, que é resultante (na prática industrial) da oxidação do silício contido na carga do reator.

Os sistemas Si-O e Cr₂O₃-SiO₂ foram calculados via aplicativo, para as temperaturas entre 1500 e 1800 °C (Figuras 1-4 do Apêndice B).

Adicionando-se SiO₂ a um banho metálico gerado a partir da fusão de sucata contendo 74 t de ferro e 18 t de Cr, à temperatura de 1700 °C e volume constante, constata-se que até a adição de 3,4 t de SiO₂ as únicas fases presentes são: atmosfera ($p_{O_2} \sim 10^{-10}$ atm), banho (contendo todo o silício do sistema) e Cr₂O₃(s). Até esse ponto, pode-se dizer que com a adição de sílica ocorre a redução da sílica pelo cromo do banho, que leva à formação de Cr₂O₃(s) e Si. Dessa forma, o cromo do banho diminui com a adição de sílica.

A partir de 3,4 t de SiO₂ o banho não tem mais capacidade de absorver silício, e surge a fase escória líquida, que contém essencialmente sílica e óxidos de cromo (trivalente e divalente, esse último em maior quantidade). A redução da sílica com o cromo do banho

forma óxidos de cromo na escória líquida (CrO e Cr_2O_3). O cromo trivalente sólido é transferido para a fase escória líquida. O cromo do banho líquido continua diminuindo.

Com a adição de 7 t de SiO_2 não há mais cromo trivalente sólido no sistema. Nesse ponto as únicas fases que existem são escória líquida, banho e atmosfera. Continuando com a adição de sílica, essa é absorvida pela escória até a sua saturação, que acontece com a quantidade de 15 t; nesse ponto surge a fase cristobalita. O cromo do banho diminui até esse ponto, e, para qualquer quantidade extra de sílica adicionada, o teor de cromo do metal permanece constante.

4.1.7 Fe-Cr-O-Ca-Si

O comportamento de escória contendo cal, sílica e óxido de cromo é estudado na seqüência.

Segundo Pretorius e Nunnington (2002), em escória de forno elétrico a arco gerada na produção de aço inoxidável há normalmente, no máximo, 5% Cr_2O_3 . No entanto, sob condições mais oxidantes, pode-se ter na prática industrial a proporção $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1:1:1$ (o óxido de cromo da escória tem as valências divalente e trivalente, que foram representadas aqui apenas como cromo trivalente por razões de simplicidade).

O binário CaO-SiO_2 calculado é similar ao da literatura, entre as temperaturas de 1500 e 1800 °C (Figuras 5 e 6 do Apêndice B). Vê-se para esse sistema que há uma região de dois líquidos imiscíveis para altos teores de SiO_2 (*gap* de miscibilidade). Esta região foi calculada em detalhe, e o resultado se encontra na Figura 28, que é coerente com a Figura 29 (LEVIN; MCMURDIE, 1975). É importante registrar que, para a obtenção dos diagramas corretos, foi necessário ajustar as configurações do aplicativo no sentido de fazer o cálculo de equilíbrio considerando a possibilidade de um domo de imiscibilidade na fase escória. Esta configuração foi realizada na fase *Slag-liquid*.

O pseudo-ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ calculado pode ser visto na Figura 30. O diagrama da literatura (Figura 31) mostra superfícies *liquidus*; vê-se que a região monofásica correspondente à escória líquida, para temperaturas entre 1600 e 1700 °C – nas basicidades binárias utilizadas na fabricação de aço – é uma pequena área. Em outras palavras, isso significa que esta escória tem pouca capacidade de manter o Cr_2O_3 na fase líquida. Por exemplo, partindo-se de uma basicidade binária igual a 1, com adição de 4-5 % de Cr_2O_3 já se atinge uma região bifásica (escória líquida + $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$).

A baixa solubilidade do cromo trivalente na escória também pode ser verificada através das Figuras 32 e 33 (calculada e da literatura, respectivamente), que mostram o sistema $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$; trata-se de um corte do pseudo-ternário $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$. Na escória desse sistema o cromo possui as valências divalente e trivalente (essa última em grande proporção).

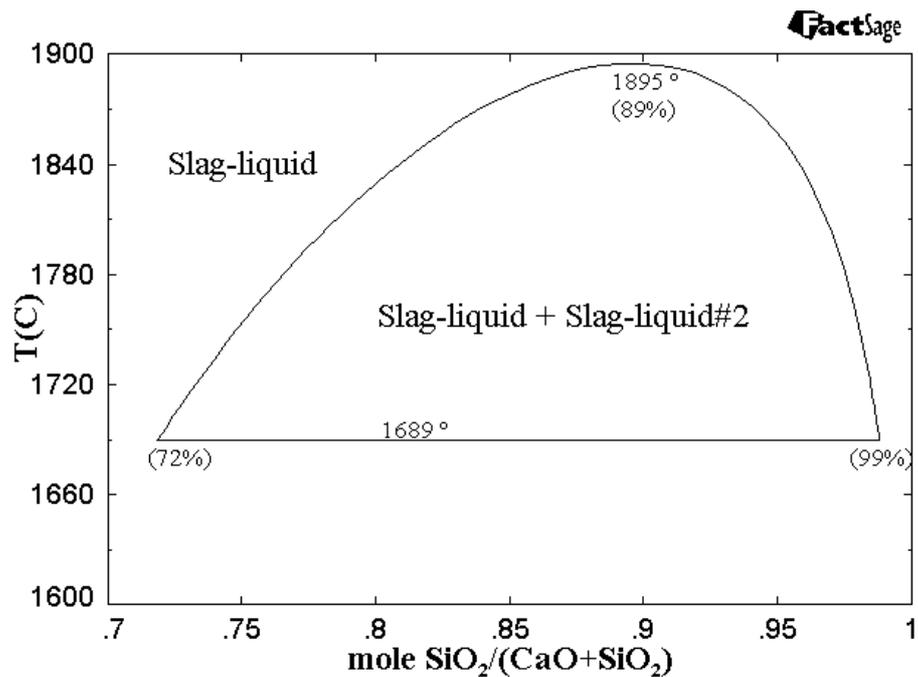


Figura 28 - Sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ calculado.

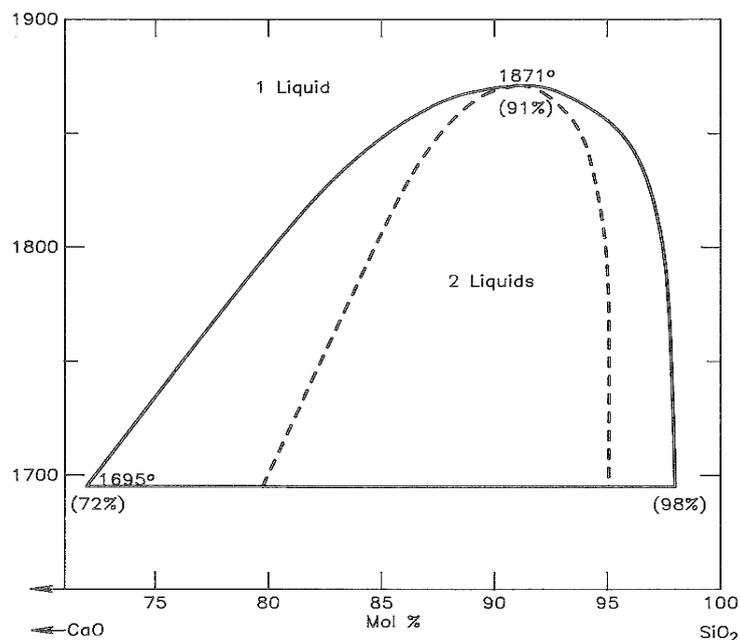


Figura 29 - Sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ da literatura.
Fonte: (LEVIN; MCMURDIE, 1975).

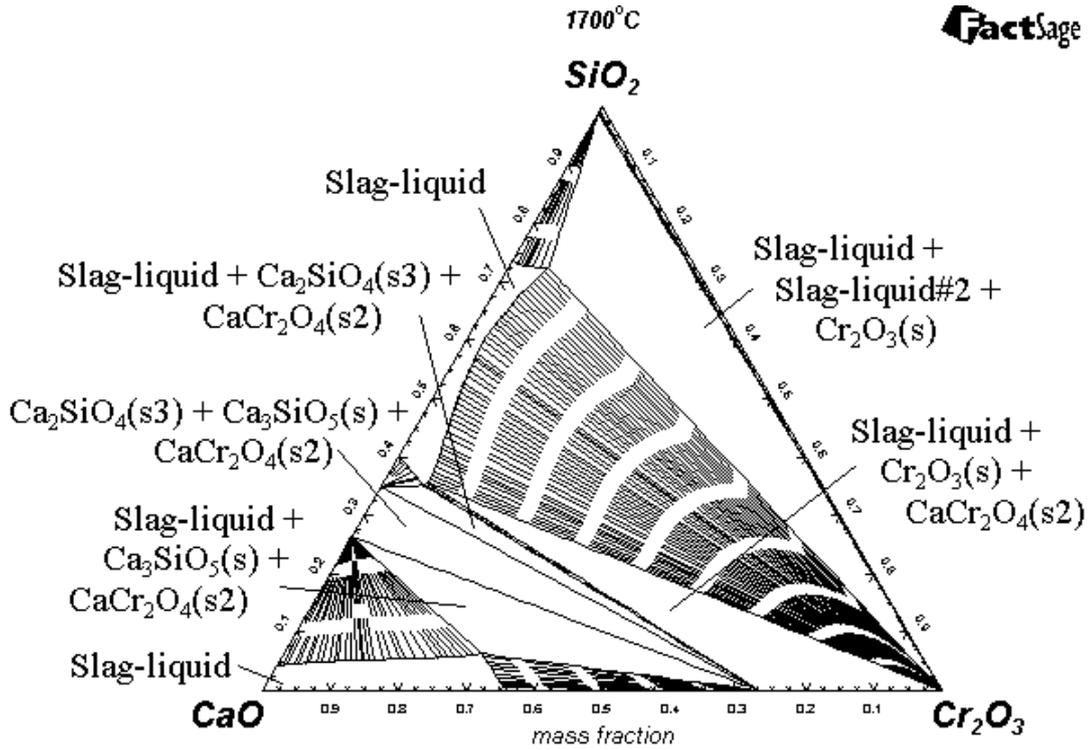


Figura 30 - Sistema CaO-SiO₂-Cr₂O₃ calculado.

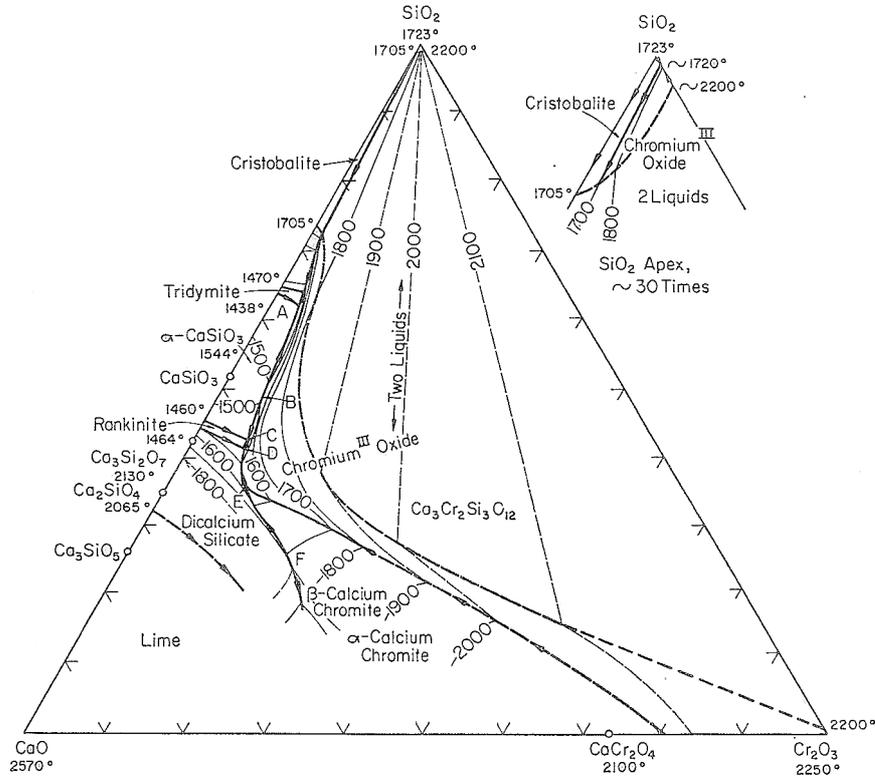


Figura 31 - Sistema CaO-SiO₂-Cr₂O₃ da literatura
 Fonte: (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1985).

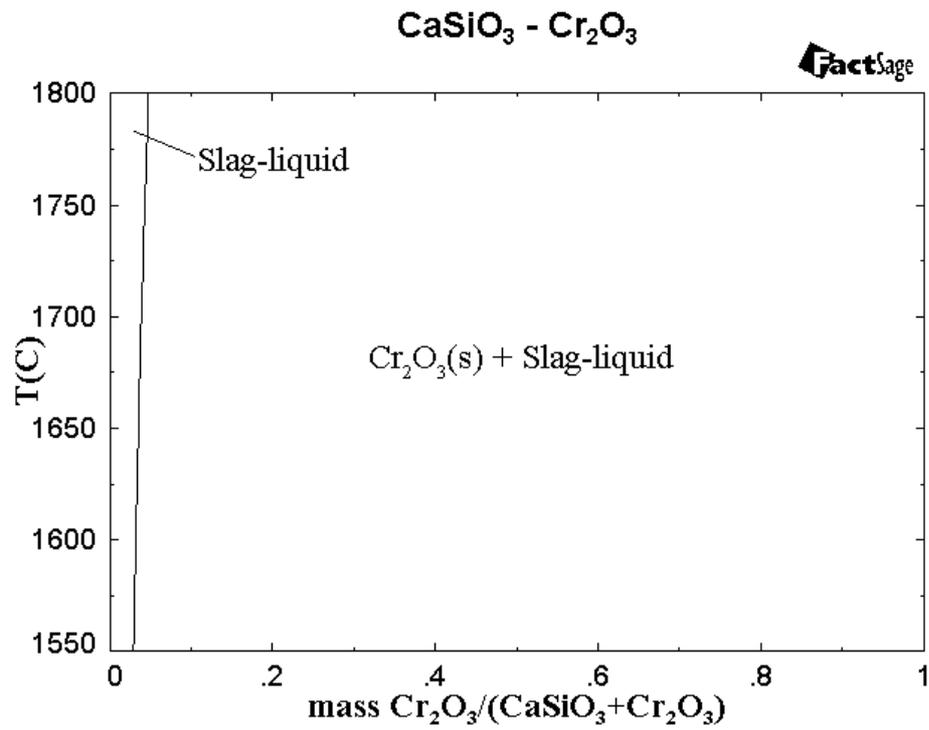


Figura 32 - Sistema CaSiO₃-Cr₂O₃ calculado.

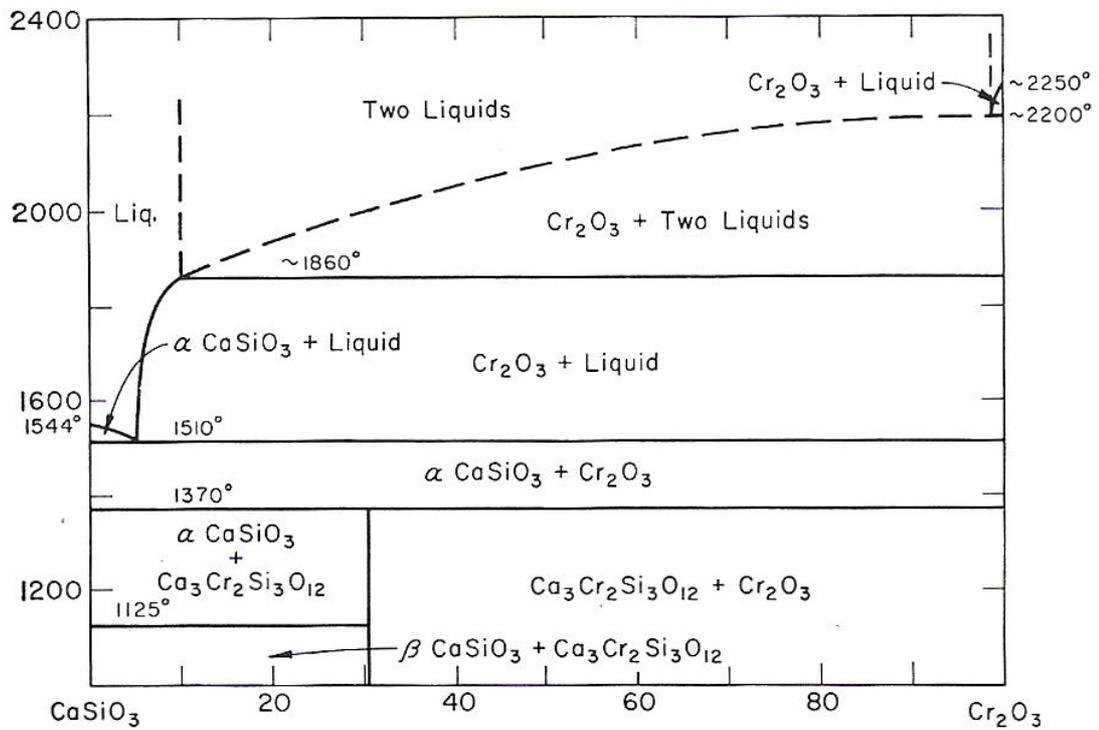


Figura 33 - Sistema CaSiO₃-Cr₂O₃ da literatura.
Fonte: (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1985).

