

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

**RAYANA GUZZO DA SILVA**

**LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DA ESCÓRIA DE ACIARIA PARA RECUPERAÇÃO  
DE CÁLCIO E MAGNÉSIO**

**VITÓRIA – ESPÍRITO SANTO  
2019**

RAYANA GUZZO DA SILVA

## **LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DA ESCÓRIA DE ACIARIA PARA RECUPERAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO**

Relatório final, apresentado a Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Vitória, 09 de julho de 2019.

### **BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. D. Ing. Ricardo Franci Gonçalves

---

Rodrigo Oss

---

Janaína Simões Lima

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me deu forças para chegar até aqui e alcançar essa vitória. Obrigada Senhor, por ser fonte de fé e esperança em todas as vezes que pensei em desistir;

Agradeço aos meus pais, Rosa e Paulo, e minha irmã, Pauliane, por serem os grandes incentivadores desse sonho. Obrigada por cada palavra de carinho, por sempre acreditarem na minha capacidade e caminharem juntos comigo até o fim;

Em especial, agradeço ao meu professor orientador, Ricardo Franci, pela paciência, confiança e dedicação, para que esse projeto fosse concluído da melhor forma possível. Obrigada pelos grandes aprendizados nesse tempo de estudo, que extrapolaram o meio acadêmico;

Ao técnico Rodrigo Oss, pelo imenso apoio na elaboração e execução da metodologia dessa pesquisa. Obrigada pela disponibilidade e generosidade em compartilhar seus conhecimentos;

À Janaína Simões Lima e Rodrigo Oss, por aceitarem o convite para participar desta banca examinadora;

À toda equipe do Labsan, que me acolheu e tornou meus dias de laboratório mais leves;

Aos meus queridos amigos, de vida e de UFES, por sempre torcerem pelo meu sucesso;

Aos pesquisadores do Núcleo Água, por compartilharem seus conhecimentos e artigos ou que de alguma forma contribuíram para o sucesso desse projeto;

À toda equipe da ArcelorMittal Tubarão, em especial ao Diego, por contribuírem com os insumos do projeto.

## RESUMO

A escória de aciaria gerada no processo produtivo do aço, mais especificamente, na etapa de produção do ferro gusa, é um coproduto com grande valor econômico diante das inúmeras possibilidades da sua utilização. Rica em metais como ferro, alumínio, magnésio, cálcio entre outros (ArcelorMittal, 2015), a escória de aciaria é comumente usada na construção civil, para pavimentação de ruas, como agregado de cimento ou como material filtrante no tratamento de águas residuais (TERRA & SOUZA, 2017). Diante disso, esse projeto tem por objetivo avaliar a capacidade de lixiviação da escória em meio ácido, utilizando como agente lixiviante o ácido sulfúrico em diferentes concentrações, com a finalidade de obter metais como o Fe, Ca e Mg, em quantidade relevante para sua posterior aplicação em estudos na área do saneamento ambiental. São inúmeras as técnicas utilizadas para quantificar os metais extraídos na lixiviação da escória de aciaria, neste trabalho serão testadas duas delas, titulação com EDTA método de dureza, o qual pode quantificar cálcio e magnésio em mg/L e a espectrometria de absorção atômica por chama. A lixiviação por ácido sulfúrico se mostrou positiva, obtendo uma solução com 53,2% do ferro e 49,3% de magnésio disponíveis após lixiviação (FREITAS, 2017). A técnica de espectrometria de absorção atômica por chama não foi testada devido a impossibilidade de uso do laboratório onde seriam feitos os testes. A titulação com EDTA apresentou que os valores de Ca e Mg em mg/L aumentavam de acordo com o aumento da normalidade da solução ácida. Para tempos de agitação diferentes, não houveram resultados significativos.

**Palavras chave:** Escória de aciaria, Lixiviação Ácida, Extração de Metais, Técnica de Dureza.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais empresas produtoras de aço em 2017. Fonte: WSA, 2018.....	13
Figura 2 – Fluxograma da seleção do Banco de Artigos Brutos utilizando a Metodologia ProKnow-C. Fonte: (REINA et al., 2014 apud Ensslin et al. 2010).....	25
Figura 3 – Fluxo de análise dos metais extraídos.....	27
Figura 4 – Vista da planta siderúrgica Arcelor Mittal. Fonte: Google Maps.....	29
Figura 5 – Escória de aciaria tipo LD, após resfriamento.....	30
Figura 6 – Amostra de Escória LD utilizada nas análises.....	30
Figura 7 – Diagrama de um espectrômetro de absorção atômica (MESQUITA, 2014).....	38

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química da escória de aciaria. Fonte: Adaptado de ArcelorMittal, 2015.....	18
Tabela 2 – Principais agentes lixiviante. Fonte: Adaptado de Heck, 2018.....	22
Tabela 3 – Composição química da escória de aciaria.....	31
Tabela 4 – Demais parâmetros da escória de aciaria.....	31
Tabela 5 – Valores obtidos para análise de Ca e Mg na solução lixiviada.....	32
Tabela 6 – Teor de metais na escória de aciaria LD. Fonte: Adaptado FREITAS (2017).....	36
Tabela 7 – Teor de metais na solução lixiviada. Fonte: Adaptado FREITAS (2017).....	36

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Valores de dureza total da solução lixiviada.....	33
Gráfico 2 – Valores de Ca disponíveis na solução lixiviada.....	33
Gráfico 3 – Valores de Mg disponíveis na solução lixiviada.....	34

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. OBJETIVOS .....	10
2.1 OBJETIVO GERAL.....	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
3. JUSTIFICATIVA.....	10
4. REVISÃO DE LITERATURA.....	11
4.1 A INDÚSTRIA SIDERÚRGICA.....	11
4.1.1 HISTÓRIA DO AÇO .....	11
4.1.2 A INDÚSTRIA SIDERÚRGICA NO BRASIL.....	12
4.1.3 PROCESSO PRODUTIVO DO AÇO.....	13
4.1.4 COPRODUTO .....	15
4.1.5 RESPONSABILIDADE AMBIENTAL .....	16
4.1.6 ESCÓRIA SIDERÚRGICA .....	17
4.1.7 APLICAÇÕES DA ESCÓRIA.....	19
4.2 PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO .....	21
4.3 DUREZA.....	22
5. METODOLOGIA.....	24
5.1 METODOLOGIA PROKNOW-C .....	24
5.2 PRÁTICA EXPERIMENTAL .....	26
5.2.1 MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
5.3 CONTEXTUALIZAÇÃO GERAL DA PESQUISA .....	29
6. RESULTADOS E DISCURSÕES.....	32
7. TRABALHOS FUTUROS .....	37
7.1 ESPECTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	37
8. CONCLUSÃO .....	39
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	41



## 1. INTRODUÇÃO

A geração de coprodutos nas indústrias está diretamente relacionada com a demanda produtiva do setor. Cunha & Calijuri (2013), alertam para a importância da coexistência do crescimento econômico, equidade social e qualidade ambiental. Ainda segundo eles, o termo “desenvolvimento sustentável” surgiu somente na década de 80, em um documento internacional que chamava atenção para a manutenção dos ecossistemas, permitindo o uso consciente dos recursos naturais. Nesse contexto, o reaproveitamento ou a reutilização de coprodutos como a escória, é uma forma de reduzir os impactos causados ao meio ambiente pela extração de minerais.

A escória é o principal subproduto da produção de aço (GUO et al., 2017). Segundo dados da Associação Mundial de Aço (WSA, 2018), a produção de aço bruto no mundo atingiu um total de 1.689,4 milhões de toneladas no ano de 2017, sendo a China o principal produtor de aço com aproximadamente 49% da produção mundial. A América do Sul ocupa a sétima posição no ranking, responsável por 2,6% da produção mundial de aço. Países como o Brasil, sede de grandes siderúrgicas e multinacionais como a ArcelorMittal, Gerdau e Usiminas, possuem relevante participação na produção de aço e consequentemente de escória segundo dados do Instituto Aço Brasil (IABR, 2018). No ano de 2015, foram produzidos pela ArcelorMittal Tubarão, cerca de 86,2 kg de escória/t aço líquido, o que resultou em aproximadamente 415.000 t/ano (ARCELORMITTAL TUBARÃO, 2015).

Existem diversas formas de utilização da escória, entre elas destacam-se o concreto, pavimentação de ruas, tratamento águas ácidas e a própria reciclagem em processos siderúrgicos (ARCELORMITTAL TUBARÃO, 2015). Um estudo feito por pesquisadores na Eslováquia buscou conhecer a eficiência antimicrobiana de escórias metalúrgicas para aplicação em materiais e produtos de construção (STRIGAC et al., 2017), enquanto que Costa (2014) abordou o processo de lixiviação controlada da escória de aciaria visando emprego em pavimentos.

Sobre o processo de lixiviação, o mesmo consiste na dissolução de minerais através do uso da água ou de uma solução aquosa do agente lixiviante, atuando assim na remoção de minerais ou impurezas de uma grande massa (COSTA et

al., 2017). Através do procedimento de lixiviação ácida, o presente estudo busca a extração de metais como magnésio, cálcio e alumínio, entre outros, os quais estão presentes na composição química da escória de aciaria, transformando-a em uma fonte econômica e sustentavelmente viável para obtenção de metais de multiusos.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a lixiviação de cálcio e magnésio da escória de aciaria, como fonte alternativa de metais, para posterior utilização dos mesmos no saneamento ambiental.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para a cumprimento do objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar a escória de aciaria de forma físico-química;
- Lixiviar a amostra de escória de aciaria por diferentes solventes;
- Identificar e quantificar os metais extraídos na lixiviação por mais de uma técnica;
- Propor futuros usos para os metais extraídos.

## 3. JUSTIFICATIVA

Dados publicados no Relatório de Sustentabilidade do Instituto Aço Brasil em 2016, estimam que cada tonelada de aço produzido equivale a uma média de 594 kg de coprodutos e resíduos, resultando em um total de 19,8 milhões de toneladas no ano de 2015 (TERRA & SOUZA, 2017).

