

# AJUSTE DE pH PARA DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA INDIRETA DE ALUMINA (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) EM MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA FABRICAÇÃO DE ESCÓRIAS SINTÉTICAS PARA REFINO DE AÇO<sup>1</sup>

*Aline Cristina Pereira Sousa de Caux<sup>2</sup>  
Pedro José Nolasco Sobrinho<sup>3</sup>  
Fernanda Gonçalves Nascimento<sup>4</sup>  
Paola Damasceno Lazarini Saraiva<sup>5</sup>*

## **Resumo**

Este trabalho teve como principal objetivo apresentar modificação na metodologia de determinação gravimétrica indireta de alumina em matérias-primas utilizadas na fabricação de escórias sintéticas para refino de aço. Também foram realizadas análises de alumina no produto acabado, seguindo para cada amostra a metodologia de ataque adequada. Variou-se a faixa de controle de pH para precipitação do fosfato de alumínio (convertido estequiometricamente para óxido de alumínio) utilizando-se alaranjado de metila e fenolftaleína. A metodologia foi avaliada em amostra padrão do IPT para validação dos resultados, além de realização de comparação com análise instrumental (Fluorescência de Raios-X). A determinação de alumina com a alteração proposta apresentou boa precisão e erro relativo menor (1,41%) que nas determinações em que o controle de pH foi feito com alaranjado de metila (3,18%).

**Palavras-chave:** Alumina; Escória sintética; Refino de aço.

## **ADJUSTMENT OF pH FOR GRAVIMETRIC DETERMINATION OF ALUMINUM OXIDE (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) IN MATERIALS USED IN THE MANUFACTURE OF SYNTHETIC SLAG FOR STEEL REFINING**

### **Abstract**

This work had as main objective submit change in the methodology on indirect gravimetric analyses of aluminum oxide in source used in the manufacture of synthetic slag for refining steel. Analyses of alumina in the finished product were performed too, using appropriate methodology to each sample. The pH control range on aluminum phosphate precipitation was varied (stoichiometry converted to aluminum oxide), using methyl orange and phenolphthalein. The methodology was evaluated in standard sample for results validation, in addition to carrying out comparison with instrumental analysis (X-ray Fluorescence). Alumina determination with proposed amendment showed good accuracy and lower relative error (1.41%) than in determinations where the pH control was made with orange-methyl (3.18%).

**Key words:** Aluminum oxide; Synthetic slag; Steel refining.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao XXXIX Seminário de Aciaria – Internacional, 12 a 16 de maio de 2008, Curitiba, PR, Brasil*

<sup>2</sup> *Mestre em Engenharia Industrial, VAMTEC S/A*

<sup>3</sup> *Pós doutor em Metalurgia, VAMTEC S/A*

<sup>4</sup> *Graduanda em Engenharia Sanitária Ambiental, VAMTEC S/A*

<sup>5</sup> *Graduanda em Biologia, VAMTEC S/A*

## 1 INTRODUÇÃO

A siderurgia brasileira vive um grande momento, com investimentos, crescimento da produção, modernização das aciarias, aumento da capacidade instalada nas empresas já existentes e a chegada de novas siderúrgicas. A expectativa é que os investimentos cheguem a US\$ 28,9 bilhões até 2012, permitindo ampliar a capacidade de produção do aço das atuais 37 milhões de toneladas para 66 milhões de toneladas.<sup>(1)</sup> As empresas fornecedoras de insumos para siderurgia, como as escórias sintéticas, indispensáveis na produção de aços de alta pureza, devem se adequar à tendência de crescimento da siderurgia nacional.

