



PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A PARTIR DE CAREPA DE ACIARIA¹

Karine Munhoz Reffatt²

Eunice Maria Vigânico³

Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzin⁴

Rodrigo de Almeida Silva⁵

Ivo André Homrich Schneider⁶

Resumo

A preocupação em aplicar diretrizes ambientais nos processos produtivos é atualmente uma realidade de todo setor industrial. Por este motivo várias indústrias passaram a investir em novas alternativas para solucionar problemas decorrentes da geração e disposição de resíduos. As usinas siderúrgicas também são responsáveis pela geração de uma grande variedade e quantidade de resíduos passíveis de reciclagem, dentre os quais, as carepas. Neste trabalho foi analisada a possibilidade do uso da carepa para a produção de sulfato ferroso através de lixiviação ácida. A metodologia empregada consistiu na coleta e caracterização da carepa fornecida por uma usina siderúrgica semi-integrada, seguido de lixiviação com ácido sulfúrico nas concentrações de 5%, 10% e 15%, em colunas de percolação. A recirculação da lixívia permitiu a obtenção de um extrato rico em ferro, que foi aquecido à temperatura controlada e resfriado à temperatura ambiente, proporcionando a formação de cristais de sulfato ferroso. Por fim, estes cristais foram purificados com álcool etílico e caracterizados por DRX (difração de raios X).

Palavras-chave: Resíduo; Carepa; Lixiviação; Sulfato ferroso.

FERROUS SULFATE PRODUCTION FROM STEELMAKING MILL SCALE

Abstract

Nowadays it is urgent to apply environmental issues to the production processes at industrial sector. Therefore, several industries have supported researches to solve problems of the solid waste generation and disposal from their productive processes. Steelmaking plants are responsible for a large quantity of residues which can be reused, such as mill scale. This work analysed the possibility to use mill scale to produce ferrous sulfate through acid leaching. The methodology consisted in collection and characterization of the samples produced by semi-integrated steelmaking plant, followed of leaching, in percolation columns, with sulfuric acid at concentrations of 5%, 10% and 15%. Recirculation of the acid solution allowed to obtain an liquor rich in iron II, which was heated at controlled temperature and after that, slowly cooled till room temperature, allowing the formation of ferrous sulfate crystals. Finally, these crystals were purified with ethanol and characterized by XRD (X-ray diffraction).

Palavras-chave: Waste; Mill scale; Leaching; Ferrous sulfate.

¹ *Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.*

² *Engenheira Metalúrgica; UFRGS, (Porto Alegre-RS).*

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

⁴ *M.Sc., Estudante de Doutorado, PPGEM; UFRGS, (Porto Alegre-RS).*

⁵ *Dr. PPGEM; UFRGS, (Porto Alegre-RS).*

⁶ *Dr., Professor, Departamento de Metalurgia, PPGEM, UFRGS, (Porto Alegre-RS).*

1 INTRODUÇÃO

As atividades siderúrgicas são responsáveis pela geração de uma grande variedade e quantidade de resíduos. Os principais resíduos do processo siderúrgico são os finos de carvão e minério, escórias, pós e lamas de alto-forno e aciaria bem como carepas. Todos esses resíduos devem ser manuseados e destinados de forma adequada, para que não ocorram danos ambientais.⁽¹⁾

A carepa é um co-produto oriundo da oxidação da superfície do aço, formando neste uma camada fina quando submetido a um gradiente térmico, a um meio corrosivo ou a simples ação do tempo. No ramo siderúrgico, a carepa, composta predominantemente de óxidos de ferro, é gerada durante as operações de lingotamento e laminação, podendo alcançar de 10 kg/t a 20 kg/t aço produzido.⁽²⁾

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, produção de coagulantes, bem como na fabricação de briquetes autorredutores para uso no forno elétrico a arco.⁽³⁾ Outra alternativa, que será abordada no presente trabalho, é utilizar a carepa como matéria-prima na produção de cristais de sulfato ferroso, produto que tem grande aplicação, principalmente na área da saúde, da indústria e da agricultura.