O não reaproveitamento desses coprodutos e resíduos gerariam grandes prejuízos econômicos e ambientais, tornando a atividade inviável. Dessa forma, é fundamental que esses resíduos sejam caracterizados e classificados a fim de que, em sua reutilização, não apresentem perdas significativas em sua qualidade inicial, como previsto na Lei 12.305/2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

A região da Grande Vitória, Espírito Santo, abriga duas unidades da maior produtora de aço da América Latina, a ArcelorMittal, em um total de 23 unidades no Brasil. Em seu Relatório de Sustentabilidade de 2016, a ArcelorMittal apresentou um faturamento de R\$ 98,5 milhões a partir da venda de coprodutos para empresas do ramo cimenteiro. Dessa forma, a empresa garante uma destinação sustentável do resíduo gerado, aumentando os lucros e colaborando para as demandas do mercado.

Freitas (2017) ressaltou em seu estudo, sobre o acúmulo de elementos menores na escória, que inviabilizam sua reutilização no processo, aumentando o desejo das siderurgias de torna-la um material multiuso, evitando a disposição em aterros. Dessa forma, a busca por novas tecnologias que nos permitam garantir o aumento da vida útil dos produtos ou coprodutos, é o que motiva esse estudo. A extração de metais da escória pode trazer benefícios econômicos e ambientais em diversas áreas, além de criar novas alternativas para o reaproveitamento da escória.

Diante disso, é de fundamental importância que sejam estudadas as melhores técnicas para se realizar a extração desses metais, afim de aproveitar o máximo valor possível contido em uma amostra de escória. Estudos apontam a lixiviação acida como uma boa alternativa de recuperação desses metais, tendo como principais agentes lixiviantes, o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico.

## 4. REVISÃO DE LITERATURA

### 4.1 A INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

#### 4.1.1 HISTÓRIA DO AÇO

Nos dias de hoje, o aço é o material de engenharia e construção mais importante do mundo, visto que está presente em muitos elementos do nosso cotidiano, como carros, navios de carga, eletrodomésticos, produtos de construção, entre outros. Essa liga de ferro e carbono apresenta um percentual menor que 2% de carbono e 1% de manganês, além de pequenas quantidades de silício, fósforo, enxofre e oxigênio (WSA, 2018). Mas a descoberta desse poderoso material começou na Revolução Industrial, onde através da criação de fornos, foi possível a correção das impurezas do ferro, além da incorporação de

características como a resistência ao desgaste, ao impacto e à corrosão (IABR, 2014). O início e o processo de aperfeiçoamento do uso do ferro representaram grandes desafios e conquistas para a humanidade.

A forma como a siderurgia se apresenta hoje, começou por volta dos anos 60 com a criação de usinas integradas de 6 a 10 milhões de toneladas de aço e com o aprimoramento dos dispositivos de controle e automação bem como de equipamentos. O setor siderúrgico está sempre em evolução, tendo como base um esforço constante em pesquisas, fato que se justifica pela realidade de que quase nada pode ser fabricado sem recorrer a máquinas e equipamentos que, na maioria, são fabricados de aço. Diante disso, reforça-se a ideia do importante papel do aço no nosso cotidiano (ARCELORMITTAL, 2015).

#### 4.1.2 A INDÚSTRIA SIDERÚRGICA NO BRASIL

A indústria brasileira ocupava desde 2009 o 9º lugar como produtora mundial de aço, com um total de 26,5 milhões de toneladas de aço bruto em 2009. Entre os anos de 2014 e 2015, foi responsável por 2,1% da produção mundial de aço, subindo para a 8ª posição no *ranking* liderado pela China. Na América Latina, a supremacia é brasileira, correspondendo a 52,3% do total do subcontinente no ano de 2014 (IABR, 2016).

O setor siderúrgico brasileiro é composto por 14 empresas privadas, controladas por nove grupos empresariais e operando 28 usinas distribuídas por 10 estados brasileiros (IABR, 2016). Em 1993 o fim da privatização das empresas trouxe ao setor expressivo afluxo de capitais, em composições acionárias da maior diversidade. Assim, muitas empresas produtoras passaram a integrar grupos industriais e/ou financeiros cujos interesses na siderurgia se desdobraram para atividades correlatas, ou de apoio logístico, com o objetivo de ampliar seus resultados.

Empresas como a ArcelorMittal, Gerdau e Usiminas, competem economia de grande escala e competitividade neste setor. De acordo com o levantamento feito pela WSA - Associação de Aço no Mundo, sobre as principais empresas produtoras de aço em 2017 (Figura 1), a Companhia ArcelorMittal foi líder no segmento, com uma produção de 97.03 milhões de toneladas.

Figura 1 - Principais empresas produtoras de aço em 2017. Fonte: WSA, 2018

RANK	COMPANY	TONNAGE 2017
1	ArcelorMittal	97.03
2	China Baowu Group	65.39
3	Nippon Steel and Sumitomo Metal Corporation (1)	47.36
4	HBIS Group (2)	45.56
5	POSCO	42.19
6	Shagang Group	38.35
7	Ansteel Group (3)	35.76
8	JFE Steel Corporation	30.15
9	Shougang Group	27.63
10	Tata Steel Group	25.11

#### 4.1.3 PROCESSO PRODUTIVO DO AÇO

Os processos produtivos para obtenção do aço são caracterizados dependendo do forno de refino a ser utilizado. Segundo Costa (2014), os tipos de fornos são: Siemens-Martins-OH, *Eletric Arc Furnace* (EAF) e Conversores a Oxigênio *Linz-Donawitz* (LD) ou *Blast Oxygen Furnace* (BOF).

Os processos do tipo Siemens-Martins-OH possuem baixa produtividade por se tratarem de processos onde a fabricação do aço ocorre de forma lenta. Nos processos de fornos do tipo EAF, a fusão da sucata de aço ocorre através da energia gerada por um arco elétrico no interior do forno. Nos processos de conversores a oxigênio (LD ou BOF) a sucata e o ferro-gusa líquido são inseridos no conversor a oxigênio, com o intuito de promover a redução e eliminação de vários elementos indesejáveis (SILVA, 2010 apud COSTA, 2014).

Para o beneficiamento do aço são empregadas duas rotas tecnológicas: usinas integradas e semi-integradas. As usinas integradas operam com quatro fases, a preparação da carga, redução, o refino e a laminação (IABR, 2018). Ainda segundo Costa (2014) a produção de aço nessas usinas ocorre a partir do ferro-gusa, utilizando em sua produção tanto o coque de carvão mineral quanto o carvão vegetal. As usinas semi-integradas, também denominadas mini-mills, produzem o aço a partir da fusão de sucatas metálicas em aciaria elétricas

(MILANEZ e PORTO, 2008 apud COSTA, 2014) e operam em duas fases, refino e laminação. Existem ainda as que transformam o ferro gusa ou a sucata metálica, adquiridos de terceiros, em aço nas aciarias elétricas (IABR, 2018).

De maneira geral, o processo siderúrgico abrange cinco grandes etapas: preparação do minério e do carvão, redução do minério de ferro, refino, lingotamento e laminação.

Na primeira etapa, de preparação do minério e do carvão, o pó de minério é aglomerado via sinterização ou pelletização, resultando em sinter e em pelotas, os quais são usados, bem como o minério de ferro de maior granulometria, na carga de alto-forno. Os compostos voláteis presentes no carvão mineral são elementos indesejáveis na produção de aço, dessa forma, é necessário que o carvão seja aquecido em fornos (coquerias) sendo então convertido em coque (IABR, 2018). Dados da siderúrgica ArcelorMittal indicam que o tempo de coqueificação é de 48 horas e o rendimento da razão coque/carvão é normalmente de 72,5%.

Na fase de redução do minério de ferro ocorre a remoção do oxigênio presente nos óxidos de minério. O agente redutor desse processo é o coque ou o carvão vegetal, e a redução acontece dentro dos altos-fornos a uma temperatura média de 1500°C. O produto resultante é uma liga de ferro-carbono, conhecida como ferro-gusa, que contem cerca de 4,5 a 5% de carbono, 94,5% de ferro, e baixas porcentagens de sílica e enxofre (ARCELORMITTAL, 2015).

O refino é a fase onde ocorre a diminuição dos teores de carbono e das impurezas do ferro-gusa, a depender do tipo de aço desejado (IABR, 2018). A transformação do ferro-gusa em aço líquido, ocorre na aciaria, e esse controle da porcentagem de carbono e de impurezas é feito por meio de reações, que ocorrem durante injeção de oxigênio sob pressão através de uma lança no convertedor. Este, consiste em um grande vaso revestido de refratário, e adições de materiais chamados fundentes que serão responsáveis pela fixação dos óxidos formados durante as reações (MILLER et al 2012; ARCELORMITTAL, 2016).

A penúltima etapa, lingotamento, possui esse nome pois o aço que foi

produzido anteriormente, na aciaria, vaza em lingoteiras e solidifica-se na forma de lingotes ou em máquinas de lingotamento contínuo, estando pronto para ser cortado em forma de produto semiacabado, como placas, blocos ou tarugos (IABR, 2018).

A quinta e última etapa consiste na etapa de laminação, através de equipamentos chamados laminadores, ocorre a transformação mecânica do lingote em produtos como chapas grossas e finas, boninas, vergalhões, arames, perfilados, etc, os quais possuem nomenclatura a depender da forma e/ou composição química (IABR, 2018; FELÍCIO, 2013).

#### 4.1.4 COPRODUTO

Devido às características intrínsecas ao processo e ao porte das empresas, a produção de aço requer elevadas quantidades de matérias-primas, insumos e energia (ARCELORMITTAL, 2016). Em consequência disso, o processo produtivo gera resíduos ao longo de suas etapas, como em todo processo produtivo. Esses resíduos também podem ser vistos como passivos, porém sua transformação em coprodutos facilita a aplicação e o aproveitamento em diversos setores, tornando-se uma fonte de receitas (FREITAS, 2017).

