

III-079 – REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA MINERAÇÃO DE FERRO E DA SIDERURGIA PARA OBTENÇÃO DE SAIS DE FERRO: SULFATO E/OU CLORETO

Luisa Cardoso Maia ⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). Mestranda em Tecnologias Ambientais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (ProAmb) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

Thaís Soares Gonçalves

Graduanda em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

Cornélio de Freitas Carvalho

Químico e Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestre e Doutor em Química pela UFMG. Professor associado da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), trabalhando, desde 1995, nas áreas de análise de água, tratamento de resíduos sólidos e efluentes líquidos.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Juscelino Kubistchek, 735, apto 102S - Bauxita – Ouro Preto - MG - CEP: 35400-000 - Brasil - Tel: (31) 9 9538-0029 - e-mail: luisacardosomaia@gmail.com

RESUMO

O presente trabalho tem por pressuposto a avaliação do potencial de recuperação de ferro proveniente de resíduos da mineração de ferro e da siderurgia para produção de sulfato ferroso. Para isso, definiu-se a rota de obtenção de sulfato ferroso a partir de ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico, visando converter o ferro contido nos resíduos em sulfato ferroso. Esses dados foram utilizados como premissa para a realização da otimização multivariada, que teve por objetivo determinar as condições ótimas de lixiviação do ferro presente nos resíduos, para assim, posteriormente, obter os sais de ferro a partir desse lixiviado. A otimização multivariada consistiu de um estudo de triagem a partir do Planejamento Experimental Fatorial Completo (2³) com ponto central, seguido de uma otimização a partir do Planejamento Composto Central (CCD). As seguintes variáveis foram selecionadas para serem avaliadas no estudo de triagem: concentração da solução de ácido sulfúrico (%), o tempo de lixiviação (minutos) e a massa de resíduo (g). Os resultados obtidos pelo estudo de triagem do rejeito de minério de ferro não foram satisfatórios. Já em relação ao estudo de triagem para a lama grossa, os métodos utilizados para avaliar os efeitos significativos indicaram que as seguintes variáveis deveriam ser selecionadas para serem estudadas no Planejamento Composto Central, sendo elas: o tempo de lixiviação (t) e concentração de ácido sulfúrico (C). Através dos resultados obtidos pela otimização foi possível obter a condição ótima de lixiviação, representada pelos seguintes valores críticos: concentração da solução de ácido de 25,47 % e um tempo de lixiviação de 85,94 minutos. De acordo com o modelo, essa condição experimental deve fornecer uma resposta de 67,63 % de Fe²⁺ lixiviado. O modelo quadrático apresentou uma regressão significativa ($p = 0,0007$), indicando a existência de relação entre as variáveis. Entretanto, a falta de ajuste do modelo se mostrou significativa pela análise de variância. Analisando o gráfico de resíduos, pode-se concluir que o modelo não é tendencioso. Entretanto, os resíduos não apresentaram uma pequena magnitude em relação aos valores estimados, podendo esse ser o motivo pelo qual a falta de ajuste do modelo foi significativa. Por fim, foram realizados testes para precipitar o sulfato ferroso. Os resultados indicaram um rendimento do processo de obtenção de sulfato ferroso de 58,98 % em massa. A provável causa deste rendimento pode ser devido a perdas no processo de filtração. Acredita-se que o rendimento possa ser otimizado em processos industriais mais controlados e adaptados.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos sólidos, rejeito minério de ferro, lama grossa de aciaria, recuperação de ferro, sulfato ferroso.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o significativo aumento na geração de resíduos sólidos industriais fez com que fosse necessária uma mudança de percepção da indústria brasileira em relação ao seu padrão de produção. Tal constatação é amparada no fato de que, historicamente, é possível perceber que os resíduos sólidos industriais gerados no Brasil, em sua maioria, vêm sendo dispostos de maneira inadequada (IPEA, 2012).

Nesse sentido, no início da década de 1990 surgiu o conceito de Produção Mais Limpa (P + L). Trata-se de um conceito amplamente adotado, que pode ser definido como uma estratégia ambiental preventiva aplicada continuamente a processos, produtos e serviços, visando não apenas aumentar a ecoeficiência do processo de produção, mas também reduzir os riscos à saúde e ao meio ambiente (PEREIRA; SANT'ANNA, 2012). De maneira geral, a aplicação do conceito de Produção Mais Limpa tem o intuito de atuar no processo de produção tornando-o mais eficiente, eliminando então as tecnologias conhecidas como “*end of pipe*”, que até então eram adotadas pelo modelo de controle corretivo. Esse modelo foi então substituído por requerer alta demanda de energia, mão de obra, materiais e capital (FREEMAN, 1998).

Com isso, iniciou-se um processo de transformação do sistema industrial em relação à sua visão sobre o gerenciamento de resíduos sólidos, buscando não mais tecnologias *end of pipe*, mas sim ações voltadas para minimizar a geração de resíduos sólidos nas diversas etapas do processo produtivo, sejam elas a partir de mudanças no processo produtivo (redução na fonte) ou até mesmo através de técnicas de recuperação (FREEMAN, 1998).

Nesse sentido, insere-se o conceito de Prevenção à Poluição (P2), ou também conhecida como “Redução na Fonte”, sendo criado pela Lei de Prevenção da Poluição de 1990 e pela Estratégia de Prevenção da Poluição da Agência dos Estados Unidos em 1991. A P2 trata-se de qualquer prática que reduza, elimine ou previna a poluição na fonte (HABICHT, 1992). Dentro desse conceito, insere-se uma hierarquia de gestão ambiental, na qual a redução na fonte é a primeira prioridade, seguida então da reciclagem, tratamento, e apenas em último caso, a disposição final (EPA, 2017).

Em decorrência desse cenário, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei Nº 12.305 de 02 de agosto de 2010, estabeleceu uma ordem de prioridade para o gerenciamento de resíduos sólidos, sendo ela: “não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos” (BRASIL, 2010). A referida norma estabelece ainda como um de seus objetivos à adoção de padrões sustentáveis de produção.

Dessa forma, a reciclagem de resíduos de mineração de ferro e da siderurgia corrobora para o desenvolvimento de novos padrões de produção, padrões esses amparados sob a perspectiva do conceito de Produção Mais Limpa (P+L). Considerando-se que ambas as atividades estão associadas a mudanças bruscas no ambiente, sendo uma delas a elevada geração de resíduos sólidos, é de extrema relevância que sejam garantidas formas de gerenciamento ambientalmente adequadas dos mesmos (CHAVES, 2009).

Entretanto, ao se analisar o atual cenário de gerenciamento de resíduos da mineração é possível verificar que ainda não são priorizadas formas de destinação desses resíduos que visem reduzi-los e/ou reutilizá-los e/ou reciclá-los. De acordo com o Inventário de Resíduos Sólidos da Mineração de Minas Gerais de 2015, foram inventariadas 605.821.916,222 toneladas de resíduos oriundos da mineração (FEAM, 2016), sendo observada a geração de quantidades significativas de rejeitos de minério de ferro (SILVA; VIANA; CAVALCANTE, 2011), que representam 40,0% de todos os resíduos que são gerados. Esse resíduo é caracterizado por ser constituído, principalmente, de sílica, possuindo um teor de ferro entre 12 a 20 % em massa (BATISTELI, 2007).

Cumprido salientar que a principal forma de destinação destes rejeitos ainda é a disposição em barragens de rejeitos (92,68%) (FEAM, 2016). Esse tipo de disposição representa um elevado custo de capital e operacional, diminuindo a margem de lucro das empresas (GOMES, 2009). Além disso, a contínua disposição desses rejeitos em barragens faz com que a vida útil dessas estruturas diminua significativamente, requerendo novas áreas para tal forma de disposição. Isso demonstra que ainda existem muitos gargalos a serem solucionados no cenário de gerenciamento de resíduos sólidos da mineração. Tal fato ressalta a importância de trabalhos que visem à valorização dos resíduos sólidos industriais gerados no Brasil, buscando proporcionar formas de tratamento e disposição ambientalmente adequadas dos mesmos.

Em virtude disso, o desenvolvimento sustentável dentro da indústria de mineração tem sido o foco de diversas pesquisas nos últimos anos (HILSON; BASU, 2003 *apud* BASU; VAN ZYL, 2006). Contudo, para alcançar esse desenvolvimento sustentável na atividade de mineração é preciso que sejam implementadas medidas eficazes que busquem enfatizar a minimização dos resíduos, a reciclagem e o controle de poluição (BASU; VAN ZYL, 2006).