O sulfato ferroso pode ser produzido comercialmente a partir do processo de produção do dióxido de titânio. O ataque por ácido sulfúrico ao mineral ilmenita (FeTiO₂) produz um licor concentrado em sulfato ferroso que, após o resfriamento, cristaliza na forma de sulfato ferroso heptahidratado.⁽⁴⁾

Outras duas formas de se obter o sulfato ferroso heptahidratado, é através da dissolução de ferro metálico com alta pureza em ácido sulfúrico a quente e também através do processo de decapagem química do aço, em ácido sulfúrico, realizado nas usinas siderúrgicas. O processo se dá pela ação do íon sulfato oriundo do ácido sulfúrico, que vai reagir com o ferro do aço, gerando um efluente com altas concentrações de ferro, sulfato e acidez. Este efluente é evaporado, forçando a cristalização do sulfato ferroso, um subproduto do processo de decapagem.⁽⁵⁾



Entre outras aplicações, o sulfato ferroso é empregado, principalmente, como suplemento para o tratamento da anemia e também em rações de animais; na agricultura, como fertilizante e como preventivo da propagação de doenças do trigo e de frutas;⁽⁶⁾ como coagulante no tratamento da água e efluentes, substituindo o sal de alumínio; e, ainda, é um dos reagentes da Reação de Fenton, um processo oxidativo avançado (POA) com aplicação no tratamento de efluentes com componentes orgânicos.⁽⁷⁾

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 sulfato ferroso 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. A amostragem foi realizada no local de descarte deste resíduo dentro da usina siderúrgica. 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 a amostra foi armazenada nas instalações da Universidade por um período de uma semana, 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 Raios 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 8577.⁽⁸⁾

2.3 Lixiviação da Carepa

A obtenção de extratos ricos em ferro a partir da carepa de aciaria, foi realizada em escala laboratorial, a partir de três colunas de lixiviação cilíndricas e de vidro pirex, com altura de 30 cm e diâmetro de 7 cm, recheadas com 500 g da amostra de carepa (Figura 1). Em cada coluna, a amostra foi lixiviada com ácido sulfúrico (H₂SO₄) nas seguintes situações: (a) ácido sulfúrico na concentração de 5%, (b) ácido sulfúrico na concentração de 10% e (c) ácido sulfúrico na concentração de 15%. O volume total de solução lixivante foi de 1 litro, sendo mantido constante através da adição de água deionizada. A recirculação da lixívia para a digestão da carepa foi realizada através de uma bomba peristáltica submersa, marca Sarlo Better 300, e mangueiras flexíveis de látex resistentes à acidez. A coleta do lixiviado foi realizada em um béquer. O tempo total dos ensaios de lixiviação foi de 120 horas.



Figura 1. Reatores de lixiviação com recirculação do material lixiviado.

Durante o processo de lixiviação, procedeu-se o acompanhamento cinético, monitorando as concentrações de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{Total} , através de ensaio titulométrico, via úmida.⁽⁹⁾ Ao final, obteve-se a massa de carepa dissolvida por diferença do peso final e do inicial.

2.4 Cristalização do Sulfato Ferroso

O lixiviado, rico em ferro, foi aquecido à temperatura controlada de aproximadamente 80°C e resfriado à temperatura ambiente, proporcionando a formação de cristais de sulfato ferroso. Uma pequena quantidade de cristais de sulfato ferroso foi cristalizada no fundo do béquer, ao final do processo de lixiviação. (Figura. 3). Esses cristais, por sua vez, foram recolhidos, purificados com álcool etílico e caracterizados por difração de raios X (DRX). (Figuras 2 (a) e (b)).



(a)



(b)

Figura 2. Sulfato ferroso cristalizado no fundo do béquer (a) e após purificação (b).