Dessa forma, os coprodutos são materiais que, juntamente com o aço, resultam do processo siderúrgico, e para os quais foram desenvolvidas tecnologias que permitem sua utilização, de forma ambientalmente adequada, como matéria-prima ou fonte de energia na própria atividade geradora ou por terceiros (IABR, 2014). Em outras palavras, os coprodutos são considerados fontes alternativas e sustentáveis de matéria-prima para a indústrias dos ramos da construção civil, cimenteira, de cerâmicas, entre outras (GERDAU, 2018). Caso estes resíduos não fossem reaproveitados, a produção de aço, por razões econômicas e ambientais, provavelmente ficaria inviabilizada (TERRA; SOUZA, 2017).

De acordo com o Instituto do Aço Brasil são muitos os benefícios adquiridos com o reaproveitamento de coprodutos. Estes incluem a preservação de recursos naturais não renováveis e a redução de emissões de CO<sub>2</sub> referentes

aos processos de produção e aço via minério de ferro. Além disso, a utilização dos coprodutos contribuí para uma economia de 30% a 50% nos custos em relação aos materiais tradicionais (GERDAU, 2018).

No ano de 2014, a geração de coprodutos e resíduos diretos, isto é, que influenciam diretamente no processo produtivo siderúrgico, foi de 20,2 milhões de toneladas e 19,8 milhões de toneladas em 2015, os quais foram reaproveitados especialmente na produção de cimento, para uso agrônômico e no nivelamento de terrenos e aterros (IABR, 2016).

Os principais coprodutos e resíduos gerados no processo de fabricação do aço são: escória de alto-forno e aciaria, pós (material particulado) e lamas oriundos de sistemas de controle atmosférico.

#### 4.1.5 RESPONSABILIDADE AMBIENTAL

Nos dias de hoje, o mercado globalizado tem exigido cada vez mais que empresas produzam com qualidade, responsabilidade social e ambiental, diante disso, houve um crescimento, por parte das empresas, no interesse de adquirir certificações.

A ISO (International Organization for Standardization) é uma rede mundial de organizações, responsável por elaborar normas internacionais relevantes e voluntárias, baseadas no consenso e no mercado, que apoiem a inovação e forneçam soluções para os desafios globais (ISO, 2018). A ISO possui membros de 161 países diferentes, e no Brasil é representada pela ABNT.

As ISO 9.000, 14.000, 1.000 e 50.000, além das certificações florestais e dos selos ecológicos, fazem parte do cotidiano das usinas produtoras de aço brasileiras. O Sistema de Gestão Ambiental (SGA), certificado pela ABNT NBR ISO 14.001, possibilita alcançar resultados positivos como, por exemplo, a reutilização dos resíduos provenientes do processo de produção do aço (IABR, 2018).

No Brasil, para minimizar os impactos sobre o meio ambiente o setor investiu nos últimos anos mais de US\$ 2,6 bilhões em sistemas de gestão e



proteção ambiental (IABR, 2014). Já na China, existem diversas leis, regulamentos, políticas e normas bem estabelecidas, que fornecem rígidas restrições legais, orientações industriais oportunas e o apoio político para a utilização e o gerenciamento da escória de aciaria. Apesar disso, ainda enfrentam problemas com sua implementação (GUO et al, 2017).

Segundo o Instituto do Aço Brasil (2014), o aço é um material integralmente reciclável. Produtos como carros, geladeiras, fogões, latas, barras e arames, ao final de sua vida útil, tornam-se sucatas que alimentam os fornos das usinas, produzindo novamente aço com a mesma qualidade. Ao consumir quase toda a sucata de ferro e aço resultante dos processos industriais e da obsolescência de bens, a siderurgia pode ser considerada um dos maiores setores recicladores.

#### 4.1.6 ESCÓRIA SIDERÚRGICA

O processo produtivo do aço gera alguns coprodutos, o principal deles é a escória siderúrgica (GUO, 2017). A depender da etapa do processo produtivo do aço, pode-se obter dois tipos de escória: escória de alto-forno ou escória de aciaria.

As escórias de alto-forno são resultantes da fusão do minério de ferro para a obtenção do ferro-gusa, com alto teor de carbono, e que são produzidas em fornos conversores de arco elétrico – FEA. No ano de 2013, foram gerados de escória de alto forno 37% do total de resíduos produzidos, e a escória de aciaria, 29%. Os 34% restante compreendiam os finos, pós, lamas e outros, resultantes dos processos e sistemas de tratamento existentes. Desse total, 88% foram reaproveitados (IABR, 2016).

A escória de aciaria é gerada durante o refino primário do aço (FREITAS, 2017), sendo produto da transformação do ferro gusa líquido em aço (WESSELING, 2005 apud COSTA, 2014; CAMPOS, 2009). O fato do aço ser produzido no conversor de oxigênio tipo LD (Linz-Donawitz), faz com que essa escória também seja conhecida como escória - LD (ARCELORMITTAL, 2015). Freitas (2017), aborda esse processo de refino primário como a transformação de matéria-prima sólida ou líquida com desvios de composição, em um produto que será a base para o refino secundário.

Na fase inicial do processo, é feito o controle de impurezas e porcentagem de carbono, garantindo a qualidade do aço. Alguns aditivos, como a cal (CaO) e fluorita (CaF<sub>2</sub>), são adicionados para que ocorra a fixação dos óxidos formados durante as reações (TERRA; SOUZA, 2018). Após carregar a carga metálica no BOF juntamente com os fundentes, é inserido oxigênio a altas pressões e velocidades, otimizando as reações e aumentando o grau de mistura do banho metálico (FREITAS, 2017).

A utilização do convertedor LD vem ganhando espaço na indústria devido a sua alta produtividade aliada a custos satisfatórios e versatilidade uma vez que fabrica diversos tipos de aço (ABM, 2008). Esse processo é o mais utilizado no Brasil e representou, de abril de 2016 a abril de 2017, 79,3% da produção de aço bruto (IABR, 2018).

A composição química da escória de aciaria é influenciada por alterações no processo, além de variações na composição da sucata, dos aditivos e do ferro gusa. Dados da ArcelorMittal, apresentam a composição química da escória. A Tabela 1 traz as concentrações químicas da escória de aciaria.

Tabela 1 – Composição química da escória de aciaria. Fonte: Adaptado de ArcelorMittal, 2015.

Elemento	Escória de Aciaria LD %
Óxido de Cálcio	23 - 46
Óxido de Magnésio	5 - 13
Dióxido de Silício	11 - 15
Óxido de Alumínio	0,8 - 4
Ferro Total	14 - 22

Outros autores, como Campos (2009), trazem a escória de aciaria contendo elementos tais como o SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em sua composição (COSTA, 2014). Para Huang Yi et al. (2012), a escória consiste principalmente de SiO<sub>2</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MnO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Em relação ao pH, a escória apresenta pH alcalino, que segundo Terra e Souza (2017), é devido a presença de CaO livre presente neste material.

As propriedades físicas da escória de aciaria como densidade,

granulometria e propriedades estruturais, variam de acordo com a maneira como é feito o resfriamento deste resíduo (ROHDE, 2002 apud COSTA, 2014). Segundo Moreira (2006) o processo de resfriamento governa a microestrutura, cristalina ou vítrea, com enormes implicações nos seus comportamentos e nas suas aplicações finais, sejam como agregado ou como aglomerante. A escória tipo vítrea recebe um resfriamento “rápido” ao cair em tanques com água (tanques de granulação), originando um produto similar as areias em granulometria. A escória tipo cristalina tem um resfriamento “lento” em estoques/pilhas ao ar livre. Origina um produto maciço e cristalizado, que é estocado e posteriormente britado dando origem aos agregados para construção civil e para a pavimentação.

Propriedades como viscosidade, densidade e tensão superficial, uma vez controladas, garantem eficiência na remoção das impurezas e na separação dos compostos indesejáveis, bem como da separação entre escória e metal (CAMPOS, 2009).

Freitas (2017) caracteriza as partículas de escória de aciaria com forma acentuadamente angular, textura superficial grosseira, massa específica mais elevada em relação aos agregados naturais e índice de absorção de água moderado. A escória de aciaria também apresenta superfície porosa, aumentando a retenção de umidade e causando instabilidade volumétrica devido a presença dos óxidos hidratados. Zalet e Souza (2012) também afirmam sobre o comportamento expansivo da escória devido à presença dos óxidos livres de cálcio e magnésio. Esse comportamento se dá pela hidratação do CaO livre e MgO reativo, juntamente com as partículas de aço ou ferro metálico que são incorporadas à escória durante o processo de produção. Outro fator que contribui para elevar a expansividade é a corrosão do material metálico presente na escória e mudança nas formas alotrópicas do  $C_2S$  (ZALETT e SOUZA, 2012).

#### 4.1.7 APLICAÇÕES DA ESCÓRIA

Atualmente, a utilização e desenvolvimento de produtos a partir da escória têm contribuído economicamente e ambientalmente para as empresas produtoras de aço, pois este coproduto é considerado um passivo ambiental

quando não comercializado (FREITAS et al., 2017). Diante dos fatores ambientais a atividade de reutilização de resíduos da siderurgia é indispensável para a proteção do homem e da natureza. A reutilização da escória diminuirá os gastos com tratamento e disposição final em pátios de resíduos (COSTA, 2014). Nesse contexto, empresas produtoras de aço e geradoras de escória de alto-forno ou de aciaria, tem estimulado pesquisas que busquem novas formas de aplicação desse coproduto.

A escória de alto-forno, obtida no processo de produção de gusa, é destinada principalmente às indústrias produtoras de cimento Portland, podendo substituir em até 70% o material tradicionalmente usado, o clínquer. Esse material apresenta forma granulada e permite diminuir o consumo de recursos naturais, como calcário e argila, necessários para a fabricação do clínquer. O uso da escória de alto-forno evita a queima de combustíveis, o que representa uma oportunidade de redução das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (ARCELORMITTAL, 2015). Uma das vantagens da utilização do cimento produzido com escória granulada de alto-forno é que ele compete maior resistência e durabilidade ao concreto.

