

# ELABORAÇÃO DE UMA LIGA FERRO-CROMO ALTO CARBONO EMPREGANDO RESÍDUOS INDUSTRIAIS DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL

C.R.R. Alves<sup>1</sup>, B.B. Ilha<sup>2</sup>, P.J.W.K. de Buzin<sup>1</sup>, N.C. Heck<sup>1</sup>, I.A.H. Schneider<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, LEAmet - Laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia, NTCm – Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, 91501-970. e-mail: [claudia.alves@ufrgs.br](mailto:claudia.alves@ufrgs.br), [pedrobuzin@terra.com.br](mailto:pedrobuzin@terra.com.br), [heck@ufrgs.br](mailto:heck@ufrgs.br), [ivo.andre@ufrgs.br](mailto:ivo.andre@ufrgs.br)

<sup>2</sup>Departamento de Metalurgia, LEAmet - Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, 91501-970. e-mail: [bernardo.ilha@ufrgs.br](mailto:bernardo.ilha@ufrgs.br),

## RESUMO

A presença de elevados teores de elementos metálicos nos resíduos industriais desperta o interesse pela possibilidade de reaproveitamento dos mesmos. O objetivo deste trabalho foi a produção de uma liga ferro-cromo (FeCr-AC) a partir de resíduos industriais do Estado do Rio Grande do Sul. A matéria-prima principal e fonte de cromo é a cinza resultante da incineração de aparas de couro curtidas ao cromo (~50% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Outros resíduos empregados como insumos foram: finos de carvão vegetal da produção de carvão para a preparação de churrasco, sílica proveniente de operações de polimento de peças de ágata e carepa de produtos siderúrgicos. A elaboração da carga foi realizada por análise termodinâmica computacional, simulando o processo de redução carbotérmica na temperatura de 1600°C e pressão de 1 atm. Estudos práticos de laboratório demonstraram que foi possível a obtenção de uma liga com 50,3 % de Cr e 7,6 % de C. Como benefícios de produção desta liga a partir de resíduos industriais podem ser mencionados: (a) destinação adequada para vários resíduos industriais do Estado do Rio Grande do Sul; (b) possível minimização de custos de aquisição da liga FeCr-AC na produção de aços especiais no Estado; (c) preservação dos depósitos de cromita para futuras gerações.

**PALAVRAS-CHAVE:** ferro-cromo, resíduos industriais, couro, termodinâmica computacional

## 1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis representam uma classe de materiais de grande utilidade e valor no nosso mundo moderno. O cromo é introduzido no processo de produção de aço inoxidável tipicamente sob a forma de ferro-liga (denominada ferro-cromo). A presença do Cr nestes aços confere a eles boa resistência mecânica e à corrosão. Os aços inoxidáveis são produzidos nas regiões sudeste e sul do Brasil.

Segundo Beneduce (2002), o principal minério contendo Cr é a cromita ( $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), com uma ganga alumino-magnésiana. O minério é encontrado nas regiões norte, nordeste e sudeste. O ferro-cromo alto carbono (FeCr-AC) é produzido pela redução do minério de cromo utilizando carvão ou coque como redutor. A produção tradicional da liga ferro-cromo, variedade de alto carbono (FeCr-AC), acontece em fornos elétricos de redução (FER) revestidos com refratários magnesianos ou uma pasta carbonosa. Entre os escorificantes utilizados, pode-se citar o quartzito, dolomita, magnésita, bauxita e cal. A escória produzida no processo industrial tem uma composição similar à da ganga de quartzito, ajustada para que a temperatura *liquidus* se situe na faixa de 1700 a 1800°C. As ligas de ferro-cromo são produzidas principalmente na região nordeste (estado da Bahia).

Alternativas para as matérias-primas utilizadas na produção convencional da liga ferro-cromo podem ser encontradas nos resíduos industriais de relevância no Estado do Rio Grande do Sul (descritos mais adiante) como, por exemplo, resíduos contendo cromo provindos do setor coureiro-calçadista (fonte de cromo), finos de carvão vegetal – resíduo da produção de carvão para preparação de alimentos (agente redutor), pó de ágata (fundente) e carepa de produtos siderúrgicos (matéria ferrosa). O uso de resíduos neste processo satisfaz igualmente o aspecto ambiental. O fato do Estado ser produtor de aço inoxidável e especiais torna a hipótese desta utilização de resíduos especialmente relevante.

