

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS
E TECNOLOGIAS – UNACET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

LUANA MILAK FURMANSKI

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE CAREPA DE LAMINAÇÃO DE
AÇO EM PROCESSO DE OBTENÇÃO DE SULFATO FERROSO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson
Coorientadora: Prof. Dra. Ângela Beatriz Coelho Arnt

**CRICIÚMA
2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

F986e Furmanski, Luana Milak.

Estudo da utilização de carepa de laminação de aço em processo de obtenção de sulfato ferroso / Luana Milak Furmanski ; orientador: Michael Peterson ; coorientadora: Ângela Beatriz Coelho Arnt. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2016.

115 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2016.

1. Resíduos sólidos – Reciclagem. 2. Carepa – Reciclagem. 3. Sulfato ferroso – Material. I. Título.

CDD. 22. ed. 620.17

Luana Milak Furmanski

Estudo da utilização de carepa de laminação de aço em processo de obtenção de sulfato ferroso.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 26 de fevereiro de 2016.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Karina Donadel Carvalho
Centro Universitário Barriga-Verde - UNIVABE

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus por me guiar sempre, iluminando-me, principalmente nos momentos mais difíceis.

Agradeço, incondicionalmente, aos meus pais Onézio e Valdenir e, também, ao meu irmão Thiago pelo companheirismo, força, apoio, compreensão, confiança e carinho dedicados. Ao meu namorado João Lênio por me apoiar, demonstrar carinho sempre e aceitar minhas ausências, ficando sempre do meu lado e me apoiando, principalmente, na reta final da escrita dessa dissertação.

Meu agradecimento especial também vai ao professor Dr. Michael Peterson pela imensa contribuição prestada durante todo o mestrado, inclusive, me ajudando a crescer pessoal e profissionalmente.

Agradeço especialmente ao Dr. Marcio Roberto da Rocha. Aproveito para agradecer também à Dra. Ângela Arnt, bem como aos professores do PPGCEM que tive mais contato e à Vivian que, de alguma maneira, contribuíram no período do mestrado.

Assim como, agradeço aos professores doutores Adriano Michael Bernardin, Karina Donadel Carvalho e Tiago Elias Allievi Frizon por terem aceitado o convite como participantes da banca de defesa da dissertação, contribuindo para o término e êxito do trabalho.

Agradeço os funcionários do Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT) da UNESC, Leticia, Mateus, Augusto e Juarez, que também contribuíram auxiliando nos laboratórios da Instituição.

E, também, às bolsistas Julia, Karoline e Thuani que, em algum período de desenvolvimento desta pesquisa, auxiliaram nos testes experimentais; foi uma longa e trabalhosa pesquisa.

Meu muito obrigada, também especial, aos meus queridos amigos e parceiros da turma de mestrado: Andrigo, Camila, Jeanini, Lisandro, Monize, Nayadie, e novamente à Letícia, que estavam diariamente fazendo parte da minha vida, em momentos de lazer e de estudo, auxiliando nas dúvidas e trocando conhecimentos e experiências.

À Jeanini Jiusti, também, pela realização das análises de quantificação por Rietveld, assim como ao professor João Batista Marimon da Cunha que realizou o ensaio de espectroscopia Mössbauer. Ambos foram muito prestativos e não mediram esforços para que pudessem finalizá-los a tempo.

Por fim, agradeço ao Programa de Suporte à Pós-Graduação de Instituições de Ensino Particulares – PROSUP / Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelos recursos disponibilizados para o desenvolvimento do mestrado e da pesquisa.

“Não é o mais forte que sobrevive,
nem o mais inteligente, mas o que
melhor se adapta às mudanças.”

(Leon C. Megginson)

RESUMO

A aplicação de resíduos para o desenvolvimento de materiais tem suas pesquisas cada vez mais frequentes. Além da inovação, da produção de materiais alternativos e do aumento da potencialidade de um material até então descartado, tem-se a contribuição com o meio ambiente por meio da minimização de impactos ambientais adversos. A carepa de laminação de aço é um resíduo sólido gerado na indústria metalúrgica. Essa é formada em função da oxidação de tarugo ou placa de aço, portanto, sendo composto por óxidos, basicamente de ferro. O teor de óxidos de ferro nas formas de magnetita, wustita e hematita é de 97 %, sendo cerca de 67 % de ferro elementar. Devido à composição, foi utilizado como precursor de sulfato ferroso, que era o principal objetivo da presente pesquisa. Inicialmente, produziu-se sulfato ferroso mono hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a partir de uma rota química, a qual consiste em ataque por ácido sulfúrico em solução aquosa, filtração, concentração, resfriamento e cristalização. Em seguida, conseguiu-se produzir o sulfato ferroso hepta hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) após adaptações dessa rota e uso de etanol. A carepa também foi submetida a tratamentos térmicos visando a redução de óxidos estáveis, constatando a redução total da hematita e, conseqüentemente, a melhora no processamento do produto químico. Dois planejamentos experimentais fatoriais foram realizados, um para o tratamento térmico da carepa e outro para a produção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, verificando a influência de cada parâmetro variado e suas interações. No planejamento experimental do tratamento térmico da carepa variou-se temperatura e tempo de patamar em uma atmosfera inerte de nitrogênio, enquanto no da produção de sulfato ferroso variou-se a quantidades dos reagentes aplicados, a água e o ácido sulfúrico. Na produção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, além da análise estatística, também foi realizada análise cinética, avaliando a concentração de Fe^{+2} e a massa formada de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em função do tempo. Com relação às análises de caracterização utilizadas no decorrer de toda a pesquisa, ou seja, aplicadas no resíduo ou nos materiais obtidos, tem-se: difração de raios X, fluorescências de raios X, espectrofotometria de absorção atômica, classificação do resíduo de acordo com a ABNT NBR 10004/2004, espectrofotometria de UV-Vis, análise térmica diferencial e termogravimetria, espectroscopia por Mössbauer e quantificação também por Rietveld. Por fim, concluiu-se a comprovação da potencialidade da carepa na produção de sulfato ferroso n-hidratado, a eficiência neste processo e a qualidade do material formado. Quando comparado, o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, com a amostra comercial, constatou-se que

intensidade dos picos (DRX) do material obtido foi superior, o comportamento térmico foi semelhante e a pureza apresentou-se mais elevada (99,83 %). Com relação ao rendimento do processo de produção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a partir da carepa, este é superior a 70 %.

Palavras-chave: Resíduo sólido. Carepa. Processamento químico. Sulfato ferroso. Tratamento térmico. Planejamento estatístico.

ABSTRACT

The application of waste to the development of materials has its increasingly frequent research. In addition to the innovation, the production of alternative materials and increasing the potential of a material previously discarded, can be observed the contribution to the environment by minimizing adverse environmental impact. The mill scale iron waste is a solid waste generated in the metal industry. That is formed due to the oxidation of billet or steel plate, therefore being composed of oxides, basically of iron. The iron oxide content in magnetite, hematite and wustite phases is 97 % with around 67 % of the elemental iron. Due to its composition was used as precursor of ferrous sulfate, which was the main objective of this research. Initially produced is monohydrated ferrous sulfate ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) from a chemical route which consists of attack by sulfuric acid in aqueous solution, filtration, concentration, cooling and crystallization. Then it was able to produce ferrous sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) after adjustments this route and use of ethanol. The mill scale also had heat treatment to reduce stable oxides, noting the total reduction of hematite and, consequently, the improvement in chemical processing. Two factorial experimental designs were performed, one for the heat treatment of the mill scale and another for the production of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, checking the influence of each parameter varied and their interactions. In the experimental design of the heat treatment of mill scale, it was varied temperature and hold time in an inert atmosphere of nitrogen, while in the production of ferrous sulfate was varied the amount of applied reagents, water and sulfuric acid. In the production of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, in addition to statistical analysis, kinetic analysis was also performed by assessing the concentration of Fe^{+2} and the mass formed of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in function of time. The characterization analyzes used in the course of all the research, applied to the obtained residue and materials, were: X-ray diffraction, X-ray fluorescence, atomic absorption spectrophotometry, classification according to ABNT NBR 10004/2004, UV-Vis spectrophotometry, differential thermal analysis and thermogravimetry, Mössbauer spectroscopy and Rietveld for phase quantification. Finally, it was concluded proven capability of the mill scale in the production of ferrous sulfate n-hydrate, efficiency in this process and the quality of the formed material. When compared $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, to the commercial sample, it was found that the peak intensity (XRD) obtained material was superior, the thermal behavior was similar and purity presented was

higher (99.83 %). The yield of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ production process from the mill scale, it is above 70 %.

Keywords: Solid waste. Mill Scale. Chemical processing. Ferrous Sulfate. Heat treatment. Statistical planning.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma representando níveis de classificação de P+L ..	28
Figura 2 - Diagrama ferro-oxigênio	31
Figura 3 - Análise das camadas de óxidos (carepa) formadas sobre a camada do substrato (aço) por meio da técnica de difração de elétrons retro espalhados (EBSD).....	32
Figura 4 - Produção de aço bruto em 10 ⁶ ton	34
Figura 5 - Proposta de produção de sulfato ferroso mono e hepta hidratados a partir da pirita.....	45
Figura 6 – Pontos de: (A) remoção da carepa formada sobre o tarugo de aço e (B) coleta da amostra simples em container	47
Figura 7 - Fluxograma esquemático da produção de sulfato ferroso.....	50
Figura 8 - Etapas do processo de obtenção de FeSO ₄ .H ₂ O, que consiste em: (A) reação sob aquecimento e agitação, (B) filtração para remoção da carepa residual, (C) segunda filtração visando maior eficiência, (D) concentração sob aquecimento, (E) final da etapa de concentração e (F) resfriamento a fim de intensificar a formação dos cristais de sulfato....	52
Figura 9 - Etapas do processo de FeSO ₄ .7H ₂ O, sendo (A) imersão da carepa em solução aquosa com ácido sulfúrico, (B) reação sob aquecimento e agitação, (C) filtração para remoção da carepa residual, (D) solução de sulfato ferroso filtrada, (E) adição de etanol para favorecimento da formação dos cristais com posterior sedimentação e (F) filtração da solução para retenção dos cristais	53
Figura 10 - Caracterização visual da amostra simples, oriunda do tarugo de aço SAE 1020.....	63
Figura 11 - Amostras oriundas de diferentes tipos de aço que compõem a amostra representativa	64
Figura 12 - Amostra representativa de carepa já com tamanhos mais homogêneos entre cada tipo de tarugo/placa de aço	65
Figura 13 - Difratoograma das amostras simples - AS e representativa - AR.....	68
Figura 14 - Difratoogramas das amostras simples (AS) e tratadas.....	73
Figura 15 - Difratoogramas dos materiais obtidos pela rota química realizada a 45 °C a partir da amostra simples (AS) e de uma amostra tratada termicamente (600 °C / 2h).....	80
Figura 16 - Difratoogramas dos materiais obtidos pela rota química realizada a 70 °C a partir da amostras tratadas termicamente	81
Figura 17 - Amostra de FeSO ₄ .H ₂ O produzida a partir da carepa.....	83
Figura 18 - Difratoograma da amostra de FeSO ₄ .H ₂ O a partir da amostra representativa (com pico indefinido).....	84

Figura 19 - Análise térmica da amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a partir da amostra representativa (com pico indefinido).....	84
Figura 20 - Análise térmica da amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comercial	85
Figura 21 - Soluções de sulfato ferroso coletadas a cada 15 min.....	89
Figura 22 - Curva cinética (C x t) da produção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	90
Figura 23 - Curva cinética (m x t) da produção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	91
Figura 24 - Desenho esquemático representando balanço de massa da produção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	92
Figura 25 - Amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ produzida a partir da carepa	93
Figura 26 - Difratoograma de uma amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ produzida .	94
Figura 27 - Difratoogramas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A) comercial e (B) obtido	94
Figura 28 - Análise térmica da amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ produzida a partir da carepa.....	97
Figura 29 - Análise térmica da amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comercial	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fatores avaliados e seus respectivos níveis para o planejamento experimental da produção de sulfato ferroso	54
Tabela 2 - Ensaios do planejamento fatorial da produção de sulfato ferroso	55
Tabela 3 - Fatores avaliados e seus respectivos níveis para o planejamento experimental do tratamento térmico	57
Tabela 4 - Ensaios do planejamento fatorial do tratamento térmico	57
Tabela 5 - Ensaio de lixiviação do resíduo.....	66
Tabela 6 - Ensaio de solubilização do resíduo	66
Tabela 7 - Composição química da carepa.....	68
Tabela 8 - Análise elementar da amostra representativa de carepa.....	69
Tabela 9 - Parâmetros Mössbauer para cada sítio identificado na amostra de carepa à temperatura ambiente	70
Tabela 10 - Quantificação das fases presentes nas amostras de carepa.	71
Tabela 11 - Quantificação das fases presentes nas amostras de carepa, sem determinação da fase amorfa	71
Tabela 12 - Quantificação das fases presentes na carepa após planejamento experimental referente ao tratamento térmico	74
Tabela 13 - ANOVA para o teor de wustita, quantificada por Rietveld	76
Tabela 14 - ANOVA para o teor de wustita, quantificada por Mössbauer	77
Tabela 15 - ANOVA para o teor de magnetita, quantificada por Rietveld	78
Tabela 16 - ANOVA para o teor de magnetita, quantificada por Mössbauer	78
Tabela 17 - Quantidade de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ formada após reprodução do planejamento experimental	87
Tabela 18 - ANOVA para a quantidade de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtida após processamento	88
Tabela 19 - Resultados obtidos para a análise das curvas cinéticas	89
Tabela 20 - Análise química de amostras de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	95
Tabela 21 - Comparação do teor de manganês presente em amostras comerciais de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	96