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

Os resultados da análise da carepa por DRX e Espectrometria de Mössbauer estão apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Pela análise de DRX, pode-se identificar as seguintes fases cristalinas: wustita (predominante), magnetita e hematita. Baseando-se nos dados da Espectrometria de Mössbauer, verifica-se que os compostos de ferro representam 93% da amostra (Tabela 2). A wustita (FeO) encontra-se em maior quantidade, seguido da magnetita (Fe₃O₄), da hematita (Fe₂O₃) e do ferro metálico. Os compostos não ferrosos, em quantidade de aproximadamente 7%, e identificados na análise por ICP, estão majoritariamente na forma de óxidos e não foram considerados neste trabalho.

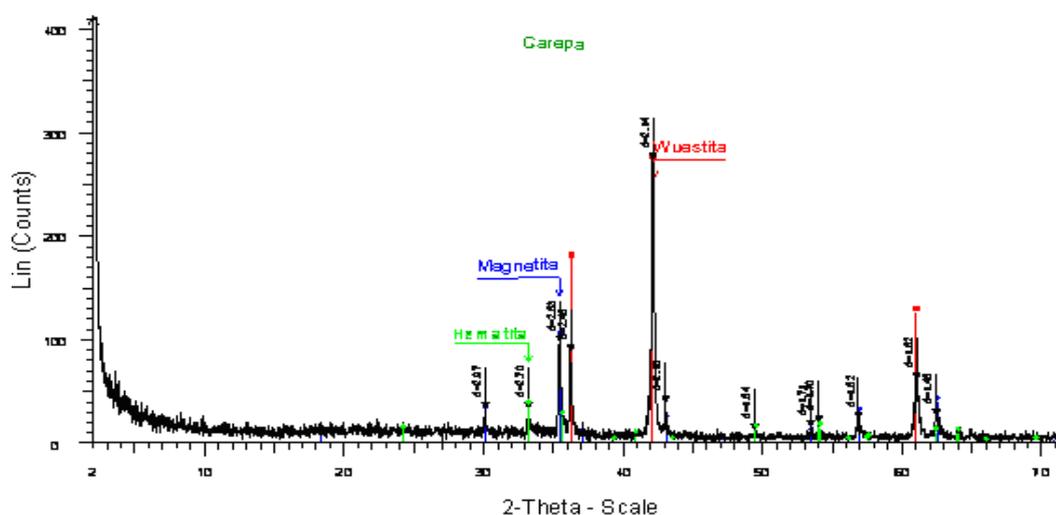
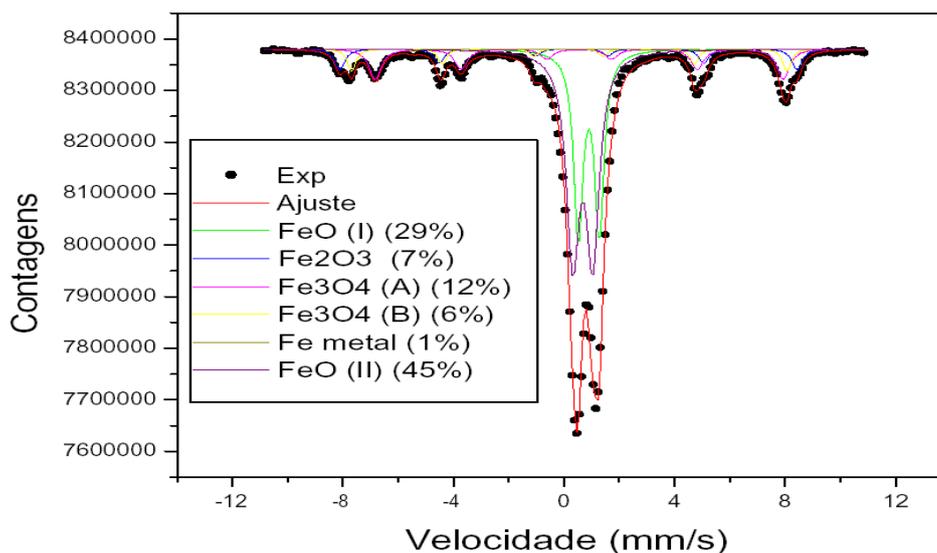
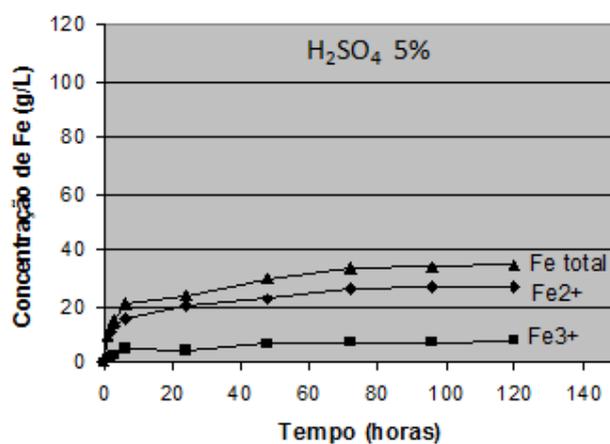
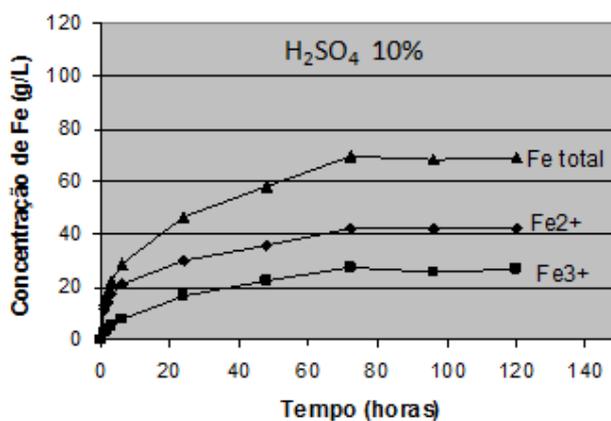