Neste trabalho fez-se uso de modelamento termodinâmico e estudos laboratoriais em escala de laboratório para a produção de liga FeCr-AC a partir de resíduos industriais do Estado do Rio Grande do Sul.

### 1.1. Resíduos Industriais de Relevância do Estado do Rio Grande do Sul para a Produção da Liga FeCr-AC

A produção da indústria metal-mecânica, coureiro-calçadista e de carvão vegetal gera diversos resíduos industriais com possibilidade de utilização na produção de uma liga Fe-Cr. Nestes resíduos, elementos metálicos de interesse para o presente estudo são encontrados em teores significativos (ferro e cromo). Adicionalmente, resíduos da fabricação de carvão vegetal podem fornecer um agente de redução adequado. Uma breve descrição destes resíduos industriais encontra-se a seguir.

#### Cinzas de incineração de aparas de couro (CIAC)

Cerca de 300 toneladas por dia de aparas de couro curtidas ao cromo são geradas no Brasil, sendo estes resíduos depositados em aterros industriais. Uma das alternativas para este resíduo é o tratamento térmico por incineração, gaseificação e pirólise. Através deste tratamento – ao lado da valorização energética de resíduos – a redução do volume é muito significativa (cerca de 90%) (Godinho *et al.*, 2007). Esta prática, no entanto, gera as cinzas da incineração de aparas de couro, denominadas aqui de CIAC, que são ricas em óxido de cromo (40-50%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em massa). A busca de alternativas para a utilização, reciclagem do metal e tratamento tem sido o foco de pesquisas recentes. O material já foi utilizado, por exemplo, para a produção de materiais refratários (Baseggio *et al.*, 2006) e sulfato de cromo (Dettmer *et al.*, 2010).

#### Finos de carvão vegetal

A produção de carvão vegetal no Estado do Rio Grande do Sul gera quantidades expressivas de finos que têm pouca aplicação. Como o carvão vegetal é bastante friável, durante as etapas de produção, estocagem, peneiramento e transporte, são gerados finos em quantidade variável, em função do tipo de processamento e de fatores relacionados à matéria-prima empregada. Existem algumas iniciativas de utilização destes finos. Porém, face às dificuldades logísticas ou operacionais, ainda são tímidas frente às quantidades geradas, que oscilam entre 500 a 800 toneladas por mês (Buzin *et al.*, 2010). Na sua maior parte, os finos gerados são simplesmente removidos dos locais de processamento e distribuídos sobre o solo das proximidades, por não apresentarem mercado consumidor sustentável. É importante salientar que a reatividade do carvão vegetal é normalmente superior à dos carvões minerais. Dessa forma, os finos de carvão vegetal são agentes redutores mais adequados quando se almeja atingir uma elevada cinética de redução sem necessidade de elevada resistência mecânica.

#### Sucata de torneaduras/granalha de ferro

A indústria metal-mecânica gera quantidades expressivas de sucatas de ferro em baixas granulometrias. Estes resíduos metálicos são em sua maioria gerados a partir de operações de usinagem de peças, processos de estamparia ou ainda resíduos de pós de jateamento – granalhas de aço – com baixos teores de elementos nocivos como, por exemplo, P e S.

#### Carepas de produtos siderúrgico

A carepa é um resíduo gerado pelas usinas siderúrgicas e constitui-se principalmente de óxidos de ferro. Este resíduo representa em torno de 1 a 2% da produção da usina e tem origem na oxidação da superfície do aço quando aquecido em alta temperatura, sob ar atmosférico. A carepa é gerada durante as operações de lingotamento e laminação, sendo que em muitas usinas também provém das atividades de trefilação, forjaria e usinagem. As quantidades geradas podem superar 1000 toneladas por mês em função da escala de produção.

