

PRODUÇÃO DE COAGULANTE A PARTIR DA CAREPA GERADA NA PRODUÇÃO DE AÇO¹

Henrique José Bortolotti Martins²

Rogério Giordani da Silva²

Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzin³

Rodrigo de Almeida Silva³

Wagner Viana Bielefeldt⁴

Rejane Maria Candiota Tubino⁵

Antônio Cezar Faria Vilela⁵

Ivo André H. Schneider⁵

Resumo

A indústria siderúrgica produz vários tipos de resíduos, dentre os quais as carepas que são geradas nas operações de lingotamento e laminação. O objetivo deste trabalho foi investigar o emprego da carepa como matéria-prima na produção do coagulante sulfato férrico. A metodologia do trabalho consistiu na coleta de amostras, secagem, moagem, caracterização e digestão ácida da carepa. Por fim, foram efetuados ensaios de coagulação aplicados ao tratamento de água de abastecimento público. O coagulante produzido a partir da carepa mostrou-se eficiente, com resultados similares aos obtidos com um reagente comercial.

Palavras-chave: Carepa; Coagulante; Tratamento de água; Resíduo siderúrgico.

PRODUCTION OF COAGULANT FROM STEELMAKING MILL SCALE

Abstract

The steelmaking industry produces several kinds of residues, among them the mill scale that is generated from the operations of continuous casting and rolling mill. The aim of this work was to investigate the production of the ferric sulphate coagulant using the mill scale as a raw material. The mill scale was sampled and submitted to the operations of drying, grinding, characterization and acid digestion. Finally, water treatment tests were carried out. The coagulant produced showed to be efficient, with the same performance of a commercial ferric sulphate coagulant.

Palavras-chave: Mill scale; Coagulant; Water treatment; Steelmaking waste.

¹ *Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

² *Estudante de Mestrado, PPGEM; UFRGS, (Porto Alegre-RS).*

³ *M.Sc., Estudante de Doutorado, PPGEM; UFRGS, (Porto Alegre-RS).*

⁴ *Dr. PPGEM; UFRGS, (Porto Alegre-RS).*

⁵ *Dr., Professor, Departamento de Metalurgia, PPGEM, UFRGS, (Porto Alegre-RS).*

1 INTRODUÇÃO

Ao longo do processo de produção de aço pode ser gerado até 700 kg de resíduos por tonelada de aço, sendo a escória o resíduo de maior quantidade. A carepa é basicamente originada pela oxidação da superfície do aço quando aquecido em alta temperatura, sob o ar atmosférico. É gerada durante as operações de lingotamento e laminação, podendo alcançar de 10 kg/t a 20 kg/t aço produzido.⁽¹⁾

Ao contrário das carepas geradas nas usinas integradas, que tem possibilidade de reintrodução no processo produtivo, nas usinas semi-integradas ocorre uma maior dificuldade de destinação deste resíduo. Entretanto, pesquisas apontam um grande potencial para reciclagem, como em blocos de concreto para pavimentação, tijolos ecológicos bem como na fabricação de briquetes autorredutores para uso no forno elétrico a arco.⁽²⁾ Uma outra alternativa, e que será abordada no presente trabalho, é no emprego como matéria prima na produção de coagulantes, reagentes empregados largamente no tratamento de água.

O tratamento de águas, esgotos sanitários e efluentes industriais é um problema de larga escala. Sabe-se que muitas doenças são de veiculação hídrica. Segundo dados da OMS, cerca de 85% das doenças existentes enquadram-se nessa classificação (veiculação hídrica – WHS⁽³⁾). Com o crescimento acelerado da população da Terra, o problema tornou-se mundial. A ONU destaca que aproximadamente 2,4 bilhões de pessoas no mundo não contam com o serviço de saneamento básico. No Brasil, cerca de 65% da população não conta com sistemas públicos de distribuição de água.⁽⁴⁾ Fica evidente, então, que o tratamento de água tem papel fundamental para controle de doenças e melhoria na qualidade de vida. Muitas vezes este serviço não acontece de forma adequada devido a diversos fatores, destacando como principais os custos que inviabilizam a construção da infraestrutura de saneamento (captação/tratamento/distribuição no caso da água e coleta/tratamento/disposição no caso do esgoto).