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
3.1 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS	25
3.2 CAREPA: RESÍDUO INDUSTRIAL DA METALURGIA	28
3.2.1 Alternativas tecnológicas com aplicação de carepa	35
3.2.1.1 Uso da carepa na indústria siderúrgica.....	36
3.2.1.2 Uso da carepa na formulação de materiais cerâmicos e cimentícios	37
3.2.1.3 Uso da carepa na produção de pigmento e produto químico por processos químicos e/ou térmicos	38
3.3 PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A PARTIR DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS	41
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
4.1 COLETA DA AMOSTRA DE RESÍDUO SÓLIDO.....	47
4.2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	48
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO	48
4.4 PRODUÇÃO DO SULFATO FERROSO	49
4.4.1 Planejamento estatístico para produção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	54
4.4.2 Análise cinética da produção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	55
4.5 TRATAMENTO TÉRMICO DA CAREPA	56
4.5.1 Tratamento térmico preliminar: amostra simples de carepa	56
4.5.2 Tratamento térmico: amostra representativa de carepa	57
4.6 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	58
4.6.1 Classificação do resíduo sólido	58
4.6.2 Difração de raios X	58
4.6.3 Fluorescência de raios X	59
4.6.4 Espectrofotometria de absorção atômica	59
4.6.5 Espectroscopia Mössbauer	60
4.6.6 Quantificação de fases por Rietveld	60
4.6.7 Análise térmica diferencial e termogravimetria	61
4.6.8 Espectrofotometria para determinação de Fe^{+2}	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 COLETA E PREPARO DA AMOSTRA DE RESÍDUO	63
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA CAREPA	63
5.2.1 Análise visual	63
5.2.2 Classificação do resíduo	64

5.2.3 Difração de raios X	67
5.2.4 Fluorescência de raios X.....	68
5.2.5 Espectrofotometria de absorção atômica por chama.....	69
5.2.6 Espectroscopia Mössbauer	70
5.2.7 Quantificação de fases por Rietveld	71
5.3 TRATAMENTO TÉRMICO DA CAREPA.....	72
5.3.1 Tratamento térmico da amostra simples de carepa	72
5.3.2 Tratamento térmico da amostra representativa de carepa	74
5.4 PRODUÇÃO DO SULFATO FERROSO	79
5.4.1 Sulfato ferroso mono hidratado – FeSO₄.H₂O.....	79
5.4.1.1 FeSO ₄ .H ₂ O a partir da amostra simples de carepa	79
5.4.1.2 FeSO ₄ .H ₂ O a partir da amostra representativa de carepa.....	83
5.4.2 Sulfato ferroso hepta hidratado – FeSO₄.7H₂O.....	86
6 CONCLUSÃO	101
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	103
REFERÊNCIAS	105

1 INTRODUÇÃO

A indústria metalúrgica, como tantas outras, gera uma quantidade significativa de resíduos sólidos, os quais precisam ter uma destinação ambientalmente adequada, respeitando as legislações ambientais vigentes. Segundo dados disponibilizados pelo Instituto Aço Brasil (2014), gera-se 594 quilogramas de coprodutos e resíduos para cada tonelada de aço produzido.

Os resíduos sólidos, quando considerados rejeitos pela empresa geradora, representam problemas e custos com armazenamento, transporte e disposição final adequada em aterros sanitários, inclusive, ainda maiores se o resíduo for considerado perigoso de acordo com norma específica para esse tipo de caracterização. A geração de resíduos e os impactos ambientais negativos associados, como alteração da qualidade da água, do solo e do ar, em caso de armazenamento e tratamentos inadequados, representa uma enorme problemática para o meio ambiente, o qual envolve as gerações presentes e futuras.

Em função disso, juntamente com outros fatores, como: cobranças por órgãos ambientais; iniciativas de pesquisas que comprovam o desenvolvimento de materiais com qualidade tendo como alvo os resíduos; necessidade em minimizar a quantidade de resíduos que tem suas potencialidades desperdiçadas quando não recebem tratamento que tenha em vista a não disposição final, a qual, conseqüentemente, conduz ao término da vida útil dos mesmos, entre outros, acarreta-se no crescimento da pesquisa relacionada com desenvolvimento de tecnologia e aplicação de resíduos como subprodutos alternativos para a produção de materiais. Isso, na maioria das vezes, representa uma iniciativa de produção mais limpa, que pode ainda se enquadrar em um projeto de valorização ambiental, desde que o mesmo seja viável ambiental e economicamente.

Para tanto, o projeto em questão estuda a reciclagem de um resíduo denominado carepa de laminação de aço para obtenção de um material com alto valor agregado e atração comercial por meio de um processamento químico.

A carepa é formada basicamente por óxidos de ferro devido à submissão do tarugo de aço ao gradiente térmico, no momento em que ocorre sua saída do forno à alta temperatura e entra em contato com o meio externo à temperatura ambiente, oxidando a superfície do mesmo. Em função deste alto teor de ferro, na forma de óxidos, e do baixo percentual de impurezas que normalmente apresenta, a carepa pode ser

facilmente utilizada para desenvolvimento de produtos químicos à base de ferro, assim como outros materiais.

Este resíduo é mais comumente aplicado e estudado como matéria prima para a formulação de produtos cerâmicos, limitando, na maioria das vezes, à sua simples incorporação em produtos de menor valor agregado, sem realmente aproveitar as potencialidades da carepa. Além disso, muitas vezes, os resíduos, no geral, costumam ser aplicados erroneamente em materiais com baixas exigências de qualidade.

O projeto em questão prevê a produção de sulfato ferroso em dois estados de hidratação, mono e hepta hidratados, por rotas químicas parcialmente distintas, visando à valorização ambiental do resíduo. No entanto, isso somente se dará por meio da análise de aspectos ambientais e econômicos, respeitando o meio ambiente e a saúde pública pela minimização de impactos negativos sobre estes, estudando a viabilidade tecnológica, avaliando o interesse mercadológico, os custos envolvidos com relação ao preço final do produto, entre outros fatores.

Ambas as rotas foram baseadas primordialmente na tese de Peterson (2008), analisando também os trabalhos de Cardoso (2012) e Vigânico (2009 e 2014) que, assim como nessa pesquisa, obtiveram sulfato ferroso a partir de resíduos industriais.

A busca por novas fontes alternativas para o desenvolvimento de sulfato ferroso é de extrema importância e necessidade, não apenas para contribuir com a demanda nacional, mas também possibilitar a reciclagem de resíduos que seriam descartados, tendo suas potencialidades desperdiçadas e conduzindo ao término do seu ciclo de vida. Além disso, a pesquisa contribui com a recente legislação brasileira que prevê a política nacional de resíduos sólidos, a qual prioriza o gerenciamento dado aos resíduos pelo processo de reciclagem em relação com a disposição final.

2 OBJETIVOS

Os objetivos que norteiam o trabalho de pesquisa encontram-se expostos a seguir, sendo subdivididos em geral e específicos.

2.1 OBJETIVO GERAL

- Desenvolver sulfato ferroso n-hidratado por meio de processo químico, tendo como precursor o resíduo carepa de laminação de aço.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral da proposta, são estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar e classificar o resíduo sólido denominado carepa;
- Desenvolver rotas químicas a fim de obter sulfato ferroso em diferentes estados de hidratação: mono e hepta, empregando otimizações no processamento;
- Realizar tratamento térmico na carepa em atmosfera inerte a fim de definir qual situação mais favorece a produção do sulfato ferroso, variando os parâmetros temperatura e tempo de patamar;
- Caracterizar os materiais produzidos: sulfato ferroso mono hidratado e sulfato ferroso hepta hidratado.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

A reciclagem e o reuso são considerados como uma maneira de resolver os problemas criados pelas limitações em se dar uma destinação adequada aos resíduos sólidos (AISSE et al., 2006).

Estes produtos secundários podem ser reutilizados diretamente ou podem ser reaproveitados como matéria-prima básica em outros processos industriais (CASAGRANDE et al., 2008) ou, ainda, passarem pelo processo de reciclagem.

A reciclagem é o processo de transformação pelo qual um resíduo sólido passa, envolvendo alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos (BRASIL, 2010). Já a reutilização pode ser definida como o processo de aproveitamento dos resíduos sólidos sem sua transformação biológica, física ou físico-química (BRASIL, 2010). Vale ressaltar que ambas as definições encontram-se na Lei 12.305/2010, a qual institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos.

O gerador do resíduo sólido busca tais alternativas e procura um meio onde este possa ser aceito, ao menor custo; e, caso não seja desenvolvida tal iniciativa, a indústria geradora tem de pagar às empresas licenciadas para coleta e recepção de resíduos (AISSE et al., 2006).

De acordo, ainda com a Lei 12.305/2010, os resíduos sólidos só são considerados rejeitos depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentando outra possibilidade que não seja a disposição final ambientalmente adequada em aterros sanitários.

Contudo, relacionando resíduos com oportunidades de negócios para uma empresa, Donaire (1999) cita a reciclagem de materiais, seja esta interna ou externamente, que tem trazido uma grande economia de recursos e a minimização de impactos ambientais. E ainda, de acordo com Casagrande et al. (2008), “seguir apenas os padrões mínimos expressos na legislação ambiental não é considerado suficiente para manter vantagens competitivas, sobretudo no mercado externo”.

Conforme Casagrande et al. (2008, p. 34):

A contínua necessidade, por parte do mercado, de novos produtos cerâmicos dotados de propriedades funcionais sempre melhores, tem

notadamente estimulado a pesquisa em direção à aplicação de materiais de baixo custo. Nos últimos anos, muitos foram os estudos que analisaram a possibilidade de reciclagem de uma vasta gama de resíduos industriais. A maior parte das pesquisas demonstrou a importância da reciclagem na proteção ambiental e no desenvolvimento tecnológico.

Analisando a recente legislação brasileira (Lei 12.305/2010), a mesma tem por objetivo criar uma Política Nacional de Resíduos Sólidos que priorize o tratamento e a reciclagem dada ao resíduo ao invés da disposição final ambientalmente adequada. Sendo que esta Política Nacional inclui as indústrias geradoras de resíduos sólidos, tais como as do setor siderúrgico.

Contudo, para qualquer ação que venha ser feita com o resíduo, seja reaproveitamento, reciclagem ou destinação final adequada em aterro sanitário, é necessário ter conhecimento a respeito de suas características, principalmente da classificação como perigoso ou não perigoso, a fim de auxiliar nas técnicas mais adequadas de manuseio, transporte e aplicação por exemplo. A ABNT NBR 10004/2004 é a norma brasileira específica para essa classificação, podendo enquadrar o resíduo em classe I (perigoso), classe IIA (não perigoso e não inerte) ou classe IIB (não perigoso e inerte).

Vale citar ainda que a ABNT NBR 10004/2004 tem como auxílio as normas ABNT NBR 10005 (procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos), 10006 (procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos) e 10007 (amostragem de resíduos sólidos), todas estas de 2004.

De acordo com Dal Molin (2010) apud Mantovani et al. (2013, p. 1), “através de processos de caracterização dos resíduos sólidos industriais é possível reavaliar estes materiais, os quais podem deixar de ser sinônimo de periculosidade à saúde humana e ao meio ambiente e passar a ser sinônimo de matéria-prima”.

Algumas vezes, a reutilização dos resíduos tem-se limitado à sua simples incorporação em produtos de menor valor acrescentado, com o fim de os inertizar e sem prejudicar as características do produto final, mas sem realmente aproveitar as suas potencialidades (COSTA, 2009).

A verificação das potencialidades de um resíduo se enquadra no mecanismo de valorização ambiental. A valorização do resíduo deve ser priorizada, com adequado controle, e não simplesmente destinar o

mesmo para as necessidades de pavimentação, que são as menores exigências de qualidade (ÂNGULO, 2000 apud ÂNGULO et al., s.d.). A aplicabilidade de resíduos deve sempre ter o objetivo de máxima valorização para o aumento da competitividade com os componentes tradicionais (ÂNGULO et al., s.d.).

A valorização ambiental de um resíduo é concretizada quando ocorre a transferência da tecnologia de reciclagem para o setor industrial e, conseqüentemente, com a produção de um novo material ou produto em escala comercial (PEREIRA, 2006).

No processo de valorização deve-se levar em consideração os aspectos ambientais e econômicos, avaliando assim a viabilidade do projeto em estudo por meio dos custos associados aos resíduos, tais como licenças ambientais, transporte, armazenamento, pré tratamentos necessários (PEREIRA, 2006), bem como os possíveis impactos ambientais, sejam estes positivos ou negativos, entre outros fatores.