#### Pó de ágata

A ágata é um mineral de grande ocorrência no Rio Grande do Sul, com emprego no setor ornamental e na indústria cerâmica. O pó de ágata é um rejeito proveniente da etapa de polimento de seixos de ágata denominados comercialmente como ‘pedra rolada’.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Cinzas de Incineração de Aparas de Couro (CIAC)

A matéria-prima como fonte de cromo utilizada neste estudo foi a cinza da incineração de aparas de couro provenientes de uma planta piloto. O resíduo (aparas de couro provenientes da indústria calçadista) foi processado num reator de leito fixo, com tecnologia de gaseificação e combustão combinadas (GCC), que efetua a destruição dos resíduos orgânicos. A maior parte da cinza – rica em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – gerada no processo provém do reator de gaseificação, a qual fica depositada no cinzeiro localizado na base do reator de gaseificação.

Para garantir a uniformidade, a CIAC foi cominuída e peneirada manualmente para uma granulometria inferior a 0,6 mm. A caracterização da CIAC foi realizada através de uma série de análises químicas por via úmida ou instrumental (espectrometria de absorção atômica, fluorescência de Raios-X ou difração de Raios-X). A Tabela I mostra a composição química da CIAC e também compara com o concentrado de cromita utilizado por Zambrano (2009) e Beneduce (2002) em seus estudos, uma vez que este concentrado é matéria-prima para produção de FeCr. Observando-se a similaridade na concentração de ferro e cromo.

**Tabela I. Composição química da CIAC e da cromita [valores em % em massa]**

	Al	C	Ca	Cr <sup>+3</sup>	Cr <sup>+6</sup>	Cr tot.	Cu	Fe tot.	K	Na	P tot.	S	Si	Ti	Zn
CIAC	4,5	0,1	3,3	22,57	7,16	29,73	0,17	11,5	0,37	6,0	0,290	0,3	14,1	<0,3	0,18
Crom.*	9,15	na	0,27	na	na	28,19	na	13,1	na	na	0,007	na	2,65	na	na

\* Crom.: cromita (minério concentrado), convertido para % elementar  
na: não avaliado

## 2.2. Estudos Termodinâmicos

O modelamento termodinâmico de fenômenos e processos é uma ferramenta capaz de fornecer uma previsão sobre o equilíbrio de um dado sistema (quando as resistências de ordem cinética, capazes de dificultar ou impedir a marcha de reações e processos físico-químicos, são pequenas) a um custo razoável. Esta ferramenta, embora fundamentalmente abstrata, pode vir a servir como um guia para o acompanhamento e a compreensão de fenômenos na área de produção e processamento de materiais como os que se desenvolvem durante a fabricação de ferros-ligas.

O estudo termodinâmico foi realizada utilizando o FactSage (versão 6.1) software descritos na literatura especializada por Bale et al (2002). O modelo de equilíbrio empregada na determinação do estado de equilíbrio faz uso do método de minimização da energia de Gibbs.

Os seguintes bancos de dados permitiram a realização da simulação:

1. FSstel – FactSage compostos intermetálicos e ligas (2009);
2. FToxid – FACT óxidos e soluções de óxidos (escórias) (2009);
3. FACT53 – FactSage compostos e gases (2009).

O aplicativo e seus bancos de dados foram utilizados para realizar uma simulação da redução carbotérmica da carga. Nesta simulação utilizou-se a temperatura de 1600°C e 1 atm de pressão. Os dados de entrada no sistema representam os principais compostos presentes na CIAC (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e os aqueles adicionados para correção da ganga (SiO<sub>2</sub> e CaO) ou para a redução de óxido de cromo. A quantidade de carbono adicionado para redução foi superestequiométrica, pois deve ser suficiente para garantir tanto a redução dos óxidos e o teor de carbono da liga quanto uma atmosfera redutora acima da carga.