Figura 3. Caracterização das fases cristalinas presentes na carepa por DRX.

Figura 4. 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

As Figuras 5, 6 e 7 mostram os resultados do monitoramento das concentrações do ferro total (Fe^{Total}), ferro divalente (Fe²⁺) e ferro trivalente (Fe³⁺) obtidos para o lixiviado das três colunas durante o processo de lixivação da carepa. Observa-se em todos os ensaios um aumento gradual das concentrações de Fe^{total}, Fe²⁺ e Fe³⁺ até as primeiras 72 horas, tornando-se praticamente constantes a partir de então.


Figura 5. Concentração de Fe^{total}, Fe²⁺ e Fe³⁺ no lixiviado com ácido 5%.

Figura 6. Concentração de Fe^{total}, Fe²⁺ e Fe³⁺ no lixiviado com ácido 10%.

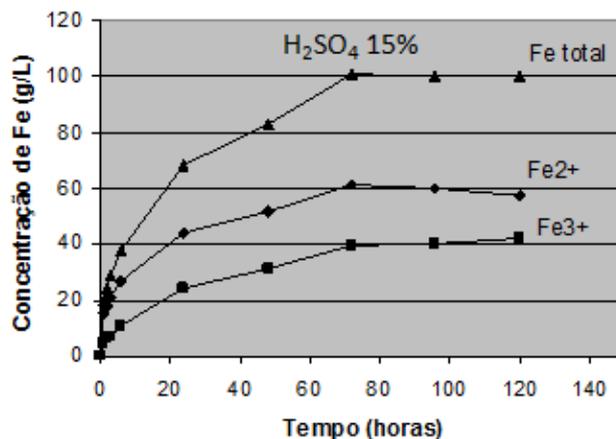


Figura 7. Concentração de Fe^{total} , Fe^{2+} e Fe^{3+} no lixiviado com ácido 15%.

Observando-se a Figura 7, percebe-se ainda uma diminuição da concentração de Fe^{2+} e um aumento da concentração de Fe^{3+} , quando se utiliza ácido sulfúrico com concentração de 15%. Este aumento ocorre, devido à oxidação dos íons ferro, para maiores tempos de lixiviação e condições de maior acidez.

A Tabela 3 apresenta os valores da concentração das diferentes formas de ferro e o seu percentual ao final dos ensaios, em função das diferentes concentrações de ácido sulfúrico empregadas na lixiviação da carepa.

