



**5120 - REAPROVEITAMENTO DA LAMA DE ACIARIA LD FINA PARA
OBTENÇÃO DE FERRO TOTAL EM CONCENTRAÇÃO IDEAL PARA
PRODUÇÃO DE CLORETO FÉRRICO**

Breno Savazini Leone⁽¹⁾

Engenheiro Químico pelas Faculdades Integradas de Aracruz (FAACZ).

Ana Katarina Bragato Rocha⁽²⁾

Engenheira Química pelas Faculdades Integradas de Aracruz (FAACZ).

Lourian Uceli Sandi⁽³⁾

Engenheira Química pelas Faculdades Integradas de Aracruz (FAACZ).

Marcelo Machado Marim⁽⁴⁾

Engenheiro Químico pelas Faculdades Integradas de Aracruz (FAACZ).

Flávia Pereira Puget⁽⁵⁾

Mestre e Doutora em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ. Professora do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), trabalhando nas áreas de reaproveitamento de resíduos sólidos e tratamento de efluentes líquidos. Conselheira do CRQ XXI desde o seu desmembramento do RJ em 2011.

Endereço⁽¹⁾: Rua 23 de Maio, N° 515 Ap. 2 - Vila Rica - Aracruz - ES - CEP: 29194-123 - Brasil - Tel: +55 (27) 99947-8913 - e-mail: brenosavazini@gmail.com.

RESUMO

A lama de aciaria é um resíduo da indústria siderúrgica de difícil disposição final por sua complexa composição química, que inclui grandes quantidades de óxido de ferro. Diante dessa problemática, vários estudos têm investigado maneiras para reutilizar o resíduo de forma ambientalmente correta e economicamente viável. O presente estudo está inserido neste contexto e tem como objetivo determinar condições para produção de cloreto férrico (FeCl_3) que correspondam as especificações de ferro total exigidas. Para isso, foi realizado a caracterização da amostra e posterior tratamento de fusão e lixiviação alcalina, a fim de elevar a razão mássica Fe/metals e reduzir o consumo de ácido clorídrico (HCl) na etapa de solubilização. O tratamento mostrou-se seletivo removendo contaminantes em relação ao ferro, no entanto a baixa eficiência de remoção da carga alcalina adicionada inviabilizou a utilização da amostra tratada. Dessa forma a amostra sem tratamento foi submetida à ensaios de solubilização em ácido clorídrico, seguindo a proposta do delineamento composto central rotacional (DCCR) avaliando o efeito das variáveis, massa de amostra e concentração de ácido utilizado, mantendo-se tempo de 30 minutos, temperatura de 60°C e volume de ácido de 50mL. A lama de aciaria solubilizada foi caracterizada quanto ao teor de ferro total e, através do modelo gerado pelo software *Action Stat*, pode-se obter um diagrama com combinações das variáveis respostas que predizem a concentração de ferro a ser obtida. Dentre os experimentos realizados foi possível alcançar uma concentração de ferro total máxima de 23,83% (m/vol) que atende as expectativas requeridas de no mínimo de 18% (m/vol) para produção de cloreto férrico, o que indica a viabilidade da utilização do resíduo para este fim.

PALAVRAS-CHAVE: lama de aciaria, cloreto férrico, DCCR.

1 INTRODUÇÃO

O aço se destaca frente aos outros materiais existentes no mercado devido à sua enorme versatilidade de utilização em diversos setores, tais como: construção civil, construção naval, utilidades domésticas e comerciais, máquinas e equipamentos bens capital, automotivo, entre outros. Essas diversas aplicações garantem o crescimento da produção do aço e conseqüentemente o enorme consumo do mesmo (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2015).

Na produção do aço pelas indústrias siderúrgicas as etapas de processamento geram efluentes líquidos, emissões gasosas e grandes quantidades de resíduos sólidos (DAS et al., 2007). No Brasil, a geração média é de 700kg de resíduos sólidos por tonelada de aço produzido (CUNHA et al., 2006). Reutilizar esses resíduos no processo ou utilizá-los como coproduto de outras atividades industriais é fundamental para atender as legislações ambientais e aumentar a competitividade econômica. Essa ação propicia a redução de custos com matéria prima, com áreas de disposição dos detritos e com energia na produção do aço.



Dentre os resíduos sólidos gerados, destacam-se as escórias, pós, lamas e carepas, os quais apresentam elevados teores de metais (MOTHÉ, 2008). No Brasil, a lama de aciaria, resíduo da etapa de refino do aço, teve geração aproximada de 885 mil toneladas em 2013, o que corresponde à 5% da geração total de resíduos siderúrgicos no país (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2014).

Em 2015, ano em que o país produziu 33,3 milhões de toneladas de aço (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2015), estima-se que a geração de resíduos tenha alcançado 23,3 milhões de toneladas de resíduos sólidos, dentre as quais, cerca de 1,4 milhão de toneladas correspondem à lama de aciaria.

A grande disponibilidade da lama de aciaria LD e a dificuldade de disposição final que esta apresenta a tornou alvo de desenvolvimento de tecnologias que possibilitam seu reaproveitamento. Dentre as alternativas de reuso estudadas podem ser citadas: a produção de materiais magnéticos proposta por Pais (2010) e a utilização em sistema de barreiras reativas permeáveis para remoção de Cr (VI) de águas subterrâneas avaliada por Frade (2015).

Ainda em 2015, Folli, Oliveira e Soeiro avaliaram a possibilidade de produzir cloreto férrico utilizando a lama de aciaria LD fina, alcançando eficiências satisfatórias de solubilização do resíduo, no entanto não atingindo a concentração comercial do produto, que deve ser superior a 13% m/m de ferro (Fe) total.

O valor mínimo de 13%(m/m) de ferro total é desejado na solução para que seja possível obter-se $FeCl_3$ em concentração adequada após etapa de oxidação existente no processo de produção da substância.

Tendo em vista o exposto, propõe-se buscar novas condições operacionais para solubilização da lama de aciaria de modo a obter Fe total com concentração que permita alcançar a concentração comercial de cloreto férrico. Para tal, pretende-se investigar métodos de redução da concentração de impurezas na lama, como recomendam Folli, Oliveira e Soeiro (2015), além de analisar a influência da massa inicial de resíduo e da concentração de ácido clorídrico na etapa de solubilização e consequentemente aumentar as possibilidades de reaproveitamento desse resíduo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Buscar condições operacionais que permitam reaproveitar a lama fina de aciaria LD para a obtenção de Fe total em concentração ideal para produção de cloreto férrico comercial.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a caracterização química do resíduo;
- Avaliar a capacidade do processo híbrido de digestão da franklinita ($ZnO.Fe_2O_3$) para remoção de zinco e seu efeito na concentração de outros metais na amostra de lama de aciaria LD fina;
- Avaliar as condições ótimas de tempo de aquecimento, temperatura do meio, concentração do ácido clorídrico e massa da amostra na eficiência de solubilização da lama fina de aciaria LD;
- Caracterizar a solução produzida quanto ao teor de Fe total.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O SETOR SIDERÚRGICO

O mercado siderúrgico vem mostrando grande potencial ao longo dos anos, desde a idade do aço, passando pela revolução industrial e alcançando os dias de hoje. No entanto, o cenário atual não demonstra grandes avanços, se comparado ao mesmo período (janeiro a agosto) de 2015, o setor siderúrgico mundial demonstrou uma queda de aproximadamente 1%, impactado principalmente pela baixa produção da União Europeia, conforme indica Tabela 1. Mesmo a China, líder mundial no setor, apresentou queda na produção em relação ao mesmo período avaliado (WORLDSTEEL ASSOCIATION, 2016).



Tabela 1: Produção de aço bruto dos países associados ao Worldsteel. Fonte: INSTITUTO AÇO BRASIL, 2016. Adaptado pelo autor.

Grupos	Produção de aço de janeiro a agosto [103 t]		16/15 [%]
	2015	2016	
China	536.857	536.320	-0,1
U.E (28)	113.832	107.931	-5,2
Japão	70.230	69.964	-0,4
C.E.I.	67.911	68.103	0,3
E.U.A.	53.947	53.455	-0,9
Outros	231.559	229.346	-1
TOTAL	1.074.336	1.065.099	-0,9

O Brasil ocupa o nono lugar no ranking mundial de produtores de aço e o primeiro na América Latina, conforme Tabela 2. O parque produtor de aço nacional é composto por 29 usinas, administradas por 11 grupos empresariais e produziu cerca de 33,3 milhões de toneladas de aço em 2015, mas tem capacidade para uma produção de aproximadamente 48,9 milhões de toneladas por ano (INSTITUTO AÇO BRASIL 2016).

Tabela 2: Produção de aço bruto da América Latina. Fonte: INSTITUTO AÇO BRASIL, 2016. Adaptado pelo autor.