A interação e a colaboração dos diversos atores envolvidos no processo (geradores do resíduo, potenciais consumidores, órgãos responsáveis pela gestão do meio ambiente e instituições de pesquisa envolvida) são fundamentais para o alcance dos objetivos e, por fim, para a concretização do projeto de valorização ambiental de resíduos (PEREIRA, 2006).

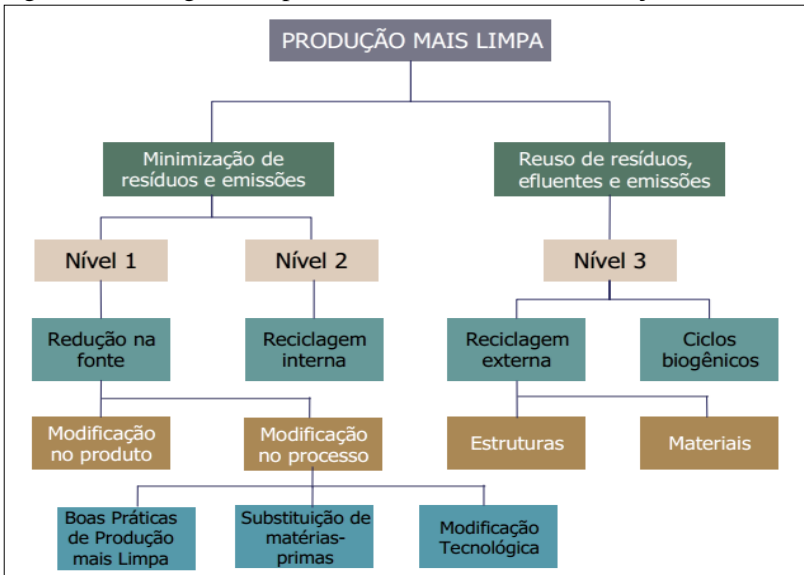
A viabilidade da valorização ambiental não depende somente das questões ambientais, depende obviamente, também, do fato da atração comercial do ponto de vista econômico-financeiro (COSTA, 2009). Segundo Costa (2009), a atração tem que surgir tanto do gerador de resíduos (que precisa reduzir custos com esta prática, incluindo as adaptações tecnológicas que facilitem a reutilização do resíduo) quanto para quem utilizará o resíduo, de maneira a obter um produto que apresente vantagens competitivas.

Por fim, vale citar que a viabilidade da valorização de um determinado resíduo, além dos aspectos técnicos inerentes, depende de outros fatores, a saber: disponibilidade contínua do resíduo, quantidade produzida do mesmo e seu grau de pureza, condições de mercado, custos e disponibilidade de transporte, custo inerente ao processo de transformação em um material utilizável, custo de deposição de resíduos associados ao processo e prejuízos ambientais que advém da sua não reutilização (PELINO, 1997 e RAVAGLIOLI; KRAJEWSKI, 1983 apud PEREIRA, 2006).

Vale comentar que a produção mais limpa (P+L) pode se enquadrar facilmente em um projeto de valorização ambiental, desde

que, por exemplo, implante-se um processo de reciclagem que leve em consideração as questões ambientais e econômicas, gerando um material de valor comercial. Isso pode ser visualizado no nível 3 do fluxograma da Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma representando níveis de classificação de P+L



Fonte: CNTL/SENAI-RS, 2003

3.2 CAREPA: RESÍDUO INDUSTRIAL DA METALURGIA

A siderurgia é considerada como o conjunto de processos desenvolvidos em indústrias siderúrgicas para a fabricação de ferro e aço a partir de diversas matérias-primas (GENTILE, 2002).

A primeira etapa de um processo clássico deste tipo de indústria é a produção do ferro gusa, o qual é a matéria-prima para fabricação de aços e ferros fundidos. O ferro gusa é representado por uma liga ferro-carbono de alto teor de carbono que teve seu minério de ferro reduzido em alto forno e possui um teor de pureza em torno de 90% (GENTILE, 2002 e SILVA; MEI, 2006).

Os componentes básicos do alto forno, para acarretar nesta redução aqui em comento, são: minério de ferro, um material fundente e

coque; sendo que, após esta etapa, além do ferro gusa, há a geração de escória, poeira e gases (GENTILE, 2002 e SILVA; MEI, 2006).

O ferro gusa, em estado líquido, é encaminhado à aciaria, processo no qual ocorre a redução dos teores de carbono, enxofre, fósforo e manganês por exemplo. Esta ocorre em fornos adequados, oxidando os elementos com controle na injeção de O₂ ou com a saída de ar na forma de gases ou, ainda, com a passada pela escória. Isso é caracterizado como a formação de aço (GENTILE, 2002 e SILVA; MEI, 2006).

Vale citar que toda a etapa de refino do aço se dá em estado líquido. Entretanto, é necessário solidificá-lo, inclusive de maneira adequada, por lingotamento, em função de seu uso posterior (GENTILE, 2002 e SILVA; MEI, 2006)

O lingotamento pode ser realizado de três maneiras distintas, que são direto, indireto e contínuo. No lingotamento direto, o aço é vazado diretamente na lingoteira, que é a forma para moldagem, enquanto que no método indireto, o aço vaza em um conduto vertical, penetrando na lingoteira pela sua base (SILVA; MEI, 2006). Já o método contínuo é representado pelo aço vazando continuamente para um molde de cobre refrigerado em água, se solidificando em um produto semiacabado, perfil, tarugo ou placa, para posterior laminação (GENTILE, 2002 e SILVA; MEI, 2006). O aquecimento do aço carbono ocorre a temperaturas situadas entre 575 e 1370 °C (PANNONI, 2007). Vale citar que no momento em que o lingote incandescente entra em contato com o ar ambiente, pode ser formada também uma película de carepa na superfície do metal devido à oxidação (DELLA, 2005).

O processo de laminação consiste no aquecimento em forno do perfil/tarugo/placa, a uma temperatura em torno de 1000 °C (PANNONI, 2007) e 1250 °C (WEG. s.d.), e posterior transpasse pelo laminador (cilindros), a fim de dar a forma desejada à peça por meio da deformação plástica.

A indústria siderúrgica gera elevada quantidade de resíduos sólidos, de diferentes composições, durante o processo de fabricação do aço, que, em geral, são: escória do alto forno resultante da fusão dos minérios de ferro para a obtenção de ferro gusa; escória de aciaria gerada durante o refino do aço em conversor Linz-Donawitz e no forno a arco elétrico; pó de aciaria proveniente do forno elétrico; pó do alto forno; lama do alto forno; carepa gerada durante os processos de lingotamento e laminação; finos de carvão e minério, bem como resíduos de varrição da fábrica que podem conter alguns resquícios de

metais e óxidos na composição (CUNHA et al., 2006b e MARTINS, 2006).

Durante o processo de aquecimento de placas de aço, antes da etapa de laminação, a camada superior da placa pode ser oxidada quando submetida ao gradiente térmico ou por meio de uma reação com o meio externo durante as etapas de conformação e resfriamento, formando a carepa, a qual é constituída basicamente por óxido de ferro (AHMED et al., 2009, CASTRO et al., 2006, CUNHA et al., 2006b e LEITE, 2008).

Ao aquecer o aço sem uma atmosfera protetora, a camada superficial oxida-se e forma a carepa primária, que é removida antes da etapa de laminação; a carepa secundária é o resíduo gerado durante a deformação nos cilindros do laminador, e a carepa terciária é a que pode ser gerada no momento de acabamento ou resfriamento final da peça (CHEN; YUEN, 2003 apud BAGATINI, 2011).

A maioria dos metais reage com o oxigênio adsorvido e pode acarretar no processo de difusão, na direção da superfície; com a formação dos óxidos, é criado um gradiente de concentração dos metais da superfície para o interior do metal base (CASTRO et al., 2006).

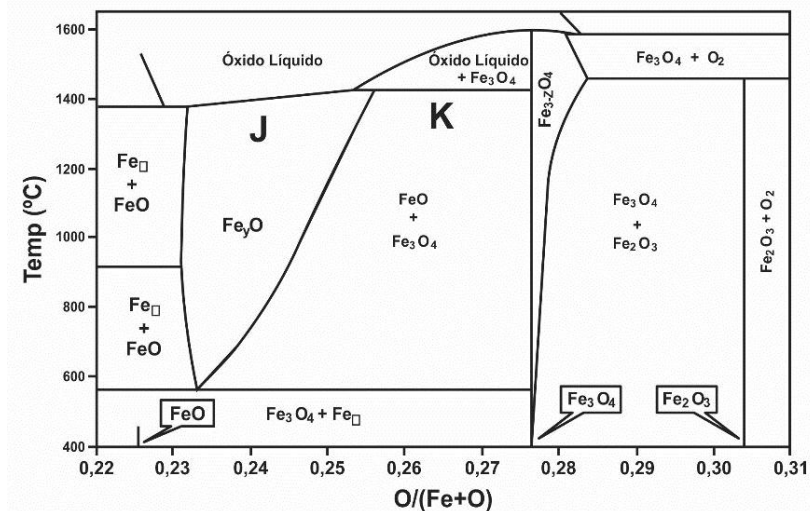
A carepa é constituída basicamente por óxidos de ferro na forma de Fe^{+2} (FeO – wustita), Fe^{+3} (Fe_2O_3 – hematita) e Fe_3O_4 – magnetita (CUNHA et al., 2006a, MARTINS, 2006 e PANNONI, 2007). A presença de óxidos, normalmente, é superior a 90 % (MEDEIROS et al., 2010). Della et al. (2007), identificou a presença de mais de 97 % de óxidos de ferro na carepa coletada e estudada.

Vale comentar que a wustita não se forma abaixo de 575 °C, sendo, portanto, instável abaixo desta temperatura, fato este que pode resultar na decomposição para magnetita por exemplo (CARVALHO, 2004 e MARTINS, 2006). Ainda, Martins (2006, p. 29) cita em sua dissertação:

A temperaturas baixas (<650°C) a fase dominante na apara é de magnetita. Em altas temperaturas a wustita torna-se dominante com a fração hematita permanecendo baixa em todas as temperaturas. Durante o resfriamento à fase da wustita não é estável e pode transformar-se em magnetita. A magnetita precipita na wustita como resultado da saturação do oxigênio durante o resfriamento a temperatura ambiente (Kofstad, 1966 and Sachs & Tuck, 1970 apud BIROSCA et al, 2004).

O diagrama ferro-oxigênio (Figura 2) auxilia no entendimento a respeito da formação de cada óxido à medida que se eleva a temperatura na presença de maior ou menor disponibilidade de oxigênio.

Figura 2 - Diagrama ferro-oxigênio



Fonte: Pena, 1994 apud Reis, 2008

A hematita, de fórmula química Fe_2O_3 , é um óxido insolúvel em água e solúvel em ácido; começa a se decompor em torno de 1500 °C; pode apresentar estrutura hexagonal compacta ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou cúbica ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), e é utilizada como pigmento vermelho para tintas e cerâmicas (KIRK et al., 1978 apud LEITE, 2008). Este óxido apresenta alta estabilidade, e pode representar o estágio final de transformação térmica de outros óxidos, como a transformação de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) por meio da mudança de sua estrutura cúbica para a hexagonal, gerando a hematita (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996 apud AMORIM, 2010). Além disso, diferente dos outros óxidos, a hematita é fracamente ferromagnética à temperatura ambiente (KARUNAKARAN; SENTHILVELAN, 2006 apud AMORIM, 2010).

A magnetita, Fe_3O_4 , é insolúvel em água e álcool, no entanto, solúvel em ácidos; contém Fe^{2+} em sítios octaédricos e Fe^{3+} igualmente divididos em sítios tetraédricos (sítio A) e octaédricos (sítio B); sua fórmula estequiométrica pode ser escrita por $[\text{Fe}^{+3}_8]\{\text{Fe}^{+3}_8\text{Fe}^{+2}_8\}$, sendo

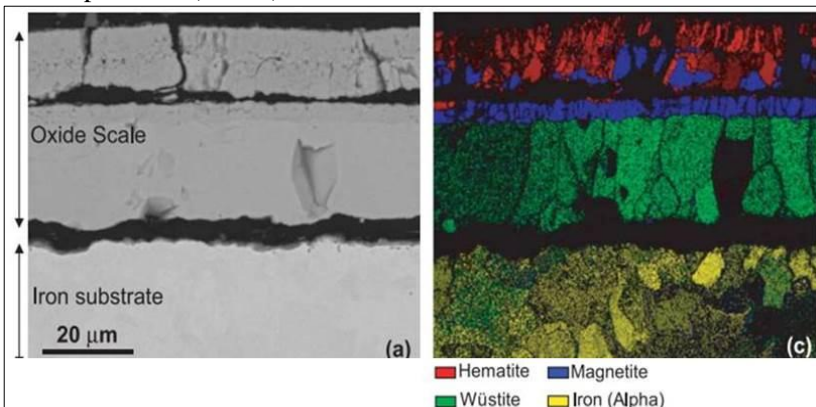
o sítio A representado por [] e o sítio B por { }, e pode ser produzida a partir do aquecimento de hematita acima de 1400 °C (KARUNAKARAN; SENTHILVELAN, 2006 apud AMORIM, 2010 e KIRK et al., 1978 apud LEITE, 2008).