Tabela 3. Concentração das diferentes formas de ferro e sua percentagem relativa ao final da lixiviação com as diferentes concentrações de ácido sulfúrico.

Ferro	Concentração no equilíbrio (g/L)			Percentagem		
	5% H_2SO_4	10% H_2SO_4	15% H_2SO_4	5% H_2SO_4	10% H_2SO_4	15% H_2SO_4
Fe total	36,6	69,2	100,00	100	100	100
Fe^{2+}	26,8	42,4	57,5	73,2	61,3	57,5
Fe^{3+}	7,8	26,8	42,4	26,8	38,7	42,5

Pode-se observar nos dados da Tabela 3 que quanto maior a concentração de ácido sulfúrico, maior é a lixiviação do ferro, tendo porém como contrapartida, o incremento da formação de sulfato férrico (Fe^{3+}), sendo este comportamento praticamente linear. Este fato não é necessariamente indesejável, uma vez que o sulfato férrico é utilizado como coagulante no tratamento de efluentes industriais, tornando-se um produto formado adicionalmente. Nas condições do experimento e numa possível escala industrial, apesar da formação do sulfato férrico, poderão ser mais favoráveis, em termos de cinética, instalações e consumo de energia, as opções de dissolução da carepa nas faixas de concentração de ácido sulfúrico mais elevadas.

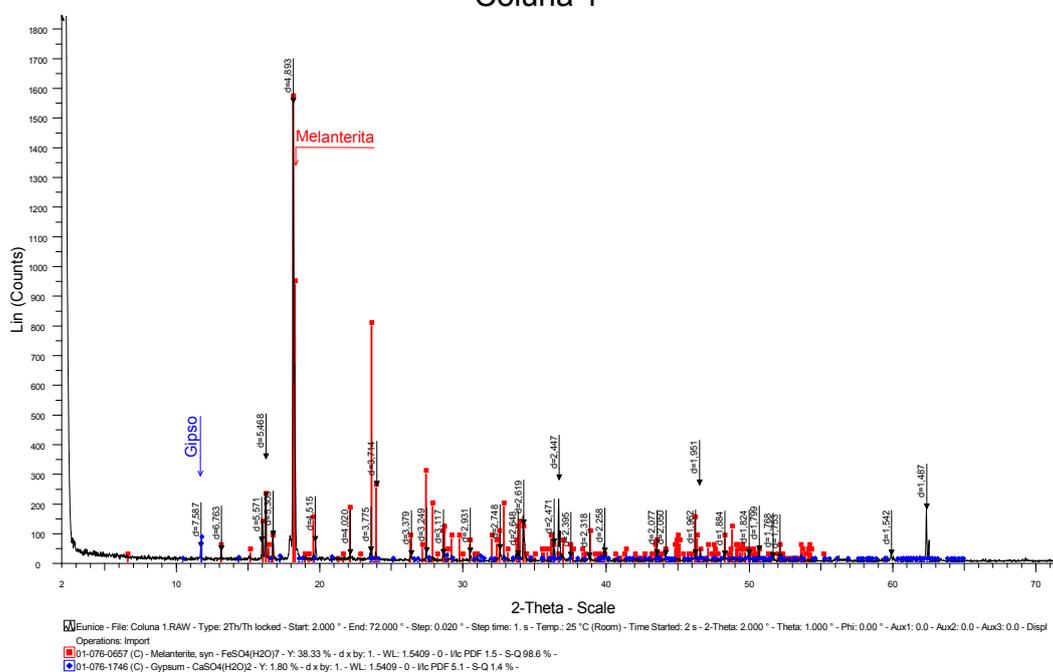
Após o término dos ensaios obteve-se a massa da carepa dissolvida e do sulfato ferroso cristalizado, sendo os dados visualizados na Tabela 4. Deve-se salientar que ainda permanece na solução remanescente a totalidade do sulfato férrico formado.