Verificou-se, contudo, que o diagrama $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, no equilíbrio, se modifica de acordo com a pressão de oxigênio do sistema. Diminuindo-se a pressão desaparece a fase $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ do equilíbrio, e aumenta a proporção de cromo divalente da escória. Isso é o mesmo que transformar o pseudo-ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ no pseudo-ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}$, conforme pode ser visualizado através da Figura 34.

Conforme visto na revisão bibliográfica, essa representação não é adotada, sendo comum a representação de escórias contendo cal, sílica e óxido de cromo na forma $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}_x$. Na verdade, não existe uma fase CrO_x ; trata-se da soma das frações molares dos óxidos CrO e Cr_2O_3 – o que corresponde a uma espécie de condensação dos dois pseudo-ternários.

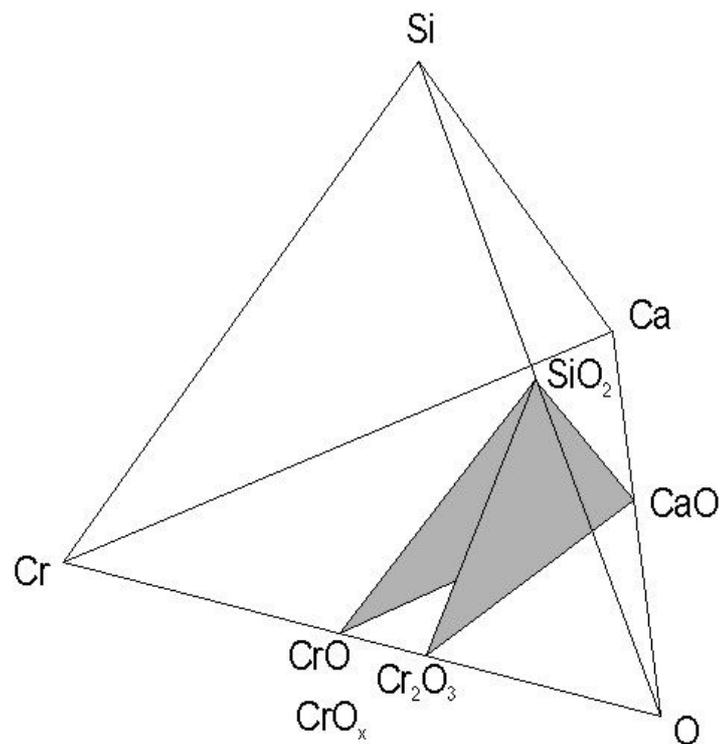


Figura 34 - Representação do sistema Ca-Cr-O-Si. Vê-se a posição dos pseudo-ternários $\text{CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}$.

Xiao e Holappa (1993) determinaram linhas de isoatividade para os óxidos CrO e $\text{CrO}_{1,5}$ em relação ao “sistema” $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}_x$ (vide item 2.5.1). Na Tabela 2 são comparados alguns pontos obtidos experimentalmente com resultados do aplicativo, para as atividades do cromo da escória. Foi necessário entender a relação entre os estados-padrões

adotados pelo aplicativo e os utilizados por Xiao e Holappa (1993) para os óxidos de cromo da escória. Xiao e Holappa consideraram como estado padrão para o cromo divalente da escória CrO líquido puro, e para o cromo trivalente da escória Cr₂O₃ sólido puro. O aplicativo utiliza para o cromo divalente da escória o estado-padrão CrO líquido puro, e para o cromo trivalente da escória o estado-padrão Cr₂O₃ líquido puro.

Na Tabela 2, os valores $a_{Cr_2O_3(sol)}$ são as atividades do óxido de cromo trivalente da escória no estado-padrão sólido puro (que é o mesmo adotado por Xiao e Holappa). A conversão de atividades para o estado-padrão sólido puro foi realizada através de equações que se encontram no Apêndice C, onde se encontram também outros conceitos básicos de Termodinâmica Metalúrgica. Nas condições termodinâmicas empregadas para a obtenção dos resultados calculados pelo aplicativo, a única fase presente além da escória é cromo metálico sólido.

Tabela 2 - Comparação entre dados experimentais da literatura e resultados obtidos através do FactSage, para o sistema CaO-SiO₂-CrO_x; as quantidades %CaO, %SiO₂ e %CrO_x são dadas em percentagem molar; os valores $a_{CrO(ex)}$ e $a_{Cr_2O_3(ex)}$ são as atividades dos óxidos de cromo obtidas por Xiao e Holappa; os valores a_{CrO} e $a_{Cr_2O_3}$ foram obtidos através do aplicativo; os valores $a_{Cr_2O_3(sol)}$ são resultado da conversão de $a_{Cr_2O_3}$ do estado-padrão líquido puro para o estado-padrão sólido puro.

Pto.	%CaO	%SiO ₂	%CrO _x	a_{CrO}	$a_{CrO(ex)}$	$a_{Cr_2O_3}$	$a_{Cr_2O_3(ex)}$	$a_{Cr_2O_3(sol)}$
1	44	44	12	0,22	0,25	0,002	0,1	0,018
2	38,5	38,5	23	0,43	0,48	0,016	0,3	0,15
3	29	29	42	0,76	0,80	0,093	0,72	0,85
4	27	27	46	0,80	0,86	0,108	0,8	0,99

O ponto 4 da Tabela 25 corresponde ao limite de solubilidade do CrO_x na escória, calculado pelo aplicativo; vê-se que a atividade do Cr₂O₃ dada em relação ao estado-padrão sólido puro é muito próxima da unidade; a adição de pequena quantidade de Cr₂O₃ na escória causaria a precipitação de cromo trivalente sólido.

Para as composições dos pontos 1-4 (dadas em termos de CaO-SiO₂-CrO_x) observa-se que tanto as atividades do CrO como as do Cr₂O₃ (calculadas) não são iguais às obtidas experimentalmente, embora se note a mesma tendência entre a_{CrO} e $a_{CrO(ex)}$.

Com os resultados do aplicativo, nota-se que a saturação da escória com cromo se dá com teores de CrO_x menores do que com os resultados de Xiao e Holappa.

4.1.8 Fe-Cr-O-Ca-Si-Mg

Sabe-se que a magnésia é um dos componentes das escórias; no forno elétrico a arco, o MgO existe em teores da ordem de 10%. A origem desse óxido está relacionada ao desgaste de refratários, ou à adição de dolomita.

Para as temperaturas de fabricação do aço inoxidável, os sistemas MgO-CaO e MgO-SiO₂ foram calculados, e se mostraram coerentes com os da literatura (Figuras 7 a 10 do Apêndice B). Quanto ao pseudo-binário MgO-Cr₂O₃, o único diagrama encontrado na literatura mostra apenas a faixa entre as composições MgO e MgO.Cr₂O₃ (Figura 11 do Apêndice B). No diagrama, o maior campo consiste no equilíbrio entre as fases MgO(s) e picrocromita.

A picrocromita foi representada, nos cálculos que se seguem, como um composto sólido puro, e não como uma solução sólida, conforme mostra o pseudo-binário MgO-MgO.Cr₂O₃. Nessas condições ela se comporta como um composto de composição fixa, e dessa forma esta representação estaria adequada.

Na Figura 35 encontra-se o pseudo-ternário CaO-SiO₂-MgO calculado. Observa-se similaridade com o diagrama correspondente ao da literatura (Figura 36), ao se considerar a linha *liquidus* a 1700 °C, nas basicidades de interesse para a fabricação de aço. Adicionando-se MgO em uma escória do tipo “wollastonita”, ou seja, de relação molar CaO:SiO₂ = 1:1, a partir de 25% MgO acontece a precipitação de MgO sólido (periclásio).

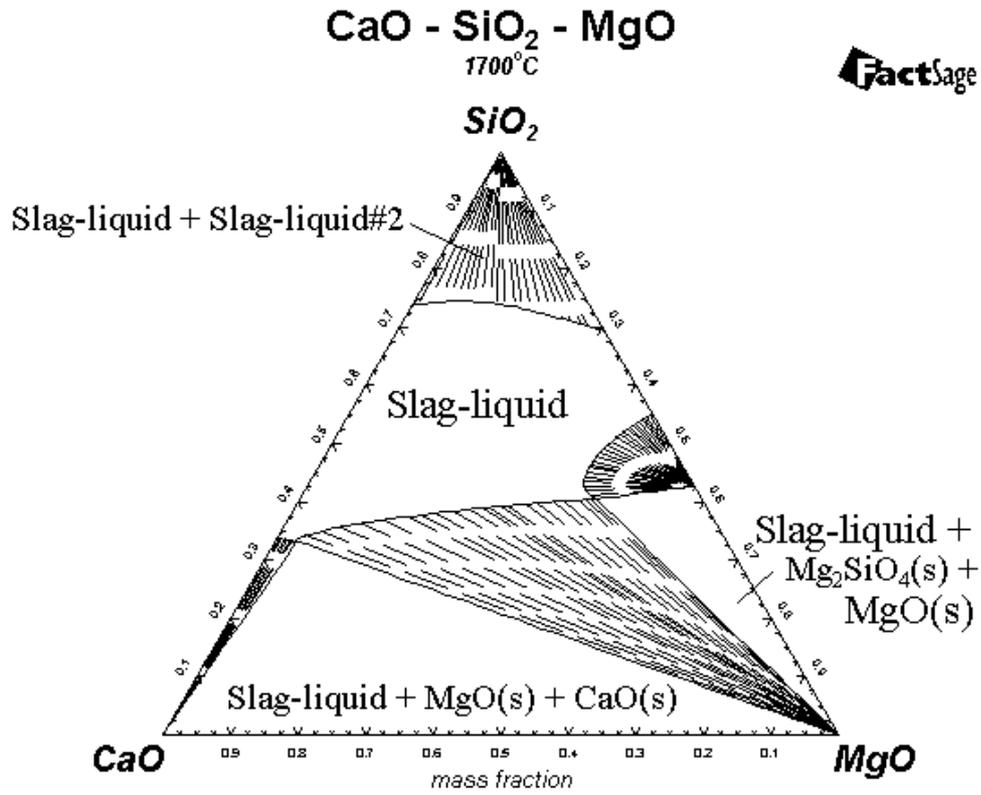


Figura 35 - Sistema CaO-SiO₂-MgO calculado.

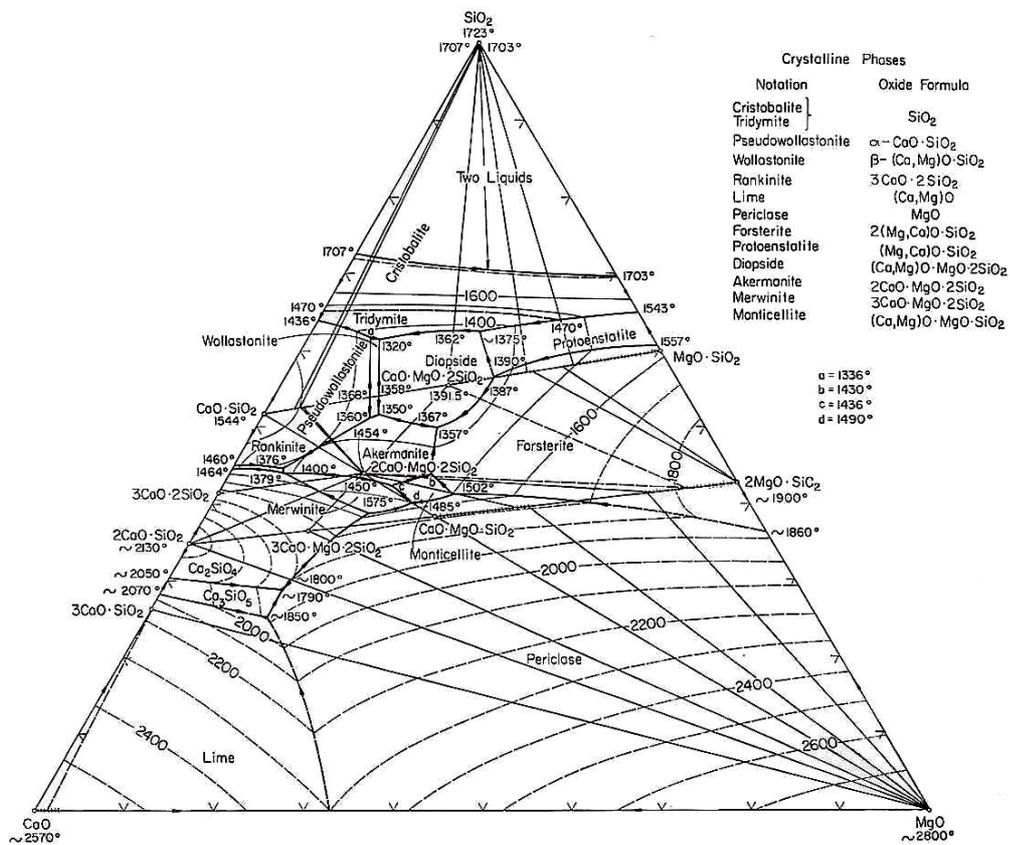


Figura 36 - Sistema CaO-SiO₂-MgO da literatura.
Fonte: (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1985).

Verificou-se através do aplicativo que, para uma escória $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}_x$ que ainda não atingiu a saturação em cromo, a adição de MgO e conseqüente formação de $\text{MgO.Cr}_2\text{O}_3$ diminui o teor de cromo do banho, e também diminui os teores de CrO e de Cr_2O_3 da escória. Todo o magnésio adicionado é utilizado na formação de picrocromita. Para uma escória $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}_x$ que está saturada em cromo a adição de MgO não altera o teor de cromo do banho, pois a picrocromita se forma com cromo trivalente sólido (no entanto, deve haver cromo trivalente sólido suficiente para todo o magnésio do sistema).

Experimentalmente verificou-se (vide item 2.3) que o Cr_2O_3 se combina com o MgO , mesmo na presença de outros óxidos, como a CaO , formando a fase insolúvel $\text{MgO.Cr}_2\text{O}_3$.

4.1.9 Fe-Cr-O-Ca-Si-Mg-Al

A alumina é um óxido que existe na escória em proporções similares a magnésia.

Os seguintes sistemas foram calculados via aplicativo, e são coerentes com os da literatura (Figuras 12 a 19 do Apêndice B): Al-O , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

O pseudo-ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se encontra calculado na Figura 37; na Figura 38 se encontra o sistema correspondente da literatura. Há diferenças em altos teores de cal. Vê-se que a escória desse sistema é totalmente líquida, para as composições de interesse na fabricação de aço.

Apenas para validar um sistema mais complexo, calculou-se o pseudo-quaternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, que se mostrou similar ao sistema da literatura, com a diferença de que o campo “Slag-liquid” na figura calculada possui área maior (Figuras 20 e 21 do Apêndice B). Observa-se a presença das fases diopsida ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), que na figura calculada é mostrada na forma da solução “Clinopyroxene”, e da fosterita (Mg_2SiO_4), que é mostrada como solução “Olivine 2”.

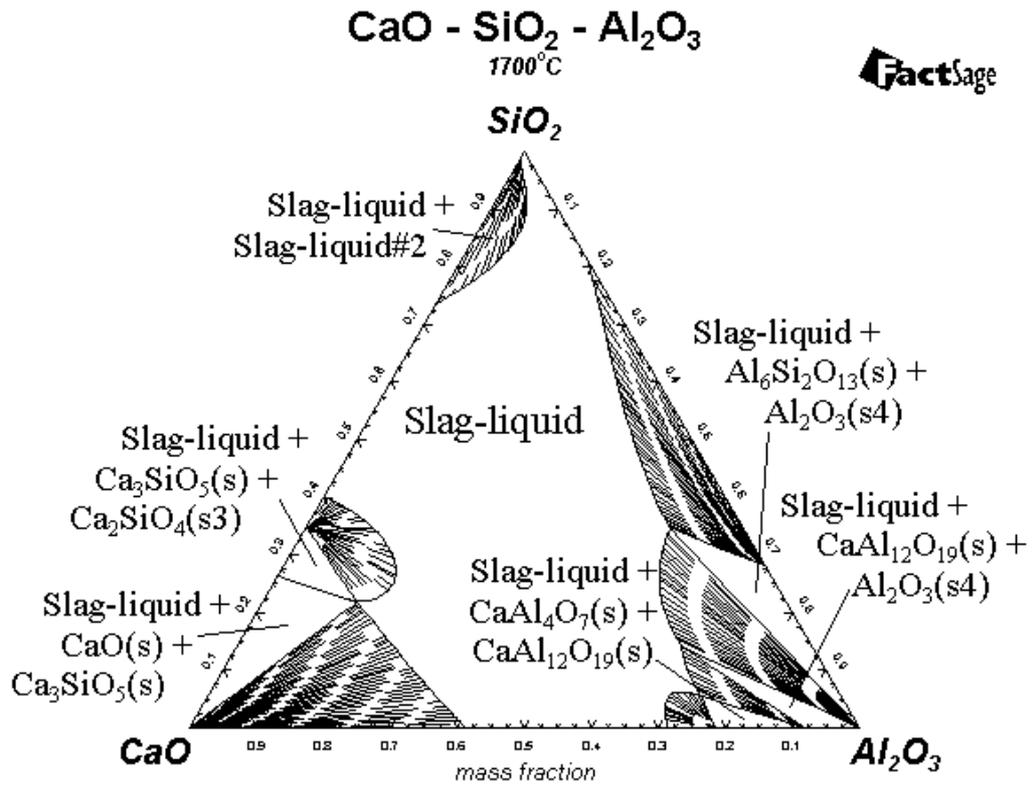


Figura 37 - Sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ calculado.