A wustita, representada por FeO, é insolúvel em água, álcool e meio alcalino, porém reage com ácidos; possui forma estável e, quando resfriada lentamente, se decompõe à Fe⁰ e Fe₃O₄, entretanto, se resfriada rapidamente pode ser obtida como uma fase metaestável a temperatura ambiente (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996 apud AMORIM, 2010 e KIRK et al., 1978 apud LEITE, 2008).

É um óxido antiferromagnético que possui Fe⁺², mas geralmente sua composição varia entre Fe_{0,90}O e Fe_{0,96}O, não sendo estequiométrica, sendo que essa ausência da estequiometria deve-se à oxidação de parte dos íons de ferro e da criação de vacâncias catiônicas (KIRK et al., 1978 apud LEITE, 2008 e MAGALHÃES, 2008 apud AMORIM, 2010).

Algumas características da carepa, composta por esses óxidos, são: película cinza-azulada, muito dura, aderente e lisa, que recobre completamente o aço (Figura 3) e apresenta espessura média variando entre 10 µm e 1000 µm (PANNONI, 2007). Esta película é composta pelas camadas sobrepostas (Figura 3), sendo a wustita a fase dominante e a mais próxima do substrato – aço (MARTINS, 2006 e WEG, s.d.).

Figura 3 - Análise das camadas de óxidos (carepa) formadas sobre a camada do substrato (aço) por meio da técnica de difração de elétrons retro espalhados (EBSD)



Fonte: Adaptada de West et al., 2005

Conforme Pereira et al. (2011, p. 464), a “carepa deve ser removida para evitar inclusões que diminuem a qualidade do aço durante sua conformação mecânica por laminação ou outro processo de deformação plástica”.

A remoção da carepa se dá por meio de processos mecânicos – descascamento, como vibração ou escovamento, ou processos químicos – decapagem (LEITE, 2008). Este óxido geralmente é de baixa aderência (PEREIRA et al., 2011), sendo facilmente removido da superfície por um banho de água durante a laminação destas chapas, gerando o resíduo denominado de carepa (AHMED et al., 2009). No entanto, a decapagem pode ser realizada também com o auxílio de produtos químicos, tais como óleo mineral e ácido (clorídrico, sulfúrico, fluorídrico ou nítrico por exemplo), entre outros (LEITE, 2008).

Vale citar que, conforme Leite (2008, p. 14):

O desempenho dos processos de remoção desses óxidos é influenciado pela aderência entre a carepa e o aço e pelas fases dos óxidos. Esses dois fatores podem ser afetados pelas características da interface óxido/metálico, composição química do óxido e pelas fases presentes dentro da carepa e na interface óxido/metálico.

Birosca et al. (2004) apud Martins (2006), cita ainda que a formação das camadas de óxidos depende de fatores como a composição dos elementos de liga do aço, a história térmica do material e a oxidação do ambiente.

A carepa pode ser considerada como uma matéria-prima secundária valiosa, em função de seu elevado teor de ferro, baixo percentual de impurezas e composição química estável (AHMED et al., 2009). Contudo, de acordo com Cunha et al. (2006b, p. 111), “há poucos estudos no sentido de se viabilizar sua reciclagem, agregando valor ao coproduto em questão”. Silva (2013) ainda comenta que a reutilização/reciclagem interna da carepa, ou seja, no próprio processo produtivo, na maioria das vezes, não é atrativa em termos econômicos.

O pesquisador Martins (2006) encontrou teor de ferro em torno de 68 % nas carepas analisadas, sendo estas provenientes do lingotamento contínuo, do forno de laminação, da laminação (prensada), bem como a carepa peneirada; enquanto Medeiros et al. (2010) identificaram cerca de 70 % de teor de ferro na carepa estudada. Além deste, elementos como manganês, cromo, níquel e silício podem ficar incorporados na carepa (SANTOS et al., 2000 apud DELLA, 2005).

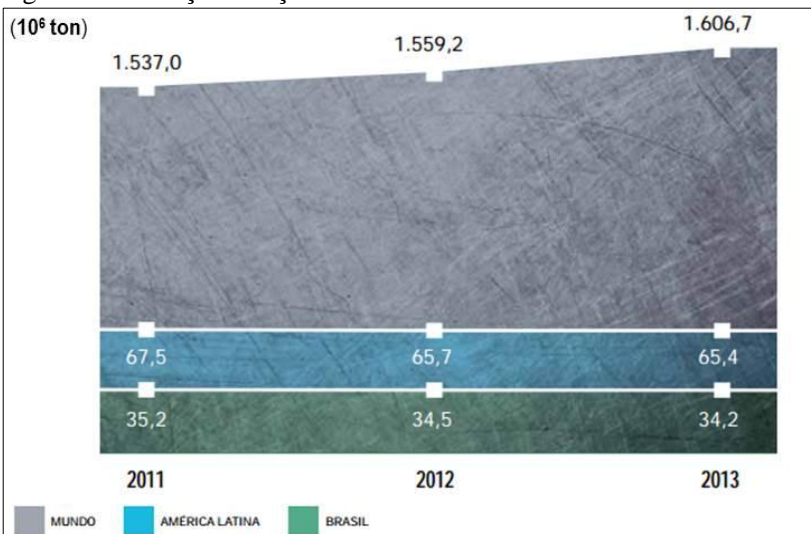
Conforme Carvalho (2004, p. 12), a adição destes elementos de liga na composição do aço, entre outras funções, contribui em:

tornar lento o crescimento de wustita e prevenir a diminuição dos agentes ligantes que podem permitir o surgimento, mais cedo ou mais tarde, de uma falha mecânica ou quebra da carepa. [...] A prevenção da formação da wustita pela adição de elementos como níquel, cromo e/ou alumínio deve produzir uma menor ordem de decréscimo da magnitude na taxa de oxidação sobre o ferro puro devido a wustita corresponder a mais de 90% do produto de corrosão quando ferro puro oxida

O fato de o teor de ferro neste resíduo ser considerado alto e a quantidade de impurezas baixa torna o mesmo uma excelente fonte para a preparação de imãs, duro e macio, por meio da mistura de diversos óxidos metálicos com posterior tratamento térmico a diferentes temperaturas (AHMED et al., 2009).

A quantidade de carepa gerada cresce consideravelmente devido à atual demanda de produção mundial de aço que é elevada (AHMED et al., 2009). Nos últimos anos, a produção de aço bruto no país apresenta-se constante, no entanto, a mundial continua crescendo (Figura 4).

Figura 4 - Produção de aço bruto em 10^6 ton



Fonte: Instituto Aço Brasil, 2014

De acordo com dados atuais disponíveis no Relatório de Sustentabilidade 2014 do Instituto Aço Brasil, a geração de coprodutos e resíduos para cada tonelada de aço produzido foi de 594 kg no ano de 2014, sendo que o volume total foi de 17,7 milhões de toneladas.

Ainda, segundo Cunha et al. (2006a), a geração média pode superar facilmente 1.000 ton/mês de carepa provenientes das operações unitárias de lingotamento contínuo e laminação nas usinas integradas. E, conforme Shatokha et al. (2011), a perda de aço sob a forma de carepa é de, aproximadamente, 5% do peso do produto laminado.

Almeida (2009) cita a geração de, aproximadamente, 14 kg por ton/aço produzido na Gerdau em 2007. Outros autores mencionam que a geração mundial de carepa é de 10 a 20 kg/ton de aço produzido (TAKANO et al., 2000 apud CUNHA et al., 2006b). Gerdau (2005) e IBS (2005) apud Della (2005, p. 3) citam, ainda, que a geração “corresponda a 2 % da tonelada de aço bruto produzido”.

Outro dado comentado é que as empresas siderúrgicas do Brasil produzem cerca de 245 mil toneladas de carepa, resíduo que muitas vezes é armazenado e destinado de maneira inadequada (ALMEIDA, 2009). Segundo Pereira et al. (2011), este resíduo sólido industrial é até mesmo depositado ao ar livre no pátio das empresas, sem qualquer tipo de cuidado com o meio ambiente (PEREIRA et al., 2011).

Com relação à classificação do resíduo, conforme ABNT NBR 10004/2004, a carepa pode ser considerada classe I, ou seja, que apresenta periculosidade tanto ao meio ambiente quanto à saúde pública, em decorrência da presença de óleo ou ácido utilizado no momento de remoção da carepa ou, até mesmo, pela presença de algum metal pesado na composição do aço. Cunha et al. (2006a), em seu estudo, classificou a carepa coletada como resíduo classe I – perigoso, justamente pela presença de óleo. No entanto, no estudo de Alves et al. (2014), a carepa foi avaliada como resíduo classe IIA – não perigoso e não inerte.

3.2.1 Alternativas tecnológicas com aplicação de carepa

Em função das distintas aplicações do resíduo em estudo, houve um direcionamento das linhas de pesquisas por meio da divisão das publicações realizadas para uma melhor organização.

3.2.1.1 Uso da carepa na indústria siderúrgica

Uma pesquisa desenvolvida por Shatokha et al. (2011) comprovou o uso de carepa oleosa, ou seja, carepa contaminada por óleo, no processo de sinterização do minério de ferro. Os resultados mostraram que é possível utilizar a carepa oleosa na produção de aço, apresentando maiores benefícios quando introduzida a turfa na formulação. Essa mistura favoreceu a combustão e reduziu o tempo deste processo.

O pesquisador Martins (2006), em sua dissertação, sugere a aplicação de carepa como matéria-prima para a fabricação do aço, uma vez que carepas *in natura* secas podem substituir, total ou parcialmente, o minério de ferro natural, o qual é adicionado nos altos fornos siderúrgicos para a obtenção do ferro gusa na fabricação do aço em processo integrado. Já há exemplo de empresa que testou esta troca de carepa por ferro gusa (MARTINS, 2006).

Ainda, Broseghini et al. (2010) estudaram a viabilidade do reuso da carepa, lama fina de aciaria e pó do forno elétrico no processo de incorporação do ferro contido no resíduo ao ferro-gusa. Isso se daria pela adição destes resíduos na forma de briquetes e pelotas autorredutoras em gusa líquido. Verificou-se em estudos que a fusão dos briquetes e pelotas no gusa aumenta o teor de carbono, favorecendo, nesse sentido, a incorporação do metal ferro proveniente dos resíduos no gusa líquido.

Bagatini (2011) estudou em sua tese a reciclagem da carepa por meio de briquetes autorredutores para uso em forno elétrico a arco, sendo que estes, além da carepa, eram constituídos por finos de carvão e outros aglomerados. A pesquisa demonstrou bons resultados. O uso de carepa em forno elétrico a arco também foi estudado por Silva (2012), como componente de carga, juntamente com a sucata de carregamento. E Flores (2011), estudou a redução-fusão de misturas autorredutoras de carepa e coque de petróleo com vistas à utilização em fornos elétricos a arco. A redução dos óxidos de ferro por meio do coque ocorreu majoritariamente em estado sólido e, após a máxima perda de massa, a fusão (carburação do ferro) foi obtida, aumentando o teor de carbono presente no ferro (FLORES, 2011).

O pesquisador Bahgat et al. (2009) utilizou carepa e trióxido de molibdênio (MoO_3) reciclado para síntese de ligas a base de ferro (Fe-Mo). Houve redução gasosa, por meio do uso de atmosfera de hidrogênio, da mistura de carepa (composta por hematita) com MoO_3

(oriunda da reciclagem do ácido). A pesquisa mostrou resultados positivos por ser uma rota econômica e considerada limpa.

3.2.1.2 Uso da carepa na formulação de materiais cerâmicos e cimentícios

A aplicação de resíduos, como a carepa, em produtos cerâmicos pode ser considerada como um método de solidificação ou, até mesmo, inertização.

Devido ao alto teor de ferro presente na carepa, a mesma foi utilizada em diferentes percentuais na formulação de tijolos, telhas tipo sanduíche e cimento a fim de favorecer a blindagem e a absorção de radiação eletromagnética. Este estudo foi conduzido por Bantsis et al. (2011). Os resultados evidenciaram que a eficiência na blindagem eletromagnética aumentou em função da presença de óxidos, principalmente a hematita. As propriedades básicas para produtos cerâmicos foram analisadas e comprovou-se que estão aceitáveis pelas normas vigentes. Vale citar ainda que foi realizado teste de lixiviação nos materiais, o qual comprovou que os elementos tóxicos presentes na carepa se estabilizaram após a sinterização, comprovando, a inertização do resíduo.

A Fundação Estadual de Meio Ambiente de Minas Gerais cita também o uso de carepa na mistura com argila para desenvolvimento de formulações com incorporação em massa cerâmica vermelha, assim como outros resíduos, tais como escória de alto forno, pó de ardósia, areia de fundição e lodo das estações de tratamento de efluente (ETEs), entretanto com usos ainda restritos (FEAM, 2012). Arnt et al. (2011) também estudou a adição de percentual de carepa na cerâmica vermelha, mais especificamente na massa cerâmica comercial de queima branca.