Em linhas gerais, o tratamento de água consiste basicamente em captação de águas de um corpo hídrico adequado e, após, essa água é bombeada para uma estação de tratamento onde passa por operações de gradeamento, coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação. Após esses procedimentos, a água é armazenada para distribuição. O processo de coagulação consiste basicamente em neutralizar as cargas de repulsão das partículas muito finas suspensas na água. Essa neutralização das cargas faz com que as partículas se agreguem, permitindo sua separação por processos como sedimentação, flotação ou filtração. Adicionalmente, podem ser empregados também polímeros floculantes, para aumentar o tamanho dos agregados e acelerar a velocidade de separação das impurezas encontradas na água.⁽⁵⁾

Atenção especial deve ser dada ao processo de coagulação, onde são aplicados produtos químicos, normalmente sais à base de ferro e alumínio, os quais têm custo significativo no tratamento de água. Os produtos químicos mais utilizados atualmente são o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), o sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) e o cloreto férrico (FeCl_3). Atualmente, a produção de coagulantes é realizada pela digestão ácida de óxidos de ferro ou alumínio ou pelo ataque ácido em sucatas de ferro e alumínio. Em ambas as situações, há um custo envolvido. No caso do minério, principalmente de transporte para os grandes centros consumidores. Assim, grande parte da produção é realizada com sucatas, cuja qualidade do produto final pode ficar prejudicada pela contaminação com eventuais componentes metálicos indesejáveis.⁽⁶⁾

Assim, o principal objetivo deste trabalho foi caracterizar uma carepa gerada em uma indústria siderúrgica do Rio Grande do Sul e investigar, em condições de laboratório, a viabilidade de produção de coagulantes a partir deste resíduo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostra de Carepa

A carepa utilizada neste estudo foi fornecida por uma empresa do ramo siderúrgico localizada no Estado do Rio Grande do Sul. A amostragem foi realizada no local de descarte deste resíduo dentro da usina siderúrgica, denominado poço de carepas, que se encontra nas áreas de aciaria e laminação. A amostra foi coletada em diversas alíquotas, em diferentes partes da pilha, visando uma melhor homogeneização. O acondicionamento foi realizado em um tonel plástico com tampa e armazenada nas instalações da Universidade por um período de uma semana, que foi o tempo entre a coleta e o início do trabalho experimental.

2.2. Caracterização da Carepa

Uma amostra de carepa, devidamente quarteada, foi cominuída para granulometria inferior a 0,074 mm e submetida à análise elementar e mineralógica. A determinação da concentração dos elementos majoritários da carepa foi realizada por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma (ICP – *Inductively Coupled Plasma*) em um equipamento marca Liberty RL – seqüencial ICP-AES. A abertura das amostras para análise seguiu a metodologia EPA 3050B.⁽⁷⁾ A caracterização da estrutura cristalina da carepa foi inicialmente realizada por Difração de Raio X (DRX) em um aparelho marca SIEMENS modelo D 500. Essa análise foi complementada por espectroscopia Mössbauer- EM, ou ressonância nuclear gama, para melhor quantificação dos óxidos de ferro presentes no material. Comparando-se com a difratometria de raios-x, a Espectrometria Mössbauer pode detectar seletivamente quantidades menores de compostos, em torno de 1%, possibilitando ainda evidenciar pequenas deformações locais e vacâncias. Por fim, realizou-se também a análise via úmida de ferro total e ferro metálico pelo procedimento descrito na NBR 857.⁽⁸⁾

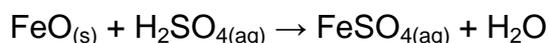
2.3 Produção do Coagulante

Para a produção do coagulante, as amostras foram primeiramente submetidas a um processo de moagem, utilizando um moinho de bolas, para granulometria inferior a 0,5 mm. Posteriormente, a amostra foi secada em uma estufa a 100°C até peso constante. Uma vez realizada a secagem, foram pesadas 17,15 gramas de carepa moída e adicionado 17,3 mL de ácido sulfúrico (pureza analítica) e o mesmo volume de água deionizada, seguido por processo de aquecimento a temperatura constante de 100°C por um tempo de 2 horas para a digestão da amostra. Após esse período de tempo, separou-se o sobrenadante do material sólido (não dissolvido). Esse processo foi realizado utilizando-se uma centrífuga. O material não digerido foi seco em estufa até peso constante e pesado para verificação da eficiência de digestão.