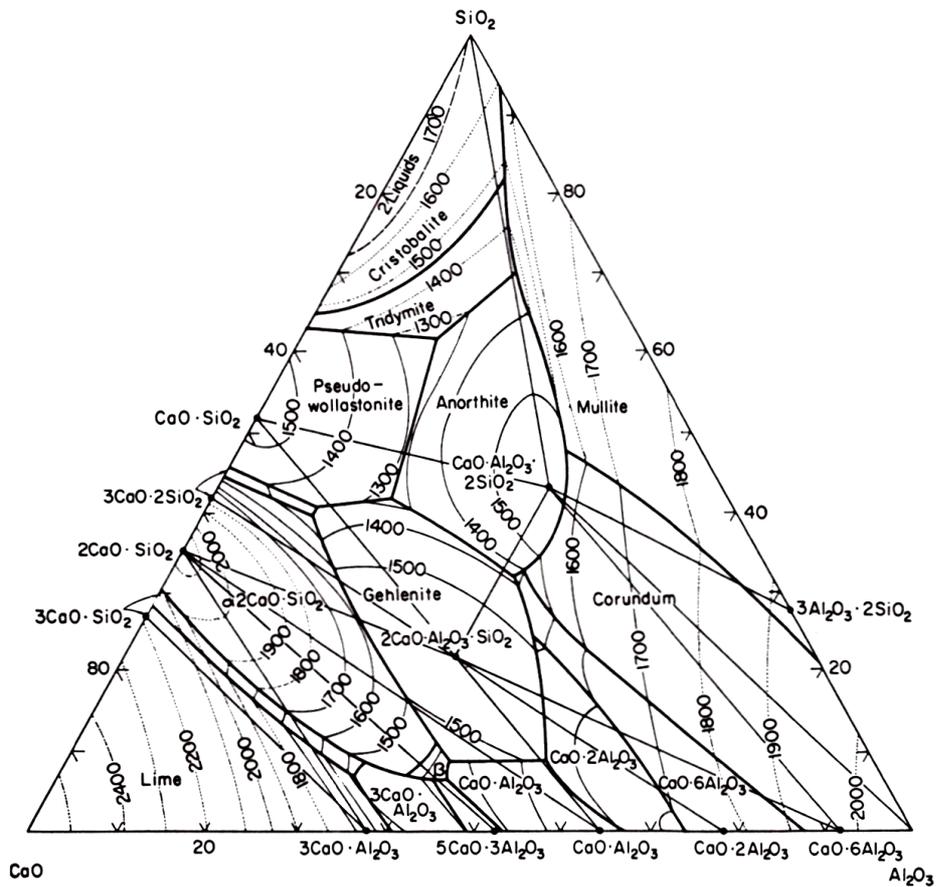


Figura 38 - Sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ da literatura.
Fonte: (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1985).

4.2 Estudo da redução de óxido de cromo através de silício

4.2.1 Fe-Cr-O-Ca

Seja o sistema com banho contendo 74 t de Fe, 18 t de Cr e escória contendo 5 t de CaO e 5 t de Cr_2O_3 , na temperatura de 1700°C e volume constante, no equilíbrio. O efeito da adição do redutor silício se encontra na Figura 39. Informou-se ao aplicativo como fases possíveis no equilíbrio todas as que foram observadas nos diagramas dos sistemas CaO-SiO₂-Cr₂O₃ e Fe-Cr-O, a 1700°C .

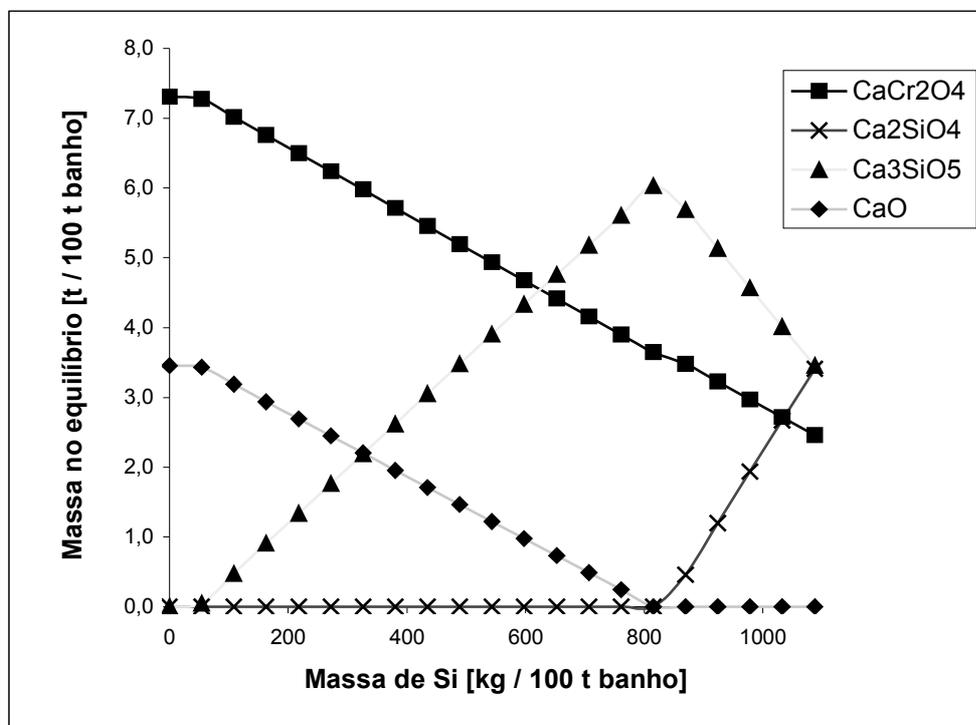


Figura 39 - Adição de redutor em sistema Fe-Cr-O-Ca. O sistema possui inicialmente banho contendo 74 t de Fe, 18 t de Cr e escória de composição 5 t de CaO e 5 t de Cr_2O_3 , na temperatura de 1700°C e volume constante, no equilíbrio.

As seguintes fases participam da 'escória' no equilíbrio: espinélio de cálcio, cal, hatrurita e $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-}\alpha$.

Na Figura 39 notam-se três regiões, à medida que silício é adicionado ao sistema:

- na primeira região tem-se na escória apenas as fases espinélio de cálcio e cal, que permanecem constantes até a região de 50 kg de Si / 100 t de banho. O cromo metálico do banho também permanece constante. O silício adicionado é totalmente incorporado ao banho;

- b) na segunda região, que é a mais longa, existem na escória as fases espinélio de cálcio, cal e hatrurita. O espinélio de cálcio é reduzido, o que corresponde a um aumento de cromo metálico do banho; concomitantemente, diminui a quantidade de cal, devido à formação da fase hatrurita;
- c) na terceira região surge a fase $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-}\alpha$, cuja massa aumenta com a diminuição da massa da hatrurita.

É interessante notar que a formação das fases hatrurita e $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-}\alpha$, e o desaparecimento da cal livre do sistema, estão relacionados à redução do espinélio de cromo.

Verifica-se assim que, com a presença da cal, a redução de óxido de cromo é possível.

4.2.2 Fe-Cr-O-Si

Foi analisada a redução de escória contendo apenas SiO_2 e Cr_2O_3 , através de silício. Utilizou-se o sistema contendo banho metálico gerado a partir da fusão de “sucata” que continha 74 t de ferro e 18 t de Cr e escória de composição (no equilíbrio) 5 t de SiO_2 e 5 t de Cr_2O_3 , na temperatura de 1700°C e volume constante.

O efeito da adição do redutor silício se encontra na Figura 40.

Verifica-se que para as quantidades analisadas inicialmente, ou seja, sem adição de silício, tem-se na escória (no equilíbrio) cromo trivalente sólido e líquido, cromo divalente líquido, e sílica líquida. A quantidade de cromo do banho aumenta a uma taxa constante, com a adição de redutor.

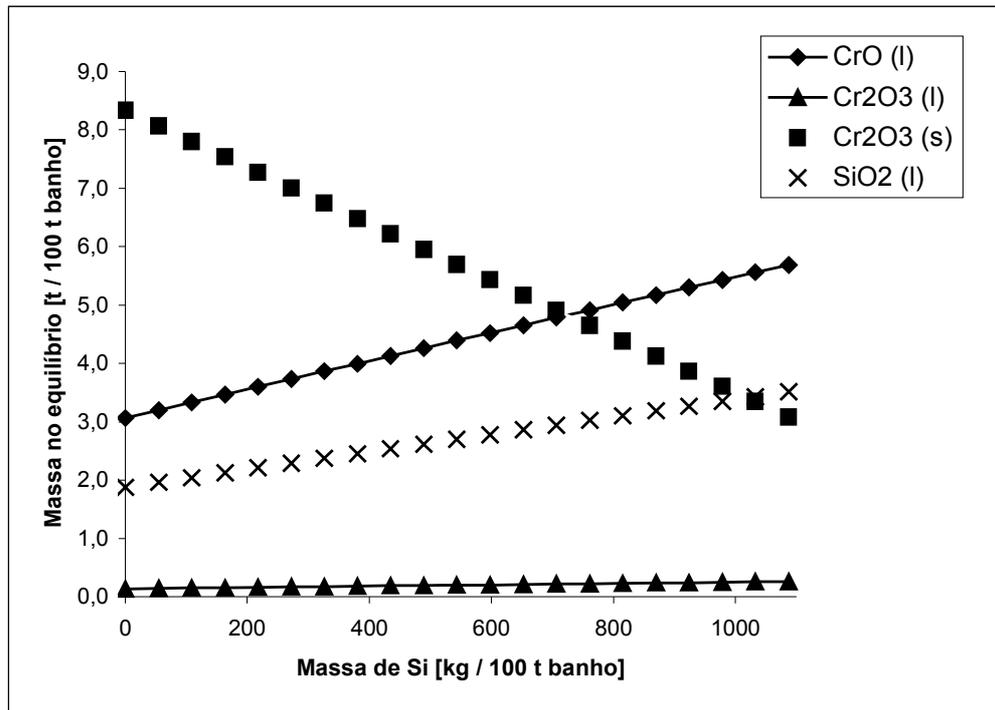


Figura 40 - Adição de redutor em sistema Fe-Cr-O-Si. O sistema é composto de banho gerado a partir de sucata com 74 t de Fe e 18 t de Cr, e de escória contendo (no equilíbrio) 5 t de SiO₂ e 5 t de Cr₂O₃, na temperatura de 1700°C e volume constante.

4.2.3 Fe-Cr-O-Ca-Si

Analisou-se o efeito da adição de silício em sistema com banho metálico gerado a partir da fusão de “sucata” contendo 74 t de Fe e 18 t de Cr; a quantidade dos constituintes cal, sílica e óxido de cromo foi manipulada para se obter no equilíbrio 5 t de CaO, 5 t de SiO₂ e 5 t de Cr₂O₃. Apenas para efeito de simplicidade de representação, o cromo divalente foi convertido a trivalente, de acordo com a seguinte equação:

$$y = \{[(52*x)/68]*152\}/104 \dots\dots\dots(16)$$

onde y é a massa de Cr₂O₃, e x é a massa de CrO.

O resultado se encontra na Figura 41. A basicidade binária inicial é igual a 1, e é igual a 0,83 após a adição de 1.100 kg Si / 100 t banho.

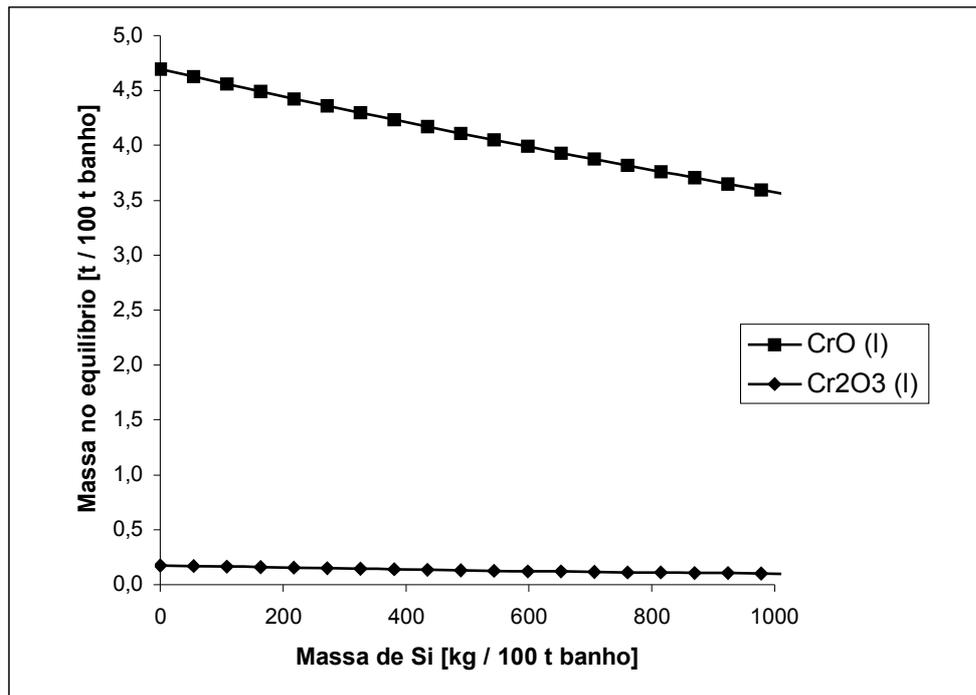


Figura 41 - Adição de redutor em sistema Fe-Cr-O-Ca-Si. Sistema banho e escória, a 1700 °C, com banho metálico gerado a partir da fusão de “sucata” (74 t de Fe e 18 t de Cr); há, no equilíbrio, 5 t de CaO, 5 t de SiO₂ e 5 t de Cr₂O₃ (o cromo divalente foi convertido a trivalente apenas para efeito de simplicidade). A basicidade binária inicial é igual a 1, e após a adição de 1.100 kg Si / 100 t banho apresenta o valor de 0,83.

4.2.4 Fe-Cr-O-Ca-Si-Mg

Buscando entender a influência do MgO na redução do Cr₂O₃, analisou-se o efeito da adição de silício para o sistema de banho metálico gerado a partir da fusão de “sucata” contendo 74 t de Fe e 18 t de Cr, e escória de composição 5 t de CaO, 5 t de SiO₂, 5 t de Cr₂O₃ e 0,81 t de MgO (para efeito de simplicidade de representação o cromo divalente foi convertido a trivalente, conforme já comentado). O resultado se encontra na Figura 42.

Vê-se que a picrocromita é uma fase de difícil redução pelo silício.