Esse mesmo panorama vem sendo observado na indústria siderúrgica, uma vez que se trata de uma atividade que demanda quantidades expressivas de energia, água e materiais, de tal maneira que torna-se uma prioridade o reaproveitamento dos resíduos gerados, para que, dessa forma, a atividade não se torne inviável (CGEE, 2008). Dentre os resíduos gerados pela indústria siderúrgica têm-se as carepas, escórias, particulados finos (pós), lamas e sucatas (SANTOS, 2013). De acordo com o mesmo autor, esses resíduos tem despertado o interesse de diversas pesquisas que buscam aplicações diversas para os mesmos, considerando que são gerados em elevadas quantidades e apresentam em sua composição altas concentrações de óxido de ferro e carbono.

Com isso, é possível verificar que 80,0 % desses resíduos são reaproveitados no próprio processo siderúrgico ou por terceiros, de tal modo que apenas 5,0 % são dispostos em aterros (IAB, 2012). Entre os resíduos que são reaproveitados citam-se os agregados siderúrgicos, que representam 60,0 % da geração total de resíduos siderúrgicos, sendo comercializados principalmente para produção de cimento e como base de estradas (IAB, 2012).

Por outro lado, as lamas de siderurgia (aciaria e alto forno) ainda apresentam um baixo reaproveitamento, acarretando no acúmulo de pilhas desse material nas dependências das usinas. As lamas de aciaria (lama grossa e lama fina) são resíduos gerados nos processos siderúrgicos formados por particulados finos removidos durante a etapa de lavagem de gases, sendo ricas em ferro (SANTOS, 2013). Segundo Lima (2014), as lamas grossas de aciaria apresentam em sua composição 82,10 % de ferro total. A geração de lamas de siderurgia pode chegar a 5,0 % da geração total de resíduos na siderurgia (IAB, 2012), justificando a relevância de trabalhos que busquem desenvolver aplicações para o uso de tais resíduos.

Diversas medidas já vêm sendo implementadas pela indústria siderúrgica visando melhorias ambientais. Segundo Instituto Aço Brasil, em 2011, as empresas do setor investiram R\$ 507 milhões buscando aprimorar o desempenho ambiental de suas operações (IAB, 2012). Dentre as medidas adotadas, encontram-se o reaproveitamento de resíduos, o tratamento de efluentes, a adequação de equipamentos, a eficiência energética e outras.

Dessa maneira, percebe-se que o aproveitamento dos resíduos gerados na atividade de mineração e siderurgia representa um avanço ambiental e tecnológico pela busca do desenvolvimento sustentável, de forma que produtos de valor agregado podem ser produzidos através de tais resíduos (CARDOSO *et al.*, 2012a). Nesse sentido, o potencial de uso desses resíduos como fonte de ferro para produção de sulfato ferroso pode ser considerado como uma alternativa de interesse aos setores siderúrgicos e da mineração de ferro. Dentre os ganhos envolvidos nessa iniciativa têm-se a geração de um subproduto de valor agregado a partir de materiais que antes representavam apenas custos para a empresa, bem como a consequente redução dos impactos ambientais ocasionados por tais atividades.

O sulfato ferroso têm diversas aplicações, podendo ser utilizado como suplemento alimentar para combate a anemia, para produção de rações animais e como coagulante no tratamento de água e efluentes (CARDOSO *et al.*, 2012a). Segundo Peterson (2008), existem vários métodos para a produção de sulfato ferroso. Entre eles, podem ser citados: a produção a partir do mineral ilmenita (FeTiO_2) com ataque de ácido sulfúrico; a produção através da dissolução do ferro puro em ácido sulfúrico a quente; ou processos mais alternativos, utilizando como fonte de ferro o minério de ferro (hematita) ou até mesmo a carepa de aciaria.

O princípio utilizado em todos os processos de produção de sulfato ferroso é a dissolução do elemento a base de ferro com ácido sulfúrico, ocorrendo através da equação (1).



Depois de ocorrida a reação descrita pela equação (1), é realizada a cristalização do sulfato ferroso (CARDOSO *et al.*, 2012a). Portanto, existem diferentes fontes de ferro que podem ser utilizadas como matéria-prima para produção de sulfato ferroso, de maneira que o presente estudo visa avaliar o potencial de utilização de resíduos da mineração e da siderurgia como substitutos de matéria-prima para produção desses sais de ferro. Através da definição de uma rota viável para produção de sulfato ferroso a partir desses resíduos será possível viabilizar o seu aproveitamento, minimizando o impacto ambiental e criando receita para os setores industriais, ao invés de apenas despesas, tal como era observado (CARDOSO, 2012b).

OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de recuperação de ferro proveniente de resíduos da mineração de ferro e da siderurgia para produção de sulfato ferroso. Para isso, foram determinadas as condições ótimas de lixiviação do ferro presente nos resíduos de estudo, para assim, posteriormente, obter os sais de ferro a partir desse lixiviado. Com isso, o intuito do trabalho é possibilitar uma forma de destinação final ambientalmente adequada desses resíduos, atrelada também às expectativas dos setores industriais de interesse em relação ao gerenciamento de resíduos sólidos industriais.

MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo avaliou dois tipos de resíduos, um proveniente da mineração de ferro e outro da siderurgia, sendo eles: o rejeito de flotação do minério de ferro e a lama grossa de aciaria. O estudo foi composto de três etapas. Na primeira realizou-se a caracterização dos resíduos, de forma a se obter informações relacionadas ao teor de ferro dos mesmos. A partir disso, foi realizada a lixiviação do ferro contido nos resíduos, utilizando-se para isso tanto de testes preliminares quanto do estudo de uma otimização multivariada, buscando assim obter a condição ótima de lixiviação. Por fim, foram realizados testes para obtenção do sulfato ferroso a partir do lixiviado. A descrição detalhada de cada etapa é apresentada a seguir.

PRIMEIRA ETAPA: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

Para avaliar o potencial de recuperação de ferro contido nas amostras de resíduos, foi realizada a quantificação do teor de ferro total contido nas amostras. Além disso, realizou-se também a quantificação do teor de ferro (II) das amostras estudadas, visando assim avaliar a viabilidade de produção de sulfato ferroso.

Com isso, a primeira etapa do trabalho consistiu de análises químicas que tiveram o intuito de determinar os seguintes parâmetros: o teor de ferro total e o teor de ferro (II).

A determinação do teor de ferro total dos resíduos foi baseada no método de redução por cloreto de titânio III (TiCl_3), estabelecido pela norma NBR ISO 9507 (ABNT, 2003). Esse método foi adotado em virtude de não ocasionar a geração de resíduos perigosos contaminados por mercúrio, gerados pela determinação de ferro total utilizando cloreto de mercúrio. Além disso, também foi considerada a faixa de concentração de ferro aplicável ao método, que é de 10% a 80% de ferro em minérios de ferro naturais, em concentrados e aglomerados de minério de ferro (ABNT, 2003).

De maneira geral, o método de redução por TiCl_3 é baseado na redução de Fe^{3+} por cloreto estanhoso (SnCl_2) e TiCl_3 . Dessa forma, o excesso de agente redutor é então oxidado pelo dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Com isso, é realizada uma titulação baseada numa reação de oxi-redução entre o titulado (Fe^{2+}) e o titulante ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

O princípio desse método consiste na pesagem da alíquota de amostra (rejeito de minério de ferro e lama grossa de aciaria), seu tratamento e posterior oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} . Dessa forma, primeiramente é feita a abertura da amostra, e posteriormente a oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) a férrico (Fe^{3+}) pelo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, na presença do indicador difenilamina sulfonato de sódio.

O cálculo utilizado para determinar o teor de ferro total (W_{Fe}) é apresentado pela equação (2), representada abaixo.

$$W_{\text{Fe}} (\%) = [\text{Volume de titulante (mL)} \times 0,0055847 \times 100] \times (\text{massa da amostra})^{-1} \quad \text{equação (2)}$$

De posse destes resultados, buscou-se analisar se havia possibilidade de obter produtos a partir desses resíduos, tais como sais de ferro na forma de sulfato ferroso. Assim, seria possível a valorização dos resíduos em estudo.