Países	Produção de aço de janeiro a agosto [10 ³ t]		16/15 [%]
	2016	2015	
Brasil	20.339	22.763	-10,6
México	12.286	12.437	-1,2
Argentina	2.755	3.338	-17,5
Colômbia	850	788	7,9
Chile	789	735	7,3
Peru	758	701	8,1
Equador	391	449	-12,9
América Central	285	316	-9,8
Venezuela	213	957	-77,7
Cuba	161	172	-6,4
Uruguai	40	56	-28,6
Trinidad-Tobago	36	347	-89,6
Paraguai	23	27	-14,8
TOTAL	38.926	43.086	-9,7

3.2 A PRODUÇÃO DO AÇO

No auge dos seus 3.000 anos de existência, o processo siderúrgico de transformação do minério de ferro em produtos de aço evoluiu junto com a civilização, entretanto a sua essência ainda é a mesma: usa-se uma fonte de carbono (carvão vegetal ou mineral) que reage com um sopro de ar para extrair o ferro do minério e fornecer a energia necessária ao processo; o ferro obtido é trabalhado térmica e mecanicamente para a obtenção do produto final (MOURÃO, 2007).

As usinas siderúrgicas atuais podem ser divididas em dois grandes grupos: integradas e semi-integradas. Nas usinas integradas, conforme ilustra a Figura 1, o aço é obtido a partir de ferro primário, ou seja, a matéria prima é o minério de ferro. Por sua vez, a usina semi-integrada é aquela cujo o aço é obtido a partir do ferro secundário, isto é, a matéria prima é sucata de aço (MOURÃO, 2007).

Na usina siderúrgica integrada, o processo que vai da matéria prima ao produto final é constituído pelas seguintes etapas principais: extração do ferro de seu minério nos altos-fornos; conversão do ferro gusa, produto intermediário, em aço; o lingotamento do aço líquido de forma a solidificar com formato conveniente para as operações seguintes, e finalmente, a conformação do metal na forma de produto. Na usina semi-integrada, recicladoras de aço, não há necessidade da etapa de redução do minério de ferro, a sucata é transformada novamente em aço comercial, por meio do emprego de fornos elétricos de fusão (MOURÃO, 2007).

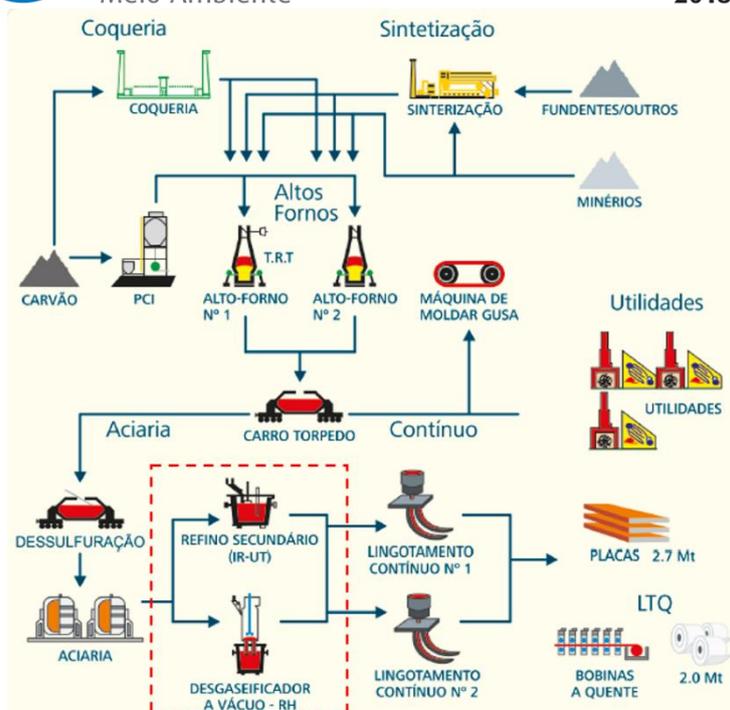


Figura 1: Fluxograma do processo integrado de redução do minério de ferro e produção do aço na Usina de Tubarão, Vitória – ES, destaque para etapa de geradora de lama de aciaria. Fonte: SILVA, J., (2011)

3.3 GERAÇÃO DE RESÍDUOS NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

No ano de 2012, a indústria siderúrgica gerou 17,7 milhões de toneladas de coprodutos e resíduos, sendo que destes, cerca de 88,5% tiveram reaproveitamento na própria usina ou em indústrias terceiras (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2013). Os resíduos gerados são compostos de 63% de escória, 18% outros (entre os quais a carepa), 13% finos e pós, e ainda, 6 % são definidos no levantamento como lamas. (SILVA, R., 2013).

3.4 LAMA DE ACIARIA LD

Segundo Pais (2010) a lama de aciaria LD é obtida na etapa de refino do aço em um conversor LD (uma referência a Linz e Donawitz, cidades da Áustria onde foi desenvolvido o processo), onde ocorre a injeção de oxigênio pressurizado a fim de promover a oxidação preferencial das impurezas que formam o resíduo, denominado escória. A escória apresenta densidade inferior ao aço e pode ser removida na parte superior do banho metálico. A adição de oxigênio, que ocorre de forma turbulenta, promove a ascensão de partículas sólidas que são capturadas pelo sistema de desempoeiramento, localizado imediatamente na superfície do conversor, conforme mostra a Figura 2. Essas partículas originam a lama de aciaria LD.

A lama de aciaria LD pode ser dividida em duas frações classificadas como fina e grossa, a depender da sua granulometria. O tamanho predominante das partículas de lama fina observadas por Cantarino (2011) foi inferior à 37µm, no entanto, o autor destaca que a geração de finos no processo pode variar, pois depende de fatores como o desenho do vaso, volume e viscosidade da escória, granulometria dos fundentes e também extensão e frequência da injeção de oxigênio no conversor LD.

Além do aspecto físico, as frações da lama possuem composições químicas diferentes, conforme pode ser visto na Tabela 3 que apresenta as composições elementares das duas frações da amostra de lama de aciaria estudada por Cantarino (2011).

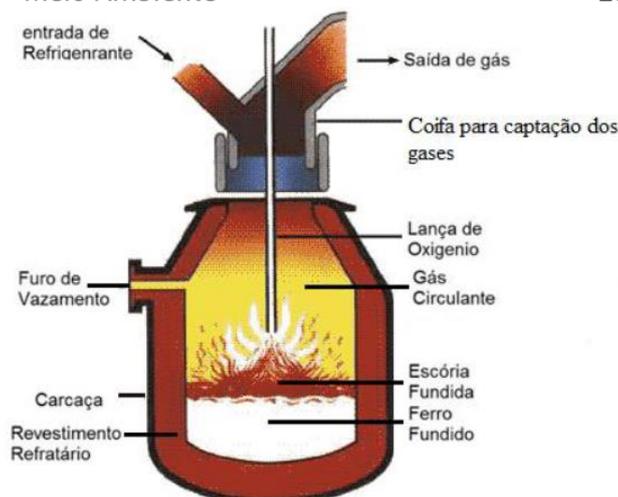


Figura 2: Refino do ferro fundido pela injeção de oxigênio pressurizado no forno de conversão LD.

Fonte: SILVA, E., (2014).

Tabela 3: Composição química elemental das frações da lama de aciaria. Fonte: CANTARINO (2011).

Elemento	Lama fina (%m/m)	Lama grossa (%m/m)
Fe	50,65	67,61
Zn	4,37	0,51
Ca	4,18	4,25
Mg	1,49	2,43
C	1,116	0,805
Si	0,273	0,71
Pb	0,068	<0,01
Na	0,045	0,014
Cr	0,023	0,038
Cd	<0,02	<0,02
K	0,0044	0,021

Na Tabela 4 pode ser observada a composição elemental média da lama de aciaria LD fina, que foi determinada por Silva, E., (2014) através de diversos estudos científicos encontrados na literatura.

Tabela 4: Composição média da lama de aciaria LD fina. Fonte: SILVA, E., (2014).

Elementos	Composição média (%m/m)	Elementos	Composição média (%m/m)
Fe	55,4 ± 10,8	Si	0,6 ± 0,2
Ca	7,2 ± 3,4	Pb	0,4 ± 0,4
Zn	2,4 ± 1,4	Ti	0,3 ± 0,4
Mg	1,4 ± 0,6	Na	0,1 ± 0,1
C	1,3 ± 0,3	Al	0,1 ± 0,0
Mn	0,7 ± 0,1		

De acordo com a Tabela 3 a lama grossa apresenta maior concentração de ferro e menor teor dos demais elementos, considerados impurezas, por essa razão é assiduamente estudada e possui várias tecnologias desenvolvidas para seu reaproveitamento. Enquanto a lama de aciaria fina, que representa dois terços da produção total de lama de aciaria LD (SOUZA, 2006), é pouco visada devido à grande quantidade de impurezas na sua composição, em particular o zinco, que impossibilita a reciclagem da lama fina na produção do aço, pois o acúmulo desse metal pode contribuir para a formação de uma crosta que impregna a parede refratária do alto-forno, ocasionando problemas operacionais (CANTARINO, COTTA, MANSUR, 2012).

De acordo com Lobato (2014) “a disposição final de todos os resíduos gerados durante um processo industrial é de responsabilidade da empresa geradora”, logo, tais empresas estão direcionando estudos à área de sustentabilidade, que envolve aliar desenvolvimento tecnológico com a preservação ambiental e responsabilidade social, e assim priorizando a reciclagem e/ou reutilização dos mesmos.