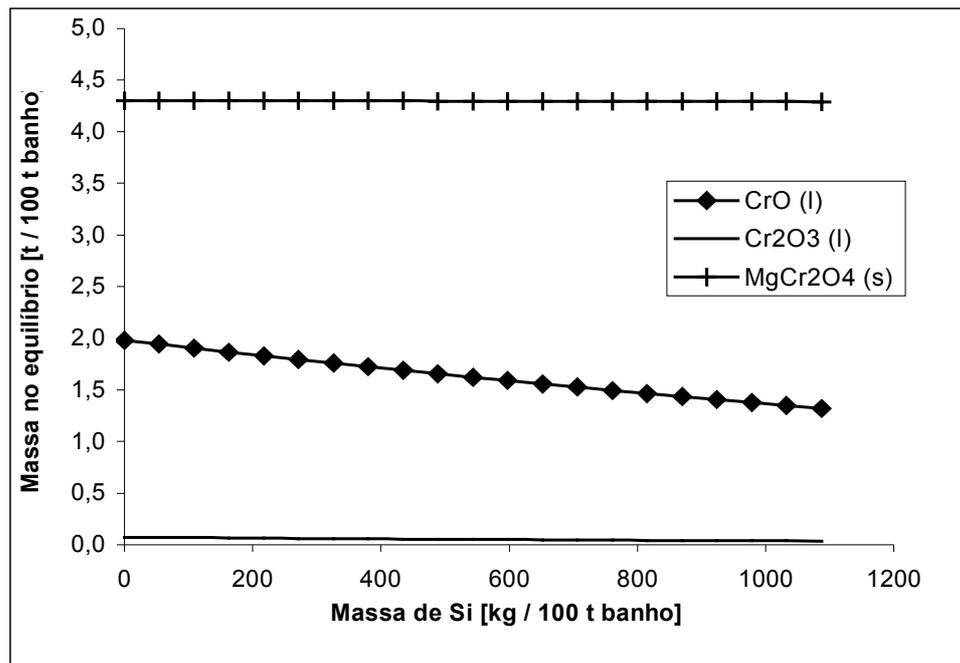


Figura 42 - Adição de redutor em sistema Fe-Cr-O-Ca-Si-Mg. O sistema a 1700 °C possui banho metálico gerado a partir da fusão de “sucata” contendo 74 t de Fe e 18 t de Cr, e escória de composição 5 t de CaO, 5 t de SiO₂, 5 t de Cr₂O₃ e 0,81 t de MgO (para efeito de simplicidade de representação o cromo divalente foi convertido a trivalente, conforme já comentado). A basicidade binária inicial é igual a 1, e é igual a 0,9 após a adição de 1.100 kg Si / 100 t banho.

4.2.5 Fe-Cr-O-Ca-Si-Mg-Al

Adicionando-se Al₂O₃, tem-se o sistema a 1700 °C com banho metálico gerado a partir da fusão de “sucata” contendo 74 t de Fe e 18 t de Cr, e escória de composição 5 t de CaO, 5 t de SiO₂, 5 t de Cr₂O₃, 0,81 t de MgO e 1,26 t de Al₂O₃ (para efeito de simplicidade de representação o cromo divalente foi convertido a trivalente, conforme já comentado). A adição de alumina não causa mudanças significativas, exceto pelo fato de que a quantidade de cromo divalente líquido se torna um pouco menor, causando um ligeiro aumento no teor de cromo do banho. A Figura 43 mostra o efeito da adição de redutor a esse sistema.

A quantidade de picrocromita não se altera com a adição de alumina.

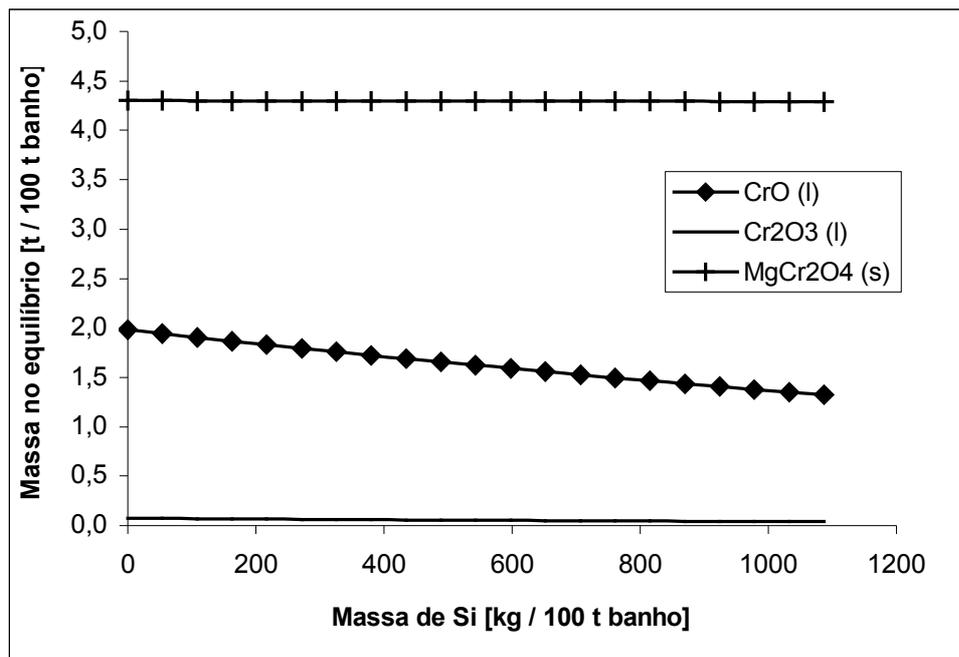


Figura 43 - Adição de redutor em sistema Fe-Cr-O-Ca-Si-Mg-Al; temperatura de 1700 °C, em sistema de banho metálico gerado a partir da fusão de “sucata” contendo 74 t de Fe e 18 t de Cr, e escória de composição 5 t de CaO, 5 t de SiO₂, 5 t de Cr₂O₃, 0,81 t de MgO e 1,26 t de Al₂O₃ (para efeito de simplicidade de representação o cromo divalente foi convertido a trivalente). A basicidade binária inicial é igual a 1, e é igual a 0,9 após a adição de 1.100 kg Si / 100 t banho

4.3 Aproveitamento da cinza de couro na produção de aço

4.3.1 Adição de óxido de cromo em escória de aço inoxidável

Simulou-se a adição de determinadas quantidades de Cr₂O₃(s) em escória de forno elétrico a arco, gerada na produção de aço inoxidável. Todos os cálculos foram realizados a volume constante, e com basicidade binária mássica no equilíbrio (antes da adição de Cr₂O₃(s)) igual a 1,0.

À 1600 °C, um sistema gerado a partir dos seguintes dados de entrada: 74 t de ferro, 18 t de cromo, 5 t de cal e 6,89 t de sílica resulta, no equilíbrio, em um banho com teor mássico de cromo de 16,88 %Cr e uma escória contendo 5 t de CaO, 5 t de SiO₂, 2,95 t de CrO e 0,12 t de Cr₂O₃; além dessas fases, existe 0,56 t de Cr₂O₃(s). Nota-se que grande parte da sílica foi absorvida pelo banho metálico.

Se for adicionado Cr₂O₃(s) (cinza de couro) ao sistema supracitado, não haverá aumento do teor de cromo do banho metálico. Isto acontece devido ao fato de que já existe Cr₂O₃(s) no sistema (o ponto de saturação já foi ultrapassado). Apesar de ser fornecido como

dado de entrada ao aplicativo apenas o cromo da “sucata”, há, no equilíbrio, grande quantidade de óxido de cromo; interessante ressaltar que isso acontece sem nenhum oxigênio adicionado. O ponto de saturação dessa escória (a 1600 °C) é de 19,4 mol %CrO_x.

Desta forma conclui-se que, para as quantidades analisadas, a cinza de couro adicionada em escória de aço inoxidável permanece na escória, na temperatura de 1600 °C e basicidade binária mássica no equilíbrio igual a 1,0.

Refazendo-se essa análise para a temperatura de 1700 °C, com os mesmos dados iniciais (74 t de ferro, 18 t de cromo metálico, 5 t de cal e 6,89 t de sílica), tem-se, no equilíbrio a 1700 °C, um banho com teor de cromo de 16,72 %Cr e uma escória de composição 5 t de CaO, 5 t de SiO₂, 3,58 t de CrO e 0,13 t de Cr₂O₃. Verificou-se, através do aplicativo, que o ponto de saturação de cromo dessa escória – que é 28,6 mol %CrO_x – não foi atingido; assim, espera-se a dissolução de uma certa quantidade de Cr₂O₃(s). A Figura 44 mostra o aumento do teor de cromo do banho causado pela adição de Cr₂O₃(s) a essa escória.

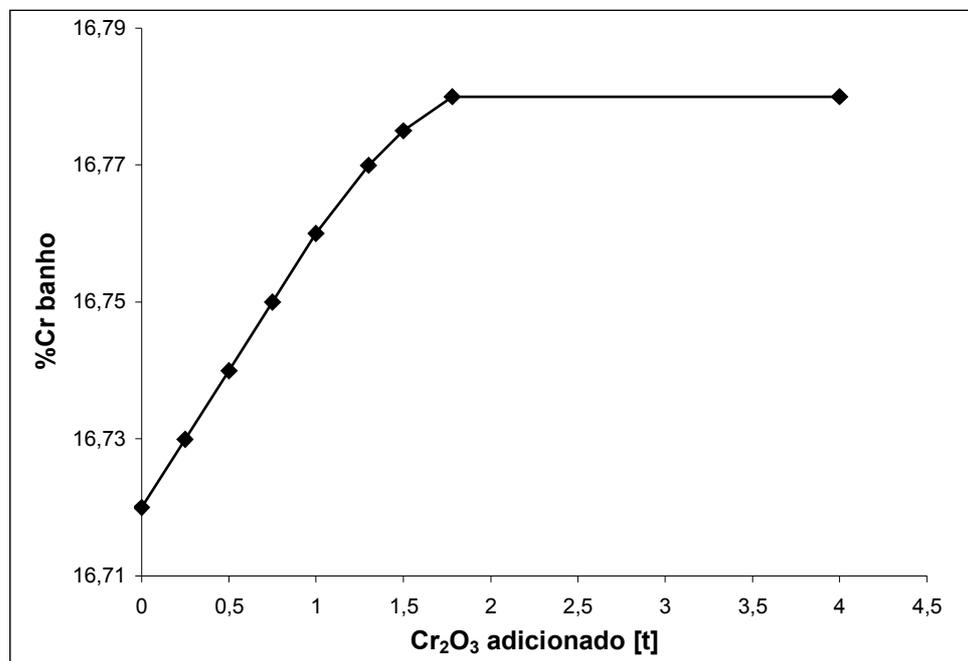


Figura 44 - Aumento do teor de cromo do banho com adição de Cr₂O₃(s). O sistema contém inicialmente (no equilíbrio a 1700 °C) banho com teor de cromo de 16,72 % Cr e escória de composição 5 t de CaO, 5 t de SiO₂, 3,58 t de CrO e 0,13 t de Cr₂O₃.

Vê-se assim que acontece um certo aumento do teor de cromo do banho, na temperatura de 1700 °C. No entanto, pouco cromo da cinza é aproveitado. Considerando-se a adição de 0,25 t de Cr_2O_3 , por exemplo, apenas 6% do cromo é incorporado ao banho metálico.

Uma observação importante é o fato de que além do $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ considerado aqui como “adicionado”, existe também a oxidação de cromo do banho que acontece naturalmente durante a fusão da sucata na prática industrial (devido à presença de gás oxigênio da atmosfera). Provavelmente existe uma determinada quantidade “inicial” de CrO_x resultante da oxidação de cromo do banho, que não foi considerada nesses cálculos, e que deixa o sistema mais próximo do valor de saturação. Essa observação sugere que o aproveitamento de cromo da cinza é ainda mais difícil.

4.3.1.1 Efeito da basicidade da escória na recuperação de cromo

Uma forma eficiente de aumentar o teor de cromo do banho é através da variação da basicidade da escória, conforme visto na revisão da literatura, e demonstrado a seguir através de cálculos realizados com o aplicativo.

Para analisar o efeito da basicidade da escória no retorno de cromo ao banho, seja o sistema gerado a partir dos seguintes dados de entrada, a 1600 °C: 74 t de Fe, 18 t de Cr, 5 t de cal e 6,89 t de sílica. Resulta, no equilíbrio, um banho contendo 16,88 %Cr e uma escória de composição 5 t de CaO, 5 t de SiO_2 , 2,95 t de CrO, e 0,12 t de Cr_2O_3 ; além dessas fases, existe 0,56 t de $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$.

O sistema do parágrafo anterior é exatamente o mesmo que foi utilizado na avaliação da incorporação de cromo ao banho com a adição de óxido de cromo, a 1600 °C. Apenas para efeito de ênfase, vê-se que para esse sistema a escória está saturada em cromo, e por esta razão adicionar cinza de couro não faz sentido.

O efeito da variação da basicidade da escória no aumento do teor de cromo do banho se encontra na Figura 45. Os resultados calculados estão de acordo com os resultados de Xiao e Holappa (1993); esses pesquisadores afirmam que a recuperação de cromo para um banho metálico é favorecida pelo aumento da basicidade, porque ocorre aumento da atividade do cromo da escória (representado na forma dos óxidos CrO e Cr_2O_3).

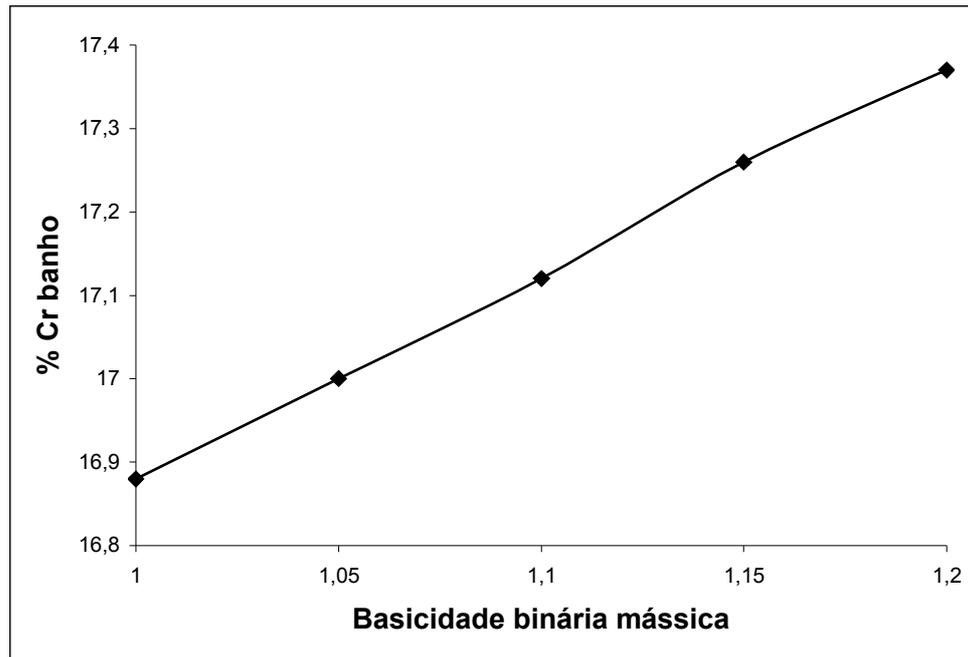


Figura 45 - Efeito da basicidade no teor de cromo do banho. Sistema a 1600 °C contendo, no equilíbrio, banho de 16,88 %Cr e escória de composição 5 t de CaO, 5 t de SiO₂, 2,95 t de CrO e 0,12 t de Cr₂O₃; além dessas fases, existe 0,56 t de Cr₂O₃(s), o que indica a saturação da escória em cromo.

Vê-se assim que o aumento da basicidade da escória causa significativo aumento no teor de cromo do banho, mesmo para uma escória que já ultrapassou o ponto de saturação em cromo. Aumentando-se em 10% o valor da basicidade (de 1,0 para 1,1), nas condições analisadas, o que pode ser conseguido na prática industrial com a adição de cal na escória, obtém-se aumento em torno de 120 kg na quantidade de cromo do banho. Para efeito de comparação, com a adição de 100 kg de Cr₂O₃, a 1700 °C, obtém-se aumento de cromo do banho em torno de 10 kg (e esse aumento acontece apenas em condições muito especiais: quando não existe cromo trivalente sólido na escória e quando não há oxigênio atmosférico no sistema). Conclui-se assim que a basicidade da escória é a variável mais significativa na incorporação de cromo ao banho metálico.

Deve-se enfatizar que a recuperação de cromo devido ao aumento da basicidade é resultado da redução do cromo da escória, e não da cinza que possa ser adicionada.

4.3.2 Adição de óxido de cromo em escória de aço baixa liga

Avaliou-se o efeito da adição de $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ em um sistema escória-banho que inicialmente não contém cromo, para o qual se deseja adicionar quantidade relativamente baixa de cromo no banho. Isso se justifica pelo fato de que existem muitas qualidades de aço; algumas têm como especificação teores de cromo mais baixos do que os analisados até esse ponto, no presente trabalho.

Utilizando-se os mesmos dados da análise realizada para a adição de $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ em aço inoxidável (a $1600\text{ }^\circ\text{C}$), com a única diferença de que agora não há cromo na “sucata”, tem-se no equilíbrio banho com essencialmente 74 t de Fe e escória de composição 5 t de CaO e 5 t de SiO_2 . Partindo-se desse equilíbrio, é necessário adicionar grande quantidade de cromo para que o ponto de saturação seja atingido; a Figura 46 mostra o efeito da adição de Cr_2O_3 na escória.