Por fim, realizou-se a quantificação do teor de ferro (II). A metodologia utilizada para determinação de ferro (II) foi baseada em Vogel (1981). Segundo essa metodologia, a determinação de ferro (II) deve ser realizada

em um sistema sem a presença de ar, pois dessa maneira é possível garantir que o cloreto de ferro (II), que é formado durante a dissolução do minério, não seja oxidado. Em virtude disso, inicialmente foi construído um sistema para deslocar o ar do erlenmeyer no qual foi realizada a dissolução do resíduo. Isso foi feito a partir da passagem de uma corrente de dióxido de carbono (CO₂) através do erlenmeyer, expulsando o ar do mesmo.

O procedimento consistiu em pesar 0,4 gramas de amostra em um erlenmeyer, adicionando-se 20 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado, procedendo-se com a digestão da amostra durante 25 minutos em chapa aquecedora a 100 °C. Depois de realizada a abertura da amostra, retirou-se o erlenmeyer da chapa aquecedora e aguardou-se o seu resfriamento, lavando as paredes do frasco com água destilada. A solução então foi colocada em um balão volumétrico de 100 mL, aferindo-se o volume. Por fim, foi retirada uma alíquota de 25 mL do balão volumétrico, adicionando-se 10 mL de mistura ácida. Depois disso, realizou-se a titulação da solução utilizando como titulante o K₂Cr₂O₇.

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

Os resultados das análises de determinação do teor de ferro total nas amostras de rejeito de minério de ferro são apresentados na Tabela 1. É possível observar que o teor médio de ferro total nas amostras do referido resíduo é de 10,80 %, apresentando um desvio padrão de 0,39. Esse valor indica um baixo teor de ferro, conforme já esperado considerando-se o resíduo em questão.

Tabela 1: Determinação do teor de ferro total no resíduo da flotação de minério de ferro

Massa de amostra	volume de K ₂ Cr ₂ O ₇ (mL)	Porcentagem em massa de Fe (%)
0,3820	7,25	10,60
0,3870	7,80	11,25
0,3814	7,20	10,54
Média (%)		10,80
Mediana (%)		10,60
Faixa (%)		0,71
Desvio padrão		0,3937

Segundo Batisteli (2007), o rejeito de minério de ferro é constituído principalmente de sílica, apresentando também um teor de ferro em torno de 12 a 20% em massa. Dessa forma, é possível notar que o resíduo em questão apresentou um teor de ferro próximo ao valor observado na literatura.

Contudo, é importante ressaltar que esse baixo valor não elimina a possibilidade de recuperação dessa fração de ferro presente nos resíduos. Isso porque ao considerar a imensa quantidade desse resíduo que é gerada nas mineradoras constata-se que a pequena fração de ferro é compensada pela enorme quantidade de rejeito que é disposta em barragens. Promovendo assim, uma forma de destinação final ambientalmente adequada dos resíduos e coerente com a prioridade de gerenciamento de resíduos sólidos estabelecida pela PNRS (BRASIL, 2010).

Em relação à lama grossa de aciaria, proveniente da indústria siderúrgica, foi possível observar que o teor médio de ferro total nas amostras desse resíduo é de 79,55 %, apresentando um desvio padrão de 0,83. Os valores de teor de ferro total encontrado nas amostras de lama de aciaria podem ser observados através da Tabela 2. O valor médio encontrado indica um alto teor de ferro, conforme já esperado considerando-se o resíduo em questão. Os resultados condizem com o teor de ferro total em lama grossa de aciaria, conforme descrito por Lima (2014) como sendo de 82,1% em massa de ferro.

Tabela 2: Determinação do teor de ferro total no resíduo lama grossa de aciaria

MASSA DE AMOSTRA	mL de $K_2Cr_2O_7$	Porcentagem em massa de Fe (%)
0,3800 g	54,45	80,02
0,3911 g	56,00	80,04
0,3997 g	56,25	78,59
Média (%)		79,55
Mediana (%)		80,02
Faixa (%)		1,45
Desvio padrão		0,8314

Como pode-se constatar, as lamas de siderurgia são ricas em ferro, presente na forma de óxidos e ferro metálico. Além disso, a sua granulometria inferior a 0,5 mm facilita o processo de dissolução durante o ataque ácido, eliminando a necessidade de moagem desse resíduo quando utilizado como matéria-prima para produção de sulfato ferroso, diferentemente do que é observado com o minério de ferro (LIMA, 2014).

Depois de estabelecido o teor de ferro total dos resíduos, realizou-se a determinação de outro parâmetro, o teor de Fe^{2+} . Essa caracterização é de extrema importância para os cálculos de rendimento do processo de produção de sulfato ferroso, considerando-se que é o Fe^{2+} que irá reagir com o ácido sulfúrico e formar o subproduto de interesse. Os resultados do teor de Fe^{2+} obtidos para o rejeito de minério de ferro podem ser observados na Tabela 3. É possível observar que o teor médio de ferro (II) nas amostras do rejeito é de 0,16 %, apresentando um desvio padrão de 0,03. Esse valor indica um baixíssimo teor de ferro (II), conforme já esperado considerando-se o processo de geração do resíduo em questão.

Tabela 3: Determinação do teor de Fe^{2+} no rejeito de minério de ferro

MASSA DE AMOSTRA	mL de $K_2Cr_2O_7$	Porcentagem em massa de Fe (%)
0,4025	0,10	0,14
0,4022	0,10	0,14
0,4086	0,15	0,20
Média (%)		0,16
Mediana (%)		0,14
Faixa (%)		0,06
Desvio padrão		0,0346

Por outro lado, os resultados obtidos para a lama grossa de aciaria indicaram que da fração total de ferro contida no resíduo há predominância do ferro na forma de Fe^{2+} , conforme pode ser observado na Tabela 4. É possível observar que o teor médio de ferro (II) nas amostras desse resíduo é de 79,31 %, apresentando um desvio padrão de 0,21. Como pode-se verificar, as lamas de siderurgia são ricas em óxido de ferro e ferro metálico, indicado o grande potencial de utilização desses resíduos como fonte de ferro para produção de sulfato ferroso.

Tabela 4: Determinação do teor de Fe^{2+} na lama grossa de aciaria

MASSA DE AMOSTRA	mL de $K_2Cr_2O_7$	Porcentagem em massa de Fe (%)
0,4093	58,27	79,52
0,4011	56,80	79,11
0,4039	57,33	79,29
Média (%)		79,31
Mediana (%)		79,29
Faixa (%)		0,41
Desvio padrão		0,21

Dessa forma, verifica-se que a produção de sulfato ferroso e/ou cloreto férrico a partir dessas fontes alternativas de ferro apresenta um grande potencial. Isso porque representa tanto ganhos do ponto de vista ambiental, por proporcionar uma forma de destinação final ambientalmente adequada desses resíduos, quanto do ponto de vista econômico, através da geração de receita para os setores da mineração e da siderurgia.

SEGUNDA ETAPA: LIXIVIAÇÃO DO FERRO CONTIDO NOS RESÍDUOS

Posteriormente, foram determinadas as condições ótimas de lixiviação do ferro por meio de um processo em batelada, de forma a se obter, a partir do lixiviado, sulfato ferroso. Primeiramente, foram realizados testes preliminares, visando entender o comportamento do sistema. De posse desses dados, foi realizado então uma otimização a partir de um planejamento experimental, utilizando-se da triagem a partir de um Planejamento Fatorial Completo (2³) com ponto central e da Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) através do Planejamento Composto Central (CCD) para a otimização.

TESTES PRELIMINARES DE LIXIVIAÇÃO

O processo de lixiviação foi realizado por meio da dissolução de cada amostra de resíduo com ácido sulfúrico. A solução foi então filtrada e realizou-se a quantificação do teor de Fe²⁺ contido no lixiviado, utilizando-se da metodologia descrita anteriormente para realizar essa quantificação.

O procedimento experimental de lixiviação consistiu em pesar 1,0 g de amostra em um erlenmeyer de 250 mL, adicionando-se 50 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1 mol/L. A solução foi colocada sob agitação em uma mesa agitadora a temperatura ambiente, durante 30 minutos. Passado esse tempo, a solução foi filtrada, realizando a para quantificação do teor Fe²⁺ que havia sido lixiviado.