A escória de aciaria possui inúmeros usos em diversos setores da economia, desde artefatos de concreto a tratamento de efluentes. Blocos de vedação, manilhas e pisos, são exemplos de artefatos de concreto não estruturais que são fabricados com agregado advindo de escória de aciaria. Em 2008, essas aplicações obtiveram certificações do Instituto Falcão Bauer de Qualidade em Critérios Técnicos e foram indicadas como Ecoprodutos, por resultarem em benefícios sociais e ambientais (ARCELORMITTAL, 2015). Outro importante uso da escória de aciaria é na agricultura. A Universidade Federal de Viçosa - UFV MG juntamente com o Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural do Espírito Santo – INCAPER, realizaram estudos que demonstraram que a escória de aciaria é eficaz na correção da acidez dos solos e pode ser usada como corretivo em substituição ao calcário, contribuindo para a redução da utilização deste recurso natural não renovável.

Em seu estudo, Tsukasaki, Suzumura e Nishijima (2015) mediram as concentrações e formas químicas do fósforo (P), um nutriente essencial nos

ecossistemas marinhos, na escória de aciaria, com o objetivo de descobrir se usar as escórias como meio de base para marés artificiais e tapetes de ervas marinhas era uma opção ambientalmente aceitável para a reutilização e reciclagem de escórias.

Além destes usos, estão sendo desenvolvidas formas de utilização da escória de aciaria nos leitos filtrantes (*wetlands*) em sistemas de tratamento de efluentes sanitários (ARCELOMITTAL, 2015). A recuperação de fósforo das águas residuais não apenas reduz os impactos das descargas excessivas de nutrientes nos sistemas ambientais, mas também favorece a reutilização dos recursos de fósforo. Com base no mecanismo e na análise técnica das principais formas de recuperação de fósforo, (precipitação de estruvita e adsorção de substrato de zonas úmidas), Tang et. al (2017), propõe um novo filtro de terras úmidas e procedimentos operacionais correspondentes, que visam reduzir a dependência da utilização de reagente químico magnésio como fontes de magnésio para a precipitação de estruvita, e melhorar o desempenho de acumulação e recuperação para a precipitação de estruvita no substrato poroso de zonas úmidas. (TANG et al., 2017).

Em seu estudo, Terra e Souza (2017), afirmam que a escória de aciaria, quando utilizada para o tratamento de efluentes, demonstra ser mais eficiente na remoção de matéria orgânica biodegradável do que a brita por exemplo, e outros agregados naturais. É possível que isso ocorra devido a formação de compostos secundários a partir do óxido de cálcio presente na escória. Em adicional, a escória ainda é capaz de promover a inativação de microrganismos devido ao seu pH básico (TERRA; SOUZA, 2017).

## 4.2 PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO

O processo de lixiviação é utilizado com o simples intuito de separação. Dessa forma, consiste tipicamente na remoção do metal de valor, de modo a separá-lo de uma grande massa. Em alguns casos, a lixiviação também é usada para a remoção de impurezas, conhecida como lixiviação inversa ou beneficiamento hidrometalúrgico, dessa forma, o mineral do metal de valor permanece no estado sólido (HECK, 2018).

Segundo Costa (2014) a lixiviação dos resíduos sólidos é obtida por meio da NBR 10005 (2004), a qual fixa os requisitos exigidos para a obtenção do extrato de lixiviação e classificação dos resíduos como perigosos (Classe I) e não perigosos (Classe II). Essa norma segue os princípios da American Public Health Association (APHA) -Standard Methods for the Examination of Water and Waste water (2012), e também da United State Environment Protection Agency (USEPA) SW 846 -Test Methods for Evaluating Solid Waste – Physical/chemical methods (2013).

A Tabela 2 mostra os reagentes que são comumente utilizados nos processos de lixiviação, como o ácido sulfúrico, sulfeto férrico, amônia e carbonato de amônio. De acordo com Heck (s.d), o ácido sulfúrico pode ser utilizado como reagente na lixiviação de minerais da classe dos óxidos; o sal férrico oxidante aplica-se na lixiviação de sulfetos, e as soluções amoniacais na lixiviação de cobre nativo ou cobre e níquel no estado metálico, desde que esses sejam tratados e reduzidos previamente. Caso o mineral a ser lixiviado seja um sulfato, a água será um reagente suficiente para dissolvê-lo.

Tabela 2 – Principais agentes lixiviante. Fonte: Adaptado de Heck, 2018.

Mineral/Metal	Reagente
Óxidos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Sulfatos	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Sulfetos	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Cu, Ni	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> CO <sub>3</sub>
Al (OH) <sub>3</sub>	NaOH
Au, Ag	NaCN

Testes de lixiviação são usualmente empregados para prever o impacto ambiental que a disposição de um resíduo no meio ambiente pode causar. Entretanto nesse estudo, o teste de lixiviação busca avaliar a capacidade de extração de metais a partir da escória de aciaria, e não caracterização ambiental do resíduo em relação a sua classificação.

### 4.3 DUREZA

A dureza de uma solução revela principalmente a presença de cálcio e magnésio em sua composição, além de outros cátions como ferro, manganês,

estrôncio, zinco, alumínio, hidrogênio, que estão usualmente associados a ânions carbonato e sulfato, além de outros ânions como nitrato, silicato e cloreto (FUNASA, 2004).

De acordo com o Manual Prático de Análise de Água da FUNASA (2004) a dureza total da água é o somatório das concentrações de íons cálcio e magnésio presentes na mesma, os quais são expressos como carbonato de cálcio.

Um dos métodos utilizados na determinação da dureza de uma solução é o método titulométrico. Este método consiste em uma titulação, utilizando EDTA (etilenodiaminotetracético) como solução titulante e negro de eriocromo ou murexida como indicador (FERNANDES et al., 2015). Quando o EDTA é adicionado à solução, contendo cálcio e magnésio, ele combina primeiro com o cálcio. Com pH suficientemente elevado (pH de 12 a 13), o cálcio pode ser determinado diretamente na titulação com EDTA, uma vez que o magnésio precipitará como hidróxido. Além disso, deve-se utilizar um indicador que combina apenas com cálcio (APHA, 2005). O ponto final da titulação é indicado pela mudança de coloração da solução, nesse ponto temos uma completa formação do complexo entre o indicador e o EDTA (FERNANDES et al., 2015).

O indicador Murexida, foi o primeiro indicador disponível para identificar a viragem de cálcio. Com a dificuldade de percepção do ponto de viragem, surgiram outros indicadores, como o Negro de Eriocromo T (Negro de Solocromo), que é utilizado na complexão de íons e sua faixa de pH deve estar entre 7 e 11. Sua coloração azul indica ausência de íons metálicos, quando estes estão presentes, o indicador apresenta complexos avermelhados. Esses complexos vermelhos podem ser formados com mais de 30 metais, apesar disso, poucos deles possuem estabilidade suficiente para permitir a mudança de cor no ponto final da titulação. Dessa forma, é comum o uso desse indicador em casos em que a titulação é direta de  $Mg_2^+$ ,  $Ca_2^+$ ,  $Cd_2^+$ ,  $Zn_2^+$  e  $Pb_2^+$ . Para íons como  $Al_3^+$ ,  $Cu_2^+$ ,  $Fe_3^+$  e  $Ni_2^+$  o complexo formado apresenta muita estabilidade, o que compromete o ponto de viragem da solução (RAIJ, s.d.).

## 5. METODOLOGIA

### 5.1 METODOLOGIA PROKNOW-C

O presente trabalho foi baseado na metodologia de pesquisa ProKnow-C (Knowledge Development Process – Constructivist), afim de conferir estrutura confiável, objetiva e direta ao estudo em questão (AFONSO et al, 2011). A construção do conhecimento em determinado ramo de pesquisa deve considerar fontes seguras e relevantes ao tema estudado, o qual em primeiro momento, exige análise bibliográfica na escolha dos artigos, seguido de sistemática investigação do conteúdo científico (FERENHOF at al., 2013). Sendo assim, o uso desse tipo de metodologia, evita a produção de trabalhos redundantes ou que já possuam tecnologia de resposta ao problema proposto, além de facilitar a busca por artigos que correspondem ao tema da pesquisa.

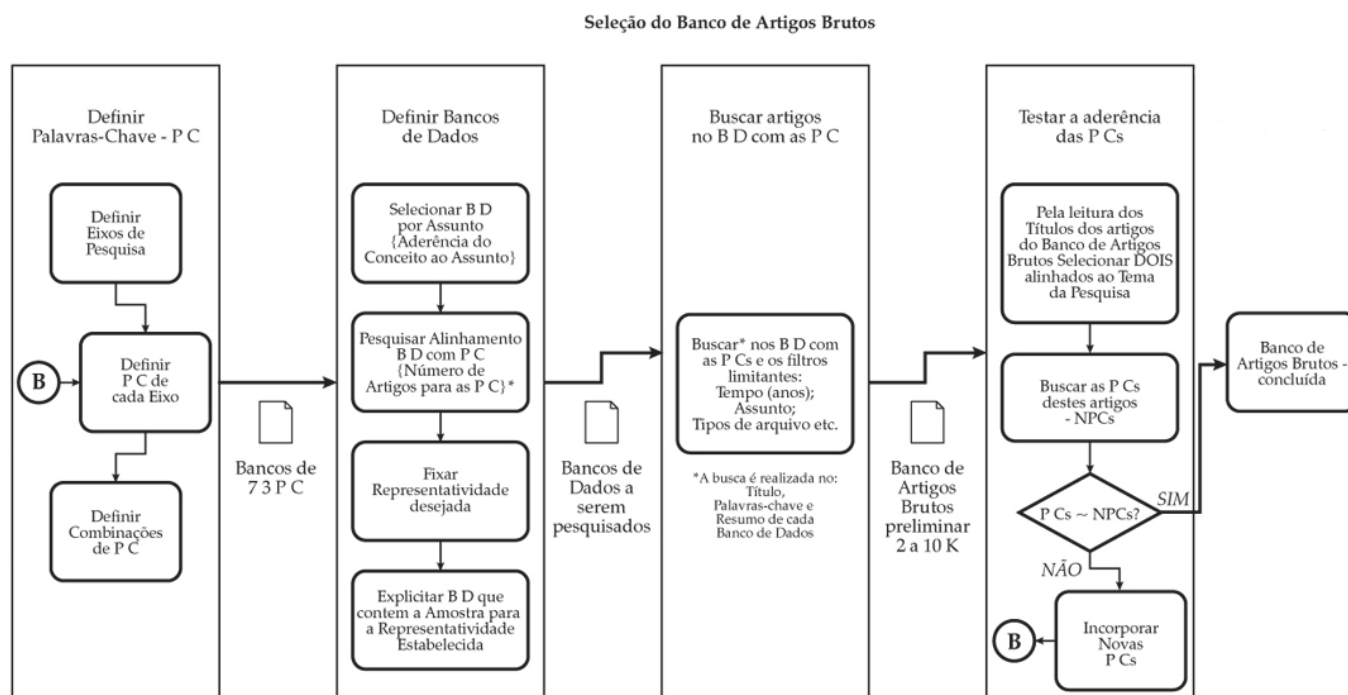
A aplicação da metodologia é dividida basicamente em quatro etapas: seleção do portfólio bibliográfico; análise bibliométrica do portfólio bibliográfico; análise sistêmica do portfólio bibliográfico; e elaboração dos objetivos de pesquisa (REINA et al., 2014).