A fabricação de escórias pode ser feita através de misturas pulverizadas e pré-balanceadas, contendo alumina, cal, magnesita e fluorita. Em geral, o tipo de escória a ser empregada vai depender do produto a ser fabricado, pois envolve uma série de variáveis como: composição do aço, composição da escória sintética, método de fabricação e propriedades como basicidade, viscosidade, temperatura liquidez, etc. A escória sintética pode ser fabricada através de processos como a fusão, pelotização, sinterização, briquetagem ou simplesmente utilizando-se uma mistura de matérias-primas.<sup>(2)</sup>

As escórias são incorporadas aos processos metalúrgicos e têm dentre as principais funções a proteção do revestimento da panela, refino do aço, captação de inclusões e melhoria da limpidez do aço.<sup>(3)</sup> Contribuem ainda para:

- ✓ proteger o aço líquido, evitando o seu contato com a atmosfera, captando gases como H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>;
- ✓ diminuir as perdas térmicas do aço;
- ✓ captar e reter inclusões não-metálicas, enxofre e fósforo;
- ✓ impedir a exposição do arco elétrico durante o aquecimento do aço em forno panela, reduzindo o desgaste refratário do forno e o consumo de energia elétrica;

Todas as escórias sintéticas produzidas pela Vamtec S/A possuem na sua constituição a alumina, componente básico, que pode variar de 5% a 50% na composição do produto final. A alumina pode ser extraída de várias fontes: chamotes, borras, bauxita, sendo muito importante sua precisa quantificação, para garantir total eficiência das escórias durante o refino do aço. Neste trabalho propõe-se a possibilidade de modificação da metodologia utilizada na determinação de alumina por gravimetria no intuito de melhorar a qualidade dos resultados gerados.

Análises gravimétricas mantêm sua importância atualmente, uma vez que são ferramentas eficientes na calibração e teste de metodologias instrumentais. As determinações gravimétricas tradicionais tratam da transformação do elemento, íon ou radical, a ser determinado em um composto puro e estável, adequado para a pesagem direta, ou que possa ser convertido em outra substância química que possa ser quantificada sem muita dificuldade.<sup>(4)</sup> A precipitação de compostos em técnicas analíticas gravimétricas é freqüentemente controlada pelo pH da solução, sendo este controle muito importante para sua precisão. O controle de pH pode ser efetuado eficientemente com o acoplamento direto de um pHmetro ao conjunto de titulação, porém alguns fatores podem impedir esta montagem como incompatibilidade do eletrodo com a solução, restrição de espaço, risco de contaminação, sendo muitas

vezes necessária à utilização de indicadores adequados. O uso de indicadores de pH é uma prática bem antiga que foi introduzida no século XVII por Robert Boyle.<sup>(5)</sup>

Neste trabalho o objetivo principal foi adequar a faixa de pH para precipitação do fosfato de alumínio na determinação de alumina gravimétrica. A metodologia de análise usada consiste na abertura da amostra com o ácido adequado (HCl, HF, CH<sub>3</sub>COOH) e precipitação do alumínio como fosfato de alumínio. Anteriormente o controle do pH de precipitação era feito com o indicador alaranjado de metila (Dimetilamino-azo-benzeno-sulfonato de sódio) faixa de viragem 3,1 ~ 4,4. Observava-se grande variação dos resultados e pouca repetibilidade. O íon alumínio é solúvel em pHs baixos<sup>(6,7)</sup> e uma das alternativas cogitadas para melhorar os resultados foi aumentar a faixa de pH de precipitação utilizando-se o indicador fenolftaleína, faixa de viragem 8,2 ~ 10,0. Os testes comparativos foram feitos contra padrão IPT, resultando em resultados mais repetitivos e confiáveis.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Reagentes, Soluções e Amostras

Todos os reagentes utilizados nas determinações foram de grau analítico (P.A.). Toda a água utilizada foi previamente bidestilada e deionizada. Foram utilizadas as seguintes soluções:

- a) ácido acético P.A.
- b) ácido fluorídrico P.A.
- c) ácido clorídrico P.A. e ácido clorídrico 1:1.
- d) hidróxido de amônio P.A.
- e) indicador fenolftaleína 0,1%.
- f) indicador alaranjado de metila 0,1%.
- g) mistura ternária (carbonato de sódio, carbonato de potássio e tetraborato de lítio).
- h) tiosulfato de sódio 10%
- i) fosfato de sódio e amônia 20%

Foram analisadas amostras de produto acabado (escórias sintéticas) e de matérias-primas utilizadas na fabricação destas.