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL MULTIVARIADO

A partir dos resultados obtidos nos testes preliminares e informações contidas na literatura (PETERSON, 2008; CARDOSO, 2012b) foi possível definir os fatores (variáveis) que possivelmente poderiam interferir no sistema, e que, em virtude disso, foram adotadas no planejamento experimental. Com isso, as variáveis que não foram selecionadas foram fixadas durante todo o experimento, e então foi realizado o estudo de triagem, buscando assim estimar a influência (efeito) dos fatores selecionados na resposta (TEÓFILO E FERREIRA, 2006). No presente trabalho selecionou-se as seguintes variáveis para serem estudadas: concentração da solução de ácido sulfúrico (C), o tempo de lixiviação (t) e a massa de resíduo (m). Os ensaios foram realizados de maneira aleatória, visando assim distribuir aleatoriamente ao longo do procedimento possíveis influências causadas por variáveis não controláveis.

O estudo de triagem foi realizado a partir de um Planejamento Fatorial Completo (2³) com triplicata no ponto central, ou seja, foi executado um planejamento de dois níveis e três variáveis. A triplicata no ponto central foi realizada visando à estimativa de erro. Dessa maneira, esse estudo permitiu que fosse possível avaliar a interação entre as variáveis, ou seja, as interações de primeira ordem, bem como as interações de segunda ordem, permitindo uma maior compreensão a respeito do sistema de estudo (TEÓFILO E FERREIRA, 2006).

O volume de solução de H₂SO₄ e a velocidade de agitação foram fixados durante todo o experimento em 50 mL e 100 RPM, respectivamente. Os fatores e os níveis utilizados no estudo de triagem podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5: Planejamento Fatorial Completo (2³) com triplicata no ponto central

Variáveis	Níveis		
	- 1	0	+ 1
Concentração da solução de H ₂ SO ₄ (%)	10	20	30
Tempo de lixiviação (minutos)	30	60	90
Massa de resíduo (g)	1,00	3,00	5,00

Os experimentos de triagem visam fornecer dados que indiquem os fatores significativos, para que então uma análise baseada na Metodologia de Superfície de Resposta possa ser executada para otimização do sistema (TEÓFILO E FERREIRA, 2006). Com isso, os resultados obtidos pelo estudo de triagem indicaram os fatores significativos do sistema, ou seja, aqueles que mais influenciam na resposta (teor de Fe²⁺ lixiviado).

Portanto, de posse dos resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial Completo (2³), realizou-se o Planejamento Composto Central (CCD). De acordo com Maia (2013), o planejamento experimental mais utilizado na técnica de Metodologia de Superfícies de Resposta para modelos de segunda ordem é o Planejamento Composto Central.

De acordo com Calado e Montgomery (2003), o CCD é indicado nos casos em que a curvatura é importante, de forma que os valores independentes dos parâmetros dos termos quadráticos devem ser determinados. Para isso, necessita-se de mais pontos, de tal maneira que surgem os pontos axiais.

Depois de identificada a região que contém o ponto máximo e mínimo, pode-se construir a superfície de resposta, e, com isso, determinar quais os valores das variáveis independentes que fornecem o máximo ou o mínimo da variável de resposta, estabelecendo a condição ótima de lixiviação.

Os fatores e os níveis utilizados na otimização podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6: Planejamento Composto Central para lixiviação do Fe²⁺

Variáveis	Níveis				
	- 1,414	- 1	0	+ 1	+ 1,414
Var. 1: Concentração da solução de H ₂ SO ₄ (%)	5,86	10	20	30	34,14
Var. 2: Tempo de lixiviação (minutos)	17,57	30	60	90	102,43

Para avaliar a qualidade do modelo utilizou-se a ANOVA, que avalia a regressão, a falta de ajuste e o tamanho dos resíduos do modelo e das repetições.

RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

TESTES PRELIMINARES DE LIXIVIAÇÃO

Conforme já mencionado, foram realizados testes preliminares de lixiviação buscando uma maior compreensão do sistema. Esse procedimento foi realizado por meio de uma análise univariada, que foi utilizada como premissa para definição dos níveis a serem estudados na otimização multivariada.

Os resultados obtidos pelo teste de lixiviação preliminar da amostra de rejeito de minério de ferro são apresentados na Tabela 7. Verificou-se que o teor médio de ferro total lixiviado foi de 0,60 %, apresentando um desvio padrão de 0,05. Os resultados indicam um baixo valor de ferro lixiviado, reforçando então a necessidade de adoção de outros níveis experimentais.

Tabela 7: Teste preliminar de lixiviação para o rejeito de minério de ferro

Massa de amostra (g)	Teor de Fe total lixiviado (%)
1,0025	0,58
1,0013	0,66
1,0027	0,56
Média (%)	0,60
Mediana (%)	0,58
Faixa (%)	0,10
Desvio padrão	0,0529

Os resultados obtidos pelo teste de lixiviação preliminar da amostra de lama grossa de aciaria são apresentados na Tabela 8. Como pode ser observado, adotando-se uma concentração da solução de H₂SO₄ de 1,0 mol.L⁻¹ e um tempo de lixiviação de 30 minutos alcançou-se um teor médio de ferro total no lixiviado de 11,37 %, apresentando um desvio padrão de 0,37. Os resultados indicam um baixo valor de ferro lixiviado, e por isso, outros níveis foram adotados no planejamento experimental.

Tabela 8: Teste preliminar de lixiviação para a lama grossa de aciaria

Massa de amostra (g)	Teor de Fe total lixiviado (%)
1,0078	11,70
1,0014	11,10
1,0041	11,01
1,0051	11,67
Média (%)	11,37
Mediana (%)	11,39
Faixa (%)	0,69
Desvio padrão	0,3658

Esses dados foram utilizados como premissa para o desenvolvimento da otimização multivariada do processo de lixiviação de ferro, descritos a seguir.

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL MULTIVARIADO

REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO

Em relação ao estudo de triagem para o rejeito de minério de ferro, os resultados não foram satisfatórios. Não foi possível lixiviar a fração de Fe^{2+} contida no resíduo pela rota estabelecida, considerando o baixíssimo teor do elemento. Com isso, não foi realizada a otimização multivariada para o resíduo em questão.

Portanto, sugere-se o estudo de uma nova rota de obtenção de sulfato ferroso, utilizando-se de um redutor no processo de lixiviação rejeito de minério de ferro. Com isso, será possível converter todo o ferro presente no resíduo para a forma Fe^{2+} , produto de interesse do trabalho. Possíveis redutores serão estudados, avaliando para isso aspectos ambientais e econômicos, para que o processo não se torne inviável.

LAMA GROSSA DE ACIARIA

No estudo de triagem foi realizado um planejamento experimental do tipo fatorial completo (2^3) com triplicada no ponto central, analisando a influência dos fatores sobre o teor de ferro (II) lixiviado, espécie de interesse. Os resultados obtidos pelo estudo de triagem para a lama grossa são apresentados na Tabela 9. Como pode ser observado, as melhores respostas, ou seja, os maiores teores de Fe^{2+} estão relacionados aos ensaios realizados sob condições das maiores concentrações de ácido e nos maiores tempos de lixiviação.

Tabela 9: Teor de Fe^{2+} no lixiviado da lama grossa de aciaria

Planejamento Fatorial Completo (2^3) com Ponto Central					
Ensaio	Ponto Central (níveis)	Concentração H_2SO_4 (%)	Tempo (min.)	Massa de resíduo (g)	Teor de Fe^{2+} (%)
1	1	10	30	1,0093	19,37
2	1	30	30	1,0083	32,69
3	1	10	90	1,0044	39,49
4	1	30	90	1,0045	67,29
5	1	10	30	5,0072	19,86
6	1	30	30	5,0075	40,38
7	1	10	90	5,0008	38,93
8	1	30	90	5,0052	60,30
9	0	20	60	3,0030	39,06
10	0	20	60	3,0003	39,47
11	0	20	60	3,0071	41,60

Para identificar os efeitos e coeficientes significativos adotou-se diversos métodos, tais como a análise de variância (ANOVA), o gráfico de probabilidade normal e o diagrama de Pareto. Isso foi feito buscando verificar se ambos apresentariam o mesmo resultado, identificando os mesmos efeitos significativos, sendo esta a situação ideal.