Alguns autores realizaram estudos visando um novo destino para as lamas de aciaria, podem ser citados:

- Amorim (2000) estudou alternativas de reaproveitamento da lama de aciaria LD em concretos e argamassas. Para fins de blindagem de concretos pesados, a lama utilizada não apresentou variação significativa nas propriedades mecânicas e de atenuação à radiação, porém para fins de produção da argamassa se mostrou viável desde que as propriedades magnéticas não comprometam o seu emprego;
- Silva, A., (2006) verificou possibilidades de reaproveitamento da lama de aciaria com baixo teor de ferro metálico na fabricação de cerâmica vermelha, alcançando resultados satisfatórios observando-se o percentual de sucata utilizado nas aciarias a oxigênio;
- Mendes (2009) analisou a influência nas características físicas e microestruturais de pelotas queimadas de minério de ferro com a adição de lama fina de aciaria. Seus resultados mostraram que houve ganho na resistência das pelotas e mesmo com um aumento na porosidade o produto final não apresentou trincas;
- Dias et al., (2011) processaram a lama de aciaria através de aglomeração para reciclagem em altos fornos. O método gerou dois produtos com características favoráveis ao emprego como fonte de ferro;
- Cantarino (2011) fez um estudo sobre a remoção de zinco e de álcalis da lama de aciaria LD a fim de reutilizá-la no processo de fabricação do aço. Ele obteve resultados de remoção de zinco na ordem de 90~95% e de álcali próxima de 100%;
- Santos (2013) investigou a possibilidade da utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas. Ao fim do seu estudo, viu grande potencial nesse ramo tanto para a lama de alto forno quanto para a lama de aciaria, obtendo resultados que ultrapassaram 98% de remoção de orgânicos;
- Silva, E., (2014) apurou a cinética de digestão alcalina da franklinita, ou ferrita de zinco ($ZnO.Fe_2O_3$), presente na lama fina de aciaria LD, com objetivo de remover, de forma seletiva, o zinco presente no resíduo, confirmando que as faixas ideais para seu trabalho se estabilizam entre o tempo de 15 e 25 min e a entre as temperaturas de 300 e 400°C;
- Frade (2015) examinou a utilização da lama de aciaria em um sistema de barreiras reativas permeáveis para a remoção de Cr (VI) em águas subterrâneas. O uso da lama de aciaria utilizada para esse fim apresentou-se como uma inovação tecnológica, onde um resíduo que ainda possui poucas finalidades foi empregado para o tratamento de águas subterrâneas;
- Folli, Oliveira e Soeiro (2015) avaliaram a viabilidade de utilização da lama de aciaria LD para a produção de cloreto férrico e constataram que nas condições adotadas o procedimento não foi eficiente, não atingindo teor de ferro total solubilizado mínimo demandado pela especificação comercial (13% (m/m)).

3.5 PURIFICAÇÃO DA LAMA

Na lama de aciaria LD fina, o zinco encontra-se sob as formas de óxido de zinco (ZnO) e franklinita, sendo este último um composto estável e refratário à dissolução em diversos meios ácidos e alcalinos (CANTARINO, COTTA, MANSUR, 2012). A lama deve sofrer um tratamento de forma a separar o ferro e o zinco na estrutura da franklinita, possibilitando a remoção do zinco e aproveitamento o ferro. Uma alternativa para a dissolução da franklinita, presente em resíduos siderúrgicos, consiste em sua fusão na presença de hidróxido de sódio ($NaOH$) e posterior lixiviação do zinco solubilizado, empregando-se soluções de $NaOH$ (CANTARINO, 2011).

3.5.1 Processo Pirometalúrgico

O processo pirometalúrgico de separação de zinco baseia-se no princípio de volatilização por diferença na temperatura de ebulição. O zinco possui ponto de ebulição significativamente inferior à do ferro, 906°C e 2861°C a 1 atm de pressão, respectivamente (SILVA, E., 2014). Esse processo apresenta redução da franklinita e seletividade na remoção do zinco em relação ao ferro de aproximadamente 100%, no entanto, a necessidade de atingir elevadas temperaturas demanda grandes quantidades de energia e equipamentos especiais (MA et al., 2012; PICKLES, 2007 *apud* SILVA, E., 2014).

3.5.2 Processo Hidrometalúrgico

O processo hidrometalúrgico consiste na solubilização e posterior separação de uma espécie metálica em meio aquoso. Nesse processo o zinco, em sua forma não refratária, pode ser lixiviado em pH ácido ou alcalino por apresentar caráter anfótero. A lixiviação da lama de aciaria LD fina no meio ácido pode promover a solubilização



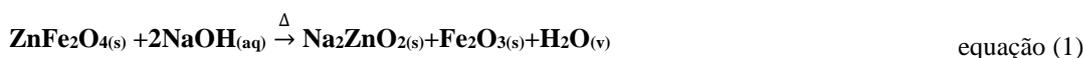
do zinco, em contrapartida o ferro também é solubilizado. Esse processo consome uma grande quantidade de ácido e torna necessária uma etapa posterior para a separação Fe-Zn. Já o meio alcalino se torna uma alternativa para uma lixiviação seletiva visto que o ferro é praticamente insolúvel nessa condição. Porém, o zinco que se encontra na forma de franklinita não é solubilizado, ocasionando baixa eficiência de sua remoção. Dessa forma faz-se necessário converter a franklinita em uma espécie solúvel no meio lixiviante alcalino (CANTARINO et al., 2012 *apud* SILVA, E., 2014).

3.5.3 Processo Híbrido

Em função das características da franklinita, a lama de aciaria LD fina deve sofrer um pré-tratamento para que haja a desestabilização da estrutura desse composto, possibilitando a remoção do zinco da lama.

Uma alternativa para a dissolução da franklinita, presente em resíduos siderúrgicos, consiste no processo híbrido de tratamento onde ocorre a fusão do material na presença de hidróxido de sódio (NaOH) a fim de converter a ferrita de zinco em espécies de zinco solúveis em soluções alcalinas e posterior lixiviação do zinco solubilizado, empregando-se soluções de NaOH (SILVA, E., 2014).

Xia & Pickles (1999) e Youcai & Stanforth (2000) *apud* Silva, E.,(2014) sugeriram que a digestão térmica da franklinita com NaOH obedeceriam, respectivamente, as equações 1 e 2:



3.6 SOLUBILIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO

Conforme Folli, Oliveira e Soeiro (2015), o ferro está em quarto lugar em abundância na terra e é encontrado comumente na forma dos seguintes minérios: hematita (Fe_2O_3), goetita ($\text{FeO}\cdot\text{OH}$), maghemita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e ilmenita (FeTiO_2), havendo ainda a pirita (FeS_2), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$), siderita (FeCO_3) e outros em quantidades menores. Segundo Vogel (1981) esses minerais em condições adequadas formam dois óxidos importantes, o óxido de ferro (II) e o óxido de ferro (III).

Quando solubilizado, o minério de ferro está sujeito a reação de hidrólise formando hidróxidos de ferro, onde estes, em forma trivalente ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) são pouco solúveis. O pH influencia de forma direta a retenção do ferro em solução, na qual o hidróxido de ferro trivalente é a forma mais comum deste metal (SILVA, R., 2013).

O “potencial redox” ou “Eh” representa o potencial de oxidação e/ou redução das espécies químicas. Quando em equilíbrio, o grau de dissociação dos hidróxidos de ferro está relacionado ao pH do meio. Logo é possível verificar em que espécies o ferro é encontrado em determinadas condições, quando em meio aquoso, se utilizando de um diagrama de Pourbaix, mostrado na Figura 3.

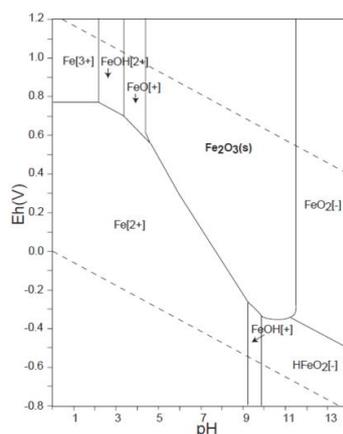


Figura 3: Diagrama do campo de estabilidade do ferro (ferroso e férrico) em sistemas aquosos. Fonte: POURBAIX (1963) *apud* SILVA, R., 2013.



Observa-se que em um meio com altas concentrações de H^+ o ferro encontrasse na forma de Fe^{3+} , em contrapartida, meios alcalinos favorecem a formação de hidróxidos de ferro e espécies pouco solúveis. No caso analisado o aumento da intensidade de oxidação é representado pelo o aumento positivo dos valores de Eh. Quando em pH neutro as reações de oxidação do ferro são rápidas, o que não é característico em meio aquoso ácido, onde as reações ocorrem muito lentamente, com exceção de quando é utilizado um agente catalisador (EPA, 1978 *apud* SILVA, R., 2013).

Segundo Frigo (2012), o cloreto ferroso pode ser obtido a partir da reação do óxido de ferro (II) com o ácido clorídrico, conforme a equação 3, e no processo de solubilização com ácido clorídrico o óxido de ferro (III) forma o cloreto de ferro (III). A formação deste composto pode ser representada pela equação 4.



3.7 CLORETO FÉRRICO

O cloreto férrico é um coagulante comumente utilizado no tratamento de águas, mas também pode ser aplicado no tratamento de superfícies metálicas, coloração de vidros, fabricação de pigmentos a base de ferro entre outras (DIPA QUÍMICA, 2011 *apud* FOLLI, OLIVEIRA, SOEIRO, 2015). O mesmo é completamente solúvel em condições normais de temperatura da água (20°C) e insolúvel em solventes orgânicos, tendo a coloração acastanhada quando em solução aquosa.