Tabela 4. Massa de carepa dissolvida e sulfato ferroso cristalizado em cada coluna

CONSTITUINTE	Concentração de ácido - % de H ₂ SO ₄		
	5%	10%	15%
Massa de carepa dissolvida (g)	53,3	72,6	89,0
Sulfato ferroso cristalizado (g)	47,7	139,5	197,6

Com o objetivo de caracterizar e identificar o grau de hidratação do sulfato ferroso cristalizado em cada coluna de lixiviação, realizou-se análise por difração de raios-X, após a purificação dos cristais com álcool etílico. Os resultados estão apresentados nas Figuras 8, 9 e 10.

Coluna 1


Figura 8. Difratoograma da análise de raio-x da amostra de sulfato ferroso produzido na coluna 1.

A Figura 8 apresenta o DRX da amostra de sulfato ferroso cristalizado na coluna 1 (5% H₂SO₄). Observa-se que o composto cristalino obtido, identificado no difratograma, foi a melanterita (FeSO₄.7H₂O, sulfato ferroso heptaidratado).

Coluna 2

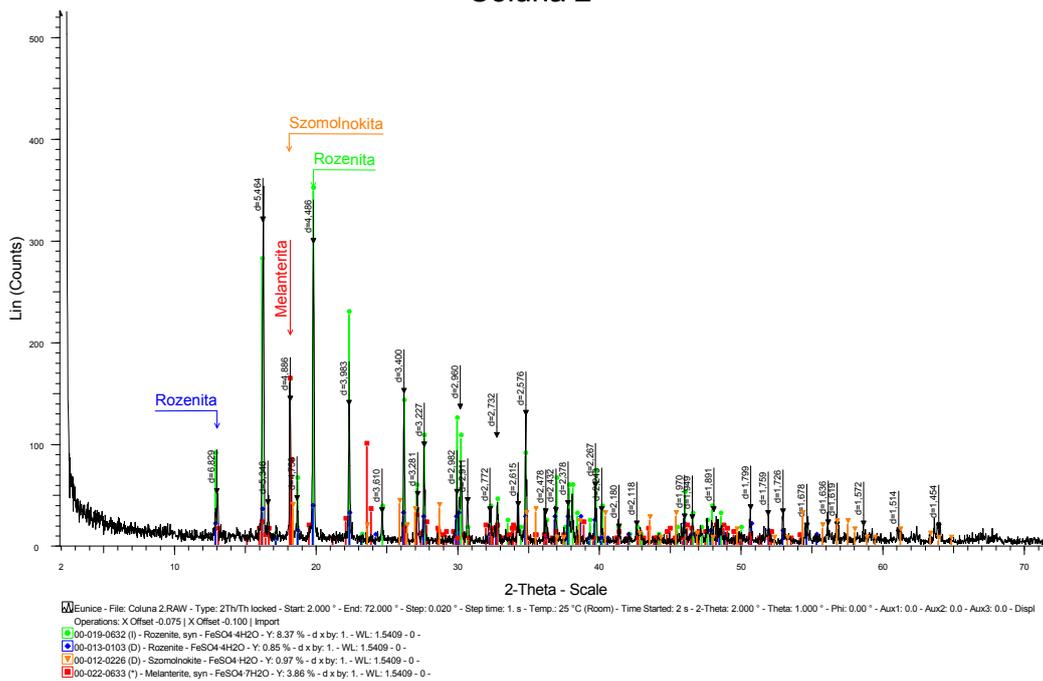


Figura 9. Difratoograma da análise de raio-x da amostra de sulfato ferroso produzido na coluna 2.

No DRX da Figura 9, da amostra de sulfato ferroso cristalizado na coluna 2 (10% H₂SO₄), observa-se que, além da melantherita, foi possível identificar outras duas fases, a szomolnokita (Fe₂SO₄·H₂O) e a rozenita (Fe₂SO₄·4H₂O).