Em sua dissertação, Martins (2006) cita a aplicação de carepa na fabricação de materiais cimentícios, como uma matéria-prima, visto que as carepas substituem o óxido de ferro natural na fabricação do cimento. Este resíduo pode ser adicionado *in natura* em fornos de cimento para a produção do clínquer, substituindo percentuais da farinha do cimento ou do óleo de coque (MARTINS, 2006).

O Instituto Aço Brasil (2013) desenvolveu um estudo de reaproveitamento da carepa em indústria cimenteira, para enchimento de enclausurado de contrapesos de alta densidade, substituindo uma parcela do concreto. Ainda nas cimenteiras, Pereira et al. (2011) e Medeiros et al. (2010) desenvolveram um trabalho visando avaliar a incorporação da

carepa de aço em concretos de cimento Portland, como substituição à areia natural quartzosa, ou seja, como agregado moído.

Almeida (2009) produziu blocos vazados de concreto para alvenaria estrutural usando carepa de aço, sendo que o resultado mais significativo foi com relação à resistência à compressão, em função de um melhor desempenho quando relacionado aos blocos convencionais. Os outros resultados apresentaram-se similares, comparando os blocos testes com os convencionais (ALMEIDA, 2009).

Em vitrocerâmicos, a carepa também foi incorporada, apresentando produtos finais de boa eficiência e inertização do resíduo (ALVES et al., 2014).

Ainda, Pereira et al. (2011) citam outros estudos realizados com aplicação de carepa, como o da Gerdau (2003) que verificou a viabilidade da reciclagem em artefatos de cimento para calçamento, por meio da substituição da areia e brita por carepa, obtendo produtos com custo significativamente inferior aos existentes no mercado, o de Goergen (2006) que estudou o emprego de carepa em concretos para confecção de peças pré moldadas de pavimentação, e o de Al-Otaibi (2008) que utilizou a carepa em materiais cimentícios como agregado miúdo, observando uma alta resistência à compressão e à tração na flexão nos ensaios mecânicos deste material.

Ainda, o pesquisador Pereira (2013) estudou a redução da toxicidade do solo, causada por metais pesados, por meio da imobilização por carepa de laminação e escória de aciaria. O potencial da carepa na adsorção de zinco, cádmio e chumbo foi avaliado, comprovando sua eficácia na redução na biodisponibilidade de metais pesados, inclusive favoreceu o crescimento e estabelecimento de uma determinada espécie vegetal em solo contaminado.

3.2.1.3 Uso da carepa na produção de pigmento e produto químico por processos químicos e/ou térmicos

A preparação de pigmentos a partir de resíduos compostos por óxidos é comum, como já comentado. Martins (2006), em sua dissertação, sugere que a carepa seja transformada em hematita por meio da calcinação, uma vez que a hematita sintética substituiria os óxidos de ferro de ocorrência natural, utilizados na produção de pigmentos. A carepa, quando submetida a 950 °C, teve comportamento de incremento na massa devido à oxidação de ferro metálico (MARTINS, 2006). Fraga et al. (2014) também produziu hematita como pigmento para tintas

anticorrosivas de alto valor agregado por processo de calcinação a 1150 °C.

Arnt et al. (2012) aplicou a carepa de laminação em massa cerâmica vermelha com o intuito de poder ser utilizado como pigmento no setor cerâmico. A presença deste resíduo composto por óxidos de ferro altera a tonalidade das peças que o agregam em sua composição, característica esta proporcionada pela temperatura de queima. Houve variação do tamanho de partícula da carepa e verificação da influência.

Legodi e Waal (2007) prepararam pigmentos de magnetita, goethita, hematita e maghemita a partir da carepa. Inicialmente a carepa reagiu em aquecimento com ácido sulfúrico, formando duas soluções precursoras. O precursor contendo sulfato ferroso serviu para obter a magnetita e o precursor contendo sulfato férrico foi usado para a obtenção da goethita. Estes sulfatos misturados a reagentes alcalinos com posterior aquecimento, precipitação e repouso formaram os pigmentos magnetita (preto) e goethita (amarelo). Por fim, obteve-se os pigmentos maghemita (marrom) e hematita (vermelho) por tratamento térmico da magnetita e goethita respectivamente. Os pigmentos desenvolvidos apresentaram purezas aceitáveis e boas propriedades morfológicas, além do elevado poder de tingimento e de cobertura.

Della (2005) estudou o uso de carepa e casca de arroz como matérias-primas alternativas para a síntese de um pigmento encapsulado a base de óxido de ferro e sílica destinado à indústria cerâmica, gerando assim um produto de maior valor agregado. Para a concretização desta pesquisa, a casca de arroz foi tratada quimicamente e termicamente a fim de obter-se a sílica amorfa e a carepa foi tratada termicamente para obter-se a hematita (DELLA, 2005). Vale citar que o óxido de ferro é predominante na composição da carepa (97 %) e o DRX constatou que a hematita foi a fase que apresentou menor proporção com relação aos outros óxidos (wustita e magnetita), sendo necessário o tratamento térmico (DELLA, 2005). Após este, a hematita se apresentou como única fase cristalina, sendo composta por 97 % (DELLA et al., 2005). A carepa permaneceu por 2 h de patamar em atmosfera oxidante a 800 °C, gerando uma hematita de tonalidade vermelha. Esta foi a condição que apresentou melhores propriedades em termos de composição mineralógica e tonalidade (DELLA et al., 2005). Em outro estudo, experimentos realizados empregando tratamento térmico de amostras de carepa em um forno elétrico convencional com atmosfera ao ar entre 300 e 1200 °C, patamar de 2 h e taxa de aquecimento de 20 °C/min, mostraram que esta é convertida totalmente em hematita somente a

partir de 1000 °C (MONTEDO et al., 2004 apud MONTEDO et al., 2006). Contudo, para a obtenção de pigmento cerâmico heteromórfico $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a partir da carepa, a hematita obtida foi homogeneizada com sílica amorfa por meio de processo cerâmico convencional de mistura de óxidos, sendo calcinados entre 900 e 1200 °C, com teores de sílica variando entre 70 e 95 % (MONTEDO et al., 2006). Além disso, Montedo et al. (2006) verificou que a hematita tende a dissociar-se acima de 1100 °C, liberando O_2 , gerando formas reduzidas como FeO e Fe_3O_4 e alterando a cor de vermelho claro a marrom e de marrom escuro a preto.

Ramos (2010) utilizou em seu estudo a carepa de ligotamento contínuo para a redução de silício em aços austeníticos cromo-níquel. Para realização da pesquisa, adicionou-se a carepa rica em wustita na sucata fundida, na qual o óxido de ferro promoveu a oxidação do silício e, conseqüentemente, reduziu o percentual do mesmo. Foi possível realizar a reciclagem da liga ASTM 297 HH oriunda de sucata de grelha de forno de pelotização para a fabricação de uma nova liga com 13 % de manganês com a prévia redução percentual de silício, sem que ocorra redução significativa de níquel e redução excessiva de cromo. No entanto, mesmo com a melhoria da eficiência do processo quando adicionados quatro vezes mais carepa que a quantidade estequiométrica, a redução do manganês se mostrou acentuada.

Um exemplo de pesquisa realizada aplicando carepa para a produção de coagulante foi o desenvolvido por Silva (2013). O pesquisador obteve em seu trabalho o cloreto férrico (FeCl_3) para tratamento de água e efluente. No estudo em questão, foram realizados ensaios de digestão da carepa em solução de ácido clorídrico por meio de aquecimentos a temperatura de 80 °C e/ou repousos a temperatura ambiente. Após esta etapa, a solução foi filtrada para avaliar a eficiência da solubilização. A oxidação do Fe^{+2} para o Fe^{+3} foi feita com o objetivo de obter cloreto férrico em vez de cloreto ferroso; para isso as amostras receberam quantidades específicas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou borbulhamento por ozônio (O_3). A etapa de evaporação visou à concentração do ferro na solução por meio de aquecimento da solução em torno de 65 °C. Os resultados mostraram-se mais satisfatórios nas soluções que passaram por aquecimento. Contudo, a melhor condição para dissolução da carepa, que foi de 90 %, foi o uso de uma solução de HCl 90% com tempo de reação de 2 h a 80 °C e oxidação por O_3 . Por fim, a comprovação da eficácia do coagulante produzido se deu por meio do tratamento de esgoto sanitário de uma universidade.

3.3 PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A PARTIR DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

O sulfato ferroso (FeSO_4) é um produto químico que é encontrado naturalmente em estados hidratados, que podem ser mono, tetra, penta ou hepta, de acordo com a quantidade de moléculas de água presentes na sua estrutura, 1, 4, 5 ou 7 moléculas respectivamente (PETERSON, 2008).

Segundo Peterson (2008, p. 39):

Mineralogicamente o sulfato ferroso tem o nome de zsolmolnokita (mono); Siderotil (penta) e melanterita (hepta hidratado).

O sulfato ferroso pode ser produzido comercialmente a partir do processo de produção do dióxido de titânio. O ataque por ácido sulfúrico à rocha de ilmenita (FeTiO_2) produz um liquor concentrado em sulfato ferroso que após resfriamento cristaliza na forma de sulfato ferroso heptahidratado.

A partir do sulfato ferroso heptahidratado pode-se produzir o sulfato ferroso monohidratado e o sulfato anidro (sem água de hidratação).

O sulfato ferroso é um sal inorgânico, apresentando cristais com coloração verde azulada, solúvel em água e insolúvel em etanol (VIGÂNICO, 2015).

Comumente é encontrado na forma hepta hidratada, possuindo solubilidade em água de 32 g/100 mL de água a 29,5 °C (The Merck Index, 2001 apud Vigânico, 2015), ou seja facilmente solúvel em, aproximadamente, 1,5 partes de água. Quando sulfato ferroso anidro, é solúvel em 2 a 2,2 partes de água a 20 °C; e, se no estado mono hidratado, a solubilidade é lenta, mas ocorre de maneira completa (The Merck Index, 2001 apud Vigânico, 2015).

E, com relação à oxidação do sulfato ferroso, quando em contato com o ar úmido, oxida-se, formando sulfato férrico básico, de coloração amarronzada (VIGÂNICO, 2015).

O sulfato ferroso, que pode ser resultante da neutralização da sucata de ferro com ácido sulfúrico e da produção de pigmento de titânio, é uma das principais matérias-primas utilizadas nos processos sintéticos para a produção de pigmentos (PODOLSKY et al., 1994 e BUXBAUM et al., 1998 apud DELLA, 2005).

Hosseini-Zor et al. (2008) desenvolveram em seu trabalho um pigmento cerâmico (inorgânico) vermelho por inclusão de hematita em matriz de sílica, sendo que o precursor da hematita foi o sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Outro estudo que desenvolveu pigmento a partir do sulfato ferroso foi o realizado por Ruiz et al. (2007), que obtiveram hematita precipitada a partir de soluções de sulfato ferroso. Leskelä e Leskelä (1984) produziram hematita a partir de goethita, a qual teve como precursor também o sulfato ferroso, sendo que o objetivo da pesquisa foi investigar a formação de pigmento de óxido de ferro amarelo (goethita) a partir de uma solução de sulfato ferroso hepta hidratado em água por meio do mecanismo de precipitação alcalina (NH_3 ou NaOH) e, em seguida, obter pigmento vermelho (hematita) por tratamento térmico da goethita. O desenvolvimento direto do pigmento vermelho (hematita) por tratamento térmico a partir de sulfato ferroso foi desenvolvido por Leskelä et al. (1984), obtendo-se produtos com composição química correspondente à hematita em temperaturas acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$; além disso, vale destacar que a cor dos óxidos preparados a partir de técnicas usando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como precursor é mais escura do que as preparadas a partir de referência.

Outras aplicações do sulfato ferroso, além de pigmentos, são: medicina, alimentos, rações animais, tratamento de efluentes e águas, entre outras.

O sulfato ferroso é bastante utilizado como fonte de ferro, tanto para organismos humanos quanto animais. Na área de medicina, se caracteriza pelo uso do sulfato ferroso como reforço de ferro para o organismo humano no tratamento médico da anemia; estudos já demonstraram eficiência na concentração de ferro no organismo (FERREIRA et al., 2003 e TORRES et al., 1994).

A deficiência de ferro é a carência nutricional mais comum no mundo todo, principalmente em crianças e mulheres, podendo levar ao desenvolvimento de anemia ferropriva (KILLIP, 2007). Essa anemia leva à fadiga e à capacidade reduzida de trabalho em adultos, bem como pode comprometer o desenvolvimento cognitivo e físico em crianças (HAAS, 2001; HALTERSMAN, 2001). O tratamento de escolha, geralmente, é a reposição oral com sulfato ferroso (ANNIBALE, 2003), o qual é longo e tem relativamente alto custo. Segundo Ferraz (2015), a medicação, via oral, deve ser mantida por um período mínimo de quatro a seis meses.

Torres et al. (1994) desenvolveu o estudo em crianças, as quais ingeriram 12 mg/dia de ferro elementar na forma de sulfato ferroso. Já

Ferreira et al. (2003), que também realizou a pesquisa com crianças, aplicou doses semanais de 50 mg de ferro elementar, também na forma de sulfato ferroso (em solução), durante seis meses. O resultados demonstraram que houve aumento na concentração de hemoglobina após o tratamento; sendo que níveis sanguíneos baixos de hemoglobina se dão em função, primordialmente, da carência do ferro (FERREIRA et al., 2003).