O sobrenadante foi submetido a um ensaio titulométrico via úmida para obtenção das quantidades de Fe²⁺ e Fe_{Total}. Esta informação é relevante devido a



necessidade de adição de peróxido de hidrogênio em quantidades adequadas para oxidação do Fe^{2+} à Fe^{3+} . Tendo em vista que o resultado da análise titulométrica para determinação de Fe^{2+} foi de $50,8 \text{ g.L}^{-1}$, foram necessários 7,8 mL de peróxido de hidrogênio (pureza analítica) para total oxidação do ferro, conforme reações a seguir descritas:



Após essa etapa, analisou-se novamente a quantidade de Fe_{Total} , com o objetivo de atender a especificação comercial de coagulantes que é de, no mínimo, 12%. O coagulante produzido por esse procedimento, foi denominado neste trabalho de "SFCa".

2.4 Ensaio do Tratamento de Água

A água utilizada no ensaio de bancada do experimento foi coletada no Lago Guaíba, no Município de Porto Alegre, RS. As amostras foram coletadas em recipientes tipo PET e levadas ao laboratório. Os experimentos de coagulação foram conduzidos no mesmo dia de coleta das amostras.

Para ensaio de coagulação foi utilizado o reagente produzido a partir da carepa (SFCa) e um sulfato férrico comercial produzido a partir de sucata metálica (SFCo). O ajuste de pH, necessário para o tratamento da água, foi realizado com uma solução 10% de NaOH de pureza analítica. Os experimentos foram realizados em Teste de Jarros, com a água do Lago Guaíba, Porto Alegre. Cada ensaio foi realizado com 1 litro de água onde foi aplicada uma dosagens 40 mg/L de Fe. A água clarificada foi analisada em termos de pH, turbidez, cor e metais (Fe, Cr, Ni, Pb, Cd, Cu, Al, As), dureza, condutividade, sulfatos e sólidos suspensos. Todas as análises seguiram os procedimentos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.⁽⁹⁾

3 RESULTADOS

A caracterização química da carepa é importante para obtenção prévia dos elementos químicos que poderão estar presentes no coagulante produzido em laboratório. Como esperado, o parâmetro Fe foi encontrado em maiores concentrações em relação aos demais elementos (Tabela 1). Como a carepa constitui-se majoritariamente de óxidos, o teor de oxigênio também foi elevado.

Tabela 1. Caracterização química da carepa oriunda do processo siderúrgico

Elemento	Al	Cr	Fe	Mn	Ni	Si	W	O
Massa (%)	1,95	0,32	70,3	0,65	0,1	0,05	0,83	25,8

O resultado da análise da carepa por DRX e Espectrometria de Mössbauer estão apresentadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Pela análise de DRX, pode-se identificar as seguintes fases cristalinas: wustita (predominante), magnetita e hematita. Utilizando a técnica Mössbauer, verifica-se que 93% da amostra é composta por fases ferrosas. A wustita (FeO) encontra-se em maior quantidade, seguido da magnetita (Fe_3O_4), da hematita (Fe_2O_3) e do ferro metálico (Tabela 2). Os compostos não ferrosos, em quantidade de aproximadamente de 7%, e



identificados na análise por ICP, estão majoritariamente na forma de óxidos e não foram considerados neste trabalho.

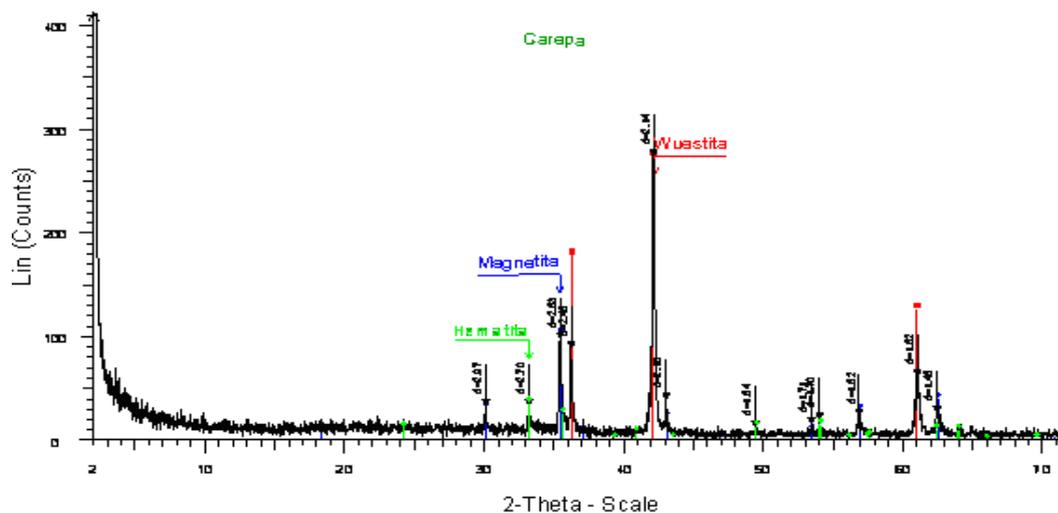


Figura 1. Caracterização das fases cristalinas presentes na carepa por DRX.