## 2.3. Produção da Liga Ferro-Cromo Alto Carbono (FeCr-AC)

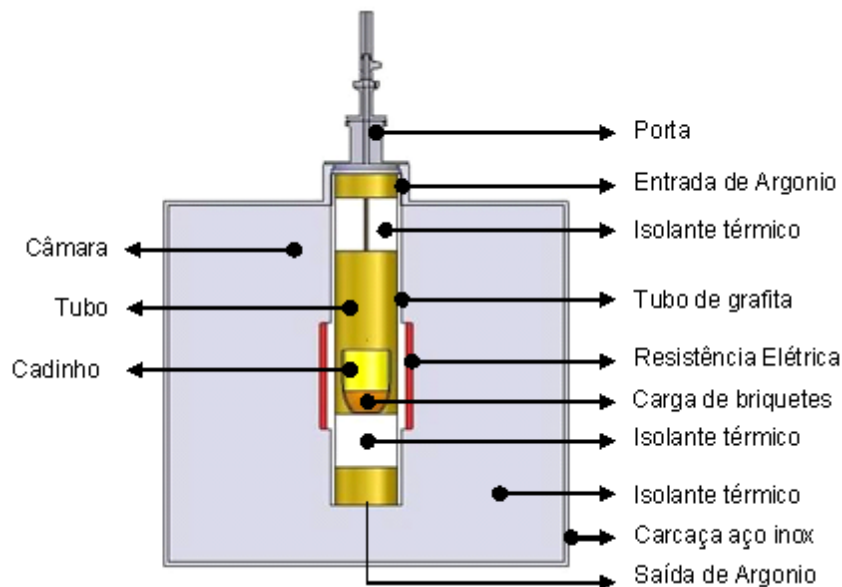
A fonte de carbono é um resíduo proveniente da classificação por peneiras do carvão vegetal produzido comercialmente para churrasco. O resultado da análise imediata mostra um teor de carbono fixo de 70,26%, um teor de cinzas de 9,57% e um teor de enxofre total de 0,06% (todos em base seca). As análises foram realizadas conforme as normas NBR 8112 e ASTM D 4239 respectivamente.

O fundente utilizado consistiu de sílica microcristalina (98,94% SiO<sub>2</sub> analisado por fluorescência de Raios-X) a qual, na verdade rejeito pó de ágata (Marisco *et al.*, 2009). O óxido de cálcio (grau analítico) usado também como fundente mostrou um teor mínimo de 95%.

O material fonte de ferro (grau analítico) continha mais de 98% de metal. Realizou-se também, posteriormente, um ensaio com a substituição do ferro puro por carepa siderúrgica (com composição de, no mínimo, 70 % Fe em massa) com a intenção de reutilização de mais um resíduo industrial. A correção da ganga da carga utilizada neste ensaio diferiu daquela do ensaio com Fe puro.

Para a produção da liga ferro-cromo, a carga foi normalizada: para cada 100 g de CIAC (com aditivos para correção de ganga) foram utilizados 15 g de Fe e 30 g de C. A carga foi aglomerada dentro do próprios cadinhos de grafite (confeccionados em laboratório, com dimensão 165 mm de altura e 31 mm de diâmetro interno) reproduzindo uma situação de briquetagem. Realizaram-se 4 ensaios nas mesmas condições.

A redução foi realizada em 1600 °C em um forno resistivo Linn, modelo HT-2100, representado de forma esquemática na Figura 1. Este forno é basicamente um tubo de grafite vertical com um diâmetro interno de 145 mm, colocada em um ambiente isolado. Durante a operação, a câmara recebeu uma injeção de argônio de alta pureza para remover os gases derivados da redução.



**Figura 1. Diagrama esquemático do forno resistivo utilizado no experimento.**

**Fonte: Buzin apud adaptado Bielefeldt et al. (2007).**

O aquecimento do forno foi realizado (sob injeção de argônio) na razão de 5 °C por minuto até ser atingida a temperatura de 1650 °C (1600 °C dentro do tubo de grafite). A carga foi mantida nesta temperatura por 30 minutos, sendo após resfriada dentro do forno até temperatura ambiente.

## 2.4. Análises da Liga FeCr-Ac e Escória

Para caracterização da liga obtida foram realizadas as seguintes análises: a determinação de carbono e enxofre, conforme a norma ASTM E 1019 (1994), o cromo foi determinado pela técnica descrita na norma ASTM E 363 (2003) e as determinações de silício, titânio, fósforo por espectrometria por plasma induzido-ICP. Para caracterização da escória foi utilizada a técnica de fluorescência de raios-X.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela II apresenta a composição da liga metálica obtida pela simulação e os resultados médios obtidos em 4 ensaios de laboratório. Adicionalmente, a Tabela apresenta a especificação para liga FeCr-AC comercial dada pelo Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior do Brasil - Secretária de Comercio Exterior do Brasil - circular Secex 77-2003 . Com a exceção do Si, observa-se que os teores previstos pela simulação estão bem próximos dos obtidos no experimento. Segundo Rosenqvist (1974), as previsões termodinâmicas dão como resultado um teor de Si superior ao observado na prática.