Para o método ANOVA, sabe-se que um bom modelo requer uma regressão significativa ($p < 0,05$) e uma falta de ajuste não significativa ($p > 0,05$). Por meio da análise da ANOVA, apresentada pela Tabela 10, foi possível verificar que a regressão do modelo elaborado no estudo de triagem foi significativa ($p = 0,004$), ao contrário do ocorrido com a falta de ajuste, que não foi significativa ($p = 0,2717$). Isso indica que não houve falta de ajuste do modelo.

Tabela 10: Análise de Variância (ANOVA) do modelo linear do estudo de triagem

ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) – MODELO LINEAR					
Fonte de Variância	Soma Quadrática	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calc.}	<i>p</i>
Regressão	2020	6	336,7	49,79	0,004
Resíduos	27,05	4	6,762		
Falta de ajuste	23,33	2	11,66	6,273	0,271705
Erro puro	3,719	2	1,859		
Total	2047	10			
% variação explicada	98,68				
% máx. de variação explicável	99,82				

Além disso, também foi possível determinar quais os efeitos significativos a partir do valor de *p*, apresentado pela Tabela 11. Adotando-se um nível de significância de 0,05, verificou-se que as variáveis que apresentaram maior influência sobre o sistema foram o tempo de lixiviação e a concentração do ácido.

Tabela 11: Valores de *p* das interações obtidos pela ANOVA do modelo linear do estudo de triagem

Interação	Efeito	Valor de <i>p</i>
Média	39,85818	0,000106
Ácido (1)	20,7525	0,002152
Tempo (2)	23,4275	0,001690
Massa (3)	0,1575	0,885261
1 x 2	3,8325	0,057859
1 x 3	0,1925	0,860217
2 x 3	-3,9325	0,055189
1 x 2 x 3	-3,4075	0,071581

Os efeitos de cada interação sobre o processo de lixiviação de Fe²⁺ podem ser observados na Figura 1.

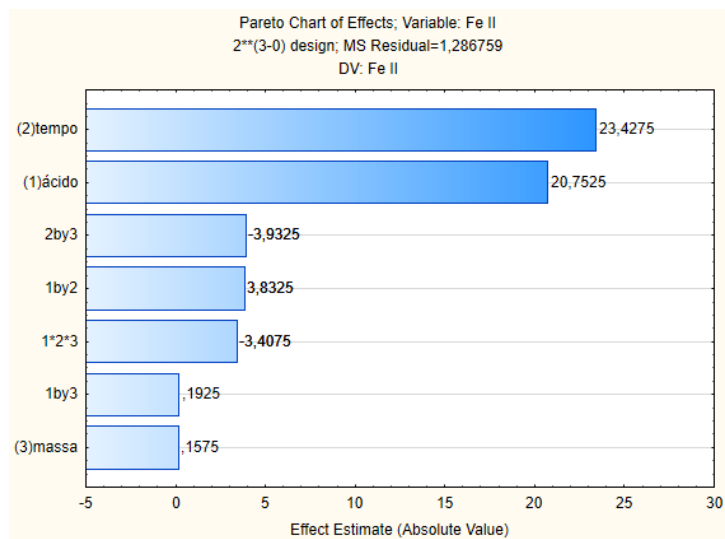


Figura 1: Gráfico de Pareto indicando os efeitos de cada interação
Fonte: *Software Statistica*

Por meio do gráfico de probabilidade normal, apresentado pela Figura 2, verificou-se o mesmo resultado. Como pode ser observado, as variáveis que mais influenciaram o sistema foram o tempo de lixiviação seguido da concentração do ácido.

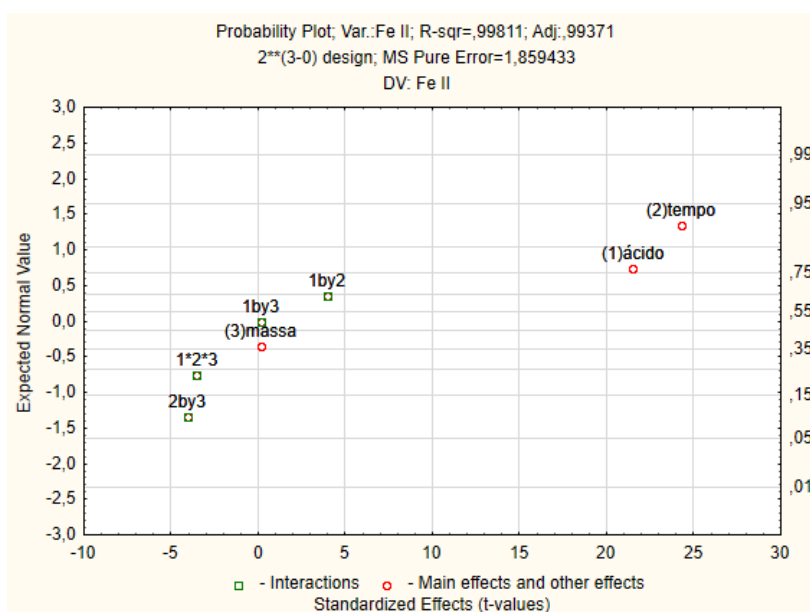


Figura 2: Gráfico de Probabilidade Normal indicando os efeitos significativos
Fonte: *Software Statistica*

Outra importante ferramenta estatística é o diagrama de Pareto, que apresenta de forma clara e rápida os efeitos que são estatisticamente significativos (CALADO E MONTGOMERY, 2003), sendo apresentado pela Figura 3. Considerando-se um nível de significância de 0,05, verificou-se que os fatores tempo de lixiviação e concentração do ácido apresentaram efeitos significativos sobre o sistema, devendo, portanto, serem considerados no modelo matemático.

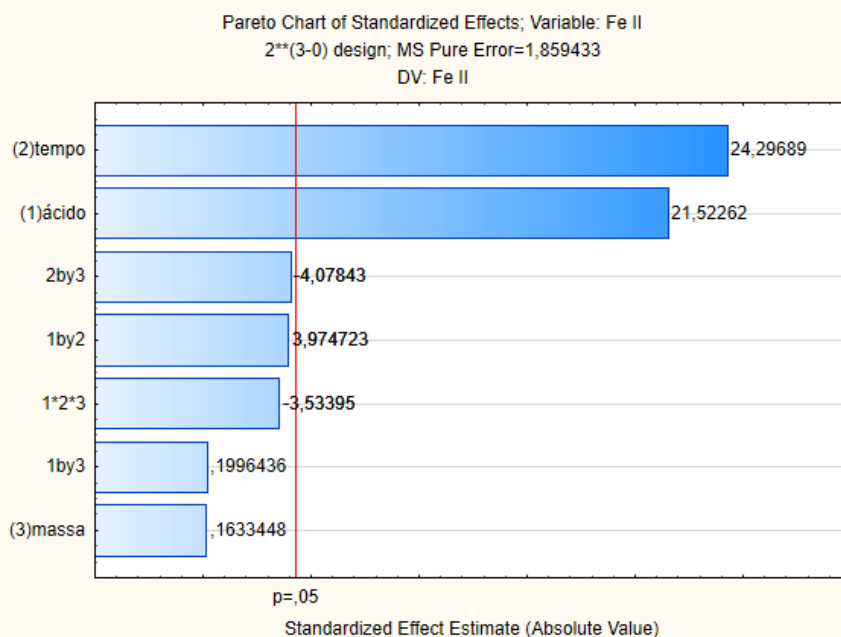


Figura 3: Diagrama de Pareto dos efeitos do teste de lixiviação de Fe²⁺ da lama grossa
Fonte: Software Statistica

Portanto, verificou-se que ambos os métodos utilizados para identificar os efeitos e coeficientes significativos apresentaram o mesmo resultado. Os métodos indicaram que as seguintes variáveis deveriam ser selecionadas para serem estudadas no Planejamento Composto Central: tempo de lixiviação (t) e concentração de ácido sulfúrico (C).

Posteriormente, foi realizada a otimização multivariada do processo, utilizando as premissas obtidas pelo estudo de triagem. Para isso, adotou-se a Metodologia de Superfície de Resposta, através do planejamento experimental Composto Central com triplicada no ponto central, buscando definir as condições ótimas de lixiviação do ferro (II). A definição dos níveis a serem adotados pela otimização teve como base a significância das interações analisadas pelo estudo de triagem.