A ingestão oral pode provocar efeitos colaterais gastrointestinais, tais como náuseas, cólicas abdominais, constipação e/ou diarreias (FERRAZ, 2015), bem como pigmentação nas superfícies dos dentes (MATHIAS et al., 2008).

Uma pesquisa recente estudou a aplicação de sulfato ferroso também em alimentos e bebidas. Morales et al. (2015), estudaram a viabilidade do suplemento dietético, por meio da adição de sulfato ferroso para combate à anemia. A pesquisa foi embasada tendo em vista que a complementação não pode modificar as propriedades sensoriais do alimento, sendo que os resultados mostraram que os suplementos dietéticos, mingau e bebidas aromatizadas contendo sulfato, não tem tanto efeito sobre o gosto, cor e aroma (MORALES et al., 2015).

Em alimentos, o sulfato ferroso também pode ser adicionado na formulação de massas e pães comerciais como fonte de ferro elementar, não ocorrendo alteração de cor e sabor e, inclusive, permanecendo com as características físicas de produção (NABESHIMA et al., 2005). A utilização em ração animal pode ser comprovada pelo estudo desenvolvido por Bertechini et al. (2000), no qual houve formulação de rações de poedeiras e suas implicações na qualidade dos ovos.

Com relação ao tratamento de efluentes, o sulfato ferroso é utilizado como coagulante. Este é um produto químico utilizado para tratamento de água e de efluentes industriais e sanitários, mais especificamente na etapa de tratamento primário. Os coagulantes mais comumente empregados em sistemas de tratamento são os sais de alumínio (sulfato de alumínio, cloreto de alumínio e policloreto de alumínio) e de ferro (cloreto férrico, sulfato férrico e sulfato ferroso). Campos e Brito (2014) utilizaram sulfato ferroso hepta hidratado no processo de coagulação/floculação do tratamento de efluente de uma lavanderia têxtil, juntamente com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no processo oxidativo. Ainda, Georgiou et al. (2003) utilizaram sulfato ferroso e cal para tratamento de indústria têxtil com a técnica de coagulação/floculação para remoção da cor; removendo entre 70 e 90 % das cores, dependendo das concentrações aplicadas. Yu et al. (2016)

estudaram a viabilidade do sulfato ferroso para remoção de compostos de cianeto do efluente de coqueria, processo que melhora a biodegradabilidade do efluente devido à interação dos íons ferrosos sobre o cianeto.

Em fertilizantes também há aplicação. Azevedo et al. (2006) em sua pesquisa, houve a utilização de sulfato ferroso como fertilizante em hidrogel. A aplicação de hidrogel na agricultura brasileira, principalmente na silvicultura e fruticultura, está sendo bastante usada pela capacidade que possui de armazenar e disponibilizar água para as plantas, contudo, neste estudo, avaliou-se a capacidade de retenção do sulfato ferroso pelo hidrogel hidratado com soluções de diferentes fertilizantes (AZEVEDO et al., 2006).

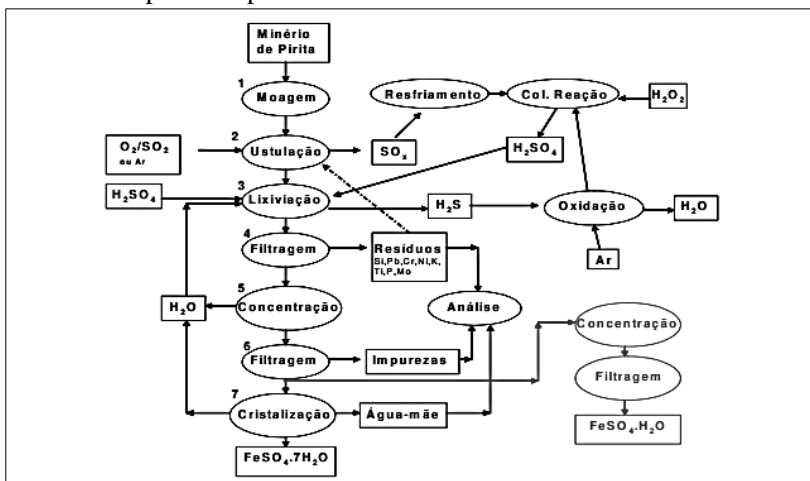
Referente à produção de sulfato ferroso, tem-se o processo de fabricação do dióxido de titânio (TiO_2) que é realizado pelo método de lixiviação a ácido sulfúrico (H_2SO_4) quente, no qual o mineral de ilmenita moído é misturado com H_2SO_4 quente e a mistura é agitada a vapor, resultando em sulfatos de titânio, sulfato ferroso e férrico (MARTINS; ALMEIDA, 1999). Posteriormente, o ferro foi removido como sulfato ferroso cristalizado por resfriamento, cristalização e centrifugação. Estes pesquisadores estudaram o reuso e reciclo de água em indústria química de processamento do TiO_2 , em busca de minimizar os custos finais da produção. Na estação de tratamento, o processo consiste na remoção de cor e turbidez por meio de sistemas de tanques clarificadores e filtro de areia, utilizando como floculante o sulfato ferroso, subproduto da produção de TiO_2 .

A produção de sulfato ferroso também foi estudada por outros pesquisadores, em alguns casos obtendo o material a partir de resíduos industriais. Uma pesquisa que demonstrou a aplicação de resíduo para a produção de sulfato ferroso foi a desenvolvida por Peterson (2008), no qual o resíduo usado foi a pirita contida dos rejeitos da mineração de carvão no sul catarinense. O pesquisador estudou a oxidação térmica da pirita variando temperatura, tempo, tamanho de partícula e atmosfera e desenvolveu um novo procedimento de produção de sulfato ferroso. A rota proposta pelo autor encontra-se na Figura 5.

Neste estudo, analisando termicamente o sulfato ferroso obtido em laboratório, cita-se que, após o processo de desidratação (perda da umidade) que ocorre a $100\text{ }^\circ\text{C}$, tem-se a desidroxilação que se refere à perda da água de cristalização, ou seja, da molécula hidratada, e se dá em torno de $300\text{ }^\circ\text{C}$, e a partir de $600\text{ }^\circ\text{C}$ se inicia uma reação

endotérmica relativa à decomposição do sulfato ferroso à hematita e SO_2 na forma gasosa (PETERSON, 2008).

Figura 5 - Proposta de produção de sulfato ferroso mono e hepta hidratados a partir da pirita



Fonte: Peterson, 2008

Além desse, Vigânico (2009 e 2014) vem trabalhando com a pesquisa relacionada à produção de sulfato ferroso, em sua dissertação a partir de rejeitos do carvão e na tese a partir de concentrado de pirita destes rejeitos. Na dissertação, realizou-se a lixiviação da pirita em colunas de percolação, obtendo-se um extrato rico em ferro; em seguida, converteu-se o Fe^{+3} obtido em Fe^{+2} utilizando-se radiação ultravioleta para a produção de sulfato ferroso. A purificação deste material também se deu com o uso de álcool etílico. Nesta pesquisa conseguiu-se obter szomolnokita, romboclásio - $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e melanterita. Já na tese, a autora desenvolveu um protótipo para produzir $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, consistindo em uma planta de lixiviação, na qual obteve-se um lixiviado rico em Fe^{+2} que foi precipitado na forma de sulfato ferroso hepta hidratado pela adição de etanol, inclusive realizando uma nova lavagem com etanol para recrystalizar e aumentar a pureza do material.

Um outro trabalho que apresentou a aplicação de resíduo para obtenção de sulfato ferroso foi o de Cardoso (2012) que usou resíduos da mineração de ferro. Este continha cerca de 70 % de hematita. Para o desenvolvimento do produto em comento, foi criada uma rota utilizando

ferro metálico como redutor da hematita e ácido sulfúrico para a formação do sal a 100 °C. A reação de conversão Fe^{+3} para Fe^{+2} , ou seja, de produção do sulfato ferroso, ocorreu sem maiores problemas nas três variações de tempo predeterminadas (30, 60 e 90 min), no entanto, apresentando maior quantidade de massa formada no tempo intermediário testado. A solução obtida foi filtrada com uma bomba a vácuo, sendo adicionado álcool etílico à mesma para favorecer a precipitação dos cristais de sulfato ferroso. Uma segunda filtração foi então realizada para chegar-se ao sulfato ferroso hepta hidratado mais purificado. Além disso, a autora comenta a capacidade de o álcool auxiliar na proteção contra a oxidação do sulfato ferroso.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A pesquisa em questão consiste na produção de sulfato ferroso n-hidratado a partir de um resíduo sólido industrial, denominado carepa de laminação de aço. A carepa foi coletada em uma indústria metalúrgica, recebeu ensaios de preparação e foi aplicada em uma rota química predefinida, no entanto, com adaptações. O resíduo também foi submetido ao tratamento térmico a fim de otimizar sua potencialidade.

4.1 COLETA DA AMOSTRA DE RESÍDUO SÓLIDO

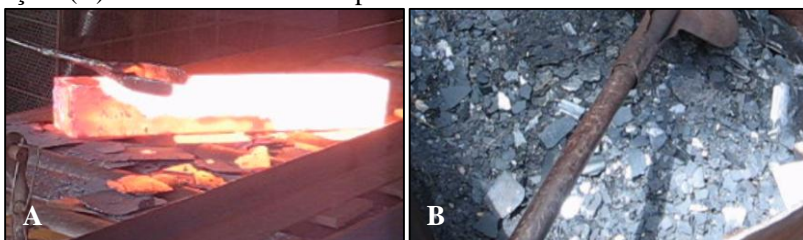
A carepa utilizada nesta pesquisa é oriunda de uma indústria metalúrgica da região. Esta trabalha com laminação a quente de tarugos de aço. Foi realizada uma visita a esta empresa com o intuito de conhecer o processo industrial e, ao mesmo tempo, coletar as amostras de resíduo para desenvolvimento dos ensaios.

A coleta seguiu os procedimentos adotados pela ABNT NBR 10007/2004, referente à amostragem de resíduos sólidos, tanto para a amostra simples quanto para a amostra representativa.

A carepa se forma no momento de remoção do tarugo do forno, quando o mesmo, a uma alta temperatura, entra em contato com o ar atmosférico. Logo que é disposta sobre a esteira do laminador, um colaborador é responsável por bater na peça para que a carepa seja quase que totalmente removida, conforme Figura 6A. A carepa gerada imediatamente após a saída do forno, sem transpasse ainda pelo laminador, é denominada carepa primária.

Ao ser retirada da esteira, a carepa é disposta sobre um container para armazenamento provisório (Figura 6B). A amostra simples de resíduo foi coletada neste local.

Figura 6 – Pontos de: (A) remoção da carepa formada sobre o tarugo de aço e (B) coleta da amostra simples em container



Fonte: Autora, 2014

No primeiro momento, foi realizada a coleta da amostra simples, sendo o resíduo de um único tipo de aço, ou seja, de um único ponto e momento, a fim de realizar experimentos preliminares. No momento da coleta, o tarugo em laminação era oriundo do aço SAE 1020.

Mais tarde, a fim de compor a amostra representativa, foram coletadas amostras em diferentes momentos de acordo o tipo de tarugo em processamento, representando o conjunto de resíduos. Os aços que compõem os principais tarugos empregados na metalúrgica em questão são: SAE 1020, SAE 1045, SAE 1522, SAE 5160 e ASTM A 36. Além dos tarugos citados, utilizou-se também a carepa oriunda de uma placa de aço SAE 1522; optou-se por utilizar esta devido ao fato de ser amplamente utilizada no processo da empresa. Vale comentar que, em comparação com os tarugos, a placa possui qualidade inferior.

Assim, a amostra representativa representou todos os tipos de aço supracitados e, conseqüentemente, apresentou as mesmas características e propriedades da massa total do resíduo da empresa.

Logo após as coletas destas amostras, as mesmas foram armazenadas em recipientes fechados visando vedar o contato com o ar ambiente para não favorecer ainda mais a oxidação da carepa, até o momento do preparo em laboratório.

4.2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Inicialmente, a carepa passou pelas etapas de secagem e moagem.

A secagem ocorreu em estufa a vácuo em temperatura aproximada de 40 °C a fim de eliminar a umidade presente na amostra para que não favorecesse ainda mais a oxidação da carepa e, conseqüentemente, o aumento da presença de hematita.

Já a moagem foi realizada em moinho excêntrico de 500 mL com revestimento interno de alumina e esferas de alta alumina com diâmetros inferiores a 20 mm (Servitech/CT-242) durante 30 min, visando coletar a carepa passante na peneira de malha 200 mesh. O objetivo da moagem foi homogeneizar a amostra e diminuir o tamanho das partículas para o favorecimento da reação a que será submetida a carepa.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

A amostra representativa de carepa foi caracterizada por difração e fluorescência de raios X para identificação das fases cristalinas presentes e determinação de sua composição química respectivamente.

O ensaio por espectrofotometria de absorção atômica por chama também foi realizado com o intuito de auxiliar na análise química, visando identificar e determinar possíveis contaminantes.