**Tabela II. Análise elementar da liga FeCr-AC obtida pela simulação e experimento; resultados em % em massa, especificação segundo circular Secex 77-2003 (n=4)**

Elemento	Simulação	FeCr-AC Conc. mín.	FeCrAC Conc. máx.	FeCr-AC média	Especificação
C	7,96	7,76	8,08	7,63	6-9
Cr	55,20	49,98	53,17	50,31	50 mín.
Fe	28,76	35,05*	39,72*	37,70*	
Si	8,11	2,21	4,03	2,50	5 máx.
S		0,03	0,07	0,04	0,03
P		0,02	0,03	0,03	0,04
Ti		0,16	0,24	0,17	

\* valor estimado

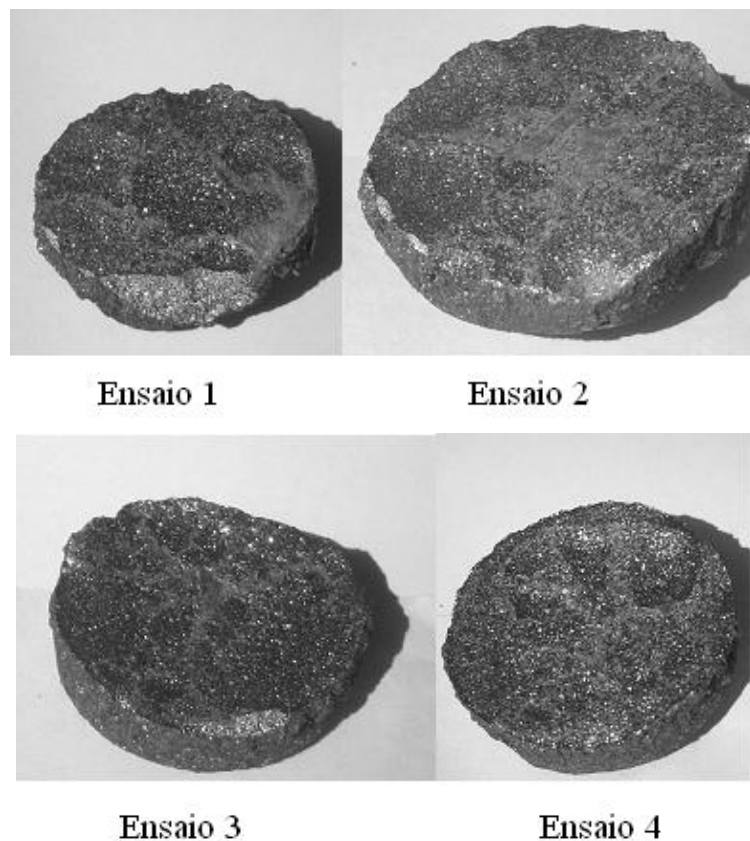
Efetuando-se um balanço de massa a partir da análise química tanto da matéria-prima como da liga e da escória obtidas verificou-se uma recuperação média de cromo, em massa, na ordem de 90%.

A Tabela III mostra a composição da escória obtida no ensaio de redução (média de 4 ensaios). Observa-se que na escória os elementos majoritários são respectivamente: SiO<sub>2</sub>, CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . Ranganathan *et al.*(2005) em sua pesquisa na produção de ferro-cromo em um forno de arco submerso obteve uma escória com os elemento majoritários SiO<sub>2</sub>, MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente.

**Tabela III. Composição química da escória, resultados em % em massa**

SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	FeO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
41.75	36.38	11.88	5.53	0.08	0.31	0.30	0.02

A Figura 2 mostra o aspecto visual da liga FeCr-AC obtida nos ensaios de redução.



**Figura 2. Aspectos das ligas FeCr-AC obtida nos ensaios com ferro metálico.**

Foram observadas dificuldades na obtenção da liga de FeCr-AC com a carepa, devido à formação de espuma, o que fez a escória transbordar sobre o cadinho de grafita. A escória formada possuiu um aspecto vítreo.