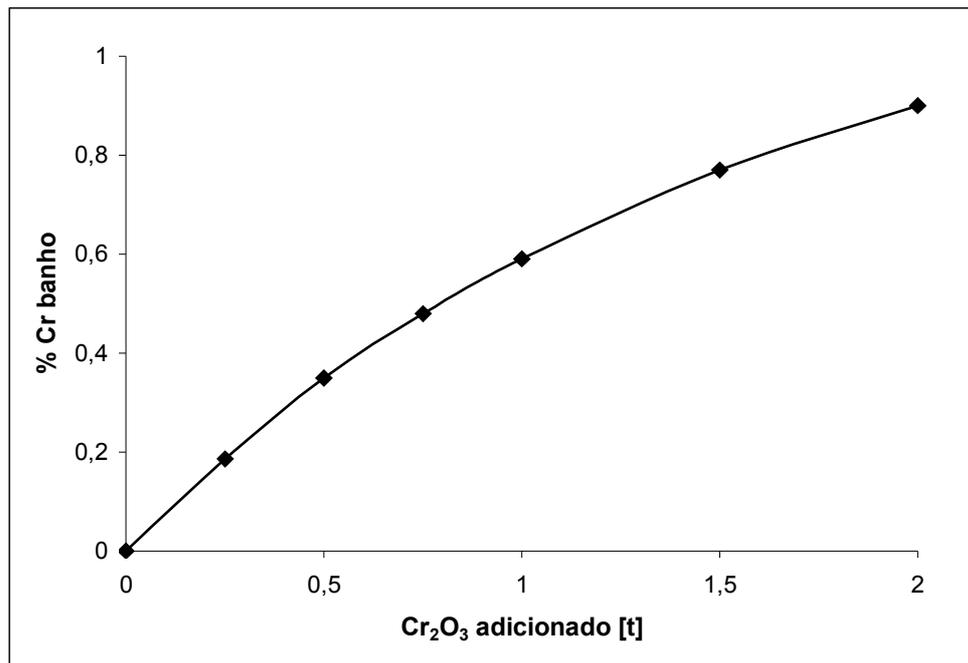


Figura 46 - Efeito da adição de $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ em escória de aço baixa liga. Trata-se de um sistema (no equilíbrio a $1600\text{ }^\circ\text{C}$) composto de banho com 74 t de ferro e escória de composição 5 t de CaO e 5 t de SiO_2 .

Vê-se assim que, para um sistema onde inicialmente não há cromo, a incorporação de cromo ao banho devido à adição da cinza de couro é muito mais eficiente do que para um sistema escória-banho da produção de aço inoxidável. Verifica-se que a adição de 1 t de

Cr_2O_3 (ou 0,68 t de cromo) resulta em 0,44 t de cromo no banho metálico e 0,24 t de cromo na escória. Nessas mesmas condições, no caso da adição de 1 t de Cr_2O_3 em escória de aço inoxidável, conforme já discutido, apenas 0,05 t de cromo foi incorporado ao banho metálico, enquanto que 0,63 t permaneceu na escória.

5. CONCLUSÕES

Ao se analisar o presente trabalho, pode-se concluir que:

- a) em 1600 °C, a adição de Cr_2O_3 não causa aumento de cromo no banho metálico, ou seja, o cromo da cinza de couro adicionada em escória de aço inoxidável permanece na escória. Essa conclusão se refere ao sistema que resulta de “sucata” ($\text{Fe}:\text{Cr} = 74:18$), cal e sílica, com as seguintes propriedades no equilíbrio: basicidade binária mássica igual a 1,0 e relação mássica escória/banho igual a 0,16;
- b) verificou-se que, para a escória $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}_x$ de basicidade binária mássica no equilíbrio igual a 1,0 a 1600 °C, o ponto de saturação de cromo da escória é igual a 46 mol % CrO_x . No entanto, ao se considerar a existência de um banho metálico contendo ferro e cromo (em determinada proporção escória/banho), esse ponto de saturação se modifica para o valor 19,4 mol % CrO_x . Essa diferença se deve ao fato de que um banho metálico modifica a pressão de oxigênio do sistema;
- c) a 1700 °C, considerando-se as mesmas proporções dos componentes da escória e do banho utilizadas no item b), verificou-se que o ponto de saturação de cromo da escória é igual a 28,6 mol % CrO_x . Esse ponto não é atingido pelo equilíbrio químico que se estabelece considerando-se inicialmente apenas “sucata”, cal e sílica. Isso significa que é possível a adição de determinada quantidade de $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ a esse sistema. No entanto, no melhor resultado obtido, apenas 6% do cromo adicionado através de $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ é incorporado à fase banho, enquanto que o restante permanece na escória;
- d) com a adição de $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ em uma escória CaO-SiO_2 de basicidade binária mássica no equilíbrio igual a 1, a 1600 °C, em um sistema que contém no banho (essencialmente) apenas ferro, e no qual se deseja acrescentar determinado teor de cromo (da ordem de 1%), a maior parte do cromo adicionado é incorporado ao banho;

- e) verificou-se que variar a basicidade binária da escória de um sistema escória-banho, a 1600 °C (nas mesmas condições que foram utilizadas na análise da incorporação de cromo através da adição da “cinza”), gera um efeito muito mais significativo no retorno de cromo ao banho do que a adição de óxido de cromo;
- f) quanto ao sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}_x\text{-MgO}$, verificou-se que a existência de magnésio leva à formação de picrocromita ($\text{MgO.Cr}_2\text{O}_3$), fase de difícil redução pelo silício;
- g) quanto ao sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CrO}_x\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$, a existência de alumínio não causa variações significativas, nas condições analisadas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) através da Termodinâmica Computacional, reproduzir experimentos que se encontram descritos na literatura científica, tendo em vista a elaboração de simulações para estudar com maiores detalhes o efeito de outros componentes do sistema escória-banho;
- b) estudar a reciclagem de escórias de aço inoxidável na produção de aços baixa liga, tendo como ponto de partida o presente trabalho.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 1004**: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004.

BALE, C. W. *et al.* FactSage Thermochemical Software and Databases. **Calphad**, New York, v. 26, n. 2, p. 189-228, jun. 2002.

BIELEFELDT, W. V. *et al.* Desenvolvimento de Aços Utilizando Termodinâmica Computacional. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE ACIARIA, 37., 2006, Porto Alegre. **Anais...**, São Paulo:ABM, 2006.

BIBLIOTECA DIGITAL FEPAM. **Inventário Nacional de Resíduos Industriais**. Disponível em: <<http://www.fepam.rs.gov.br/biblioteca/rsi.asp>>. Acesso em 2 ago. 2007.

CLASS, I. C.; MAIA, R. A. M. **Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume**. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994.

CONSELHO EM REVISTA. **Revista Mensal [eletrônica] do Conselho Regional de Engenharia, Arquitetura e Agronomia do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: CREA-RS, v. III, n. 21, mai. 2006. Disponível em: <<http://www.crea-rs.org.br/crea/pags/revista/21/index.htm>>. Acesso em 25 mai. 2007.

FACTSAGE [**online**]. Disponível em: <<http://www.factsage.com>>. Acesso em 18 ago. 2007.

FRIES, S.; SUNDMAN, B. Development of Multicomponent Thermodynamic Databases for Use in Process Modeling and Simulations. **The Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 66, n. 2-4, p. 226-230, 2005.

GODINHO, M. *et al.* Gasification and Combustion of the Footwear Leather Wastes. **The Journal of the American Leather Chemists Association**, Lubbock, v. 102, n. 6, p. 182-190, 2007.

GUTIÉRREZ-PAREDES, J. *et al.* Chromium Oxide Reduction from Slag by Silicon and Magnesium. **Steel Research International**, Dusseldorf, v. 76, n. 11, p. 764-768, 2005.

HECK, N. C.; VILELA, A. C. F. Análise Termodinâmica Computacional da Produção de Aço Inoxidável – Fundamentos. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 60., 2005, Belo Horizonte. **Anais...**, São Paulo:ABM, 2005.

HECK, N. C.; VILELA, A. C. F. Simulação da Produção de Aço Inoxidável no Forno Elétrico a Arco pela Termodinâmica Computacional. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE ACIARIA, 37., 2006, Porto Alegre. **Anais...**, São Paulo:ABM, 2006.

HECK, N. C. *et al.* Aproveitamento do Resíduo da Incineração de Couro como Fonte de Cromo na Produção de Aço Inoxidável. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 62., 2007, Vitória. **Anais...**, São Paulo:ABM, 2007.

HECK, N. C.; SILVA, A. L.; VILELA, A. C. F. Estudo do Sistema Fe-Cr-O por Meio da Termodinâmica Computacional com Vistas à Produção de Aço Inoxidável. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 62., 2007, Vitória. **Anais...**, São Paulo:ABM, 2007.

HOINACKI, E.; MOREIRA, M. V.; KIEFER, C.G. **Manual Básico de Processamento do Couro**. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994.

ITOH, T.; NAGASAKA, T.; HINO, M. Equilibrium Between Dissolved Chromium and Oxygen in Liquid High Chromium Alloyed Steel Saturated with Pure Cr₂O₃. **ISIJ International**, Tokyo, v. 40, n.11, p. 1051-1058, 2000.

JUNG, I. H.; DECTEROV, S.A.; PELTON, A.D. Computer Applications of Thermodynamic Databases to Inclusion Engineering. **ISIJ International**, Tokyo, v. 44, n. 3, p. 527-536, 2004.

KELLER, W. *et al.* O Cromo nos Resíduos Sólidos de Curtumes – Imobilização em Materiais Cerâmicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19., 2000. **Anais...**, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000.

LEVIN, E. M.; ROBBINS, C.R.; MCMURDIE, H. F. **Phase Diagrams for Ceramists**, 5. ed. Columbus: The American Ceramic Society, 1985, v. 1.

LEVIN, E. M.; MCMURDIE, H. F. **Phase Diagrams for Ceramists**. Columbus: The American Ceramic Society, 1975, v. 3.

LÚCIO, A. **Físico-química Metalúrgica – Segunda Parte**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1981.

MORITA, K. *et al.* Activity of Chromium Oxide and Phase Relations for the CaO-SiO₂-CrO_x System at 1873 K Under Moderately Reducing Conditions. **Steel Research**, Dusseldorf, v. 70, n. 8-9, p. 319-324, 1999.

MORITA, K. *et al.* Activity of Chromium Oxide in CaO-SiO₂ Based Slags at 1873 K. **Steel Research**, Dusseldorf, v. 76, n. 4, p. 279-283, 2005.

OERTEL, L. C.; COSTA E SILVA, A. Application of Thermodynamic Modeling to Slag-Metal Equilibria in Steelmaking. **Calphad**, New York, v. 23, n. 3-4, p. 379-391, 1999.

PRETORIUS, E. B.; NUNNINGTON, R. C. Stainless Steel Slag Fundamentals: From Furnace to Tundish. **Ironmaking and Steelmaking**, London, v. 29, n. 2, p. 133-139, 2002.

ROBISON, J. W.; PEHLKE, R. D. Kinetics of Chromium Oxide Reduction from a Basic Steelmaking Slag by Silicon Dissolved in Liquid Iron. **Metallurgical Transactions**, Warrendale, v. 5, p. 1041-1050, mai. 1974.

ROTH, R. S.; NEGAS, T.; COOK, L. P. **Phase Diagrams for Ceramists**. Columbus: The American Ceramic Society, 1981, v. 4.

ROTH, R. S.; DENNIS, J. R.; MCMURDIE, H. F. **Phase Diagrams for Ceramists**. Columbus: The American Ceramic Society, 1987, v. 6.

TOKER, N. Y.; DARKEN, L. S.; MUAN, A. Phase Relations and Thermodynamics of the System Fe-Cr-O in the Temperature Range of 1600°C to 1825°C (1873 to 2098K) Under Strongly Reducing Conditions. **Metallurgical Transactions B**, Warrendale, v. 22B, p. 689-703, 1991.

XIAO, Y.; HOLAPPA, L. Determination of Activities in Slags Containing Chromium Oxides. **ISIJ International**, Tokyo, v. 33, n. 1, p. 66-74, 1993.

ZETTERMANN, L. F.; MORAES, C. A. M.; VILELA, A. C. F. Caracterização Estrutural da Escória de Aço Inoxidável para Fins de Reaproveitamento na Fabricação de Aço. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, 14., 2000, São Pedro. **Anais...**, 2000.

APÊNDICE A - Fases consideradas possíveis no equilíbrio

Diversos diagramas de fases da literatura foram pesquisados para determinar as fases possíveis de se formar nos cálculos de equilíbrio, para o sistema CaO-SiO₂-CrO_x-MgO-Al₂O₃. Utilizaram-se as soluções dadas pela Tabela 1.

Os compostos sólidos puros dados como possíveis no equilíbrio foram os seguintes: Al₂O₃(s-s4), MgO periclase, mullite, tridymite, cristobalite, MgSiO₃ (s-s6), Mg₂SiO₄(s-s3), CaAl₂O₄, CaAl₄O₇, CaAl₁₂O₁₉, Ca₃Al₂O₆, , Ca₂SiO₄-α, Ca₃SiO₅, gehlenite, MgCr₂O₄, Cr₃O₄.

Tabela 1. Fases do tipo mistura (solução) de importância neste estudo.

EF*	Denominação	Constituintes
S	FACT-FeSP	FeCr ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄
S	FACT-CaSP	CaCr ₂ O ₄ , CaFe ₂ O ₄
L	FACT-SLAG	FeO, SiO ₂ , CaO, Fe ₂ O ₃ , CrO, Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃
S	FACT-MeO	FeO, Fe ₂ O ₃ , CaO
S	FACT-CORU	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
L	FACT-FeLQ	Fe, Ca, Cr, O, Si, CaO, CrO, SiO, Cr ₂ O

Fonte: aplicativo FactSage.

*Estado físico: S = sólido, L = líquido.

APÊNDICE B - Diagramas de fases calculados

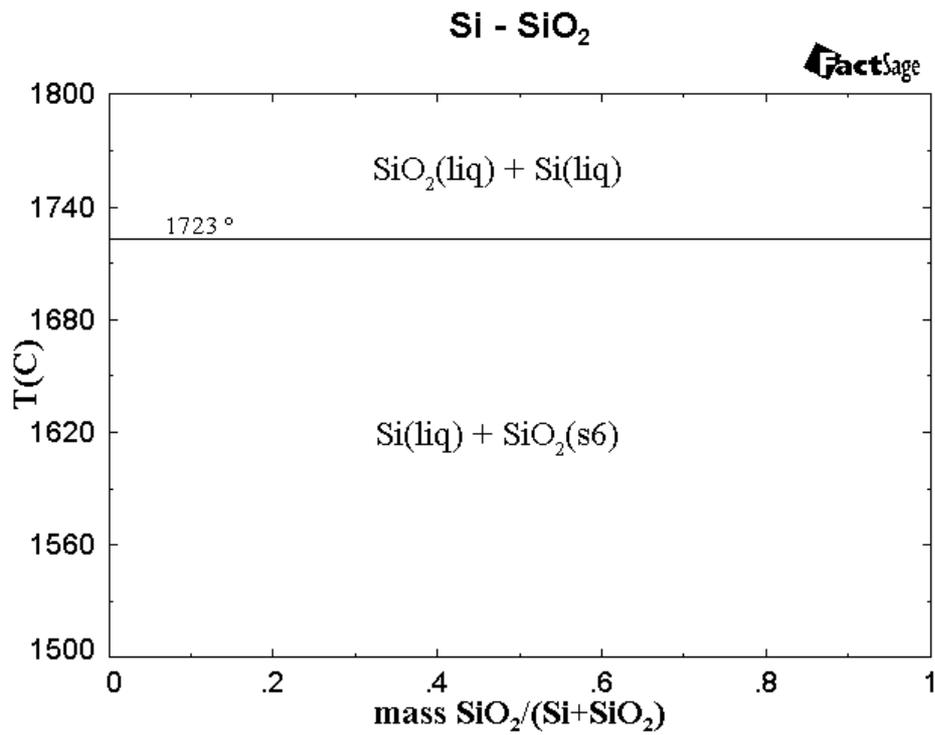


Figura 1 - Sistema Si-O calculado.

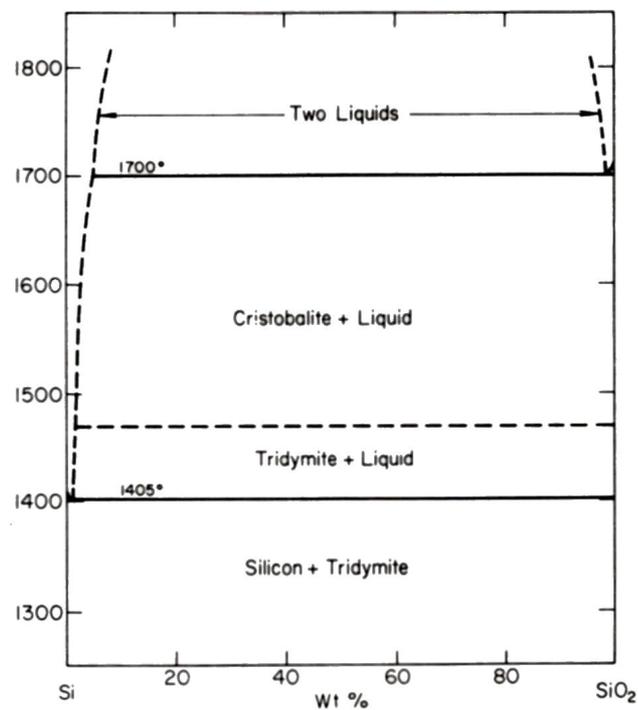


Figura 2 - Sistema Si-O da literatura.
 Fonte: (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1985).