Em condições comerciais o cloreto férrico tem de seguir especificações técnicas quanto aos teores de impurezas e ferro total presentes, conforme as Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5 – Especificações técnicas – Impurezas. Fonte: ANGOLA CHEMICALS. Adaptado pelo autor.

Impurezas Metálicas	Teor (mg/kg de Fe^{+3})
Antimônio	14
Arsênio	5,8
Cádmio	<2
Chumbo	33
Cobre	403
Cromo	56
Manganês	2440
Mercúrio	<0,5
Níquel	227
Selênio	<0,1
Zinco	1200

Tabela 6 – Especificações técnicas – Ferro Total. Fonte: QUIMIDROL, 2013.

Ferro Total	Densidade a 20°C
Mínimo 13% (m/m)	1,380 a 1,460 g/cm ³

A produção industrial do cloreto férrico é usualmente realizada em reatores de oxidação de chapas metálicas pela aspersão de água acidificada por gás cloro (Cl_2), onde o ferro metálico é solubilizado e convertido à sua forma ferrosa (Fe^{2+}). A água é recolhida e retorna ao tanque de cloração, onde o Cl_2 oxida parte do Fe^{2+} à forma férrica (Fe^{3+}). A solução é reconduzida ao reator e o Fe^{3+} em contato com as placas é reduzido, promovendo a oxidação do ferro elementar, ambos assumindo a forma ferrosa. O processo é executado de forma cíclica até que a concentração ideal do coagulante seja atingida e a concentração de ferro na forma férrica se aproxime à concentração de ferro total. O controle da temperatura é fundamental no processo e pH torna-se mais ácido a cada reciclo (SILVA, R., 2013).

No estudo para a obtenção de cloreto férrico a partir da lama de aciaria LD executado por Folli, Oliveira e Soeiro (2015) a concentração de ferro total obtida não se enquadrava nas especificações do produto comercial. Contudo, o estudo gerou uma série de recomendações para trabalhos futuros, norteadas por novas pesquisas.



3.8 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL

O Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) é um procedimento experimental e de análise estatística utilizado quando se têm dois ou mais fatores de interesse que podem influenciar o resultado da variável resposta, a fim de obter um modelo da variável resposta em função desses fatores (MENDONÇA, 2012).

Delineamento de Experimentos (DOE) é o plano que conduz um experimento, ou seja, os testes são realizados de forma planejada, de modo que são realizadas alterações nos fatores a fim de avaliar seu efeito sobre uma variável resposta, de acordo com Brandão (2007) *apud* Folli, Oliveira e Soeiro (2015). A fim de avaliar tal influência na eficiência de solubilização da lama de aciaria utilizou-se o DCCR através do software *Action Stat* (versão 3.0.2).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para determinar as condições operacionais que permitam reaproveitar a lama de aciaria LD fina para obtenção de ferro (Fe) solubilizado em concentração ideal para produção de cloreto férrico comercial, uma amostra da mesma foi gentilmente cedida pela indústria siderúrgica Arcelor Mittal Brasil S.A., unidade Serra/ES.

4.1 PREPARO DA LAMA DE ACIARIA LD FINA

A lama, disposta em recipiente de vidro para evitar contaminação, foi seca em estufa de circulação mecânica de ar à 105 °C (FANEM, 320-SE) por um período de 24 horas e resfriada em dessecador contendo sílica gel. Posteriormente a amostra foi macerada em almofariz e pistilo, conforme apresentado na Figura 4, e retornou à estufa nas mesmas condições anteriores para mantê-la livre de umidade.



Figura 4: Amostra de lama de aciaria LD fina macerada. Fonte: Autores, 2016.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA LAMA DE ACIARIA LD FINA

Para a caracterização quantitativa da composição química elementar da amostra inicial da lama de aciaria LD fina, realizou-se a abertura da amostra (procedimento de digestão em solução de ácido nítrico concentrado). Para tal foi pesado 0,1g da amostra utilizando-se uma balança analítica (Mettler, AE 163). A massa pesada foi colocada em um béquer de 30mL, no qual foram adicionados 20mL de ácido nítrico concentrado (65%). O béquer foi colocado em uma chapa aquecedora (KA®, RCT Basic), e a suspensão foi mantida sob aquecimento até que o volume de ácido diminuísse para cerca de metade do volume inicial (Figura 5). Foram então adicionados mais 10mL de ácido nítrico e aguardou-se até que o volume diminuísse novamente para a metade do inicial, conforme sugerido por Silva, E.,(2014).

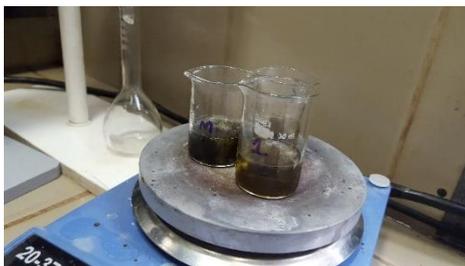


Figura 5: Abertura à quente da amostra de lama de aciaria LD fina em ácido nítrico concentrado. Fonte: Autores, 2016.



A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 100mL, que foi aferido com água destilada. Posteriormente uma alíquota da amostra foi filtrada, utilizando-se um funil de vidro com papel de filtro faixa preta (filtração rápida), para remoção das partículas em suspensão. O filtrado foi analisado em espectrofotômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES Perkin Elmer, Optima 4300 DV). O instrumento utilizado é apresentado na Figura 6.



Figura 6: Espectrofotômetro de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES).

Fonte: Autores, 2016.

Os elementos químicos analisados via ICP OES foram: prata (Ag), alumínio (Al), boro (B), bário (Ba), cálcio (Ca), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), molibdênio (Mo), sódio (Na), níquel (Ni), fósforo (P), chumbo (Pb), enxofre (S), estrôncio (Sr), vanádio (V) e zinco (Zn). Para cada elemento analisado a solução resultante do procedimento de digestão foi diluída de acordo com a especificação para adequar-se à respectiva faixa de detecção do equipamento e do padrão analítico utilizado (padrão misto Merck).

4.3 TRATAMENTO DA LAMA DE ACIARIA LD FINA PARA REMOÇÃO DE ZINCO

A fim de elevar a concentração de ferro frente aos outros metais contidos na lama de aciaria LD fina, foi realizada a fusão da amostra, principalmente para decomposição da ferrita de zinco ou franklinita ($ZnO.Fe_2O_3$), e posteriormente lixiviação para separação do zinco e outros metais indesejados presentes na lama.

Esse procedimento visou reduzir a presença de óxidos não ferrosos que consomem ácido clorídrico na etapa de solubilização do ferro presente na lama e são elementos metálicos considerados impurezas na solução de cloreto férrico desejada.

4.3.1 Ensaio de Fusão da Lama de Aciaria LD Fina

Com base nas melhores condições de fusão e lixiviação determinados por Cantarino (2011) foi desenvolvida a metodologia utilizada neste trabalho para remoção de zinco contida na lama de aciaria LD fina.

Inicialmente a amostra de lama de aciaria LD fina foi misturada em um cadinho de porcelana na proporção 1g amostra e 2g NaOH 50% (m/m). A mistura, de consistência pastosa, que pode ser observada na Figura 7, foi homogeneizada com auxílio de bastão de vidro e deixada em repouso por 24 horas. Segundo Youcai e Stanforth (2000) *apud* Cantarino (2011), o tempo de repouso aumenta o rendimento da reação. Após esse período a pasta foi fundida em forno mufla (QUIMIS®, Q318S) por 1 hora na temperatura de 320°C.



Figura 7: Preparo da amostra de lama de aciaria LD fina para a etapa de fusão. Fonte: Autores, 2016.



Segundo Cantarino (2011) temperaturas próximas ao ponto de fusão do NaOH (318°C) possibilitam o máximo rendimento da reação e permite extrair o zinco seletivamente em relação ao ferro. A expectativa é de que com o aumento do tempo de fusão ocorra a maior desestabilização da ferrita de zinco acarretando no aumento da extração de zinco na etapa de lixiviação. Entretanto, o autor observou que após 5 horas de operação houve apenas um ligeiro aumento na concentração de ferro frente ao zinco. Mesmo não tendo sido atingida uma concentração de equilíbrio, foi fixado em 1 hora a etapa de fusão visando viabilizar o processo do ponto de vista de redução do consumo energético e tempo operacional.

A amostra obtida foi resfriada em dessecador contendo sílica em gel azul até atingir a temperatura ambiente. Por estar aderida aos cadinhos de porcelana, foi removida com o auxílio de espátula de aço inoxidável para posterior pulverização em almofariz e pistilo, vide Figura 8.

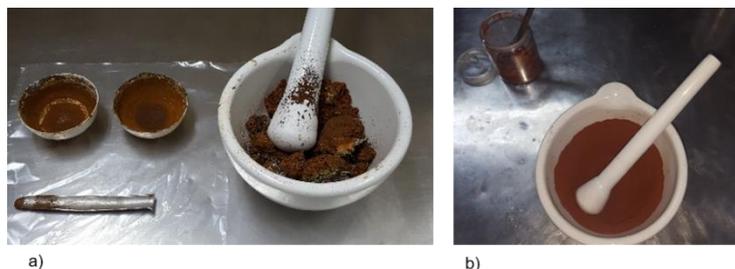


Figura 8: a) Obtenção da mistura de lama de aciaria LD fina fundida com NaOH à 320°C por 1 hora; b) amostra macerada em pistilo e almofariz. Fonte: Autores, 2016.