De acordo com os resultados obtidos pela triagem, fixou-se a massa de resíduo em 5,0 g, considerando-se que a referente variável não se mostrou significativa no sistema. Foram avaliadas então as seguintes variáveis: tempo de lixiviação e concentração de ácido sulfúrico. Os resultados obtidos pela otimização para a lama grossa são apresentados na Tabela 12. Conforme pode observado, o ensaio realizado sob os níveis mais altos (ensaio 4) foi o que obteve a melhor resposta, ou seja, o maior teor de Fe²⁺ lixiviado.

Tabela 12: Planejamento Composto Central para a lixiviação da lama grossa

Planejamento Composto Central com Ponto Central			
Ensaio	Concentração H ₂ SO ₄ (%)	Tempo (min.)	Teor de Fe ²⁺ (%)
1	10,0	30,0	21,53
2	10,0	90,0	47,77
3	30,0	30,0	48,89
4	30,0	90,0	66,56
5	5,86	60,0	20,33
6	34,14	60,0	55,01
7	20,0	17,57	23,19
8	20,0	102,43	62,75
9	20,0	60,0	58,93
10	20,0	60,0	58,76
11	20,0	60,0	59,26

A partir desses resultados, determinou-se a condição ótima para a lixiviação do Fe^{2+} , sendo apresentada na Figura 4. Com isso, foi possível identificar a região que contém o ponto máximo e mínimo de lixiviação do Fe^{2+} , determinando os valores das variáveis independentes (concentração de ácido e tempo de lixiviação) que são capazes de fornecer o máximo da variável resposta. Como pode ser observado, obtiveram-se os seguintes valores críticos para lixiviação do Fe^{2+} : concentração da solução de ácido sulfúrico de 25,47 % e um tempo de lixiviação de 85,94 minutos. De acordo com o modelo, essa condição experimental deve fornecer uma resposta de 67,63 % de Fe^{2+} lixiviado.

Critical values; Variable: Fe (II)			
Solution: maximum			
Predicted value at solution: 67,63261			
Factor	Observed Minimum	Critical Values	Observed Maximum
ácido	5,85786	25,46616	34,1421
tempo	17,57359	85,94328	102,4264

Figura 4: Condição ótima para a lixiviação de Fe^{2+} contida na lama grossa
Fonte: *Software Statistica*

O valor crítico obtido pela otimização pode ser utilizado como ponto de máximo da superfície de resposta, devendo representar a condição ótima de lixiviação (BEZERRA, 2008). Essa condição experimental foi replicada em laboratório, buscando validar o modelo. Os resultados são apresentados pela Tabela 13. A diferença entre o valor predito pelo modelo e o valor observado foi de 6,02 %, indicando-se uma falta de ajuste do modelo.

Tabela 13: Condição ótima de lixiviação de Fe^{2+} contido na lama grossa

Planejamento Composto Central com Ponto Central			
Ensaio	Concentração H_2SO_4 (%)	Tempo (min.)	Teor de Fe^{2+} (%)
1	25,47	85,94	61,48
2	25,47	85,94	61,62
3	25,47	85,94	61,72

A superfície de resposta obtida pelo modelo quadrático é apresentada pela Figura 5. Como pode ser visto, foi possível obter uma superfície de resposta que gerou um ponto de máxima lixiviação, referente às condições experimentais otimizadas. Notou-se o efeito significativo das variáveis concentração de ácido e tempo de lixiviação no processo de lixiviação, observando-se que os maiores teores de Fe^{2+} estão relacionados às maiores concentrações de ácido e os maiores tempos de lixiviação.

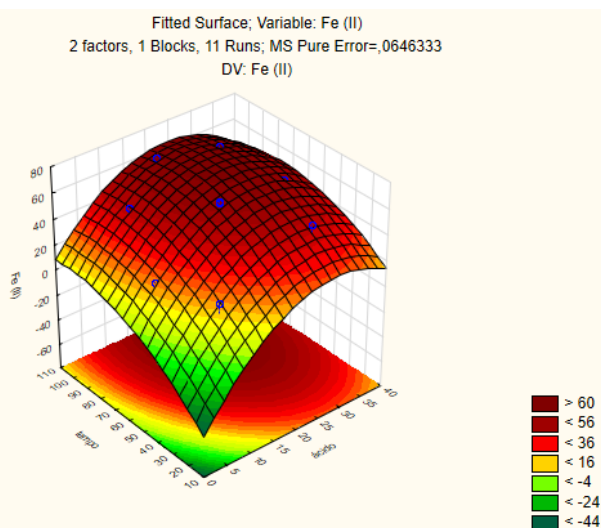


Figura 5: Superfície de resposta obtida pelo Planejamento Composto Central
Fonte: *Software Statistica*

Como sabe-se que coeficientes significativos não garantem um modelo significativo, faz-se necessário avaliar a qualidade do modelo. Existem diversas ferramentas que podem ser utilizadas para avaliar a qualidade do modelo, dentre elas: a ANOVA; o gráfico dos valores observados *versus* os valores preditos pelo modelo; e o gráfico de resíduos do modelo.

Para avaliar a qualidade do modelo utilizou-se o método da ANOVA. Esse método avalia a regressão, a falta de ajuste e o tamanho dos resíduos do modelo e das repetições. A ANOVA é apresentada pela Tabela 14. Para o método ANOVA, sabe-se que um bom modelo requer uma regressão significativa ($p < 0,05$) e uma falta de ajuste não significativa ($p > 0,05$). Por meio da análise da ANOVA, foi possível verificar que a regressão do modelo quadrático foi significativa ($p = 0,0007$), indicando a existência de relação entre as variáveis. O mesmo ocorreu para a falta de ajuste, que se mostrou significativa ($p = 0,0023$). Isso indica que houve falta de ajuste do modelo.

Tabela 14: Análise de Variância (ANOVA) do modelo quadrático de otimização

ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) – MODELO QUADRÁTICO					
Fonte de Variância	Soma Quadrática	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calc.}	p
Regressão	2969	5	593,862	35,23	0,0007
Resíduos	84,28	5	16,8557		
Falta de ajuste	84,15	3	28,0498	433,98	0,0023
Erro puro	0,129	2	0,06463		
Total	3054	10			
% variação explicada	97,24				
% variação explicável	99,99				

Além disso, também foi possível determinar quais os coeficientes significativos a partir do valor de p , apresentado pela Tabela 15. Adotando-se um nível de significância de 0,05, verificou-se que todos os fatores se apresentaram significativos para o sistema. Com isso, verificou-se que as variáveis tempo de lixiviação e concentração de ácido apresentaram efeitos significativos sobre o sistema.

Tabela 15: Valores de p das interações obtidos pela ANOVA do modelo linear do estudo de triagem

Coeficientes	Efeito	Valor de p
b ₀	58,98	0,000006
b ₁	11,62	0,000057
b ₂	12,76	0,00005
b ₁₁	-9,19	0,000135
b ₂₂	-6,54	0,000268
b ₁₂	-2,143	0,003502

Outro método utilizado para avaliar a qualidade do modelo foi o gráfico dos valores observado *versus* previstos pelo modelo, apresentado pela Figura 6. Pode-se observar o ajuste dos valores de Fe²⁺ previstos pelo modelo de regressão quadrática e os valores medidos (observados em laboratório), indicando um coeficiente de determinação dessa correlação de 0,9724. Isso indica que somente 2,76 % da variação total em torno da média não é explicada pela regressão.