Na primeira etapa, seleção do portfólio bibliográfico, é preciso definir palavras chaves e aplicar os filtros que serão responsáveis pela busca dos artigos. A filtragem dos artigos brutos compreende a seleção dos anos em que o artigo foi escrito, a qualificação Qualis de acordo com Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, a área de atuação do artigo e a nacionalidade, além do fator de impacto da revista em que ele foi publicado.

O esquema ilustrado na Figura 2, apresenta o passo a passo para a seleção do banco de artigos brutos.



Figura 2: Fluxograma da seleção do Banco de Artigos Brutos utilizando a Metodologia ProKnow-C.  
 Fonte: Adaptado de Ensslin et al., 2010 apud REINA et al., 2014.



A seleção de artigos brutos iniciou-se diante da definição dos eixos de pesquisa, onde o eixo principal desse estudo é a lixiviação de escória para obtenção de uma fonte alternativa de magnésio, e o eixo secundário é a precipitação de estruvita. Diante dos eixos estabelecidos, determinou-se as palavras chave. A escolha da palavra chave foi baseada na leitura preliminar de dois artigos que possuíam linhas de pesquisa semelhantes a proposta nesse trabalho. Dessa forma, as palavras chave utilizadas foram: “*magnesium and precipitation and slag*”. Limitou-se a artigos publicados entre 2018 e 2013, por se tratar de um tema de pesquisa novo, que requer fontes atualizadas para garantir sua aplicabilidade.

Para enriquecimento do presente trabalho, métodos de pesquisa foram adicionados de forma complementar a metodologia Proknow-C, de acordo com a necessidade do autor. Além disso, no desenvolver da pesquisa, a metodologia de busca e seleção de portfólio poderá ser repetida com outras palavras chaves, para que a base de pesquisa se torne cada vez mais fiel ao tema proposto.

Métodos de armazenamento e organização dos artigos selecionados também foram aplicados, a fim de garantir agilidade no desenvolvimento do estudo. Foi utilizado o software Excel para organização e seleção dos artigos encontrados.

O nome do arquivo salvo contendo primeiramente o autor e ano, seguidos do título do artigo, ajudou na busca por autores que já haviam sido citados no texto anteriormente. Além desse, pastas identificadas com a origem do objeto de pesquisa e documentos com os resumos dos artigos lidos, ajudavam a evitar o aleatório. Para as próximas etapas do processo de seleção do banco de artigos, considerou-se artigos que não se repetiam quanto ao alinhamento do título; realizou-se filtragem quanto ao reconhecimento científico (fator de impacto) e a leitura dos resumos; a quarta e última etapa diz respeito a leitura dos artigos na íntegra, concluindo então a seleção do portfólio de artigos a serem usados na construção do conhecimento sobre o tema proposto, através da metodologia Proknow - C.

## 5.2 PRÁTICA EXPERIMENTAL

O presente trabalho buscou metodologias de extração de metais por lixiviação ácida. Freitas (2017), em seu estudo sobre lixiviação de escória de aciaria para produção de sulfatos, apresentou uma metodologia do preparo das amostras e extração com emprego do espectrofotômetro de emissão ótica com fonte de plasma – ICP/OES. O livro *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21ª edição de 2005, apresentou a metodologia de titulação para quantificação da dureza da solução. Outra metodologia que auxiliou na linha de pesquisa foi a metodologia da ABNT NRB 10005 de 2004 que previu o procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos.

De acordo com a metodologia proposta em APHA (2005), para o cálculo de dureza segue as seguintes fórmulas para cálcio e magnésio.

Para dureza total:

$$Dureza\ total = \frac{(V1-Vb1) \times fc \times 0,01 \times 1000}{V} = mg\ CaCo3/L \quad (1)$$

Para cálcio:

$$\frac{(V2-Vb2) \times fc \times 0,01 \times 40,08 \times 1000}{V} = mg\ Ca/L \quad (2)$$

Onde,

V1 = Volume gasto de EDTA com indicador Negro de Eriocromo (L)

Vb1 = Volume gasto de EDTA no branco. (L)

V = Volume da amostra. (L)

V2 = Volume gasto de EDTA com indicador Murexida. (L)

Vb2 = Volume gasto de EDTA no branco. (L)

Fc = 1,012

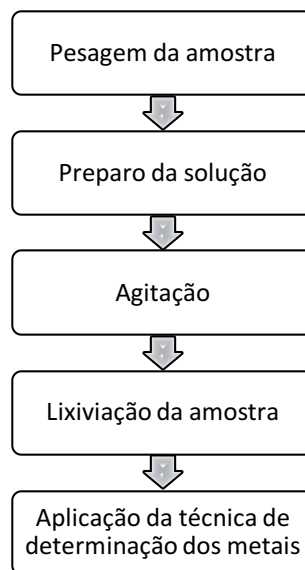
Para magnésio:

$$[Dureza\ total\ mg\ CaCO_3/L - Dureza\ de\ cálcio\ mg\ CaCO_3/L] \times 0.243 = mg\ Mg/L$$

(3)

Baseado nesses estudos e normas, definiu-se a metodologia de preparo da amostra e obtenção dos valores de metais extraídos na lixiviação. O fluxo de análise segue como na Figura 3.

Figura 3: Fluxo de análise dos metais extraídos.



### 5.2.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização das análises, foram usadas duas técnicas de quantificação de metais, em ambas, a escória passou por um tratamento ácido com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A escolha do ácido sulfúrico como agente lixivante, baseou-se na metodologia aplicada por Freitas (2017), onde foram testadas lixiviações com água, ácido clorídrico concentrado (HCl) e ácido sulfúrico concentrado 98% (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Foram preparadas soluções de ácido sulfúrico em diferentes concentrações e testados dois tempos de agitação. Os testes foram feitos em duplicata e seguiu-se o fluxo de análise conforme descrito na Figura 3.

- Pesagem da amostra

A amostra coletada pela empresa possuía uma granulometria de 0 a 19 mm e apresentava algumas impurezas inerentes a forma de estocagem. Foram pesadas aproximadamente 1g de amostra de escória, em balança de precisão tarada, com incerteza de quatro casas decimais.

- Preparo da solução

Foram preparadas soluções de ácido sulfúrico em diferentes concentrações, a 1N, 0,5N, 0,1N e 0,05N. Em um erlenmeyer de 250 mL, foram adicionadas a amostra e a solução, com um volume total de 100 mL.

- Agitação

Os frascos foram colocados cuidadosamente para agitação a 150 rpm. Primeiramente, 10 frascos contendo as duplicatas de 1N, 0,5N, 0,1N e 0,05N foram agitados por 30 minutos e retirados para análise.

Novamente, mais 10 frascos, preparados igualmente aos anteriores, foram colocados cuidadosamente para uma agitação de 60 minutos e retirados para análise.

- Aplicação da técnica de determinação dos metais

Os resultados a serem apresentados foram obtidos pela técnica de titulação com EDTA 0,1 N – Método de dureza, baseada nos métodos de determinação de metais do Livro Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005).

Para titulação, a solução lixiviada foi diluída em uma proporção de 1:10 até completar 100 mL de solução final (10 mL de solução lixiviada + 90 mL de água destilada).

### 5.3 CONTEXTUALIZAÇÃO GERAL DA PESQUISA

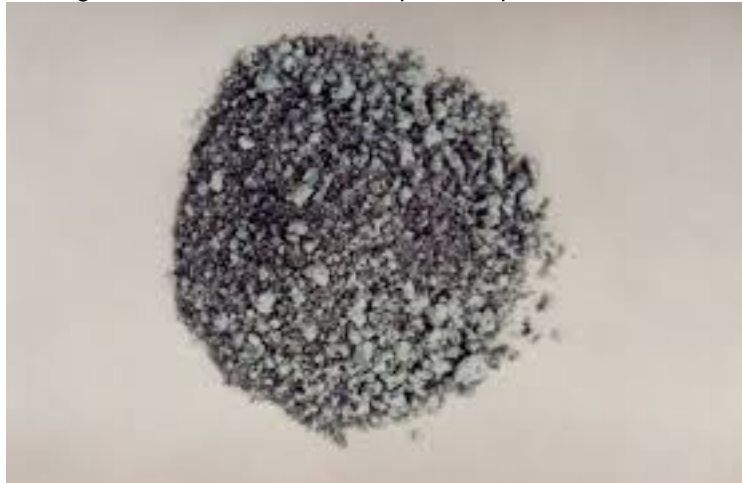
Este projeto de pesquisa teve como objeto de estudo a escória LD, um coproduto do processo de produção do ferro gusa da empresa ArcelorMittal, localizada no município Serra, Espírito Santo, como mostra a Figura 4.