4.3.2 Ensaio de Lixiviação da Lama de Aciaria LD Fina

Para o ensaio de lixiviação, foi colocada 20g da lama fundida em um erlenmeyer de 250mL, no qual foram adicionados 100mL de solução 1M de NaOH. O mesmo foi vedado e levado à agitação constante em shaker durante 2,5 horas. Após a lixiviação em NaOH a polpa obtida foi filtrada a vácuo e em seguida, o resíduo sólido retido no papel de filtro faixa preta (filtração rápida) foi exaustivamente lavado com água destilada aquecida e posteriormente com água destilada em temperatura ambiente, até que o filtrado apresentasse o pH neutro, indicado pela ausência de cor na presença do indicador fenolftaleína, conforme Figura 9. A amostra foi seca em estufa a 105°C C (FANEM, 320-SE) por um período de 24 horas e resfriada em dessecador contendo sílica gel, macerada e caracterizada conforme descrito no 4.2.

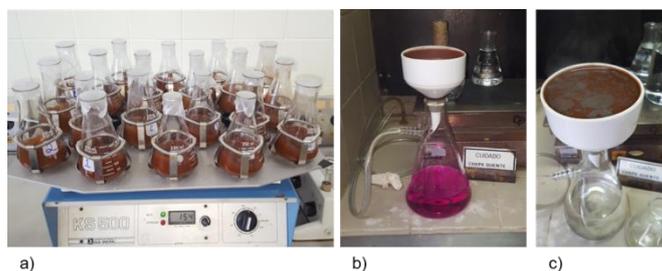


Figura 9: a) Lixiviação em agitação constante da lama de aciaria LD fina fundida; b) lavagem da lama para extração de zinco; c) remoção da carga alcalina até obtenção de filtrado com pH neutro (incolor na presença do indicador fenolftaleína). Fonte: Autores, 2016.

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR MELHORES CONDIÇÕES DE SOLUBILIZAÇÃO DA LAMA DE ACIARIA LD FINA

Após a avaliação da eficiência na etapa de eliminação de zinco, a fim de determinar as melhores condições de solubilização da lama de aciaria LD fina, foi utilizado o delineamento composto central rotacional (DCCR).

Neste trabalho foram avaliadas as seguintes variáveis de estudo massa da lama e concentração de ácido. As condições fixas, *volume de ácido*, *temperatura* e *tempo de digestão da amostra*, foram determinadas segundo o estudo realizado por Folli, Oliveira e Soeiro (2015). Os valores máximos e mínimos das variáveis estudadas foram definidos com base na análise de concentração de ferro elementar na amostra de lama selecionada, levando em consideração o volume de ácido a ser utilizado e a concentração desejada de ferro total na solução. O valor



mínimo (-1,41), médio (0) e máximo (+1,41) das variáveis, assim como a interpolação entre eles (+1 e -1) são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Níveis das variáveis para a solubilização da lama de aciaria LD fina. Fonte: Autores, 2016.

Variáveis	Códigos	Níveis				
		-1,41	-1	0	1	1,41
Massa de amostra [g]	M	12,0	13,5	17,0	20,5	22,0
Concentração de HCl [M]	C	6	7	9	11	12

Segundo Mendonça (2012), o DCCR é composto de quatro experimentos nos pontos fatoriais (± 1), quatro nos pontos axiais ($\pm 1,41$) e três repetições no ponto central (0), resultando em 11 experimentos apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Planejamento experimental da solubilização da lama de aciaria LD fina. Fonte: Autores, 2016.

Ensaio	Combinação dos códigos		Combinação das variáveis	
	m	C	m	C
1	-1	-1	13,4539	7
2	1	-1	20,5461	7
3	-1	1	13,4539	11
4	1	1	20,5461	11
5	-1,41	0	12,0000	9
6	1,41	0	22,0000	9
7	0	-1,41	17,0000	6
8	0	1,41	17,0000	12
9	0	0	17,0000	9
10	0	0	17,0000	9
11	0	0	17,0000	9

Através da Análise da Variância (ANOVA) e da determinação dos coeficientes de regressão, utilizando o software *Action Stat*, avaliou-se estatisticamente os resultados do planejamento experimental.

4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR MELHORES CONDIÇÕES DE SOLUBILIZAÇÃO DA LAMA DE ACIARIA LD FINA

Conforme ensaios na Tabela 8, que descrevem as condições de solubilização da lama de aciaria LD fina propostas pelo planejamento de DCCR, a massa de amostra foi colocada em um erlenmeyer de e em seguida foram adicionados 50mL da solução de ácido clorídrico (HCl), na condição desejada.

Posteriormente as 11 amostras geradas foram vedadas com plástico Parafilm M® e levadas a banho termostático (Thermo Scientific, WB1120C-1), mostrado na Figura 10, sob a temperatura de 60°C durante 30 minutos, sendo esta temperatura e tempo utilizados com base nos melhores resultados do trabalho realizado por Folli, Oliveira e Soeiro (2015).



Figura 10: Banho termostático utilizado na manutenção de temperatura durante a etapa de solubilização das amostras de lama de aciaria LD fina. Fonte: Autores, 2016.

Após a decorrência do tempo de solubilização, as amostras, de aspecto esverdeado e consistência pastosa foram filtradas em papel de filtro faixa preta (filtração rápida) a fim de remover o material não solubilizado, procedimento ilustrado pela Figura 11. O filtrado obtido foi analisado via espectrofotometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente determinando-se a concentração de ferro total solubilizado.



Figura 11: a) Amostras de lama de aciaria LD fina após ensaios de solubilização em ácido clorídrico; b) filtração das amostras solubilizadas. Fonte: Autores, 2016.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DA LAMA DE ACIARIA LD FINA INICIAL

A análise quantitativa da composição química elementar da amostra, realizada por espectrofotometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), pode ser observada na Tabela 9. Os resultados demonstraram elevada concentração de ferro (Fe), atingindo cerca de 50%. Também foram encontradas concentrações consideráveis de cálcio (Ca) e magnésio (Mg) – aproximadamente 9,4% e 1,7% respectivamente – e teor de zinco (Zn) abaixo de 0,2% (frações mássicas).

Tabela 9: Composição química da lama fina de aciaria LD utilizada no presente estudo antes (amostra inicial) e após ensaio de digestão térmica e lixiviação (amostra tratada). Fonte: Autores, 2016.

Elemento	Composição (%m/m)		Elemento	Composição (%m/m)	
	Amostra Inicial	Amostra Tratada		Amostra Inicial	Amostra Tratada
Ag	0,0000	0,0000	Mg	1,6778	1,6908
Al	0,1943	0,2227	Mn	0,4163	0,4068
B	0,0000	0,0000	Mo	0,0000	0,0000
Ba	0,0025	0,0034	Na	0,1194	4,6500
Ca	9,3597	4,6929	Ni	0,0031	0,0032
Cd	0,0054	0,0053	P	0,0017	0,0000
Co	0,0000	0,0000	Pb	0,0154	0,0148
Cr	0,0215	0,0217	S	0,0135	0,0000
Cu	0,0124	0,0081	Sr	0,0221	0,0075
Fe	52,9058	51,5326	V	0,0106	0,0078
K	0,1426	0,0427	Zn	0,1979	0,1075

Comparando os resultados obtidos antes e depois do tratamento, pode-se perceber que a concentração de ferro caiu, no entanto, metais com o zinco e o cálcio também tiveram suas concentrações reduzidas consideravelmente, que em proporção foram maiores que a do ferro. Alguns metais como alumínio, magnésio e sódio demonstraram aumento na concentração, sendo o sódio, proveniente da etapa de fusão alcalina, uma prova da ineficiência na etapa de lavagem.

Os valores encontrados no presente trabalho diferem dos valores de composição média já citados anteriormente e apresentados por Silva, E., (2014), o autor atribui a variabilidade nos teores metálicos da lama às condições de operação de cada planta industrial. Outra explicação que pode ser atribuída a essa diferença de concentrações quando comparadas com a literatura é a amostragem, a qual não foi detalhada.

A elevada concentração de ferro demonstra o potencial da lama como matéria prima para a produção de cloreto férrico (FeCl_3). Em relação à quantidade de zinco encontrada, observou-se teor inferior ao sugerido em literatura, de 1,0% à 3,8% (SILVA, E., 2014), no entanto, foi testado o tratamento da lama para a remoção desse e de outros metais, afim de que a amostra gerada apresentasse maiores proporções de ferro em relação aos demais elementos, reduzindo consequentemente a quantidade de ácido clorídrico consumida na solubilização de outros metais quando se deseja solubilizar apenas o ferro.



5.2 AVALIAÇÃO DAS ETAPAS DE DIGESTÃO TÉRMICA E LIXIVIAÇÃO DO ZINCO PRESENTE NA LAMA DE ACIARIA LD FINA

Após o ensaio de digestão térmica e lixiviação da lama de aciaria LD fina foi realizada uma nova caracterização da amostra a fim de determinar as concentrações dos elementos presentes na mesma e compará-las às concentrações da amostra inicial. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 9.