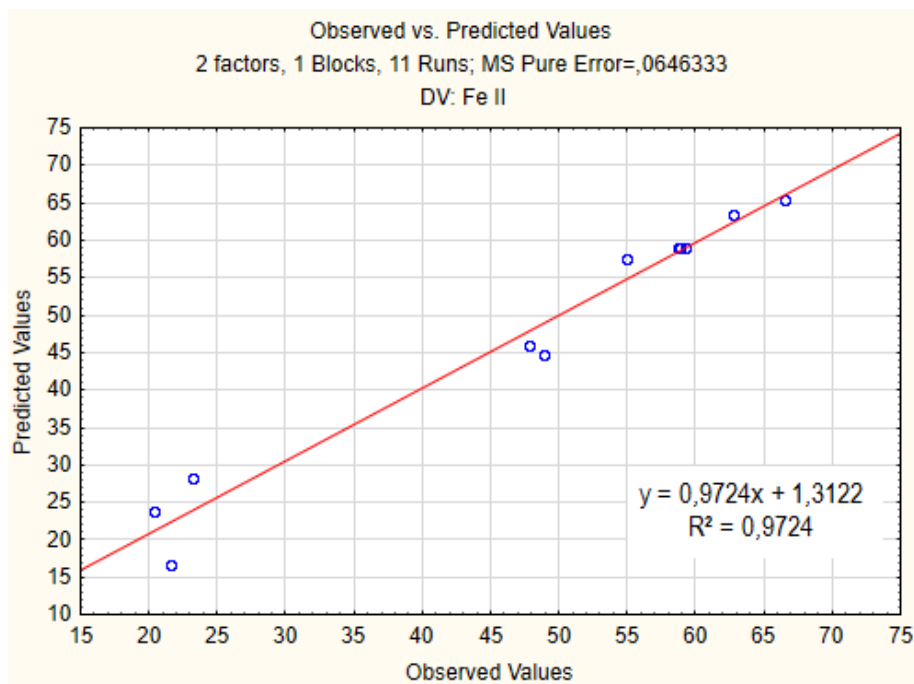


Figura 6: Gráfico dos valores observado versus previstos pelo modelo
Fonte: *Software Statistica*

Por fim, também realizou-se a avaliação do modelo através do gráfico de resíduos, apresentado pela Figura 7. Analisando o gráfico de resíduos, pode-se concluir que o modelo não é tendencioso, ou seja, observa-se uma distribuição aleatória dos resíduos. Entretanto, os resíduos não apresentaram uma baixa magnitude em relação aos valores estimados pelo modelo, o que pode ser o motivo pelo qual a falta de ajuste se mostrou significativa pelo método da ANOVA.

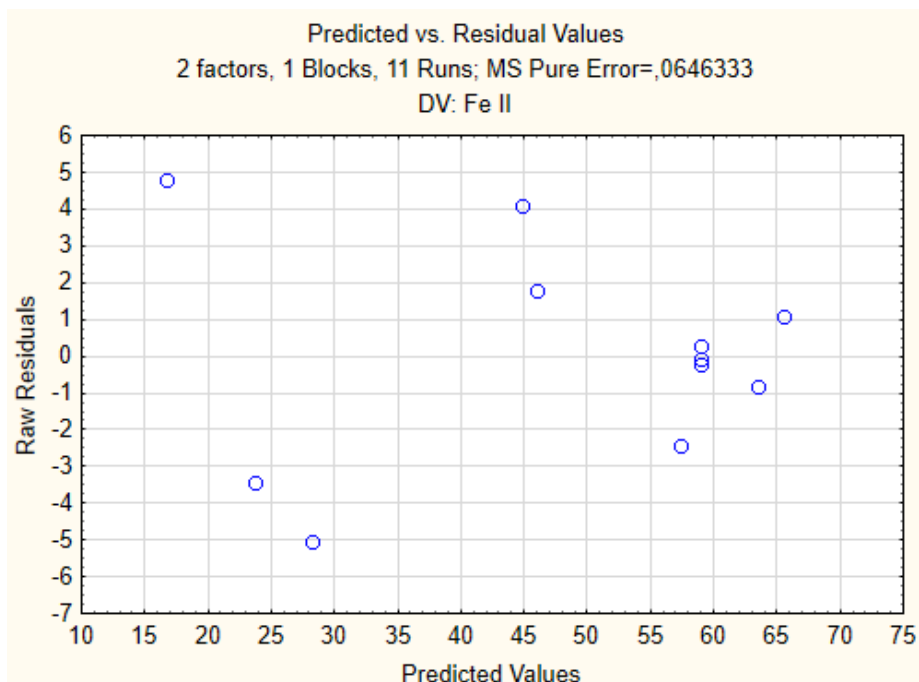


Figura 7: Gráfico de resíduos
Fonte: *Software Statistica*

TERCEIRA ETAPA: METODOLOGIA PARA PRECIPITAÇÃO DO SULFATO FERROSO

Por fim, foram realizados testes preliminares para a precipitação do sulfato ferroso. Em um primeiro momento, esses testes foram realizados apenas para a lama grossa de aciaria, considerando a sua composição rica em ferro, presente predominantemente na forma de ferro (II). Para isso, foram utilizadas duas metodologias, descritas pelo Quadro 1.

Quadro 1: Metodologias utilizadas para precipitar o sulfato ferroso

Metodologia A	Metodologia B
1,0 g de resíduo	5,0 g de resíduo
50,0 mL de H ₂ SO ₄ (1 mol/L) = 0,05 mol	24,0 mL de H ₂ SO ₄ (30% v/v) = 0,138 mol
10,0 mL de álcool 98%	10,0 mL de álcool 98%
O resíduo foi dissolvido em H ₂ SO ₄ , procedendo-se sua filtração com um filtro faixa azul. Depois, adicionou-se o álcool etílico.	O resíduo foi dissolvido em H ₂ SO ₄ , procedendo-se sua filtração a vácuo com um filtro faixa azul. Depois, adicionou-se o álcool etílico. Repetiu-se a filtração a vácuo.

RESULTADOS DA TERCEIRA ETAPA

Como foi mencionado, foram testadas duas metodologias para precipitação do sulfato ferroso: a metodologia A e a metodologia B. Contudo, apenas a metodologia B apresentou resultados satisfatórios, conseguindo-se alcançar a precipitação do sulfato ferroso que estava em solução. Na metodologia A o sulfato ferroso não precipitou.

Provavelmente o sulfato ferroso não precipitou na metodologia A por ser solúvel em água, e, considerando que a solução de H₂SO₄ estava bastante dissolvida (1,0 mol/L), acredita-se que isso se deve à baixa concentração da solução de H₂SO₄ (maior presença de água).

Em virtude disso, foram testadas diferentes concentrações da solução de H₂SO₄, sendo elas: 20,0 %, 30,0 % e 40,0 % v/v. Com isso, observou-se que utilizando a concentração da solução H₂SO₄ de 40% v/v não houve a precipitação do sulfato ferroso, constatando então que a condição ótima de precipitação do produto em questão se encontra abaixo desse valor. Essa informação é uma importante premissa a ser utilizada na definição dos níveis de uma otimização multivariada para precipitação do sulfato ferroso.

A Figura 8 mostra o resíduo obtido pela filtração a vácuo após a lama grossa ser submetida ao processo de lixiviação com diferentes concentrações de solução de H₂SO₄.

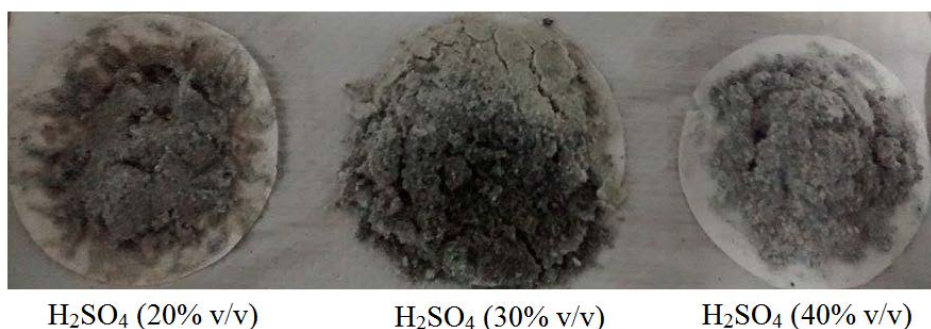


Figura 8: Lama grossa após ser submetida à lixiviação com diferentes concentrações de H₂SO₄

Depois de realizada a primeira filtração, obteve-se o sulfato ferroso em solução. Posteriormente, adicionou-se o álcool etílico e então foi realizada a segunda filtração, obtendo, assim, o sulfato ferroso. As Figuras 9 (a) e 9 (b) apresentam o sulfato ferroso precipitado na solução, bem como o mesmo retido no papel filtro após a segunda filtração, respectivamente.

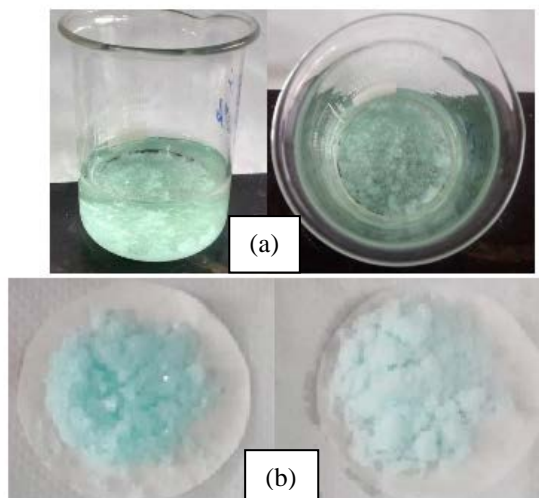


Figura 9: (a) Sulfato ferroso precipitado após adição do álcool e (b) retido pela filtração

Como pode ser observado, os cristais de sulfato ferroso foram retidos no papel filtro, sendo raspados cuidadosamente do papel e então pesados. A partir da massa de sulfato ferroso precipitada calculou-se o rendimento do processo.