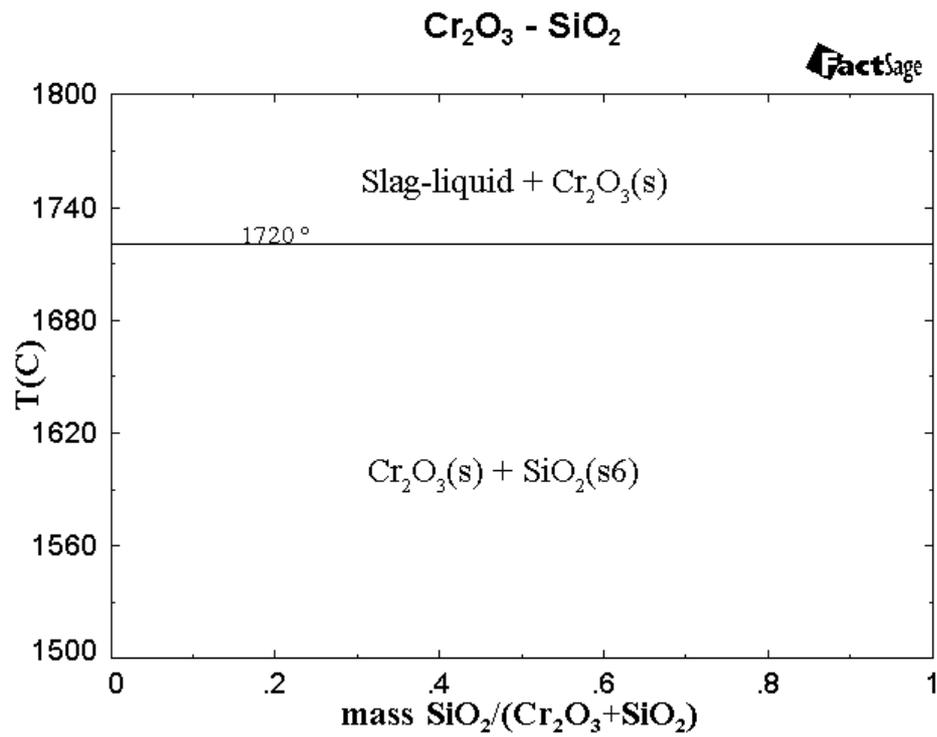


Figura 3 - Sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calculado.

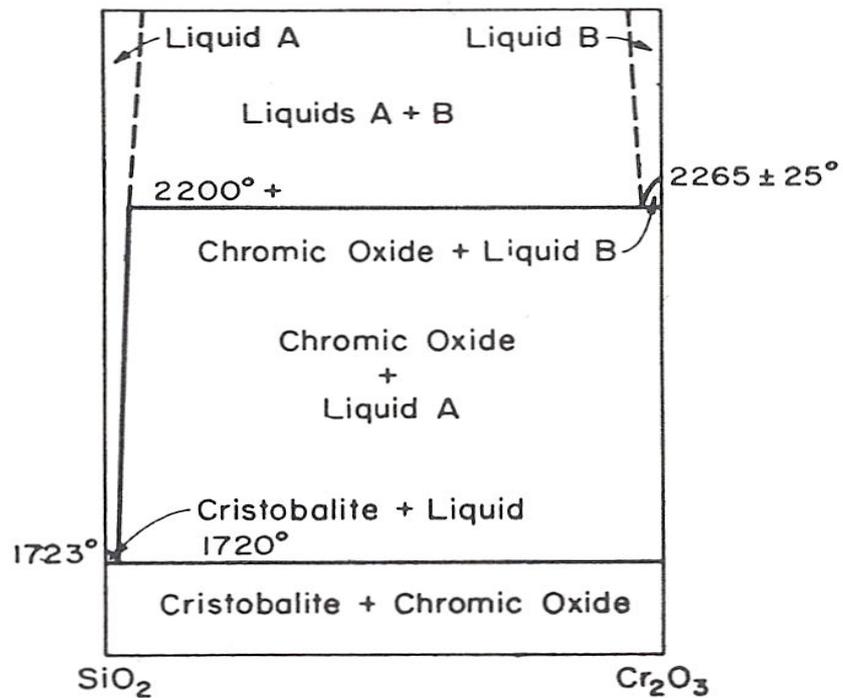


Figura 4 - Sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ da literatura.
Fonte: (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1985).

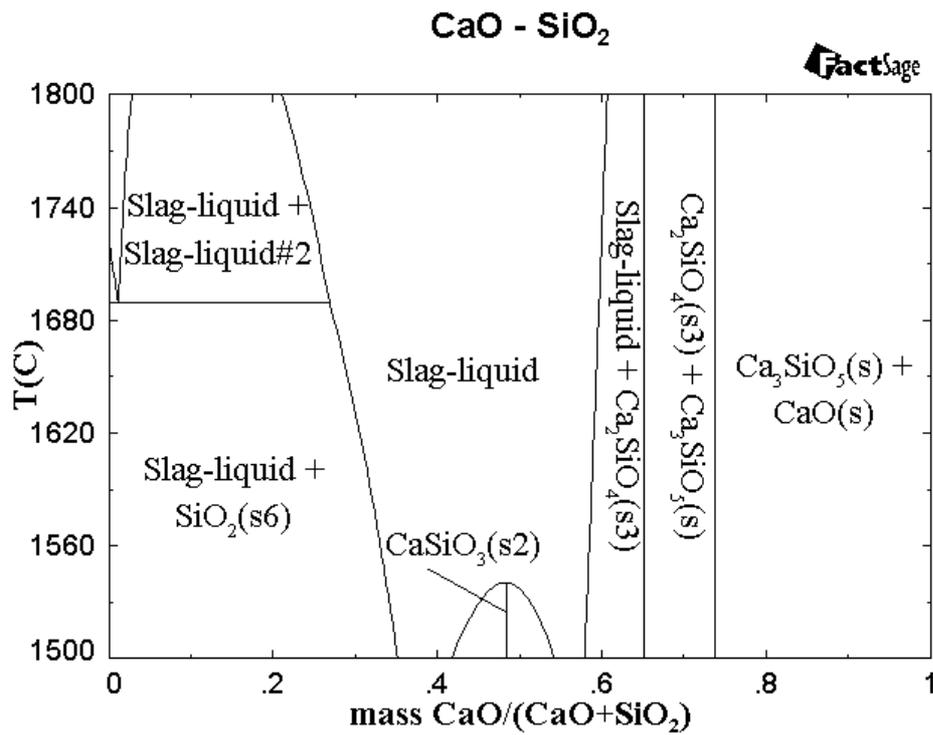


Figura 5 - Sistema CaO-SiO₂ calculado.

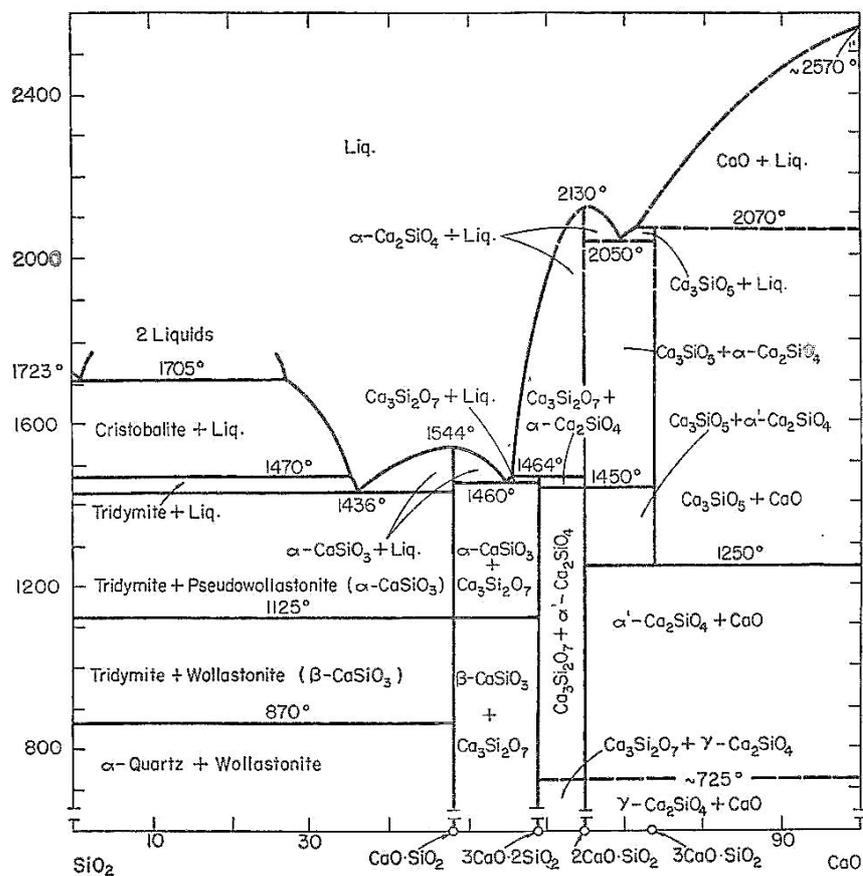


Figura 6 - Sistema CaO-SiO₂ da literatura
 Fonte: (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1985).

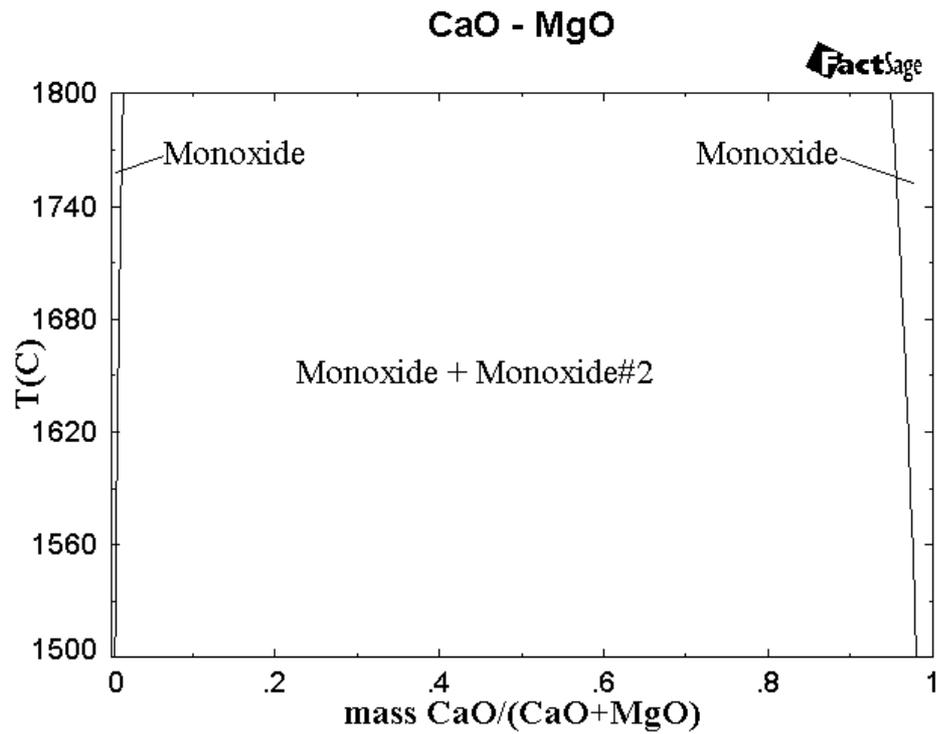


Figura 7 - Sistema CaO-MgO calculado.

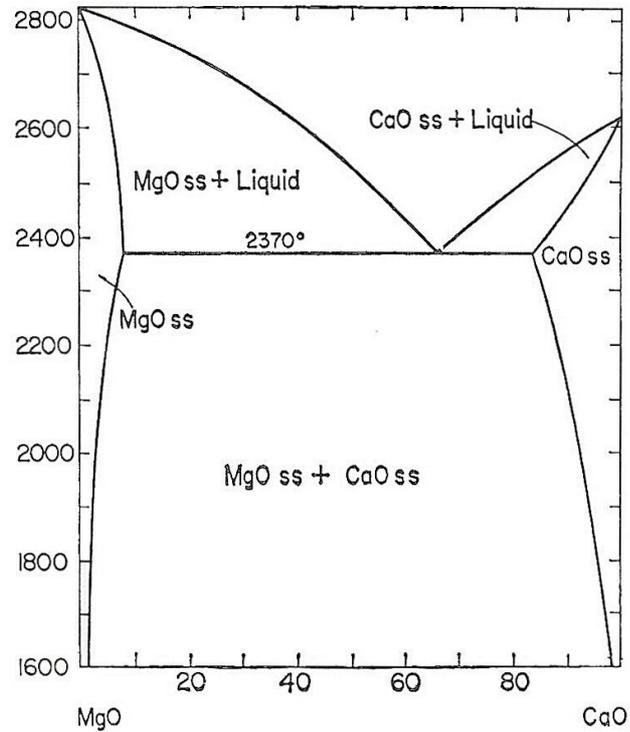


Figura 8 - Sistema CaO-MgO da literatura.
 Fonte: (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1985).

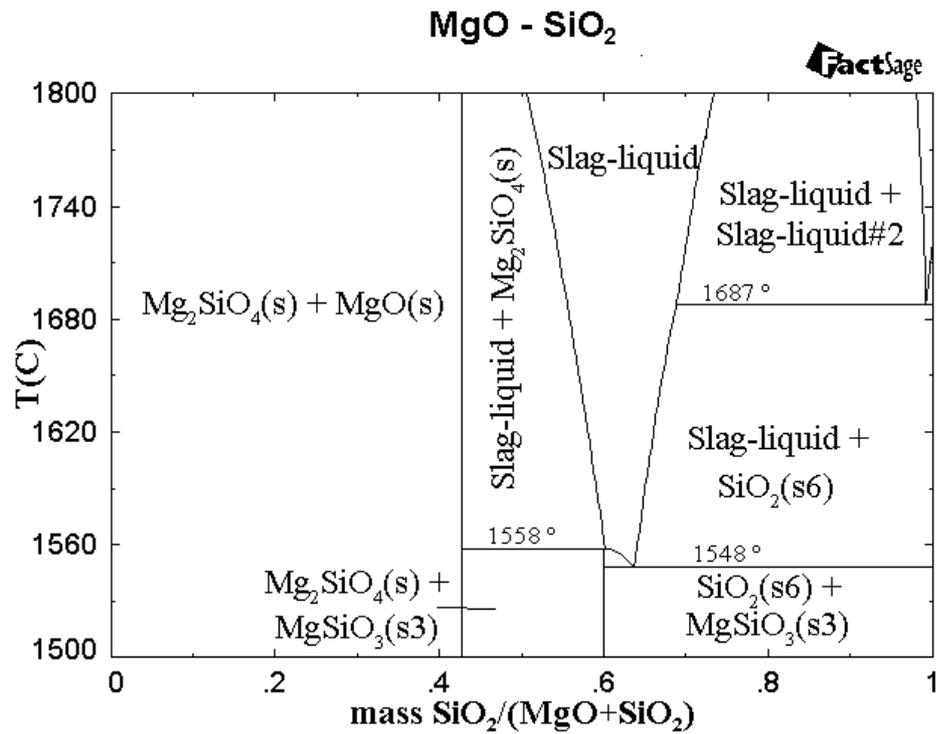


Figura 9 - Sistema MgO-SiO₂ calculado.

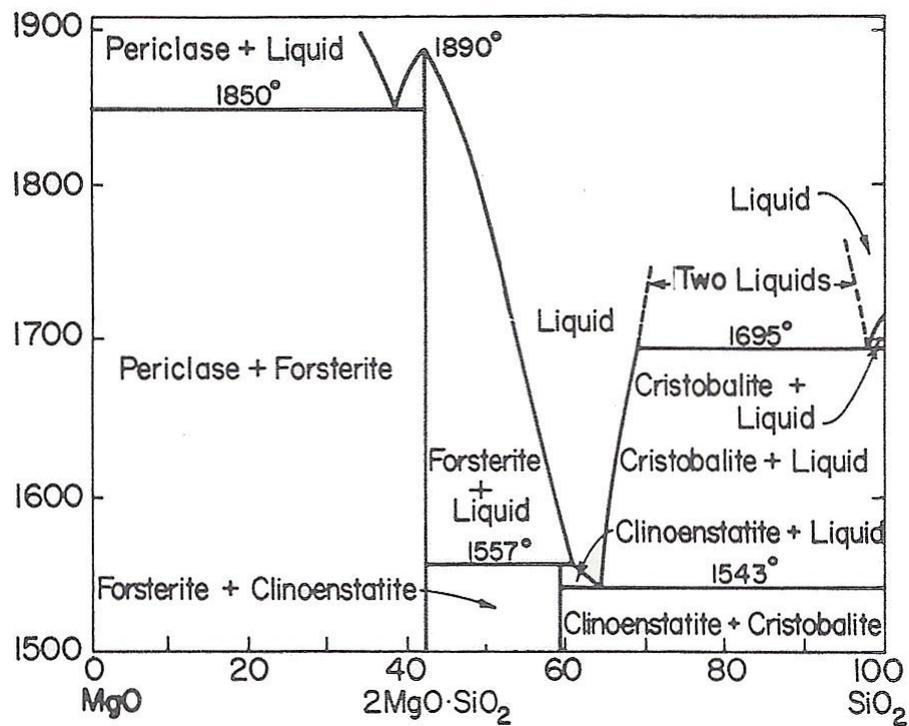


Figura 10 - Sistema MgO-SiO₂ da literatura.
 Fonte: (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1985).