Com os resultados obtidos na Tabela 9 foi possível comparar as razões mássicas entre o teor de ferro e outros elementos caracterizados nas amostras inicial e após o tratamento, conforme Figura 12. Dessa forma é possível avaliar a extração de contaminantes, desconsiderando os efeitos de diluição mássica ocasionada pela adição de NaOH durante a etapa de fusão do tratamento e que não foi completamente removido na etapa de lavagem.

O aumento das razões Fe/metálico (V, Cu, Pb, Sr, K, Zn e Ca), indicam que o processo de lixiviação foi efetivo na redução dos teores dos mesmos. Em contrapartida, foi possível observar a redução das razões Fe/metálico referentes à Ba, Ni, Cd, Na, Al e Mg, indicando baixa lixiviação dos mesmos frente à quantidade de ferro removida da amostra durante a lavagem. Não foi observada alteração na razão Fe/Mn.

A análise dos dados nos permite concluir que houve lixiviação seletiva do zinco em relação ao ferro mesmo apresentando-se em baixa concentração, o que corrobora os resultados obtidos por Cantarino (2011). Além disso, a lixiviação seletiva também foi eficiente na remoção de outros elementos indesejáveis à produção de cloreto férrico, tais como o potássio, manganês e cálcio.

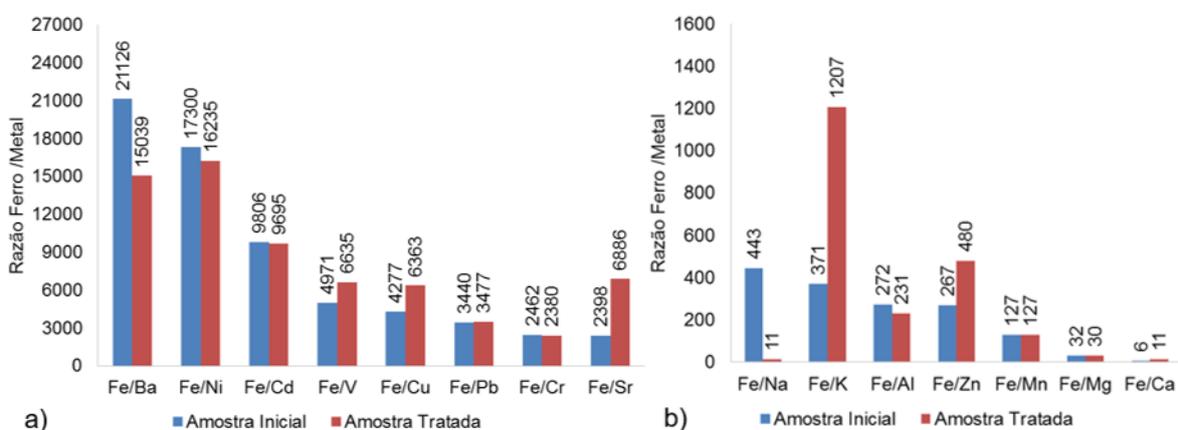


Figura 12: Razões mássicas entre o teor de ferro e metais caracterizados nas amostras inicial e após o tratamento. a) elementos presente em concentrações inferiores à 0,10 % (m/m) na amostra inicial; b) elementos presente em concentrações superiores à 0,10 % (m/m) na amostra inicial. Fonte: Autores, 2016.

Apesar da redução dos contaminantes citados, o aumento considerável do percentual mássico de sódio na amostra após tratamento (0,1194% para 4,6500%) aponta que a lavagem da amostra não foi eficiente na redução da carga alcalina utilizada. A presença de NaOH na amostra fundida e lixiviada eleva o consumo de HCl (ácido clorídrico) na etapa de solubilização, tornando a sua utilização inviável para produção de $FeCl_3$.

Para que o procedimento de digestão térmica e lixiviação do zinco presente na lama de aciaria LD fina se torne viável, deve-se buscar alternativas para a eliminação completa de NaOH utilizado no método, dessa forma os estudos de solubilização da amostra para obtenção de concentrações de ferro apreciáveis à produção de cloreto férrico foram realizados com a lama de aciaria LD fina não tratada.

5.3 SOLUBILIZAÇÃO DA LAMA DE ACIARIA LD FINA

Conforme Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) foram realizados os ensaios de solubilização da lama de aciaria LD fina e determinada a concentração de ferro total solubilizado em cada experimento. Os resultados estão apresentados na Tabela 10.



Tabela 10: Concentrações de ferro total obtidas pela solubilização da lama de aciaria LD fina nas condições do DCCR. Fonte: Autores, 2016.

Ensaio	Massa de amostra [g] (m)	Concentração de HCl [M] (C)	Concentração de Ferro Total solubilizado [%] (y)
1	13,4539	7	15,17
2	20,5461	7	14,47
3	13,4539	11	16,25
4	20,5461	11	23,83
5	12,0000	9	13,61
6	22,0000	9	19,38
7	17,0000	6	12,59
8	17,0000	12	19,28
9	17,0000	9	18,18
10	17,0000	9	19,16
11	17,0000	9	19,00

Os resultados da Tabela 10 mostram que as condições testadas para solubilização da lama de aciaria apresentaram concentração de ferro total solubilizado mínima de 12,59% e máxima de 23,83%. A partir dos dados de concentração de ferro total solubilizado foi realizada análise, foi avaliado um primeiro modelo matemático, apresentado na equação 5, de variância (ANOVA) dos dados apresentados na Tabela 10 e avaliado o efeito das variáveis na solubilização da lama de aciaria LD fina. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11.

$$y = m + C + m^2 + C^2 + m.C \quad \text{equação (5)}$$

Sendo y o código correspondente à variável resposta concentração de ferro solubilizado (%m/vol), m refere-se à massa de amostra (g) e C à concentração dos 50 mL de ácido clorídrico (mol/L).

Tabela 11: Resultado de ANOVA para o primeiro modelo matemático com resposta de ferro total solubilizado (%). Fonte: Action Stat, adaptado pelos autores, 2016.

Fatores	P-valor
Massa de amostra	0,001791075
Concentração de HCl	0,000495998
I(Massa de amostra ²)	0,208499284
I(Concentração de HCl ²)	0,029860619
Massa de amostra:Concentração de HCl	0,005298501

Conforme resultado da ANOVA, considerando um nível de confiança de 95%, pode-se afirmar que o efeito quadrático da variável massa de amostra a ser solubilizada não apresenta interferência estatisticamente significativa na concentração de ferro total obtida no filtrado conforme o delineamento experimental. Isso pode ser afirmado, uma vez que o P-valor é maior que 0,05 para os efeitos quadráticos da massa de amostra. O efeito linear da massa de amostra, os efeitos linear e quadrático da concentração de HCl e as interações entre as duas variáveis são significativas, já que o p-valor foi menor que 0,05.

Em função disso, um segundo modelo matemático para a concentração de ferro total solubilizado foi testado, equação 6, desconsiderando o efeito quadrático da massa de amostra, e uma nova análise estatística foi realizada, conforme apresentado na Tabela 12.

$$y = m + C + C^2 + m.C \quad \text{equação (6)}$$

Tabela 12: Resultado de ANOVA para o segundo modelo matemático com resposta de ferro total solubilizado (%). Fonte: Action Stat, adaptado pelos autores, 2016.

Fatores	P-valor
Massa de amostra	0,003476953
Concentração de HCl	0,000839953
I(Concentração de HCl ²)	0,107134269
Massa de amostra:Concentração de HCl	0,010966027



Pode-se afirmar que no novo modelo proposto o efeito quadrático da variável concentração de ácido clorídrico deixou de apresentar interferência significativa na variável resposta (p-valor superior à 0,05). Por isso, um terceiro modelo foi testado, equação 7, desta vez as variáveis foram avaliadas quanto ao efeito linear e combinado. Os resultados da análise de variância seguem apresentados na Tabela 13.

$$y = m + C + m.C \quad \text{equação (7)}$$

Tabela 13: Resultado de ANOVA para o terceiro modelo matemático com resposta de ferro total solubilizado (%). Fonte: Action Stat, adaptado pelos autores, 2016.

Fatores	P-valor
Massa de amostra	0,005323727
Concentração de HCl	0,001168345
Massa de amostra:Concentração de HCl	0,017273089

Observando que os P-valores obtidos para as variáveis no terceiro modelo testado foram todos inferiores à 0,05, pode-se afirmar que o novo modelo apresenta influencia considerável das duas variáveis quanto aos efeitos lineares e combinado. Estimou-se os parâmetros por regressão para o modelo matemático codificado, os quais estão dispostos na Tabela 14.

Tabela 14: Coeficientes do modelo matemático. Fonte: Action Stat, adaptado pelos autores, 2016.

Preditor	Estimativa
Intercepto	79,64805257
Massa de amostra	-3,882589281
Concentração de HCl	-6,998770721
Massa de amostra:Concentração de HCl	0,549411719

Logo, tem-se como modelo matemático codificado a Equação 8.

$$y = 79,64805257 - 3,882589281.m - 6,998770721.C + 0,549411719.m.C \quad \text{equação (8)}$$

O terceiro modelo testado possui R² de 88,4% mostrando predição razoável da variável resposta.