Figura 4: Vista da planta siderúrgica ArcelorMittal. Fonte: Google Maps



A escória LD ou BOF, é separada do aço líquido por diferença de densidade no interior do conversor (TERRA; SOUZA, 2017), e mediante separação completa, a escória é vertida em um “pote de escória” (ARCELORMITTAL TUBARÃO, 2016). Após sua retirada, é transportada a um local adequado onde é basculada e, então resfriada por jato de água. A velocidade com que é resfriada causa tensões na escória, o que facilita processos subsequentes de recuperação de material metálico e destinação da escória em pátios de estocagem (FREITAS, 2017). A Figura 5, ilustra a escória de aciaria após o processo de resfriamento.

Figura 5: Escória de aciaria tipo LD, após resfriamento.



A coleta da amostra foi realizada pela empresa Kaeme, que presta serviços à ArcelorMittal, de acordo com a norma da ABNT NBR 10007 de Amostragem de Resíduos Sólidos. Foram coletados e ensacados 10 kg do material, com granulometria de 0 a 19 mm (Figura 6). O local da coleta foi o Pátio 02, realizada com auxílio de uma pá, no dia 02 de outubro de 2018 às 09:00 horas da manhã.

Figura 6: Amostra de Escória LD utilizada nas análises.



Para o tratamento de lixiviação ácida, foram utilizadas as soluções do Laboratório de Saneamento Ambiental da UFES – LABSAN. Planejou-se realizar a quantificação dos metais por duas técnicas, uma delas é a metodologia de dureza através da titulação com EDTA, realizada no LABSAN. A metodologia de espectrometria de absorção atômica é realizada no Laboratório de Química – LABPETRO, também na Universidade Federal do Espírito Santo, através do equipamento de espectrometria de absorção atômica.

A escória provida para esse estudo apresenta uma massa específica de 2,9 g/cm<sup>3</sup> e a Tabela 3 e 4, apresentam sua composição química.

Tabela 3 – Composição química da escória de aciaria.

Resultado (%)	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe Total
	23 a 46	5 a 13	11 a 15	0,8 a 4	14 a 22

*\*Informações fornecidas pela ArcelorMittal.*

Tabela 4 – Demais parâmetros da escória de aciaria.

Parâmetro	Resultado (%)
Na <sub>2</sub> O	0,17
MgO	5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,3
SO <sub>3</sub>	0,16
K <sub>2</sub> O	<0,1
TiO <sub>2</sub>	0,36
SrO	0,1

*\*Informações fornecidas pela ArcelorMittal.*

A técnica de lixiviação ácida foi testada nesse estudo com o intuito de extrair os metais presentes na escória, uma vez que esse coproduto é considerado um resíduo de classe II B, ou seja, não perigoso e inerte, de acordo com a Norma da ABNT NBR 10.004/2004. Resíduos assim classificados são aqueles que, *“quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou desionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor”* (ABNT NBR 10004, 2004).

Inicialmente foram testados dois tipos de ácido, clorídrico e sulfúrico, de acordo com a metodologia adotada por Freitas (2017) em seu estudo de lixiviação de escória de aciaria para produção de sulfato de ferro e sulfato de magnésio.

A técnica de determinação do teor de metais na solução lixiviada, é retirada

do livro Standard Methods For The Examination Of Water Wastewater, 2005. Foram determinadas as quantidades de cálcio em mg Ca/L e a dureza de cálcio como mg CaCO<sub>3</sub>/L. Para a determinação dos valores de magnésio na solução, estima-se a diferença entre dureza total e dureza de cálcio em função de CaCO<sub>3</sub>/L.

## 6. RESULTADOS E DISCURSÕES

A Tabela 5 apresenta os valores obtidos de Ca e Mg em mg/L de solução lixiviada, calculados a partir da dureza total.

Tabela 5: Valores obtidos para análise de Ca e Mg na solução lixiviada.

Amostra	Peso (g)	Tempo de agitação (min)	Concentração de H2SO4 (N)	Valor gasto com EDTA (L)	Dureza total CaCO <sub>3</sub> /L	Cálcio mg Ca/L	Magnésio mg Mg/L
A1	1,01	30	Água	0,0017	17,2	6,08	2,7
				0,0015			
A2	1,03	30	0,05	0,0037	37,44	15,41	5,35
				0,0038			
A3	1,00	30	0,1	0,0042	42,5	19,06	5,7
				0,0047			
A4	1,03	30	0,5	0,0052	52,62	24,34	6,87
				0,006			
A5	1,06	30	1	0,008	80,96	30,42	12,28
				0,0075			
A6	1,04	60	Água	0,0018	18,22	6,08	2,95
				0,0015			
A7	1,02	60	0,05	0,005	50,6	19,06	7,66
				0,0047			
A8	1,02	60	0,1	0,0049	49,59	24,34	6,14
				0,006			
A9	1,02	60	0,5	0,0072	72,86	36,5	8,84
				0,009			
A10	1,03	60	1	0,015	151,8	44,62	26,05
				0,011			

Nos gráficos 1, 2 e 3, as comparações são feitas entre os diferentes tempos de agitação, sendo a linha azul referente ao tempo de 30 minutos, e a linha laranja referente ao tempo de 60 minutos de agitação.



Gráfico 1: Valores de dureza total da solução lixiviada.

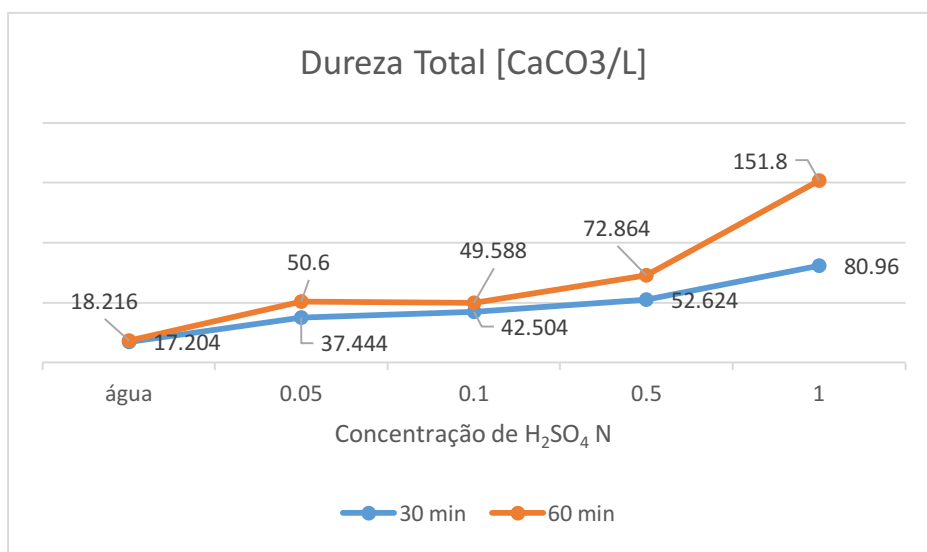


Gráfico 2: Valores de Ca disponíveis na solução lixiviada.

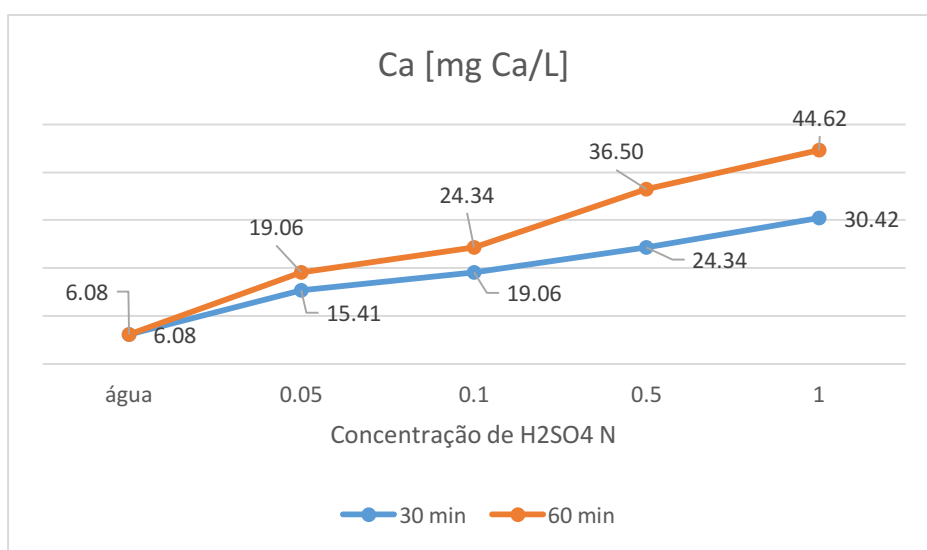
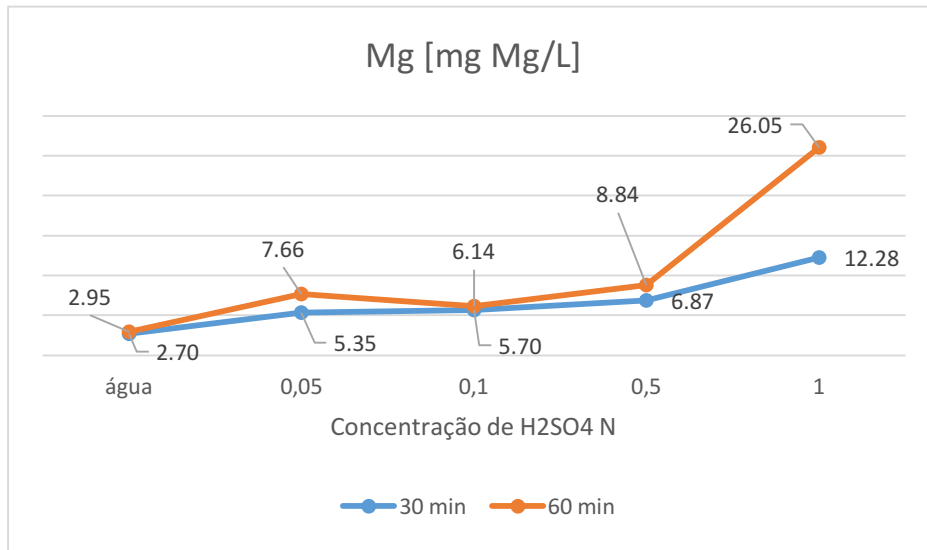


Gráfico 3: Valores de Mg disponíveis na solução lixiviada.