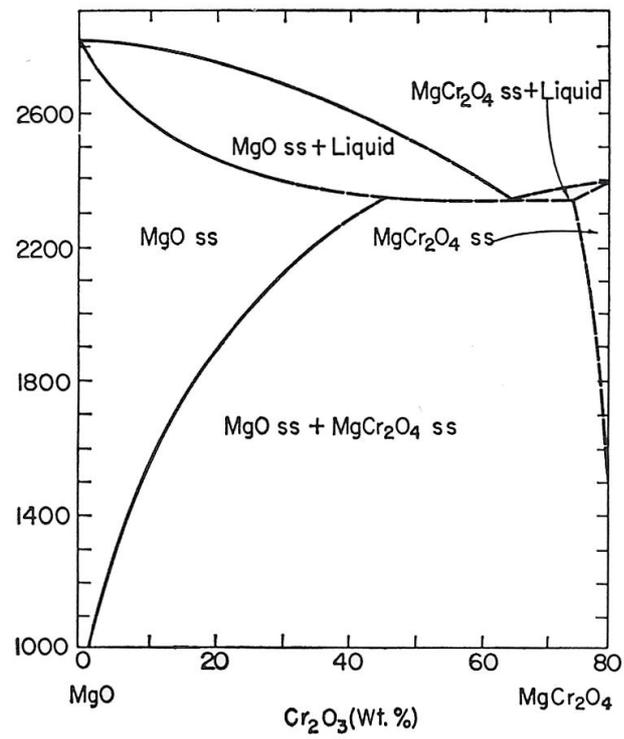


Figura 11 - Sistema MgO-Cr₂O₃ da literatura.
 Fonte: (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1985).

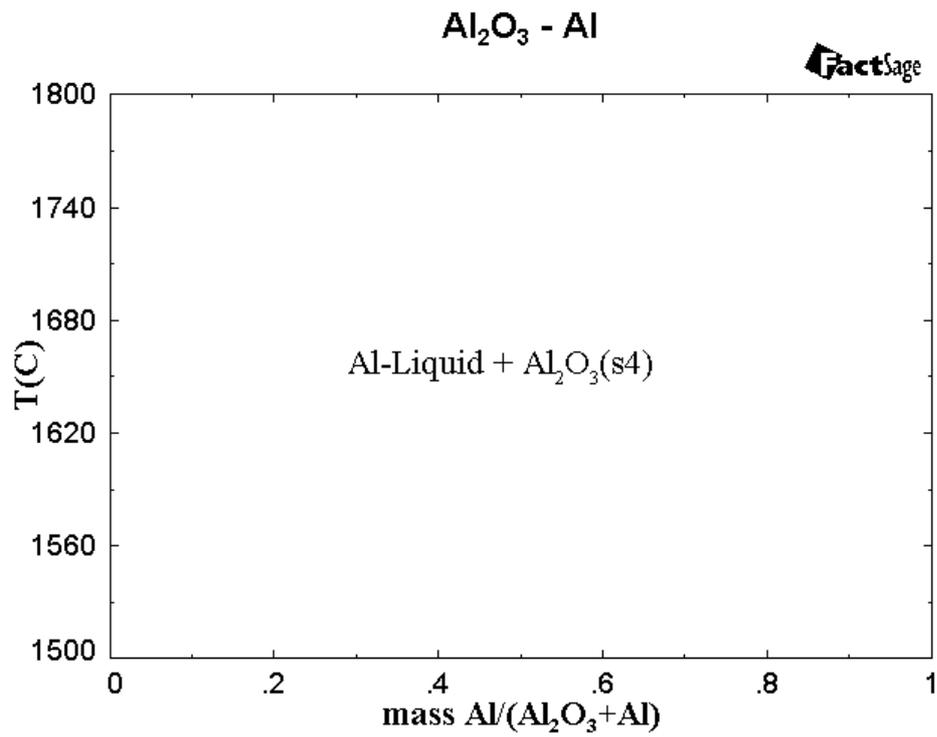


Figura 12 - Sistema Al-O calculado.

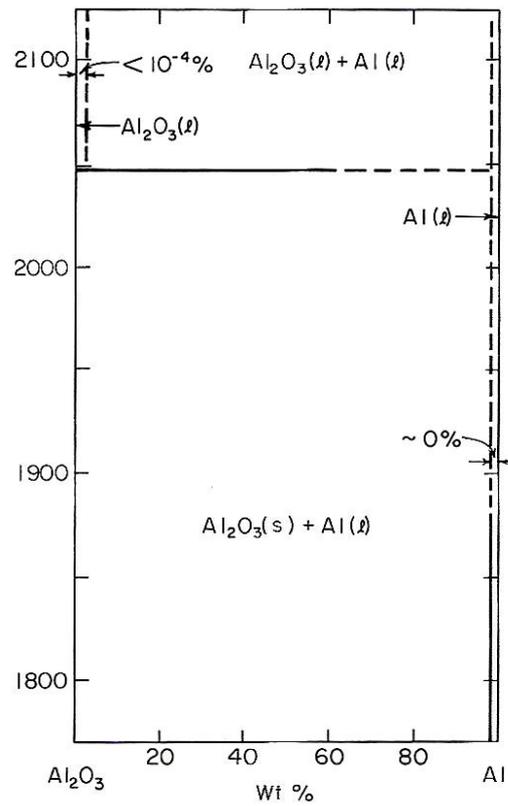


Figura 13 - Sistema Al-O da literatura.
Fonte: (LEVIN; MCMURDIE, 1975).

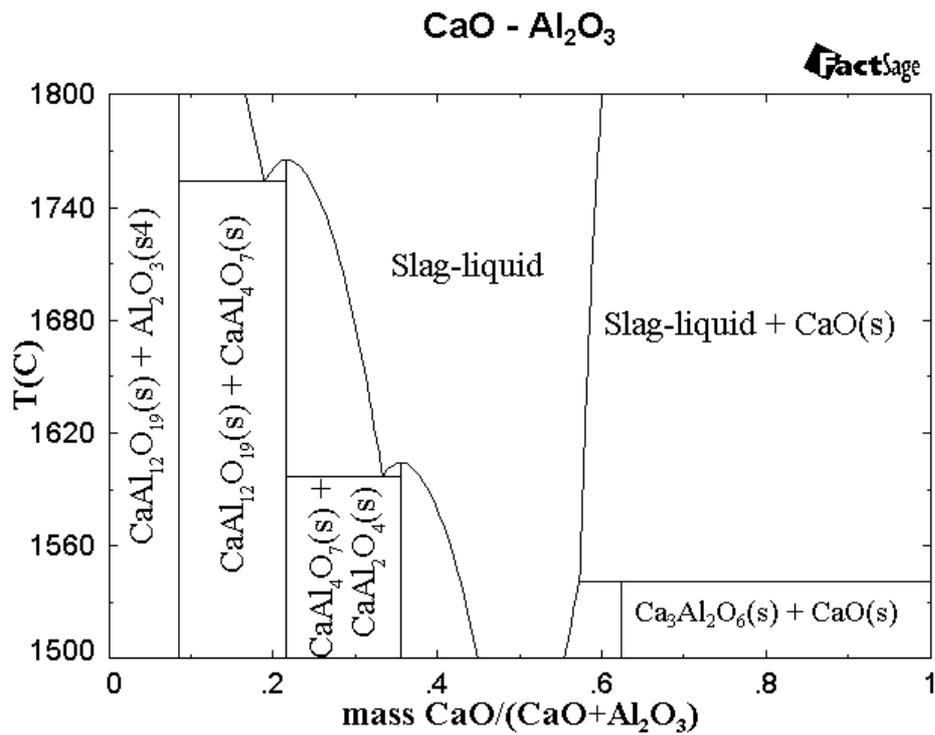


Figura 14 - Sistema CaO-Al₂O₃ calculado.

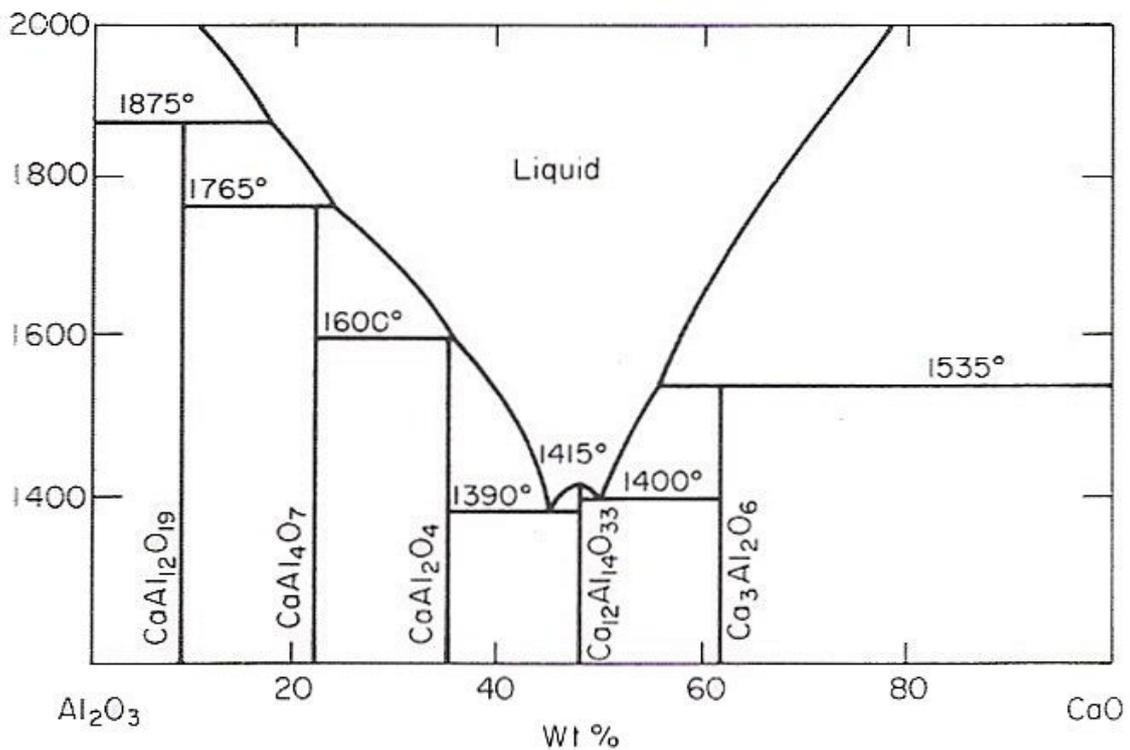


Figura 15 - Sistema CaO-Al₂O₃ da literatura.
 Fonte: (ROTH; NEGAS; COOK, 1981).

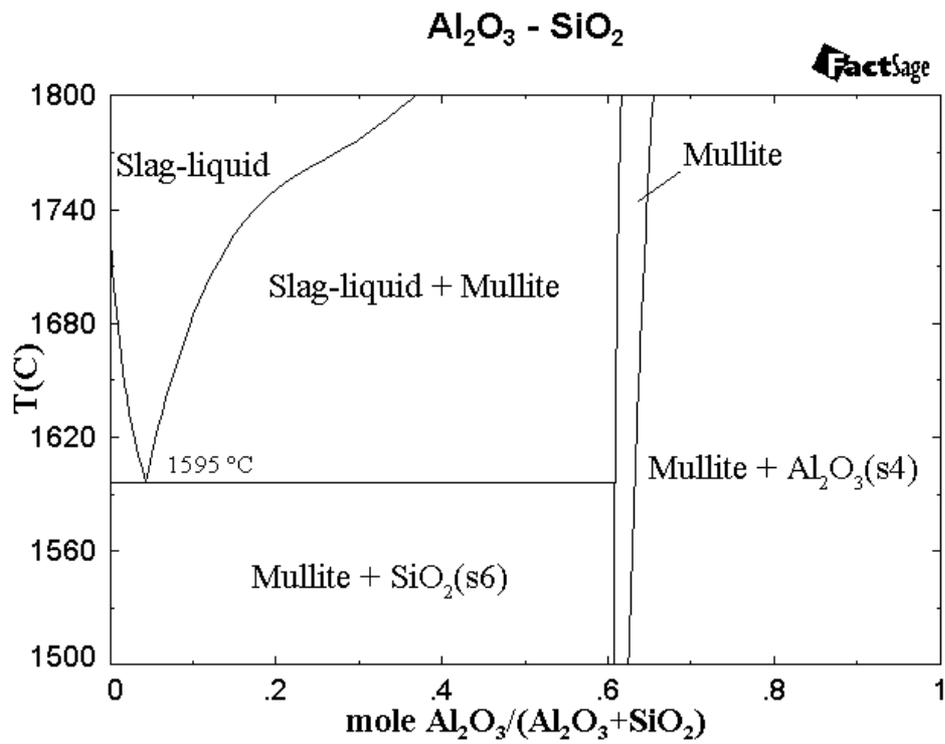


Figura 16 - Sistema Al₂O₃-SiO₂ calculado.

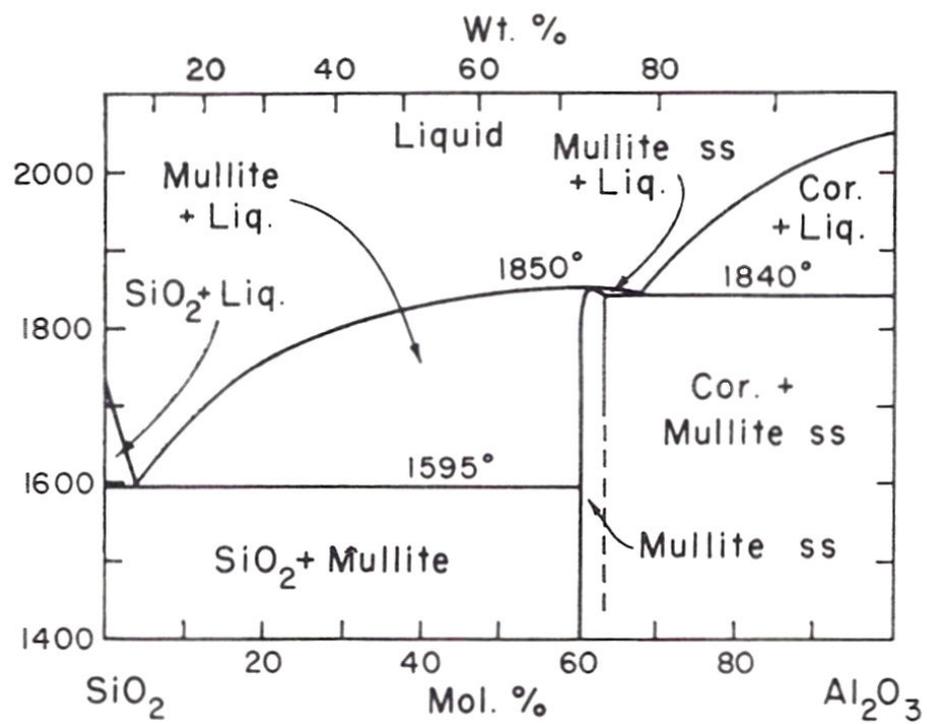


Figura 17 - Sistema Al₂O₃-SiO₂ da literatura.
 Fonte: (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1985).

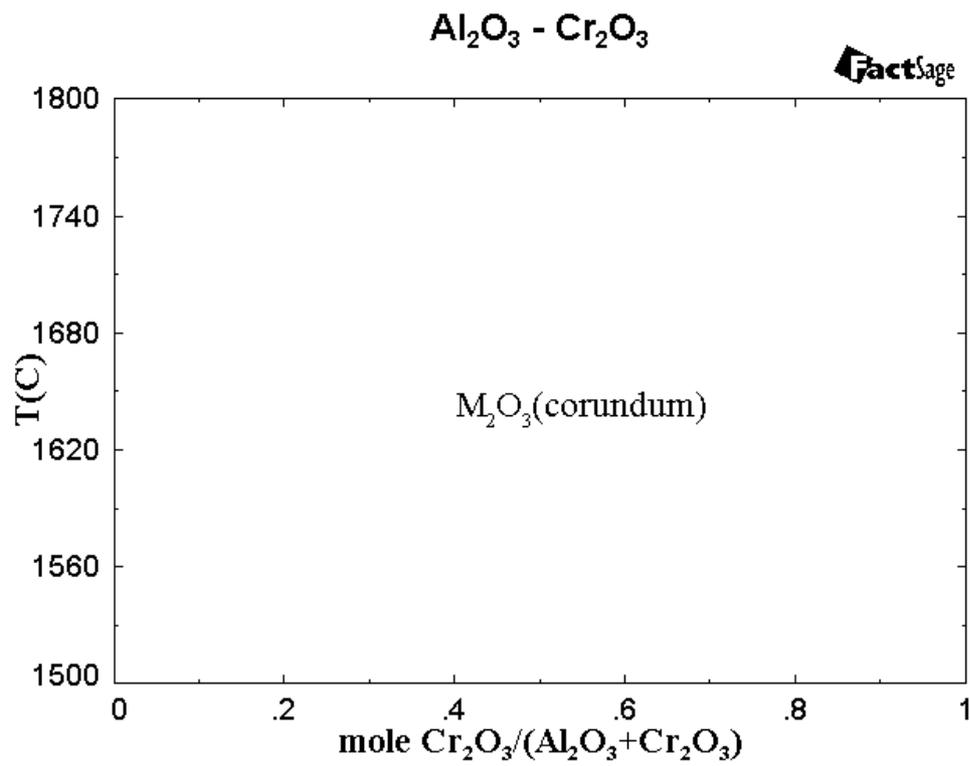


Figura 18 - Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ calculado.