A fim de quantificar cada fase cristalina, mais especificamente cada óxido que compõe a carepa, foi utilizada as técnicas de espectroscopia Mössbauer e de Rietveld.

E, pelo fato de se trabalhar com um resíduo, tem-se como uma análise essencial a de classificação de acordo com a ABNT NBR 10004/2004, que permite identificar a carepa como um resíduo sólido perigoso ou não perigoso.

Vale citar que, preliminarmente, a outra amostra (simples) foi caracterizada somente por difração e fluorescência de raios X.

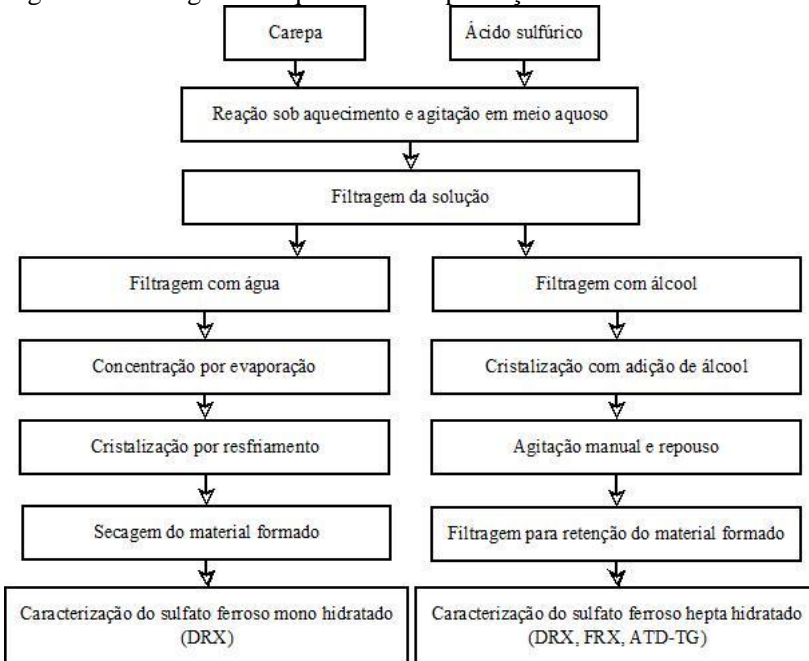
4.4 PRODUÇÃO DO SULFATO FERROSO

O material obtido nesta pesquisa é o sulfato ferroso, nos estados de hidratação mono e hepta hidratado, um produto químico de valor agregado, deixando assim, a carepa, de ser um resíduo.

O processo de obtenção deste material se dá por meio de uma rota química desenvolvida por Peterson (2008), recebendo algumas adaptações no decorrer da pesquisa.

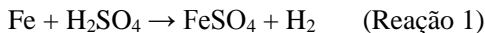
Todo o processo de desenvolvimento do sulfato ferroso pode ser melhor entendido por meio do fluxograma a seguir (Figura 7).

Figura 7 - Fluxograma esquemático da produção de sulfato ferroso



Fonte: Autora, 2015

Após o preparo da amostra, a carepa foi imersa em água destilada para recebimento do ataque químico com ácido sulfúrico (H_2SO_4 P. A. com pureza de 95 % a 98 %), formando uma solução. A quantidade deste reagente foi determinada com base na reação estequiométrica disposta a seguir (Reação 1):



A solução passou por aquecimento e agitação, à temperatura e tempo predeterminados, até que sucedesse a reação desejada, evaporando-se a água presente e formando a solução de sulfato ferroso.

A solução foi filtrada em filtros de papel com o auxílio de bomba a vácuo a fim de remover a massa sólida residual. A verificação da eficiência na solubilização se dá por meio da Equação 1, levando em consideração a massa inicial da carepa, a massa do papel filtro e a massa

do conjunto composto pela massa final de carepa sobre o papel filtro. Para isso, os filtros de papel foram secos e pesados em balança analítica.

$$\frac{m_{carepa} - (m_{conjunto} - m_{filtro}) * 100}{m_{carepa}} = \text{eficiência do processo} \quad (\text{Equação 1})$$

Para a produção do sulfato ferroso mono hidratado, no momento da filtragem é necessária a introdução de água para auxiliar na passagem da solução pelo filtro; a solução obtida passou por um novo aquecimento para remoção da água excedente.

O novo aquecimento ocorreu à temperatura predefinida até que se constituísse novamente uma solução mais concentrada e densa, com cristais de sulfato ferroso já se formando. O objetivo deste segundo aquecimento é a concentração.

Feito isso, submeteu-se o precipitado ao resfriamento em congelador para auxiliar na cristalização do material e, por fim, levou-se o mesmo à estufa para secagem. O material obtido em cada rota testada foi enviado para análise por difração de raios X.

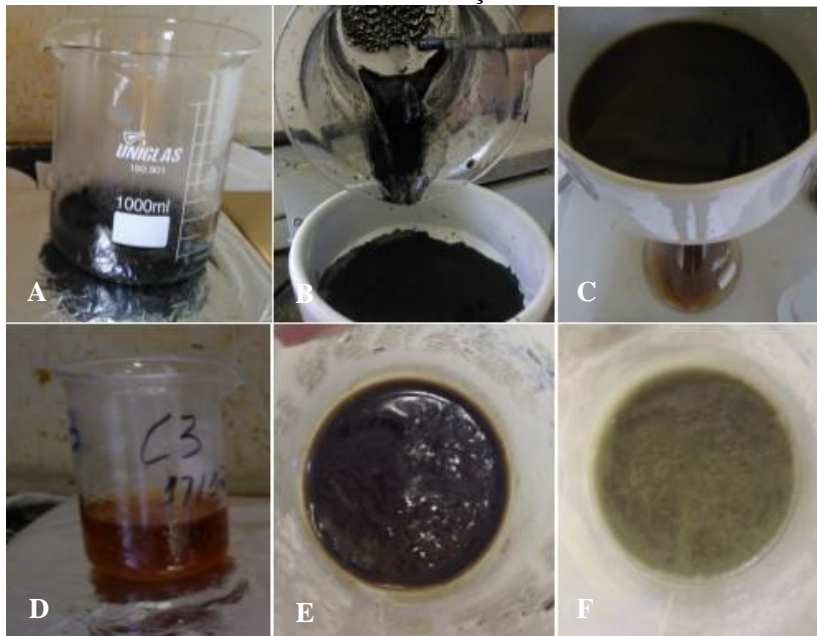
A obtenção de sulfato ferroso mono hidratado se deu, inicialmente, a partir da amostra simples de carepa variando temperatura de reação e quantidade de reagentes, com posterior definição da condição mais adequada.

A caracterização do $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se deu por meio da análise por difração de raios X para comprovar a presença de szomolnokita e analisar as características dos picos formados no difratograma.

Ainda, a fim de otimizar o processo de desenvolvimento de sulfato ferroso mono hidratado, a amostra simples de carepa foi submetida a tratamentos térmicos com posterior submissão, de cada amostra tratada, ao processamento de obtenção de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. O objetivo deste processo visou definir o melhor tratamento por meio da identificação de um material de melhor qualidade, sendo que isso pôde ser feito pela análise dos difratogramas gerados após leitura do material obtido em cada rota testada. O tratamento térmico, em seguida, também foi realizado com a amostra representativa visando avaliar estatisticamente as amostras obtidas e sua relação com os fatores variados. Com relação ao procedimento experimental referente ao tratamento térmico da carepa, este será explicado no próximo item (4.5).

A rota do $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é ilustrada na Figura 8 por algumas etapas.

Figura 8 - Etapas do processo de obtenção de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que consiste em: (A) reação sob aquecimento e agitação, (B) filtragem para remoção da carepa residual, (C) segunda filtragem visando maior eficiência, (D) concentração sob aquecimento, (E) final da etapa de concentração, (F) resfriamento a fim de intensificar a formação dos cristais de sulfato



Fonte: Autora, 2015

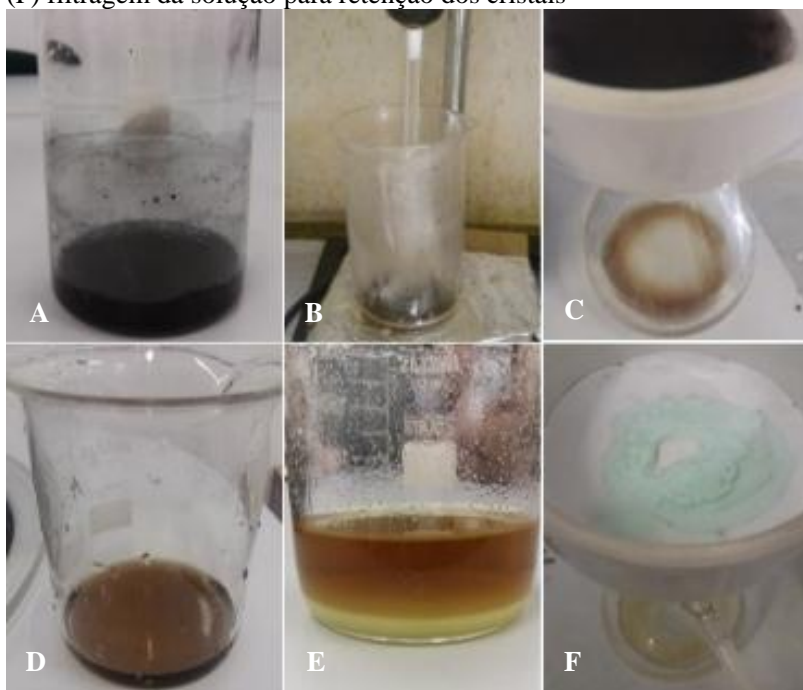
Por fim, com a amostra representativa de carepa, também foi produzido sulfato ferroso mono hidratado e, posteriormente, conseguiu-se desenvolver o sulfato ferroso hepta hidratado adotando o uso do álcool etílico (P. A. 96 % de pureza) como agente precipitante. O álcool foi aplicado pelo fato de o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ precipitar em sua presença (KOTZ E TREICHEL JR., 2005 apud VIGÂNICO, 2014), visto que $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ é insolúvel neste meio.

No caso da produção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, logo após a etapa de filtragem da solução, adicionou-se etanol para favorecer a cristalização e já formar os cristais de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, não necessitando das etapas posteriores (concentração, resfriamento e secagem) como na produção do $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A Figura 9 ilustra as etapas dessa produção.

O álcool foi adicionado na proporção de 1:1,5 (solução:etanol) na solução de sulfato e recebeu agitação manual no recipiente por alguns minutos à temperatura ambiente, permanecendo em repouso posteriormente. Após sedimentado os cristais de sulfato, submeteu-se a solução a uma nova filtragem com o auxílio de bomba a vácuo a fim de eliminar a solução residual (efluente) e permitir a retenção do material no filtro de papel.

Vale comentar que a filtragem e o álcool auxiliam na secagem do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, permitindo que, logo em seguida, já seja possível remover os cristais contidos no papel filtro por meio de uma raspagem cuidadosa.

Figura 9 - Etapas do processo de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sendo (A) imersão da carepa em solução aquosa com ácido sulfúrico, (B) reação sob aquecimento e agitação, (C) filtragem para remoção da carepa residual, (D) solução de sulfato ferroso filtrada, (E) adição de etanol para favorecimento da formação dos cristais com posterior sedimentação e (F) filtragem da solução para retenção dos cristais



Fonte: Autora, 2015

Para a determinação da estrutura e da composição química da amostra do material obtido ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) utilizou-se os ensaios de caracterização por difração e fluorescência de raios X respectivamente. O ensaio por DRX auxilia na comprovação e qualidade da fase melanterita, enquanto por FRX permite-se determinar o teor de cada óxido/elemento presente, principalmente o de ferro, incluindo também as impurezas. Neste momento foi diagnosticado se os contaminantes teriam relação com os processos anteriores, tais como laminação, na própria indústria geradora da carepa, e preparação da amostra, mais especificamente na moagem. As análises por DRX e FRX também foram realizadas com uma amostra padrão ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comercial) com o intuito de comparar com a amostra produzida nessa pesquisa.

A fim de analisar o comportamento térmico no que tange às reações envolvidas no processo de desidratação, desidroxilação, decomposição e oxidação do sulfato durante a variação de temperatura e tornar possível a comparação com o comportamento de uma amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ padrão, utilizou-se a técnica de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG) para ambas as amostras ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ produzido no presente estudo e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comercial).

4.4.1 Planejamento estatístico para produção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Visando analisar melhor o processamento de sulfato ferroso hepta hidratado, a influência de cada parâmetro testado e suas interações, desenvolveu-se um planejamento estatístico fatorial (3^2). Neste, optou-se por variar quantidade de reagentes disponíveis, a água e o ácido sulfúrico. Ambos os fatores foram variados em três níveis (-1, 0 e +1), conforme Tabela 1. O uso de planejamento estatístico possibilita a análise sistemática e comparativa dos resultados.

O primeiro nível para a quantidade de ácido disponível foi baseado na estequiometria, enquanto as quantidades de água foram definidas com base nos ensaios experimentais preliminares.