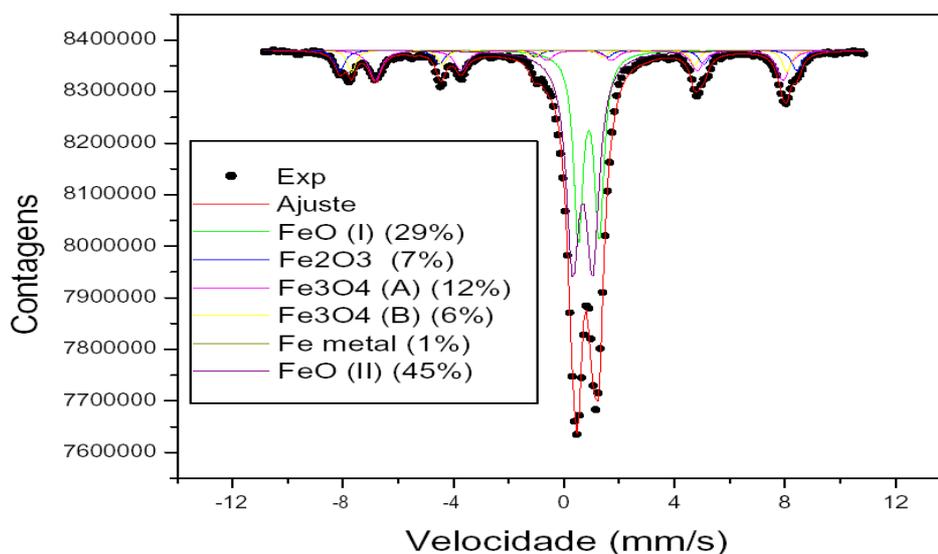


Figura 2. Caracterização das fases de ferro presentes na carepa por Espectroscopia Mössbauer.

Tabela 2. Caracterização das fases de ferro presentes na carepa

Fase	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ⁰	Outros
Massa (%)	67,9	6,4	16,5	2,2	7,0

A Tabela 3 mostra a eficiência do processo de digestão, considerando as massas iniciais e finais de carepa bem como os volumes dos principais insumos envolvidos. O processo permitiu a solubilização de 80% da massa de carepa.

Tabela 3. Resumo das informações do processo

Parâmetro	Resultado
Massa de carepa	17,1 g
Volume de H ₂ SO ₄	17,3 mL
Volume de água	17,3 mL
Volume de peróxido de hidrogênio	7,9 mL
Massa não digerida	3,4 g
Eficiência da digestão	80 %

Os resultados da caracterização química dos coagulantes estão resumidos na Tabela 4. Pode-se observar que o SFCa apresenta um maior teor de ferro, com uma concentração de 18,7%, enquanto que a concentração de ferro no SFCo é de 11,5%. Cabe ressaltar que ambos reagentes apresentam-se com concentrações de Cr e Al acima do especificado pela SABESP.

Tabela 4. Caracterização química do coagulante sulfato férrico (SFCa) obtido através da carepa e do coagulante sulfato férrico comercial (SFCo) e especificação da SABESP para o coagulante sulfato férrico

Parâmetro	SFCa	SFCo	Especificação SABESP
pH	0,20	0,1	-
Fe (mg.L ⁻¹)	187.540	115.000	12%
Cr (mg.L ⁻¹)	287	305	< 50
Pb (mg.L ⁻¹)	0,8	15,2	< 50
Cu (mg.L ⁻¹)	88,3	11,5	-
Al (mg.L ⁻¹)	535	4.419	< 340
Sulfatos (mg.L ⁻¹)	167.000	130.800	-
Densidade (g.cm ³)	1,3	1,4	-

Uma fotografia mostrando o resultado do tratamento da água do Lago Guaíba com ambos coagulantes é apresentada na Figura 3. Os resultados da análise da água clarificada encontram-se nas Tabelas 5 e 6, juntamente com parâmetros de qualidade da água estabelecidos na Portaria 518 de 2004.⁽¹⁰⁾ Pode-se observar que ambos os coagulantes foram igualmente eficientes no tratamento da água. Pode-se observar que os índices de Fe, Al e Pb apresentam-se acima do especificado pela Portaria 518 de 2004. Esse fato pode ser justificado pela falta de uma etapa de filtração em areia no processo (presente nas estações de tratamento de água), que evite a entrada de coágulos residuais presentes no sobrenadante.