As amostras em pó foram quarteadas e pulverizadas antes das análises. Aquelas em forma de briquete foram trituradas e pulverizadas.

### 2.2 Procedimento

A metodologia de análise foi adaptada de Vogel<sup>(6)</sup> e da NBR 8817,<sup>(8)</sup> conforme a marcha analítica descrita a seguir:

As amostras de matéria-prima foram atacadas, fundindo-se com mistura ternária a  $900 \pm 50^{\circ}\text{C}$ . Dissolveu-se em ácido clorídrico 1:1 e transferiu-se para balão volumétrico de 500 mL. Tomou-se uma alíquota de 50 mL em béquer de 600 mL, completou-se o volume para 300 mL em seguida acertou-se o pH da amostra com hidróxido de amônio, utilizando indicador alaranjado de metila 0,1% e paralelamente indicador fenolftaleína 0,1%. Na amostra cujo pH com indicador alaranjado de metila adicionou-se gota a gota ácido clorídrico 1:1 até coloração ligeiramente alaranjada. Em seguida adicionou-se 20 mL de ácido acético e 20 mL de tiosulfato de sódio 10% em

ambas amostras. Levou-se a chapa de aquecimento até início de ebulição, deixando-a por aproximadamente 3 minutos neste estado. Retirou-se a amostra da chapa de aquecimento e adicionou-se 20 mL de fosfato de sódio e amônio 20%, levou-se novamente a chapa de aquecimento deixando-a ebulir por mais 3 minutos.

Deixou-se esfriar até atingir a temperatura ambiente e filtrou-se com papel de filtro média porosidade com polpa, transferiu-se cuidadosamente todo o precipitado para o papel de filtro com auxílio de fortes jatos de água quente e bastão com ponta de borracha. Transferiu-se o papel de filtro com o precipitado para cadinho de porcelana, secou-se em estufa e calcinou-se a  $730 \pm 20^\circ\text{C}$  por uma hora e meia. O teor de alumina é calculado pela diferença de massas e conversão por estequiometria de fosfato de alumínio ( $\text{AlPO}_4$ ) para alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

As amostras de produtos possuem diferentes formas de abertura em função de sua composição química. Produtos que contém fluoreto de cálcio e sílica devem ser previamente atacados com ácido acético P.A., e em seguida fluorizados para eliminação da sílica e fusão com mistura ternária. Os próximos passos são idênticos aos descritos anteriormente para amostras de matéria-prima.

Procedeu-se da mesma maneira que se procede para matéria-prima para análise do Padrão IPT 51.

O erro relativo<sup>(9)</sup> das análises foi calculado como a razão entre o desvio absoluto e o valor certificado no Padrão IPT 51.

### 3 RESULTADOS

Os resultados comparativos entre as metodologias (atual e proposta) obtidos pela análise do Padrão IPT 51 podem ser vistos na Tabela 1.

**Tabela 1** – Resultados comparativos de análises feitas com Padrão de referência IPT 51

Repetição	Alaranjado de metila	Fenol	Valor certificado
1	39,61	39,53	40,30
2	39,44	40,03	
3	39,23	40,78	
4	38,69	39,78	
5	40,03	39,61	
6	38,12	40,53	
7	38,11	40,62	
8	37,52	41,37	
9	40,12	39,44	
10	41,30	39,86	
Erro relativo:	<b>3,18</b>	<b>1,40</b>	

Fonte: Autores.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados referentes a amostras analisadas sob as duas metodologias. Estas amostras correspondem a formulações de produtos Vamtec S/A e podem-se observar os resultados obtidos utilizando-se alaranjado de metila, fenolftaleína e o resultado teórico, ou seja, aquele especificado pelo fornecedor para o caso de matéria-prima ou o valor formulado para o caso de produto.