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo, tendo por base as simulações realizadas e a os experimentos efetuados de produção da liga FeCr-AC, demonstraram a possibilidade da elaboração da liga FeCr-AC a partir das cinzas oriundas do processo de incineração de aparas de couro por meio da redução carbotérmica à temperatura de 1600 °C. A partir dos resultados obtidos nos ensaios, pode-se verificar que de uma quantia de 100 kg de CIAC é possível obter-se uma média de 29,2 kg de liga FeCr-AC com teor de aproximadamente 50% de Cr. O processo permite também o aproveitamento de resíduos gerados em outros segmentos produtivo do Estado do Rio Grande do Sul, como finos de carvão vegetal e pó do processamento de ágatas.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro CAPES, CNPq e FAPERGS.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Society for Testing and Material – ASTM. ASTM D 4239: standard test method for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high temperature tube furnace combustion methods, 1997.

American Society for Testing and Material – ASTM. ASTM E 1019: standard test method for instrumental determination of carbon, sulfur, nitrogen and oxygen in steel and in iron, nickel, and cobalt alloys, 1994.

American Society for Testing and Material – ASTM. ASTM E 363: standard test method for chemical analysis of chromium and ferrochromium. 2003.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. NBR 8112: carvão vegetal- análise imediata. Rio de Janeiro, 1986.

Bale, C.W., Chartrand, P., Degterov, S.A., Eriksson, G., Hack, K., Ben Mahfoud, R., Melançon, J., Pelton, A. D., Petersen, S. FactSage thermochemical software and databases. Calphad, Vol. 26, nr.2, Junho, 2002, p.189-228.

Baseggio, T., Haas, C., Pokorny, A, Bernardes, A.M., Bergmann, C.P.. Production of materials with alumina and ashes from incineration of chromium tanned leather shavings: Environmental and Technical Aspects. Journal of Hazardous Materials B 137 (2006) 1156-1164.

Beneduce Neto, F. Cinética da Redução Carbotérmica de Cromita Brasileira (Concentrado Jacurici). Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2002.

Bielefeldt, V.W.; Marcon, L.; Vilela, A.C.F. Estudo da modificação de inclusões de alumina com cálcio em escala laboratorial, In: XXXVIII Seminário de Aciaria Internacional, Belo Horizonte, MG, 2007, p. 788-796.

Buzin, P.J.W.K.; Vilela, A.C.F.; Tubino, R.M.C.; Schneider, I.A.H. Avaliação do potencial de utilização de finos de carvão vegetal produzidos no estado do Rio Grande do Sul na reciclagem de resíduos siderúrgicos, In: VII Simpósio Internacional da Qualidade Ambiental, PUC-RS, Porto Alegre-RS, 2010.

Dettmer, A., Nunes, K.G.P.; Gutterres, M., Marcílio, N.R.. Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather. Journal of Hazardous Materials 176 (2010) 710-714.

Godinho, M., Marcilio, N.R., Vilela, A.C., Masotti, L, Martilins, C.B.. Gasification and combustion of the footwear leather wastes. The Journal of the American Leather Chemists Association 102 (2007) 182-190.



Marisco, L.V.; Silva, R.A.; Orellana, D.R.; Tubino, R.M.C. Resíduos de ágatas composto por sílica microcristalina e sua possibilidade de utilização como adsorvente. In: XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2009, Gramado, v. 2, p. 91-96.

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior -

Secretária de Comércio Exterior- Secex, Circular 77, Outubro, 2003, Brasil. Disponível em:

<http://www.desenvolvimento.gov.br/sitio/legislacao/outros/cirSecex/cirSecex2003.ph>  
p. Acesso em: 01/10/2006.

Ranganathan, S.; Mishra, S.N.; Mishra, R.; Singh, B.K. Control of silicon in high carbon ferrochromium produced in submerged arc furnace through redistribution of quartzite in the charge bed. *Ironmaking and Steelmaking*, v.32, n.2, p.177-184, 2005.

Rosenqvist, T. *Principles of Extractive Metallurgy*. McGraw-Hill, Tokyo, 1974.

Zambrano, A.P. Auto-redução e fusão-redução de pelotas autoreductoras de cromita. Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2009.