Coluna 3

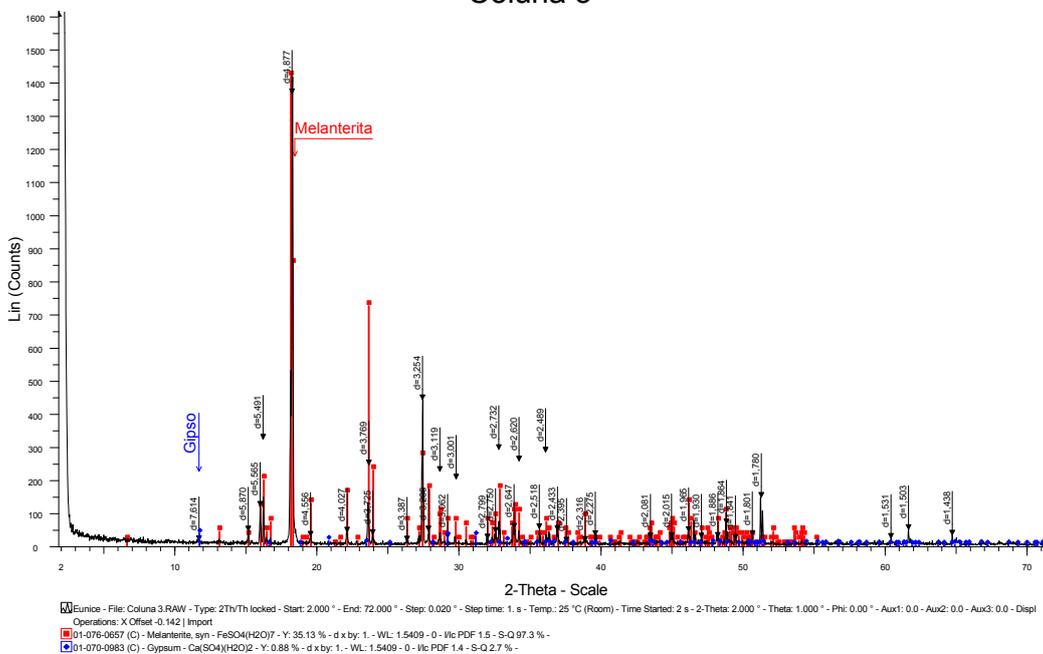


Figura 10. Difratoograma da análise de raio-x da amostra de sulfato ferroso produzido na coluna 3.



Na Figura 10 verifica-se que o DRX da amostra de sulfato ferroso cristalizado na coluna 3 (15% H₂SO₄), assim como na coluna 1, o composto cristalino predominante foi a melanterita.

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que é possível produzir sulfato ferroso através de processo de lixiviação da carepa em soluções de ácido sulfúrico, sem a necessidade do emprego de técnicas especiais e de difícil instalação ou manutenção. Entretanto, para a efetiva aplicação industrial tornam-se necessários estudos complementares em escala piloto, a fim de verificar a viabilidade técnico-econômica do processo.

REFERÊNCIAS

- 1 CUNHA, A.F. et. al. Aspectos Técnicos da Utilização da Carepa Gerada em Processos Siderúrgicos e Tratada por Desagregação Ultrassônica. In: Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais, São Paulo, ABM – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005a.
- 2 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.
- 3 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.
- 4 MARTINS, G.; ALMEIDA, A. F. Reuso e Reciclo de Águas em Indústria Química de Processamento Dióxido De Titânio. Monografia, Salvador (BA), Universidade Federal da Bahia, Escola politécnica. 69p, 1999.
- 5 EPA, (EPA-625/2-78-017), Environmental Protection Agency. Industrial Environmental Research Laboratory. Recovery of spent sulfuric acid from steel pickling operations; capsule report, United States, Washington, 1978.
- 6 VIGÂNICO, E.M. Produção de Sulfato Ferroso a Partir de Rejeitos de Carvão. Dissertação de Mestrado. PPGEM: UFRGS, 2009.
- 7 Metcalf & Eddy, 2003. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4th Ed., McGraw-Hill Book Company, New York.
- 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 VOGEL's, Textbook of Quantitative Chemical Analysis. Fifth Edition. Longman, Scientific e Technical. New York.