Figura 3. Ensaio de Jar Test de tratamento de água, sendo à esquerda com coagulante comercial produzido a partir de sucata metálica (SFCo) e à direita com o produzido com a em laboratório com carepa (SFCa).


Tabela 5. Caracterização da água bruta e tratada com ambos os coagulantes

Parâmetro	Água Bruta	Água tratada SFCa	Água tratada SFCo	Padrão de potabilidade
Cor(Hazen)	44	2	6	5
Turbidez (NTU)	81,3	0,64	0,58	15
Dureza (mg.L ⁻¹)	52	65	73	500
Condutividade (µS)	561	675	908	-
Fe (mg.L ⁻¹)	2,3	1,48	0,72	0,3
As (mg.L ⁻¹)	<0,0015	<0,0015	<0,0015	0,01
Cr (mg.L ⁻¹)	ND	ND	ND	0,05
Ni (mg.L ⁻¹)	0,15	0,33	0,18	-
Pb (mg.L ⁻¹)	0,47	0,59	0,51	0,001
Cd (mg.L ⁻¹)	ND	ND	ND	0,005
Cu (mg.L ⁻¹)	ND	ND	ND	2
Al (mg.L ⁻¹)	2,46	0,46	0,6	0,2
Sulfatos (mg.L ⁻¹)	<50	233,6	285,3	250
Sól. Susp. (mg.L ⁻¹)	24	12	4	-
pH	5	7	7	6 - 9,5

ND = Não detectado

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que é possível produzir o coagulante sulfato férrico pela digestão da carepa em ácido sulfúrico. O reagente foi eficaz no tratamento de água de abastecimento público com resultados semelhantes aos obtidos com um reagente comercial. Assim, a aplicação da carepa como matéria-prima para a produção de reagentes para tratamento de águas apresenta-se como uma nova alternativa de destinação, com possibilidades de aumentar a demanda e seu valor agregado. Finalmente, cabe ressaltar a necessidade da realização de ensaios em planta piloto ou industriais de maneira a estabelecer todos os parâmetros envolvidos no processo, bem como sua viabilidade econômica e comercial.

REFERÊNCIAS

- 1 TAKANO, C.; DEODORO, J. T. C.; NASCIMENTO, R. C.; MOURÃO, M. B.; LENZ, G.; MARTINS, D. S. A reciclagem de resíduos siderúrgicos sólidos. In: Seminário Nacional sobre Reuso/reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais, 2000, São Paulo. São Paulo: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP, 2000.
- 2 BUZIN, P. J. W. K. Desenvolvimento de briquetes autorredutores a partir de carepas de processamento siderúrgico para a utilização em forno elétrico a arco. Dissertação de mestrado, PPGEM, UFRGS, 136 p., 2009.
- 3 WHS - World Health Organization and United Nations Children's Fund Joint Monitoring Programme for Water Supply and Sanitation (JMP). Meeting the MDG Drinking Water and Sanitation Target the Urban and Rural Challenge of the Decade. UNICEF, New York and WHO, Geneva, 2008.

- 4 IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa de Nacional de Saneamento Básico - 2000. Rio de Janeiro, 2002.
- 5 BRATBY, J. Coagulation and Flocculation: with an emphasis on water and wastewater treatment. Croydon: Upland Press, 1980. 354p
- 6 MENEZES, J. C. S. S., Silva R. A.; Schneider, I. A. Production of a Poly-ferric Sulphate Chemical Coagulant by Selective Precipitation of Iron From Acid Coal Mine Drainage. International Mine Water Association. Technical Article, August 2009.
- 7 EPA 3050b, disponível em:<<http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethod/sw846/pdfs/3050b.pdf>>, acessado em 30/01/2009.
- 8 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8577. Minério de Ferro – Determinação do Teor de Ferro Total por Dicromatometria, 8 pg, Rio de Janeiro, 1984, confirmada em 2004.
- 9 APHA- AWWA-WEF, Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005, American Public Health Association, Washington D.C.
- 10 PORTARIA MINISTÉRIO SAÚDE, Ministério da Saúde, Portaria nº 518 de 25 de março de 2004. Ministério da Saúde; Brasília; 2004.