Os resultados obtidos nos ensaios de precipitação do sulfato ferroso são apresentados no Quadro 2. De acordo com os resultados, obteve-se uma maior massa de sulfato ferroso precipitada utilizando-se a concentração da solução de H_2SO_4 de 20,0 % v/v.

Quadro 2: Massa de sulfato ferroso precipitada para cada concentração da solução de H_2SO_4

Usando H_2SO_4 20% v/v	Usando H_2SO_4 30% v/v	Usando H_2SO_4 40% v/v
Precipitou 4,9373g de FeSO_4	Precipitou 4,7375g de FeSO_4	Não houve precipitação

Dessa maneira, calculou-se o rendimento do processo de obtenção de sulfato ferroso a partir da lama grossa de aciaria por meio dos dados obtidos pela quantificação do teor de Fe^{2+} do resíduo em questão. Como utilizou-se 5,0 g de resíduo, e, sabendo que do teor de ferro total da lama grossa (79,55 % em massa), 79,31 % corresponde ao Fe^{2+} , tem-se então 3,9655 g de FeO . Com isso, a partir do balanço de massa da equação (3) foi possível calcular a quantidade de FeSO_4 que deveria conter na amostra.



Os resultados são apresentados na Tabela 16, indicando todos os dados que foram utilizados para calcular o rendimento do processo.

Tabela 16: Cálculo do rendimento utilizando a metodologia B

Lama Grossa de Aciaria	
Quantidade de Fe^{2+}	79,31 %
Quantidade de FeO na amostra	3,9655 g
Quantidade de FeSO_4 que deveria conter na amostra	8,3716 g
Quantidade de FeSO_4 encontrada na amostra	4,9373 g
Rendimento	58,98 %

Portanto, empregando-se a metodologia B, o rendimento de obtenção de sulfato ferroso a partir da lama grossa de aciaria foi de 58,98 % em massa.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados analisados, é possível perceber que os resíduos em questão apresentam em sua composição teores de ferro que possibilitam a sua utilização para a produção de sais de ferro na forma de sulfato e/ou cloreto ferroso e férrico. Com isso, procederam-se os testes de lixiviação do ferro e os procedimentos para a obtenção do sulfato ferroso, observando-se um maior teor de ferro no lixiviado da lama grossa de aciaria.

Os resultados obtidos pelo estudo de triagem da lixiviação do rejeito de minério de ferro não foram satisfatórios. Em virtude disso, sugere-se o estudo de uma nova rota de obtenção de sulfato ferroso, utilizando-se de um redutor no processo de lixiviação rejeito de minério de ferro. Possíveis redutores serão estudados, avaliando para isso aspectos ambientais e econômicos.

Já em relação planejamento experimental para lixiviação do ferro contido na lama grossa, verificou-se que as seguintes variáveis apresentam efeito significativo no sistema: tempo de lixiviação (t) e a concentração de ácido sulfúrico (C). Isso indica que essas variáveis deveriam ser selecionadas para serem estudadas na otimização multivariada. Através dos resultados obtidos pela otimização foi possível obter a condição ótima de lixiviação, representada pelos seguintes valores críticos: concentração da solução de ácido de 25,47 % e um tempo de lixiviação de 85,94 minutos. De acordo com o modelo, essa condição experimental deve fornecer uma resposta de 67,63 % de Fe^{2+} lixiviado. Entretanto, ao replicar essas condições no laboratório, notou-se uma falta de ajuste do modelo. O modelo quadrático apresentou uma regressão significativa ($p = 0,0007$). Contudo, a falta de ajuste do modelo se mostrou significativa, indicando a um falta de ajuste do modelo.

Por fim, foram realizados testes para precipitar o sulfato ferroso. Os resultados indicaram que apenas a metodologia B foi satisfatória, apresentando um rendimento de 58,98% em massa. A provável causa deste rendimento pode ser devido a perdas no processo de filtração. Acredita-se que o rendimento possa ser otimizado em processos industriais mais controlados e adaptados.

AGRADECIMENTOS

À UFOP e à FAPEMIG pela bolsa e apoio ao trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO 9507**: Minérios de Ferro – Determinação do Teor de ferro Total – Método de Redução por Cloreto de Titânio III. São Paulo: 2003, 11 p.
2. BASU; A. J., VAN ZYL; D. J. A. Industrial ecology framework for achieving cleaner production in the mining and minerals industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, p. 299-304, 2006.
3. BATISTELI, G. M. B. **Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro**. 2007. 93 p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. 2007.
4. BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; SCALEIRA, L.A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965-77, 2008.
5. BRASIL. **Lei Nº 12.305, de 02 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos.
6. CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003. 260 p.
7. CARDOSO, K. A. *et al.* Produção de sulfato ferroso a partir de resíduo proveniente da mineração de ferro. **Rev. Bras. Pesq. Des.**, v.14, n.3, 2012a.
8. CARDOSO, K. A. **Produção de sulfato ferroso a partir de resíduo proveniente da mineração de ferro**. 2012. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012b.
9. CUNHA, A. F. da; ARAÚJO FILHO, G. de; MARTINS JÚNIOR, A.; GOMES, O. C. B.; ASSIS, P. S. **Aspectos técnicos da utilização da carepa gerada em processos siderúrgicos e tratada por desagregação ultra-sônica**. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v. 3, n. 2, p. 1-5, 2006.

10. CGEE. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico**. Brasília: 2008. 28 p.
11. CHAVES, L. F. M. **Estudo da adição do resíduo proveniente da extração de minério de ferro em argilas do Rio Grande do Norte**. 2009. 167 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
12. EPA. Environmental Protection Agency. **Pollution Prevention (P2)**. 2017. Disponível em: <<https://www.epa.gov/p2>>. Acesso em: 12 mai. 2017.
13. FEAM. Fundação Estadual de Meio Ambiente. **Inventário de Resíduos Sólidos da Mineração: Ano Base 2015**. Belo Horizonte: FEAM, 2016. 48 p.
14. FREEMAN, H. M. **Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal**. 2 ed. Nova York: McGraw-Hill, 1998.
15. GOMES, M. A. **Caracterização tecnológica no aproveitamento do rejeito de minério de ferro**. 2009. 88 p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.
16. HABICHT, F. H. **Definition of Pollution Prevention**. United States Environmental Protection Agency, Washington, D. C. 20460, 1992.
17. HILSON, G.; BASU, A. J. Devising indicators of sustainable development for the mining and minerals industry: an analysis of critical background issues. **International Journal of Sustainable Development and World Ecology**, v. 10, n. 4, p. 319-332, 2003.
18. IAB. Instituto Aço Brasil. **A indústria do aço no Brasil**. Brasília: Confederação Nacional Da Indústria (CNI), 2012. 48 p.
19. IPEA. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Industriais: Relatório de Pesquisa**. Brasília, 2012.
20. LIMA, H. A. A. **Processo de reciclagem de lamas de siderúrgicas para a produção de sulfato ferroso, férrico e cloreto férrico**. BR n° BR 10 2012 028608 4 A2, 08 nov. 2012, 30 set. 2014.
21. MAIA, P. R. **Método do vetor gradiente multivariado**. 2013. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.
22. PEREIRA, G. R.; SANT'ANNA, F. S. P. Uma análise da produção mais limpa no Brasil. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 24, 2012.
23. PETERSON, M. **Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável**. 2008. 127 f. Tese (Pós-Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
24. SANTOS, S. V de. **Utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas**. 2013. 85p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
25. SILVA, A. P. M.; VIANA, J. P.; CAVALCANTE, A. L. B. **Resíduos Sólidos da Atividade de Mineração**. IPEA, 2011.
26. TEOFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**. 2006, v. 29, n. 2, p. 338-350.
27. VOGEL, A. I. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4ª ed. Trad. A. Espinola. Rio de Janeiro: Guanabara. 1981.