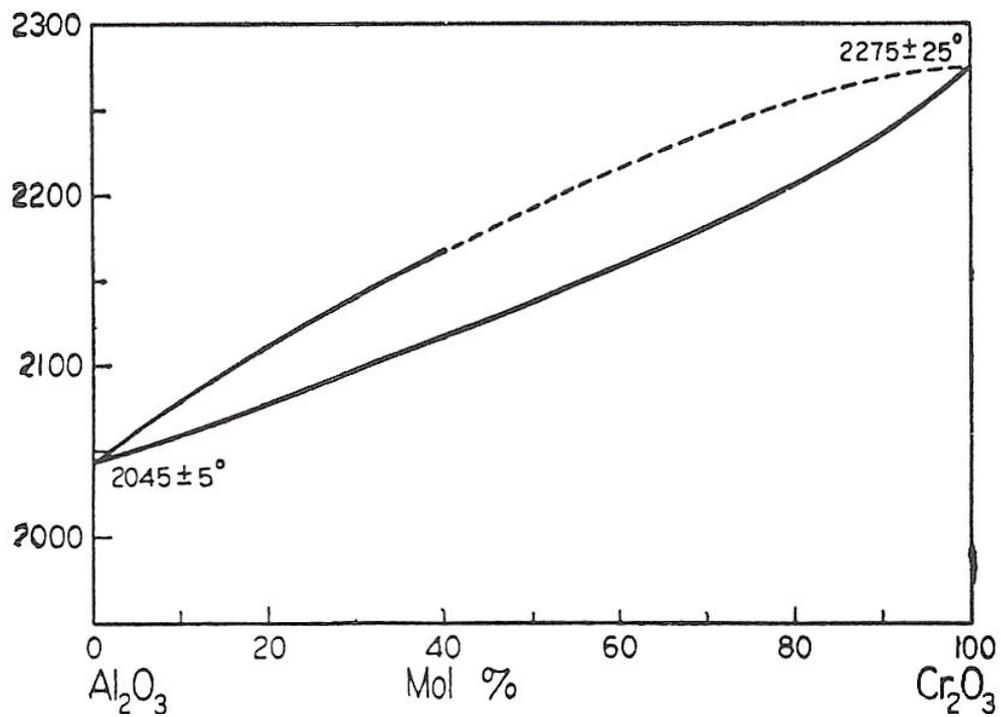


Figura 19 - Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ da literatura.
 Fonte: (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1985).

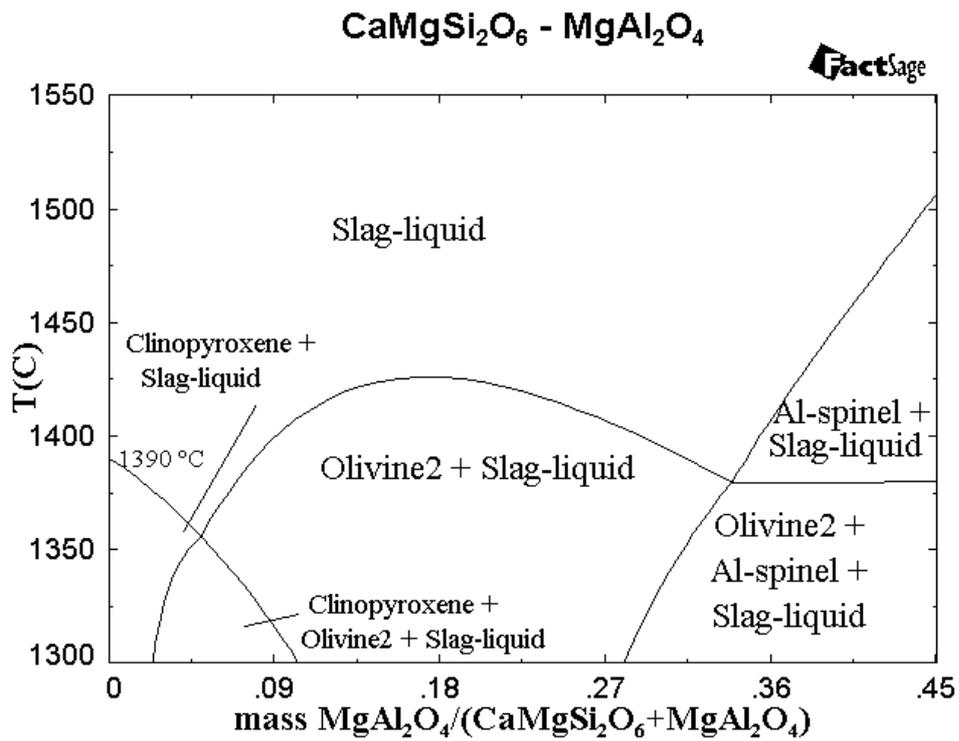


Figura 20 - Sistema CaO- SiO₂-MgO-Al₂O₃ calculado.

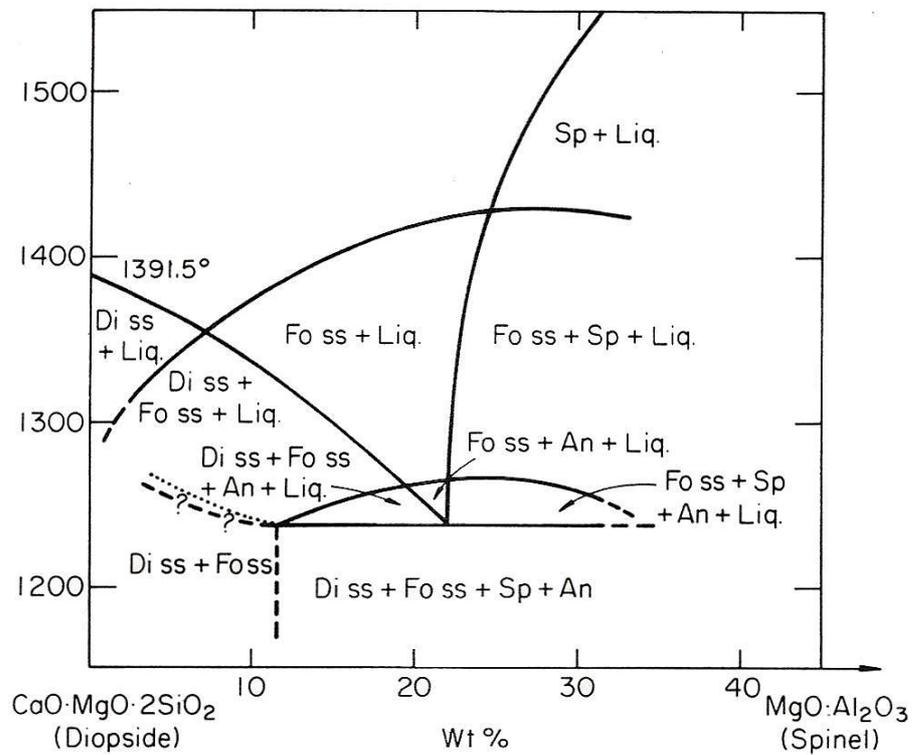


Figura 21 - Sistema CaO- SiO₂-MgO-Al₂O₃ da literatura.
Fonte: (ROTH; NEGAS; COOK, 1981).

APÊNDICE C - Conceitos básicos de Termodinâmica Metalúrgica

Na seqüência se encontram conceitos básicos de Termodinâmica Metalúrgica, que estão descritos em maior profundidade no livro *Physical Chemistry of Metals*, de Darken e col. (McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1953).

A atividade de uma substância (a) nasce da combinação entre a primeira e a segunda lei da termodinâmica, considerando-se temperatura constante e 1 mol de gás ideal:

$$dG = RT d f / f \dots\dots\dots(1)$$

Essa expressão, integrada entre o estado final e o estado de referência (padrão), resulta na seguinte:

$$G = G^0 + RT \ln f/f^0 \dots\dots\dots(2)$$

Define-se atividade como a razão entre a fugacidade da substância no estado na qual se encontra (f) e a fugacidade no estado-padrão (f^0):

$$a = f/f^0 \dots\dots\dots(3)$$

Para um gás ideal, a fugacidade e a pressão são iguais para qualquer pressão. Para um gás real, a fugacidade torna-se igual à pressão à medida que essa última se aproxima de zero.

O conceito de atividade é utilizado também para sólidos e líquidos, e não apenas para gases. A definição de uma solução ideal (sólida, líquida ou gasosa) é estabelecida em termos de fugacidade, ou seja, uma solução é dita ideal se cada componente obedece à relação

$$f_i = f_i^0 X_i \dots\dots\dots(4)$$

Naturalmente, f_i^0 é a fugacidade que se estabelece quando a solução é formada apenas do componente i :

$$f_i = f_i^0 \dots\dots\dots(5)$$

Normalmente, as substâncias existem na forma de soluções, e o equilíbrio é dito heterogêneo. Por esta razão, é conveniente o conceito de quantidades parciais molares. A energia de Gibbs (G) de uma solução de i componentes é dada pela seguinte equação:

$$G = \sum X_i G_i^\circ + RT \sum X_i \ln a_i \dots\dots\dots(6)$$

na qual G_i se refere à energia de Gibbs parcial molar, dos i componentes; X_i , à fração molar; e a_i às atividades.

A partir do conceito de grandezas parciais molares, deriva-se a equação de Gibbs-Duhem:

$$X_1 dG_1 + X_2 dG_2 = 0 \dots\dots\dots(7)$$

Uma solução ideal é aquela que obedece à lei de Raoult, considerando-se todas as temperaturas e pressões nas quais ela exista, expressa pela seguinte equação:

$$a_i = X_i \dots\dots\dots(8)$$

No tratamento de soluções que não se aproximam do comportamento ideal, definiu-se o conceito de coeficiente de atividade (γ):

$$\gamma_i = a_i / X_i \dots\dots\dots(9)$$

Considerando-se o conceito de coeficiente de atividade, a equação da energia de Gibbs parcial molar tem a seguinte forma:

$$G_i - G_i^\circ = RT \ln a_i = RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i \dots\dots\dots(10)$$

Vê-se, desta forma, que para solução não-ideais a avaliação da energia livre do sistema corresponde à avaliação dos coeficientes de atividade. De forma geral, a termodinâmica pura não ajuda a avaliar esses coeficientes. É necessário apelar para experimentos, ou para a mecânica estatística.

Em se tratando de um soluto que existe em baixas concentrações, a lei de Henry é aplicável, e pode ser enunciada da seguinte forma:

$$a_2 = k X_2 \dots\dots\dots(11)$$

na qual o índice 2 é uma referência ao soluto de uma solução binária, e k é o coeficiente de atividade henriano.

O potencial químico do componente A (μ_A), em uma solução onde existem os componentes A, B, C, ... , é definido pela seguinte equação:

$$\mu_A = (\delta G / \delta n_A)_{T, P, nB, nC, \dots} \dots\dots\dots(12)$$

na qual n_A se refere ao número de moles do componente A, e G se refere à energia de Gibbs da fase que contém os componentes A, B, C,... (essa fase possui uma massa qualquer).

Geralmente o componente puro é escolhido como estado-padrão, de forma que γ_i se aproxima da unidade à medida que X_i se aproxima da unidade. Deve-se tomar cuidado na escolha do estado-padrão, pois ele afeta o valor da atividade do componente.

Por exemplo, seja Cr_2O_3 pertencente a uma escória. Se a atividade do Cr_2O_3 da escória é dada em relação ao estado-padrão Cr_2O_3 líquido puro (a_l), e deseja-se saber o valor dessa atividade em relação ao estado-padrão Cr_2O_3 sólido puro (a_s), podem ser utilizadas as seguintes equações:

$$\mu_l - \mu_l^0 = RT \ln a_l \dots\dots\dots(13)$$

$$\mu_l - \mu_s^0 = R T \ln a_s \dots\dots\dots(14)$$

onde μ_l é o potencial químico do Cr_2O_3 da escória no estado-padrão líquido puro,
 μ_l^0 é o potencial químico padrão do Cr_2O_3 da escória no estado-padrão líquido puro,
 μ_s^0 é o potencial químico padrão do Cr_2O_3 da escória no estado-padrão sólido puro.

O conceito de equilíbrio mecânico e térmico é facilmente compreendido. No entanto, para o entendimento do conceito de equilíbrio químico, a definição de potencial químico é

útil. Pode-se demonstrar que, para um sistema heterogêneo em equilíbrio, possuidor de diversos componentes, o potencial químico de cada componente tem o mesmo valor em cada fase deste sistema.

Na seqüência é apresentada a derivação da regra das fases de Gibbs, que é um conceito importante na Termodinâmica Metalúrgica.

Seja a formação de uma quantidade arbitrária de uma determinada fase, a pressão e temperatura constante. Essa fase é formada a partir da quantidade zero, adicionando-se infinitesimais de composição constante, até a formação da quantidade desejada. Trata-se de um processo de transferência de componentes de uma outra fase para a fase em questão. A energia da fase formada através deste processo pode ser avaliada pela integração da equação (15), obtendo-se assim a equação (16). As variáveis marcadas (') se referem à uma quantidade indefinida.

$$dE' = T dS' - P dV' + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \dots\dots(15)$$

$$E' = TS' - PV' + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + C \dots\dots\dots(16)$$

Derivando completamente a equação (16), obtém-se a (17):

$$dE' = T dS' + S' dT - P dV' - V' dP + \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 + \dots \dots\dots(17)$$

Manipulando a equação (15) e a equação (17), e dividindo por $n_1 + n_2 + \dots$, obtém-se a equação (18):

$$0 = S dT - V dP + X_1 d\mu_1 + X_2 d\mu_2 + \dots \dots\dots(18)$$

A equação (18) é similar à equação de Gibbs-Duhem, excetuando-se apenas o fato de que não é restrita a condições isotérmicas e isobáricas. A equação de Gibbs-Duhem, no entanto, é mais geral, no sentido de não descrever apenas o potencial químico, mas qualquer quantidade parcial molar.

Na ausência de campos elétricos, magnéticos, ou gravitacionais, e ainda na ausência de efeitos relacionados à energia superficial, o estado de um sistema constituído de uma única fase pode ser definido em função da temperatura, pressão e composição. Definindo o número

de componentes como n , existem $n - 1$ componentes independentes (pois a partir de um deles, calculam-se os outros $n - 1$). Incluindo as variáveis temperatura e pressão, o estado de um sistema monofásico é função de $n + 1$ variáveis independentes. O número de variações que podem ser feitas de forma independente é chamado de variância (v). A contrapartida experimental para esta definição é a seguinte (simplificar): a variância é o número de variáveis para as quais valores podem ser associados, especificando o estado de um sistema. Assim, para um sistema de uma única fase, livre de campos elétricos, magnéticos ou gravitacionais, e de efeitos de energia de superfície, tem-se a relação $v = n + 1$.

A equação (18) possui $n + 2$ diferenciais, ou variações, que podem ser arbitrariamente fixadas; a equação (18) é a única restrição independente de um sistema monofásico. Por esta razão, Gibbs se refere a ela como uma equação fundamental.

De forma similar, para um sistema de n componentes e r fases coexistentes, em equilíbrio, existem r restrições:

$$\begin{aligned}
 0 &= S^I dT - V^I dP + N_1^I d\mu_1 + N_2^I d\mu_2 + \dots N_n^I d\mu_n \quad \dots\dots\dots(19) \\
 0 &= S^{II} dT - V^{II} dP + N_1^{II} d\mu_1 + N_2^{II} d\mu_2 + \dots N_n^{II} d\mu_n \\
 &\dots\dots\dots \\
 0 &= S^r dT - V^r dP + N_1^r d\mu_1 + N_2^r d\mu_2 + \dots N_n^r d\mu_n
 \end{aligned}$$

Visto que, no equilíbrio, a temperatura, a pressão e os potenciais químicos têm os mesmos valores em todas as fases, o número total de variações é novamente $n + 2$. Tem-se assim a regra das fases de Gibbs:

$$v = n + 2 - r \quad \dots\dots\dots(20)$$