Nos Gráficos 1, 2 e 3 é possível verificar que os valores de dureza total, bem como Ca e Mg em mg/L disponibilizados na solução lixiviada, crescem de acordo com o aumento da concentração de ácido sulfúrico. Para os diferentes tempos de agitação, houve diferença nos valores dureza total, bem como de Ca e Mg em mg/L extraídos para solução. Somente nas amostras lixiviadas com água não houveram diferenças nos valores extraídos, em relação ao tempo de agitação. Em todos os casos, para um tempo maior de agitação e contato da escória com a solução ácida, apresentaram valores maiores em termos de quantidade de metal extraído.

É possível verificar que o comportamento do Gráfico 1, dureza total, é bem semelhante ao de Mg mg/L e que em ambos, com concentrações de 1N de solução ácida, os valores obtidos crescem consideravelmente em um tempo de agitação de 60 minutos. Pode-se prever, para uma futura análise, que com concentração de solução ácida a 1N, quanto mais longa a agitação, maior a dureza total da solução e maior a extração de Mg em mg Mg/L.

A quantidade de magnésio pode ser estimada como a diferença entre a dureza total e a dureza de cálcio, uma vez que os metais capazes de interferir na titulação de cálcio, não possuem concentrações suficientes para causar essa interferência. Dessa forma, e diante dos valores obtidos, podemos assumir que existem na amostra lixiviada, concentrações de Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>, superiores a

20mg/L,  $Al^{3+}$ , superiores a 5mg/L entre outros, que causaram interferências (concentrações estipuladas no método de APHA, 2005).

No decorrer do projeto, cada amostra (A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9 e A10) foi diluída em dois erlenmeyer com volume final de 100 mL, pois o método previa titulação com dois indicadores diferentes. Essa técnica foi testada varias vezes ate que se encontrasse uma situação ideal, soluções foram diluídas 1:10, 1:100, 1:1000, porém os valores obtidos eram muito inconsistentes e não conferiam credibilidade ao projeto. Em algumas titulações, não foi possível atingir o ponto de viragem, gastando uma bureta inteira de solução de EDTA e não obtendo resultado satisfatório. Essa dificuldade pode ter sofrido influencia de muitos fatores, entre eles podemos questionar a validade dos reagentes utilizados, a falta de prática laboratorial do estudante, as concentrações de íons interferentes, causando erros no método aplicado, além de valores de pH muito baixos na solução lixiviada, obrigando o uso em excesso de NaOH para correção do mesmo. Nestes casos, a solução adquiria coloração amarelada, o que prejudicava a real tonalidade dos indicadores utilizados.

A técnica de titulação considerou somente o cálculo para cálcio e magnésio. Deve-se buscar por outras tecnologias que nos permitam quantificar metais em soluções aquosas e de composição não totalmente conhecida, bem como a efetiva aplicação da técnica de espectrometria de absorção atômica.

A metodologia que baseou esse estudo, aplicada por Freitas (2017), compara a concentração dos metais em (mg/L) presentes nas soluções com a concentração encontrada na solução lixiviada. De acordo com as Tabelas 6 e 7, é possível verificar que houve a extração de metais após a lixiviação, a qual foi mais significativa para ferro, magnésio e cálcio.

Tabela 6: Teor de metais na escória de aciaria LD. Fonte: Adaptado FREITAS (2017)

Elemento Químico	Diluição de 1000x (%)	Diluição de 50x (%)	Média (%)
Alumínio	3,00	2,32	2,66
Ástato	-	-	-
Bário	1,40	0,12	0,76
Cálcio	46,60	46,60	46,60
Cádmio	0,72	0,06	0,39
Cobalto	0,16	-	0,08
Cromo	0,48	0,38	0,43
Cobre	1,00	0,04	0,52
Ferro	20,86	22,10	21,48
Potássio	2,40	0,56	1,48
Magnésio	14,90	14,32	14,61
Manganês	2,26	3,36	2,81
Níquel	0,20	-	0,10
Silício	1,24	0,32	0,78
Estrôncio	-	0,02	0,01
Zinco	-	0,22	0,11

Tabela 7: Teor de metais na solução lixiviada. Fonte: Adaptado FREITAS (2017)

Elemento Químico	Diluição de 1000x (%)	Diluição de 50x (%)	Média (%)
Alumínio	0,66	1,16	0,91
Ástato	-	-	-
Bário	0,41	0,02	0,21
Cálcio	5,80	7,54	6,67
Cádmio	-	0,14	0,07
Cobalto	-	-	-
Cromo	0,10	0,12	0,11
Cobre	-	-	-
Ferro	11,64	11,22	11,43
Potássio	-	0,26	0,13
Magnésio	7,00	7,40	7,20
Manganês	1,56	1,46	1,51
Níquel	-	-	-
Silício	0,70	0,26	0,48
Estrôncio	-	-	-
Zinco	0,50	-	0,25

O quociente das porcentagens de metal na solução lixiviada (Tabela 7) pelo teor de metal na amostra de escória LD (Tabela 6), corresponde ao potencial de formação de sulfatos. Dessa forma, em termos de magnésio presente na amostra, tem-se um total de 49,3% (FREITAS, 2017).

Apesar de apresentar resultado satisfatório em relação a extração de magnésio, o artigo não deixa claro em qual meio ocorreu a extração, porém conclui que o ácido sulfúrico teve performance positiva como agente lixiviante.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

A fim de obter resultados precisos e seguros, esperou-se testar outra técnica de determinação dos metais de interesse, extraídos na solução lixiviada. Devido a interferências externas, não foi possível realizar a técnica de espectrometria de absorção atômica por chama, ficando esta, como expectativas para trabalhos futuros.

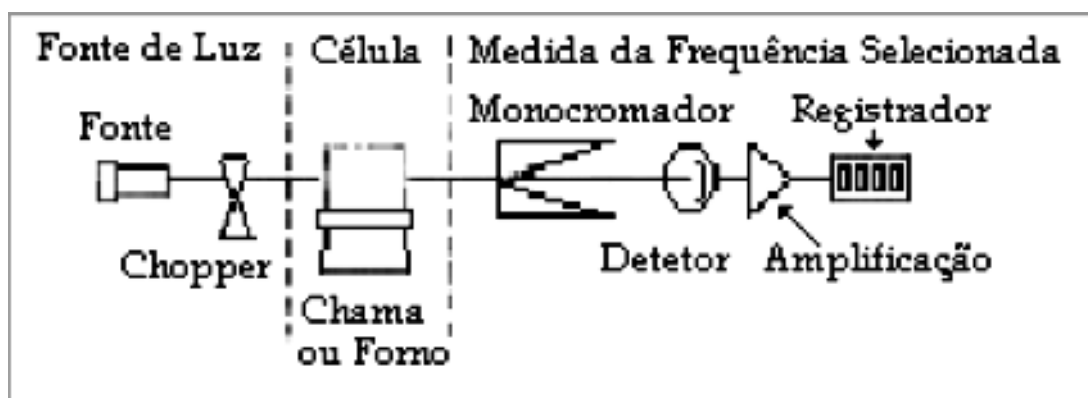
### 7.1 ESPECTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A relação existente entre a passagem e a concentração do meio onde passa o feixe de luz é explicada pela Lei de Beer, onde a absorção da luz na solução é proporcional à concentração molecular do soluto que nela encontra. A Lei de Beer indica que, em condições experimentais conhecidas, a absorvância será diretamente proporcional à concentração dos agentes responsáveis pelo processo de absorção. Dessa forma,  $A = a \cdot b \cdot c$ , onde “A” é a absorvância, “a” é o coeficiente de absorção, uma constante que é características das espécies absorventes, “b” é a medida do caminho feito pela luz na célula de absorção, e “c” é a concentração dos agentes absorventes (MUSTRA, 2009).

Existem alguns tipos de espectrometria de absorção atômica (AAS – Atomic Absorption Spectrometry), sendo os mais usados a ASS por chama e forno de grafite (KRUG et al., 2004). A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS - do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry) é a técnica mais utilizada para análises elementares em níveis de mg/L. Essa técnica tem por finalidade determinar quantitativamente, elementos como metais, semi metais e alguns não metais, em soluções que podem ser líquidas, gasosas ou sólidas. Para isso, a espectrometria de absorção atômica baseia-se na formação de átomos no estado fundamental que absorverão energia radiante em comprimento de onda equivalente ao da fonte de radiação, sendo possível assim, determinar a concentração do elemento de interesse (KRUG et al., 2004).

A Figura 7 apresenta os componentes básicos de um FAAS. Primeiramente é necessária uma fonte de radiação. Esse feixe de luz passa pela chama, na célula onde os átomos são produzidos. A luz é dispersada no monocromador, onde também é selecionado o comprimento da onda que será utilizada. O detector é responsável por medir a intensidade da luz e transformá-la em sinal elétrico, o qual será amplificado no amplificador. Por fim, o resultado da leitura é apresentado no registrador (MESQUITA, 2014).

Figura 7: Diagrama de um espectrômetro de absorção atômica (MESQUITA, 2014).



Dessa forma, a técnica de espectrometria de absorção atômica teria sido de grande significância na conclusão do projeto, uma vez que os valores dos metais seriam expressos em termos de porcentagem e seriam comparados com os valores em tabela fornecidos pela própria empresa do estudo (Tabela 1). Diante de tais valores, seria possível dizer sobre a viabilidade de se extrair metais de escoria de aciaria para usos em saneamento ambiental e outros. Tais metais possuem aplicações diversas na indústria e na agricultura como componente de fertilizantes, atuando como nutriente para diversas culturas.