**Tabela 2.** Resultados comparativos de análises em amostras com diferente teores de alumina.

Amostra	Alaranjado de metila	Fenol	Valor teórico esperado
1	63,92	66,42	> 65,0
2	83,35	89,36	> 84,0
3	81,74	85,93	> 84,0
4	85,35	88,46	> 84,0
5	97,77	98,56	> 98,0
6	70,57	70,05	> 65,0
7	34,90	36,50	35,0 ~ 40,0
8	9,66	11,40	10,0 ~ 17,0
9	9,66	11,40	10,0 ~ 17,0
10	34,90	36,50	35,0 ~ 40,0
11	9,66	11,40	10,0 ~ 17,0
12	24,10	26,37	25,0 ~ 35,0
13	27,02	28,94	25,0 ~ 35,0
14	4,86	12,64	9,0 ~ 14,0
15	9,85	13,40	12,0 ~ 18,0
16	9,25	12,83	12,0 ~ 18,0
17	10,35	13,35	12,0 ~ 18,0
18	8,41	12,01	12,0 ~ 18,0
19	7,41	12,83	12,0 ~ 18,0
20	10,14	14,22	12,0 ~ 18,0
21	12,73	13,96	12,0 ~ 18,0
22	10,70	14,78	12,0 ~ 18,0
23	11,58	14,70	12,0 ~ 18,0

Fonte: Autores.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados comparativos para determinação de alumina realizadas pelo procedimento descrito neste trabalho e por análise semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de Raios-X.

**Tabela 3:** Resultados comparativos metodologia proposta X Fluorescência de Raios-X.

Amostra	Fluorescência de Raios-X [%]	Metodologia proposta [%]
1	10,96	10,0
2	1,42	1,44
3	90,50	90,00

Fonte: autores

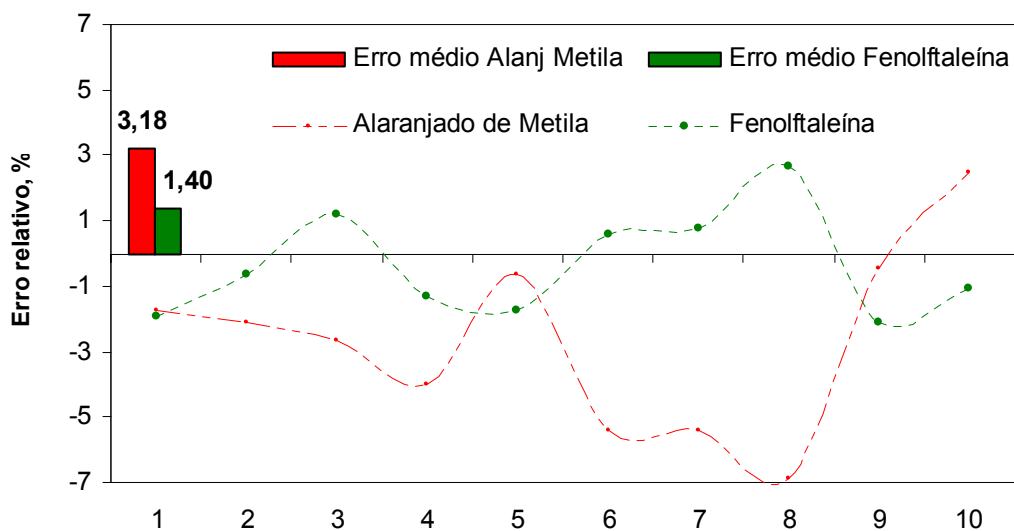
## 4 DISCUSSÃO

Dos 23 resultados avaliados entre determinações de teor de alumina de matérias-primas e produtos 100% apresentou valores mais coerentes com a formulação do produto ou especificação da matéria-prima analisada, quando se utilizou fenolftaleína como indicador para o controle de pH. O precipitado de fosfato de alumínio formado durante a análise é solúvel em meio ácido,<sup>(6)</sup> portanto a coerência dos valores obtidos quando se substituiu o indicador alaranjado de metila por fenolftaleína já era esperada pelo fato da precipitação ser controlada num pH mais alto.