5.3.1 Determinação das melhores condições para a solubilização da Lama de Aciaria LD Fina segundo o DCCR

A partir dos experimentos realizados com base no DCCR e do modelo matemático para a predição do teor de ferro solubilizado (y) foi possível plotar o gráfico de superfície de resposta às variáveis estudadas: massa de amostra (m) e concentração de ácido clorídrico (C) e o gráfico que aponta quatro regiões com diferentes faixas de concentração de ferro solubilizado em função da combinação das duas variáveis em estudo, conforme Figura 13.

As melhores condições de trabalho são as representadas na Figura 13 pelas cores quentes (amarelo e laranja). Pode-se notar pela superfície de resposta obtida que a relação da massa de amostra e da concentração de ácido clorídrico com a variável resposta dá-se de forma diretamente proporcional, ou seja, a medida que aumentam, a concentração de ferro total solubilizado também se eleva.

Os pontos em vermelho marcados representam os 11 ensaios realizados segundo o DCCR. O ponto representado na superfície laranja corresponde ao ensaio 4 que obteve a maior concentração de ferro solubilizado, 23,8% (m/vol), atendendo a concentração mínima de ferro total para que se possa produzir o cloreto férrico, 13% (m/m) que correspondente à aproximadamente 18% (m/vol), conforme determinado por especificações apresentadas na Tabela 6. Nas regiões indicadas pelas cores verde e amarela a combinação de valores das variáveis permitem obter uma solução com teor de ferro total que atende as especificações do FeCl₃.

Vale ressaltar que as condições de temperatura e tempo de solubilização foram satisfatórias para a obtenção das concentrações de ferro total solubilizado, corroborando a proposta de Folli, Oliveira e Soeiro (2015).

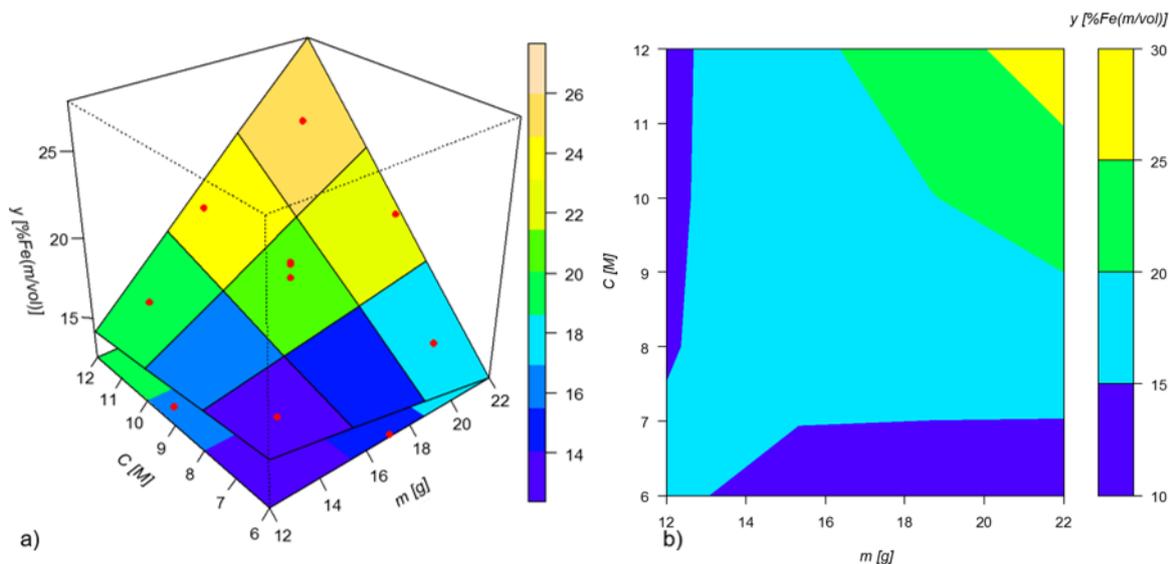


Figura 13: a) Superfície de resposta gerada a partir do modelo matemático de predição da concentração de ferro solubilizado (y) em função das variáveis massa de amostra (m) e concentração de 50 mL de ácido HCl (C), em condições fixas de temperatura e tempo de digestão da amostra (60°C e 30 min respectivamente); b) Regiões obtidas pela combinação de valores das variáveis massa e concentração de ácido clorídrico, correspondentes às faixas de concentração de ferro total solubilizado. Fonte: *Action Stat*, elaborado pelos autores, 2016.

As condições de solubilização que garantem as concentrações mínimas especificadas são válidas quando se respeita a proporção massa de amostra:volume de ácido clorídrico utilizado, sem que haja diluição pela utilização de volume de ácido em excesso.

O melhor resultado de concentração de ferro total obtido na condição ótima de solubilização da lama de aciaria LD fina foi de 23,83% (m/vol). Sendo que Folli, Oliveira e Soeiro (2015) em seu estudo obtiveram na melhor condição de solubilização por eles delineada a concentração de 8,59% (m/vol). Isso representa uma diferença superior a 15%, mostrando que a razão entre a massa de amostra a ser solubilizada e o volume de ácido clorídrico utilizado é tão importante quanto a concentração deste na obtenção de uma solução de ferro com concentração elevada.

A caracterização da composição elementar da amostra obtida no 4º ensaio de solubilização, que pode ser observada na Tabela 15, admitiu a elaboração do gráfico apresentado na Figura 14, que expressa as razões mássicas entre o teor de ferro e outros metais caracterizados na amostra solubilizada, permitindo compará-las às razões referentes à amostra de lama inicial. Assim foi possível avaliar a solubilização de contaminantes em relação ao ferro.

Tabela 15: Composição química da lama fina de aciaria LD solubilizada sob as condições do 4º ensaio do DCCR. Fonte: Autores, 2016.

Elemento	Composição (% m/vol) Amostra Solubilizada	Elemento	Composição (% m/vol) Amostra Solubilizada
Ag	0,0000	Mg	0,6816
Al	0,0801	Mn	0,1558
B	0,0000	Mo	0,0000
Ba	0,0015	Na	0,0254
Ca	3,7395	Ni	0,0010
Cd	0,0024	P	0,0012
Co	0,0000	Pb	0,0063
Cr	0,0081	S	0,0068
Cu	0,0007	Sr	0,0084
Fe	23,8319	V	0,0041
K	0,0466	Zn	0,0706

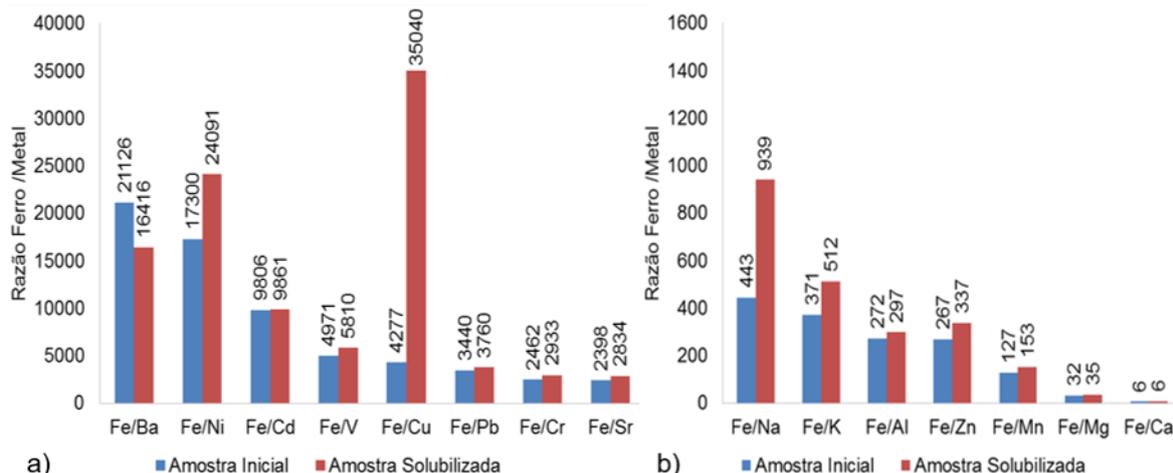


Figura 14: Razões mássicas entre o teor de ferro e metais nas amostras inicial e após solubilização. a) elementos presente em concentrações inferiores à 0,10 % (m/m) na amostra inicial; b) elementos presente em concentrações superiores à 0,10 % (m/m) na amostra inicial. Fonte: Autores, 2016.

O aumento das razões entre ferro e outros metais, conforme mostra a Figura 14, indica solubilização preferencial do ferro presente na amostra de lama, com exceção do bário, que foi solubilizado em maior proporção. A solubilização preferencial do ferro contribui para que a solução de cloreto férrico a ser obtida apresente-se como um produto final de maior pureza, elevando sua aplicabilidade de mercado que depende dos limites estabelecidos para a concentração de contaminantes no efluente.

Silva, R., (2013) em seus ensaios de solubilização da carepa, resíduo do processo siderúrgico que apresenta cerca de 70% de Fe em sua composição, foi capaz de obter, conforme suas condições experimentais, soluções com teor de ferro próximo à 10% (m/vol), o que reforça a importância das condições experimentais, visto que neste trabalho foi possível obter concentrações de Fe total bem superiores a partir da solubilização de um resíduo com menor teor de ferro.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1 CONCLUSÕES

A etapa de tratamento da lama de aciaria LD fina, através do processo híbrido de fusão e lixiviação, permitiu a redução do teor de alguns metais em relação ao ferro presente na lama, no entanto a lavagem ineficiente da amostra para remoção da carga alcalina adicionada inviabilizou a utilização da mesma na etapa ácida de solubilização devido ao elevado consumo de químicos previsto para neutralização do pH.