## 8. CONCLUSÃO

O objetivo geral dessa pesquisa previa uma análise química da escória de aciaria como fonte alternativa de metais, cálcio e magnésio, para posterior utilização dos mesmos no saneamento ambiental.

A escória utilizada no experimento, apresentou as características químicas necessárias para a extração de cálcio e magnésio, possuindo em sua composição elementos como o óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO). Embora o pH da escória seja considerado alcalino, o que é ideal para a técnica de titulação com EDTA, o pH da solução lixiviada se apresentou bem baixo, em uma média de 2,0, o qual teve que ser ajustado com solução de hidróxido de sódio até atingir um pH superior a 11. Verificou-se assim, que as concentrações de ácido utilizadas neste experimento, não foram suficientes para manter a alcalinidade da solução lixiviada, uma vez que, com o aumento da concentração de ácido, houve um maior gasto de solução de NaOH. Faz-se necessário, para um próximo estudo, testes com ácido sulfúrico em concentrações menores do que as expostas nessa pesquisa.

Como era esperado, o tratamento com água apresentou metade dos valores de cálcio e magnésio obtidos com ácido sulfúrico, reafirmando a metodologia testada por Freitas, (2017), em que o agente lixiviante ideal era um ácido.

O desenvolvimento do presente estudo possibilitou provar que é possível extrair metais da escória de aciaria, e que existem várias técnicas para determinação e quantificação dos mesmos. Além disso, também abriu um leque de possibilidades do uso desses metais extraídos, os quais podem ser considerados fontes alternativas sustentáveis no desenvolvimento de outros projetos. Empresas produtoras de aço e, conseqüentemente, geradoras do coproduto escória, podem também expandir seu mercado de venda, maximizando os lucros, economizando espaço físico na estocagem do coproduto e diminuindo gastos com destinação em aterros.

Dada a importância do assunto, torna-se necessário o desenvolvimento de projetos que capturem e precipitem os metais encontrados na composição da escória, não se limitando a cálcio e magnésio. Tal área de estudo irá acrescentar-

se a um vasto campo de pesquisa sobre a escória, como por exemplo seu uso na construção civil, como leito filtrante ou na agricultura, como corretora de acidez de solo.

Por fim, conclui-se que a técnica de titulação testada atende a proposta de remoção dos metais da escória de aciaria por lixiviação ácida. Contudo, devido as fragilidades de tal técnica, entende-se que é necessário e fundamental o uso de outras mais avançadas, de modo a apresentar resultados mais confiáveis e precisos dos valores de metais extraídos na lixiviação.



## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO M., SOUZA J., ENSSLINS., ENSSLIN L. **Como construir conhecimento sobre o tema de pesquisa? Aplicação do processo Proknow-C na busca de literatura sobre avaliação do desenvolvimento sustentável.** Revista de Gestão Social e Ambiental - RGSA, São Paulo, v. 5, n. 2, p. 47-62, mai/ago. 2011

APHA. American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21st ed. Washington, 2005.

ARCELORMITTAL TUBARÃO (Brasil) (2015). **Escória de Aciaria LD.** Disponível em: <[http://tubarao.arcelormittal.com/produtos/co\\_produtos/catalogo\\_produtos/escoria\\_aciaria\\_ld/introducao.asp](http://tubarao.arcelormittal.com/produtos/co_produtos/catalogo_produtos/escoria_aciaria_ld/introducao.asp)>. Acesso em: 20 julho de 2018.

ARCELORMITTAL TUBARÃO (Brasil) (2015). **Outras aplicações para as Escórias de Aciaria.** Disponível em: <<http://tubarao.arcelormittal.com/produtos/coprodutos/outras-aplicacoes/index.asp>>. Acesso em: 20 julho de 2018.

ArceloMittal Brasil S/A. **Relatório de Sustentabilidade 2016.** MG - Belo Horizonte. 2016.

Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM). **Gestão de Coprodutos: Panorama do Setor Siderúrgico.** Brasília: ABM, 2008.

CAMPOS, A. A. **Desenvolvimento de escória sintética sintetizada para a produção de aços elétricos de grão orientado (GO).** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2009.

COSTA. K., GUIMARÃES A., REIS M., SANTANA C. **Estudo do processo de lixiviação controlada da escória de aciaria em Extrator Soxhlet visando emprego em pavimentos.** Revista Matéria, v.22, n.2. 2017.

COSTA K. **Estudo exploratório do processo de lixiviação controlada da escória de aciaria visando emprego em pavimentos.** Trabalho de Conclusão

de Curso. Instituto Militar de Engenharia (IME). Rio de Janeiro. 2014.

CUNHA D., CALIJURI M. **Atribuições da engenharia ambiental e seu papel para a sustentabilidade.** Pag 119-127. Cap 6. 2013.

FELÍCIO, E. **Estudo da implementação de conceito da produção enxuta para redução de resíduos em uma manufatura do ramo siderúrgico.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal De Juiz de Fora. Juiz de Fora. 2012.

FERENHOF H., VIGNOCHI L., SELIG P., LEZANA A., CAMPOS L. **Environmental management systems in small and medium-sized enterprises: An analysis and systematic review.** Journal of Cleaner Production 74 (2014) 44 e 53. 2013.

FERNANDES N., BARRETO N., MACHADO A., ROCHA G. **Estudo comparativo entre metodologias utilizadas para determinação de dureza em soluções aquosas.** Rio de Janeiro, 2015.

FREITAS S., BARROS E., ASSIS P., MARTINS M. **Lixiviação de escória de aciaria para produção de sulfato de ferro e sulfato de magnésio.** 8º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos. Curitiba. 2017.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE – FUNASA. **Manual prático de análise de água – Manual de bolso.** Engenharia de Saúde Pública. Brasília, 2004 1ª ed 146 p.

GERDAU. **Coprodutos.** Disponível em: <<https://www.gerdau.com/pt/meio-ambiente-e-responsabilidade-social/meio-ambiente/co-produtos>>. Acesso em: 23 julho de 2018.

GUO J., BAO Y., WANG M. **Steel slag in China: Treatment, recycling, and management.** Waste Management 78 (2018) 318–330. 2017

HECK, N. C. **Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos I-A.** UFRGS/DEMET. Disponível em: <<http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06631/Lixiviacao.pdf>> Acesso em: 29 de maio de 2018.

Instituto Aço Brasil (IABR) (Brasil). **Processo Siderúrgico**. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/aco/processo--introducao.asp>>.

Acesso em: 18 abril de 2018.

Instituto Aço Brasil (IABR). **Relatório de Sustentabilidade**. Rio de Janeiro: IABR, 2014.

Instituto Aço Brasil (IABR). **Relatório de Sustentabilidade**. Rio de Janeiro: IABR, 2016.

International Organization for Standardization (ISO). Disponível em: <<https://www.iso.org/home.html>> Acesso em: 10 de outubro, 2018.

KRUG F., NÓBREGA J., OLIVEIRA, P. **Espectrometria de Absorção Atômica - Parte 1. Fundamentos e atomização com chama**. 2004.

MESQUITA, G. **Metodologias de preparo de amostras e quantificação de metais pesados em sedimentos do Ribeirão Samambaia, Catalão - GO, empregando Espectrometria de Absorção Atômica**. Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão, 2014.

MILLER, T. W. *et al.* Oxygen Steelmaking Process. In: FRUEHAN, Richard J.. **The Making, Shaping and Treating of Steel: Steel Making and Refining** Volume. 11. ed. Warrendela: AISE Steel Foundation, 2012. p. 475-524.

MOREIRA, C. **Características e Desempenho da Escória de alto forno como Agregado para Utilização em Camadas granulares de Pavimentos**. 37<sup>a</sup> Reunião Anual de Pavimentação. 11<sup>o</sup> Encontro Nacional de Conservação Rodoviária. Goiânia – Goiás, 2006.

MUSTRA, C. **Aplicação da técnica de espectrofotometria de absorção atômica na análise de metais e metaloides em amostras biológicas**. Preparação de amostras por digestão com a tecnologia micro-ondas. Universidade de Lisboa, 2009.

RAIJ, B. **Determinação de cálcio e magnésio pelo EDTA em extratos ácidos de solos**. São Paulo, s.d.

REINA D., ENSSLIN S., ENSSLIN L., REINA D. **Seleção e análise do perfil da produção científica sobre o tema seleção de projetos.** Artigo – administração geral. REGE, São Paulo – SP, Brasil, v. 21, n. 1, p. 3-25, jan./mar. 2014

STRIGAC J., STEVULOVÁ N., MIKUSINEC J., VARECKA L., HUDECOVA D. **Antimicrobial Efficiency of Metallurgical Slags for Application in Building Materials and Products.** Buildings 2018, 8, 33. 2017.

TANG X., WU M., LI R., WANG Z. **Prospect of recovering phosphorus in magnesium slag-packed wetland filter.** Environ Sci Pollut Res. pag 22808 a 22815. 2017.

TERRA B., SOUZA L. **Utilização de escória de aciaria no pós-tratamento de efluente de lagoa de polimento aplicada no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2017.

TSUKASAKI, A., SUZUMURA, M., NISHIJIMA, W. **Fractionation of phosphorus in steelmaking slags and aquatic particulate materials using a sequential extraction technique** pp. 183-189, 2015.

ZALETT, E. R.; SOUZA, L. **Estudo de viabilidade da utilização da escória de aciaria na redução da expansão causada no concreto pela reação álcali-agregado.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco. 2012.

Worldsteel Association AISBL (WSA) (BÉLGICA). **Statistics.** Disponível em: <<https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics.html>> Acesso em: 20 abril de 2018

YI H., XU G., CHENG H., WANG J., WAN Y., CHEN H. **An overview of utilization of steel slag.** Procedia Environmental Sciences 16 (2012) 791 – 80.