Os resultados de análises comparados com a técnica de fluorescência de Raios-X apresentaram resultados relativamente próximos, levando em consideração

amostras em três faixas distintas de concentração de alumina. Segundo Carneiro e Nascimento Filho,<sup>(10)</sup> o efeito matriz, constitui a maior dificuldade para a realização da análise quantitativa em fluorescência de Raios-X e os métodos empíricos e semi-empíricos, requerem um número relativamente grande de padrões com composição similar à amostra desconhecida, os quais na maioria das vezes, não são facilmente obtidos. Porém é válido ressaltar a praticidade desta técnica quando os padrões das matrizes possíveis são bem conhecidos.

A Figura 1 mostra os resultados obtidos na comparação entre as metodologias onde foi utilizado o padrão IPT. Fica evidente a maior eficiência da fenolftaleína na precipitação do fosfato de alumínio, com este indicador foram obtidos menores resultados para o erro relativo e melhor distribuição deste erro em torno da média.



Fonte: autores

**Figura 1.** Erro relativo utilizando-se fenolftaleína e alaranjado de metila

## 5 CONCLUSÃO

- A determinação de alumínio pelo método proposto mostrou menor erro relativo (1,40%) contra 3,18% utilizando-se alaranjado de metila. Além disso, houve melhor distribuição em torno da média e assim, utilização mais adequada.
- A metodologia proposta mostrou coerência também com resultados analíticos instrumentais.
- A mudança de indicadores não afetou o tempo de resposta e custo da análise.
- A determinação de alumina pelo método proposto, pode ser aplicada na análise de matérias-primas e produtos.

## REFERÊNCIAS

- 1 NAKAMURA, J. Olho nas turbulências. *Metalurgia e Materiais*, v. 63, julho de 2007.
- 2 CUNHA, A. F.; JÚNIOR, A. M.; SILVA, M. F. R.; TENÓRIO, J. A. S.; VIEIRA, C. B.; ASSIS, P. S. Resultados Experimentais para Fabricação de Escória Sintética para uso no Processo ESR. *Matéria*, v. 10, n. 1, p. 63-71, marco/2005.
- 3 VIEIRA, C. B.; NOLASCO SOBRINHO, P. J.; ASSIS, P. S.; LIMA, J. A.. Fundamentos para Fabricação de Escória Sintética Utilizada no Tratamento de Aço no Forno Panela. In: XXXI Seminário de Fusão Refino e Solidificação dos Metais da ABM, 2000, Vitória. XXXI Seminário de Fusão Refino e Solidificação dos Metais da ABM. SP : ABM, 2000. v. 1. p. 35-46
- 4 MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. Vogel – Análise Química Quantitativa. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S.A., 2002.
- 5 TERCI, D. B. L.; ROSSI, A. V. Indicadores naturais de ph: usar papel ou solução?. *Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 684-688, 2002.
- 6 VOGEL, I. A. Química analítica Qualitativa. São Paulo: Mestre Jou, 1981.
- 7 AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.
- 8 ABNT-NBR 8817 – Ferrossilício: determinação da composição química.
- 9 BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. *Statistics for experiments. Design, Innovation and Discovery*. New York: John Wiley & Sons, 1988.
- 10 CARNEIRO, A. E. V.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Análise quantitativa de amostras geológicas utilizando a técnica de fluorescência de raios x por dispersão de energia. *Sci. agric. [online]*, v. 53, n. 1, 1996.