Foi desenvolvido um modelo matemático (equação 8) para a predição da concentração de ferro total obtida no processo de solubilização da lama de aciaria LD fina, resíduo da indústria siderúrgica. A partir do modelo pode-se obter um diagrama em que se pode verificar as combinações das variáveis respostas, massa de amostra e concentração de ácido clorídrico, necessárias à obtenção da concentração de ferro desejada.

A partir do delineamento experimental para obtenção das melhores condições de solubilização da lama de aciaria LD fina, foi observado que a concentração de ácido clorídrico e sua proporção em relação à massa de resíduo a ser solubilizada são variáveis que influenciam efetivamente no teor de ferro total solubilizado. E a temperatura do meio reacional de 60°C e o tempo de solubilização de 30 minutos utilizados nos experimentos foram eficientes, pois nesta condição a concentração de ferro total máxima obtida foi de 23,83% (m/vol).

Uma vez que o teor de ferro total presente na amostra solubilizada atendeu as especificações, sendo o mínimo requerido de 18% (m/vol), e também que a solubilização mostra-se seletiva ao Fe em relação aos demais elementos (com exceção do Ba), percebeu-se que o reaproveitamento da lama de aciaria LD fina para a produção de cloreto férrico pode ser viabilizada.



6.2 RECOMENDAÇÕES

Podem ser propostas melhorias em trabalhos futuros, tais como:

- Investigar outras formas de lavagem da lama de aciaria LD fina tratada a fim de melhorar a eficiência de remoção da carga alcalina adicionada na etapa de fusão e possibilitar sua utilização na solubilização ácida que visa produzir o cloreto férrico;
- Analisar mais profundamente a influência do tempo e temperatura na etapa de solubilização, afim de encontrar valores mínimos para essas variáveis que possam garantir maior viabilidade no procedimento;
- Utilizar métodos de baixa diluição para oxidação do ferro total nas soluções obtidas a partir das melhores condições delineadas a fim de produzir efetivamente o coagulante em concentrações comerciais;
- Produzir de fato o cloreto férrico e avaliar sua aplicabilidade quanto coagulante no tratamento de diferentes tipos de efluente, verificando a eficiência do processo e atendimento às especificações quanto ao teor de contaminantes admitido no efluente tratado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMORIM, A. S. de. Alternativas de reciclagem de lama de aciaria em concretos e argamassas. Dissertação de Mestrado. Ipen - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo - SP, 2000.
2. ANGOLA CHEMICALS. Especificação Técnica cloreto férrico. Disponível em: <<http://www.angola-chemicals.com/sites/default/files/Ferric%20Chloride%20-%20Angola%20Chemicals.pdf>>. Acesso em novembro de 2016.
3. BRANDÃO, K. S. R. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico do óleo de mamona (*Ricinus Communis L.*) Aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, 2007.
4. CANTARINO, M. V. Estudo da remoção de zinco e de álcalis contidos em lamas de aciaria LD. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte - MG, 2011.
5. CANTARINO, M. V., COTTA, L. C. von S., MANSUR, M. B. Avaliação De Rota Híbrida Aplicada À Remoção Seletiva De Zinco Contido Na Lama De Aciaria LD. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 9, n. 1, p. 37-41, jan.-mar. 2012
6. CSM PRODUTOS QUÍMICOS. Ficha Técnica: Cloreto Férrico Líquido 38%. Disponível em:<www.csmmq.com.br/pdfprodutos/Ficha_Tecnica_Cloreto_Ferrico.pdf>. Acesso em maio de 2016.
7. CUNHA, A. F., FILHO, G. A., JUNIOR, A. M., GOMES, O. C. B., ASSIS, P. S. Aspectos técnicos da utilização da carepa gerada em processos siderúrgicos por desagregação ultra-sônica. São Paulo, 2006.
8. DAS, B., PRAKASH, S., REDDY, P.S.R., MISRA, V.N. *An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. Resources, Conservation and Recycling*, v. 50, n. 1, p. 40-57, 2007.
9. DIAS, F. O., CAUX, A. C. P. S. de, SANTOS, R., SOBRINHO, P. J. N. Reciclagem de Lama de Aciaria Através de Aglomeração para Utilização em Altos-Fornos. In: 66º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 2011, Vitória. Anais...Vitória: ABM, 2011.
10. FOLLI, K. M., OLIVEIRA, E. de S., SOEIRO, T. N. Estudo da Viabilidade da Aplicação da Lama de Aciaria LD para a Produção de Cloreto Férrico. Projeto de Graduação do Curso de Engenharia Química das Faculdades Integradas de Aracruz – FAACZ. Aracruz – ES, 2015.
11. FRADE, P.R. Utilização da lama de aciaria em um sistema de barreiras reativas permeáveis para remoção de Cr (VI) de águas subterrâneas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG. Belo Horizonte - MG, 2015, p. 31-35.
12. FRIGO, R. Redução no consumo de águas de lavagem em processos de decapagem. p. 2, [20--?]. Disponível em: <[file:///D:/BKP%2022.05.2014/Usuario/Downloads/93%20\(1\).pdf](file:///D:/BKP%2022.05.2014/Usuario/Downloads/93%20(1).pdf)>. Acesso em maio de 2016.
13. INSTITUTO AÇO BRASIL. Relatório de Sustentabilidade 2014. 1.ed.p. 8 e 45. Disponível em:<www.acobrasil.org.br/site/portugues/biblioteca/Relatorio%20de20sustentabilidade_2014_web.pdf>. Acesso em maio de 2016.
14. INSTITUTO AÇO BRASIL. Estatística Preliminar Junho 2016. Disponível em:<http://www.acobrasil.org.br/site/arquivos/estatisticas/Preliminar_Junho_2016.pdf>. Acesso em maio de 2016.
15. INSTITUTO AÇO BRASIL. Aço Brasil Informa Setembro 2013. Disponível em:<http://www.acobrasil.org.br/siderurgiaemfoco/Aco_Brasil_Informa_Set13_Novo.pdf>. Acesso em maio de 2016.
16. INSTITUTO AÇO BRASIL. A Indústria do Aço no Brasil. 1. ed. p. 11-13. Brasília, 2012.
17. INSTITUTO AÇO BRASIL. Dados de Mercado. Disponível em:<<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/numeros--mercado.asp>>. Acesso em novembro de 2016.



18. LOBATO, N.C.C. Gerenciamento de Resíduos Sólidos da Indústria Siderúrgica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte – MG, 2014.
19. MENDES, J. J. Influência da adição da lama fina de aciaria a oxigênio nas características físicas e microestruturais de pelotas queimadas de minério de ferro. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP. Ouro Preto - MG, 2009.
20. MENDONÇA, L. A. Desempenho do delineamento composto central em experimentos com alto coeficiente de variação. Dissertação do programa de pós graduação em estatística aplicada e biometria. Universidade Federal de Viçosa. p.5, Viçosa - MG, 2012.
21. MOTHÉ, A. V. Utilização da Lama de Alto-Forno em Cerâmica Vermelha. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos de Goytacazes – RJ, 2008.
22. MOURÃO, M. B. Introdução à Siderurgia. 1.ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007. p. 14, 15, 17 e 18.
23. PAIS, R. W. D. Estudo da Viabilidade de Utilização de Lama de Aciaria como Matéria Prima para Produção de Materiais Magnéticos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP. Ouro Preto – MG, 2010.
24. PORTAL ACTION. Manual *Action Stat*. Disponível em :< <http://www.portalaction.com.br/manual-action-stat>>. Acesso em novembro de 2016.
25. POURBAIX, M.; *Atlas D'Equilibres Electrochimiques*, Paris, 1963.
26. QUIMIDROL. Ficha técnica cloreto férrico. 2013. Disponível em:<http://quimidrol.com.br/site/admin/user/anexos/quimico_09dc4c606743afae3602583e9f787be0.pdf>. Acesso em novembro de 2016.
27. SANTOS, S. V. dos. Utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte - MG, 2013.
28. SILVA, A. B. da. Reaproveitamento da lama de aciaria com baixo teor de ferro metálico na fabricação de cerâmica vermelha. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP. Ouro Preto – MG, 2006.
29. SILVA, E. A. O. e. Cinética de Digestão Alcalina da Franklinita Presente na Lama Fina de Aciaria LD. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG. Belo Horizonte - MG, 2014.
30. SILVA, J. N. S. Siderurgia. Curso de Metalurgia. Instituto Federal do Pará – IFPA. Belém do Pará - PA, 2011.
31. SILVA, R. G. da. Produção do coagulante cloreto férrico a partir de carepa da indústria siderúrgica. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre - RS, 2013.
32. SOUZA, E. L. Estudo e desenvolvimento de um processo de tratamento de resíduos siderúrgicos através da técnica de bombardeamento ultra-sônico. Tese de Doutorado, REDEMAT, 2006.
33. VOGEL, A. I. Química Analítica Qualitativa. 5 ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. p. 81, 126, 127, 267, 268 e 276.
34. WORLDSTEEL ASSOCIATION. *Steel Statistical Yearbook 2014*. 1 ed. Bruxelas: *worldsteel Committee on Economic Studies*, 2014.