Tabela 1 - Fatores avaliados e seus respectivos níveis para o planejamento experimental da produção de sulfato ferroso

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Quantidade de H_2O	50	75	100
Quantidade de H_2SO_4	3,4	4,4	5,4

Fonte: Autora, 2015

Os ensaios experimentais gerados encontram-se dispostos na Tabela 2, sendo que o nível central para o parâmetro água foi realizado em duplicada, gerando os ensaios 4a, 5a e 6a.

Tabela 2 - Ensaios do planejamento fatorial da produção de sulfato ferroso

Ensaio	Quantidade de H ₂ O (mL)	Quantidade de H ₂ SO ₄ (mL)
1	50	3,4
2	50	4,4
3	50	5,4
4	75	3,4
4a	75	3,4
5	75	4,4
5a	75	4,4
6	75	5,4
6a	75	5,4
7	100	3,4
8	100	4,4
9	100	5,4

Fonte: Autora, 2015

Como variável resposta ao planejamento experimental, tem-se a massa, em gramas, de FeSO₄.7H₂O formado. Logo após a filtragem da solução com etanol, o sulfato formado foi pesado em balança analítica. Devido à balança não se estabilizar em função da evaporação do álcool presente (solvente residual), optou-se por utilizar o valor observado imediatamente após a filtragem em filtro de papel com o auxílio de bomba a vácuo.

4.4.2 Análise cinética da produção de FeSO₄.7H₂O

Após definida as melhores condições para obtenção de sulfato ferroso, selecionou-se um dos pontos do planejamento experimental para reprodução de amostras de FeSO₄.7H₂O. Iniciou-se a produção, interrompendo a reação em tempos predeterminados para medir a concentração de Fe⁺² disponível na solução naquele momento. As amostras foram coletadas em tempos com intervalo de 15 min, e a quantificação de Fe⁺² foi realizada por espectrofotômetro. Com estes resultados, foi possível a construção de gráfico avaliando a concentração de ferroso em função do tempo.

Posteriormente, foram realizadas novas produções com coletas também a cada 15 min, neste caso, cada solução gerada foi submetida à filtragem para remoção da massa residual, adição de etanol à solução resultante na proporção de 1:1,5 e nova filtragem para coleta do sulfato ferroso formado. O material obtido foi imediatamente encaminhado à balança analítica para determinação da massa. Com a massa formada em função do tempo, construiu-se um novo gráfico.

4.5 TRATAMENTO TÉRMICO DA CAREPA

As condições do tratamento térmico da carepa foram predeterminados em função do diagrama ferro-oxigênio (Figura 2), no qual se pode identificar as interfaces da presença de cada óxido de ferro de acordo com a temperatura e a quantidade de oxigênio disponível. Sendo que, quanto menor a quantidade de oxigênio, mais inerte é o meio e maior a quantidade de nitrogênio, neste caso.

Tanto a amostra simples quanto a amostra representativa foram submetidas a tratamentos térmicos, visando identificar a melhor condição no que tange ao processamento de sulfato ferroso.

No entanto, vale comentar que a amostra simples serviu apenas para se ter uma base da possibilidade de produção de sulfato ferroso e de algumas melhorias no processo.

Os tratamentos térmicos foram todos realizados em atmosfera inerte de nitrogênio, a fim de reduzir a presença de hematita, a qual dificulta o processo de obtenção de sulfato ferroso por ser um óxido estável. E os parâmetros variados foram temperatura e tempo de patamar.

4.5.1 Tratamento térmico preliminar: amostra simples de carepa

Inicialmente, a amostra simples passou por tratamentos térmicos a 400 °C, 500 °C e 600 °C, temperaturas essas definidas com fase do diagrama Fe-O, variando também o tempo de patamar entre 60 min e 120 min para todos os casos.

Estas amostras tratadas termicamente foram utilizadas na produção de sulfato ferroso mono hidratado, sendo que, além do parâmetro óxidos presentes, alterou-se também o parâmetro temperatura para acelerar a reação de obtenção de sulfato ferroso, utilizando 70 °C.

4.5.2 Tratamento térmico: amostra representativa de carepa

Com a amostra representativa foi desenvolvido um planejamento estatístico, com base nos tratamentos térmicos preliminares realizados com a amostra simples, a fim de otimizar a característica do resíduo.

Para o desenvolvimento experimental da pesquisa em questão foi realizado um planejamento estatístico fatorial utilizando-se dois fatores, a temperatura e o tempo de patamar. Os níveis de ambos foram definidos a partir do diagrama ferro-oxigênio. Os fatores foram variados em três níveis (-1, 0 e +1), gerando um fatorial 3^2 (Tabela 3).

Tabela 3 - Fatores avaliados e seus respectivos níveis para o planejamento experimental do tratamento térmico

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	400	500	600
Tempo de patamar (min)	60	120	180

Fonte: Autora, 2015

Já na Tabela 4 são apresentados os ensaios experimentais que foram realizados, sendo que os ensaios de níveis centrais (4, 5 e 6) para temperatura ocorreram em duplicata, gerando os ensaios 4a, 5a e 6a respectivamente. Vale ressaltar que, ao final, tem-se 12 ensaios.

Tabela 4 - Ensaios do planejamento fatorial do tratamento térmico

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo de patamar (min)
1	400	60
2	400	120
3	400	180
4	500	60
4a	500	60
5	500	120
5a	500	120
6	500	180
6a	500	180
7	600	60
8	600	120
9	600	180

Fonte: Autora, 2015

Como variáveis resposta ao planejamento estatístico apresentado tem-se a quantificação das fases cristalinas majoritárias (magnetita e wustita) por meio das técnicas de Rietveld e de espectroscopia por Mössbauer.

4.6 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.6.1 Classificação do resíduo sólido

A ABNT NBR 10004/2004 é específica para a determinação do tipo de classe do resíduo sólido. Portanto, para definir se a carepa é considerada perigosa (classe I) ou não (classe II), foram realizados ensaios seguindo as metodologias regidas pela norma em questão. A análise foi feita no Laboratório de Resíduos Sólidos do IPAT – Instituto de Pesquisas Ambientais Tecnológicas da UNESC. Este ensaio foi realizado com a amostra representativa, com tamanho de partícula passante em malha 5 mesh, com o intuito de representar a classificação do resíduo gerado pela empresa no total.

Além da ABNT NBR 10004/2004, o laboratório tem sua metodologia baseada nas normas ABNT NBR 10005, 10006 e 10007, todas de 2004, referentes a ensaio de lixiviação, ensaio de solubilização e amostragem de resíduos, ABNT NBR 12988/1993 correspondente ao método de ensaio para verificação de líquidos livres em amostra de resíduos e SW 846-3050B (USEPA 1986, Test Method for Evaluating Solid Waste Report Number SW-846, Washington, DC).

4.6.2 Difração de raios X

A determinação das fases cristalinas presentes nos materiais em análise foi realizada por difração de raios X (DRX) em difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com a carepa com tamanho de partícula passante em malha 200 mesh.

A varredura se deu entre 10 e 80 °, com velocidade de 2 °/min, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e comprimento de onda Cu K- α 1 $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais – CECAM do Instituto de Engenharia e Tecnologia – IDT na UNESC.

4.6.3 Fluorescência de raios X

A análise química das amostras por espectrofotometria de fluorescência de raios X (FRX) foi realizada no Centro de Tecnologia de Materiais – CTCmat/SENAI, com tamanho de partícula também passante em malha 200 mesh, pelo método de calibração da curva semi quantitativa.

Primeiramente, parte da amostra é submetida à calcinação a 1000 °C para determinação dos percentuais de perda ao fogo. Feito isso, outra parte da amostra foi prensada, formando uma pastilha. Em seguida, esta é encaminhada para análise em espectrômetro de raio X da marca Panalytical, modelo Axios Max, por dispersão de comprimento de onda.

Por fim, obtiveram-se análises dos percentuais de perda ao fogo e dos teores de óxidos presentes na composição química do material.

4.6.4 Espectrofotometria de absorção atômica

A análise química elementar foi realizada pela técnica analítica de espectrometria de absorção atômica, alguns elementos foram analisados no CTCmat/SENAI e outros no IPAT.

No CTCmat, o ensaio ocorre em espectrômetro de absorção atômica por chama da marca Thermo Scientific, modelo ICE 3000. Enquanto no Laboratório de Absorção Atômica do IPAT, a leitura se deu em espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por chama, modelo AA240 FS da Varian (Mulgrave, Austrália), o qual é equipado com amostrador automático acoplado, lâmpadas de cátodo oco com corrente de 10 mA.

Todos os elementos foram realizados pelo mesmo método, porém na análise de arsênio, tem-se VGA acoplado ao espectrofotômetro (gerador de hidretos).

Para realizar a leitura de cada elemento, é realizada uma digestão da amostra (com tamanho de partícula passante em malha 200 mesh) que consiste em uma série de procedimentos que envolve umedecimento da amostra, utilização de reagentes (HNO_3 , H_2O_2 e HCl), aquecimento da solução, resfriamento e filtragem.

O resultado visa avaliar a pureza dos materiais por meio da quantificação dos possíveis contaminantes oriundos do resíduo usado como precursor.

4.6.5 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer foi responsável pela identificação do estado de oxidação do ferro, bem como da quantificação de cada óxido presente na carepa. As amostras foram encaminhadas para análise com tamanho de partícula passante em malha 200 mesh.

O ensaio ocorre em espectrômetro Mössbauer operado no modo transmissão, com aceleração constante, utilizando uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, com atividade inicial de 50 mCi. A velocidade foi calibrada com uma folha de Fe metálico de 6 μm e o deslocamento isomérico é em relação ao ferro metálico. Os dados foram ajustados por linhas lorentzianas, pelo método de mínimos quadrados, utilizando um programa desenvolvido no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Instituto de Física da UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As medidas foram feitas à temperatura ambiente.

4.6.6 Quantificação de fases por Rietveld

Para quantificar as fases por Rietveld, realizou-se a leitura das amostras em difratômetro de raios X (Shimadzu, modelo XRD-6000) também no CECAM/UNESC.

Inicialmente, preparou-se a amostra de carepa com tamanho de partícula passante em malha 200 mesh realizando uma mistura com fluoreto de cálcio - CaF_2 (JCPDS 35-816), que representa o padrão interno, em 10 % em massa ($4,5000 \pm 0,0001$ g de amostra e $0,5000 \pm 0,0001$ g de CaF_2). A homogeneização da mistura ocorreu em recipiente cilíndrico fechado de 62,8 cm^3 por meio de agitação manual durante 7 min. Preparada a amostra, encaminhou-se ao Laboratório para análise.

A varredura no difratômetro ocorreu no intervalo de medida entre 10 e 65 °, com passo de 0,02 °, em modo descontínuo, voltagem de 25 kV, corrente de 25 mA e comprimento de onda $\text{Cu K-}\alpha.1 \lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

A quantificação de fases pelo método de Rietveld utilizou software GSAS (*General Structure Analysis System*) em conjunto com a interface gráfica EXPGUI. As informações cristalográficas são provenientes do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). O padrão interno foi refinado como uma fase cristalina e empregado para determinar a fração de amorfo da amostra. A avaliação da qualidade do refinamento foi realizada com base nos índices dos mínimos quadrados, R_{wp} e o gráfico.

4.6.7 Análise térmica diferencial e termogravimetria

A análise térmica diferencial e termogravimetria (ATD/TG) foi realizada no Laboratório Valora na UNESC, no qual utilizou-se o equipamento STA 449 da Netzsch.

A análise por calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria (DSC/TG) foi feita no Laboratório de Cerâmica Técnica – CerTec na UNESC, sendo que o equipamento utilizado foi TA Instruments/SDT-Q600.

Todas as amostras foram analisadas com taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de ar sintético ou de nitrogênio, dependendo da amostra, de 60 cm³/min até a temperatura de 1100 °C.

4.6.8 Espectrofotometria para determinação de Fe⁺²

O espectrofotômetro é um dos instrumentos utilizados para a avaliação colorimétrica, neste caso do elemento Fe⁺². A análise foi realizada no Laboratório de Águas e Efluentes Industriais do IPAT, em espectrofotômetro de UV-Visível HACH - DR 2800 com $\lambda = 510$ nm.

A preparação consistiu na mistura entre amostra, acetato de amônio, fenantrolina e água deionizada. Após a homogeneização, aguardou-se 10 min e realiza-se a leitura no espectrofotômetro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 COLETA E PREPARO DA AMOSTRA DE RESÍDUO

Após a coleta em diferentes instantes das amostras de carepa, tanto para formar a amostra simples quanto a amostra representativa, as mesmas foram armazenadas adequadamente no laboratório. Vale comentar que duas das amostras que compreenderam a amostra representativa encontravam-se úmidas, a de SAE 1045 e SAE 1020. A mistura das amostras para compor a amostra representativa foi realizada logo em seguida, considerando massas equivalentes.

Para o desenvolvimento dos experimentos de produção de sulfato ferroso, ambas as amostras de carepa (simples e representativa) foram secas e moídas. A carepa passante em peneira com malha 200 mesh foi armazenada novamente em um recipiente fechado, a fim de acondicionar melhor a amostra, para uso no processo de obtenção de sulfato ferroso.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA CAREPA

5.2.1 Análise visual

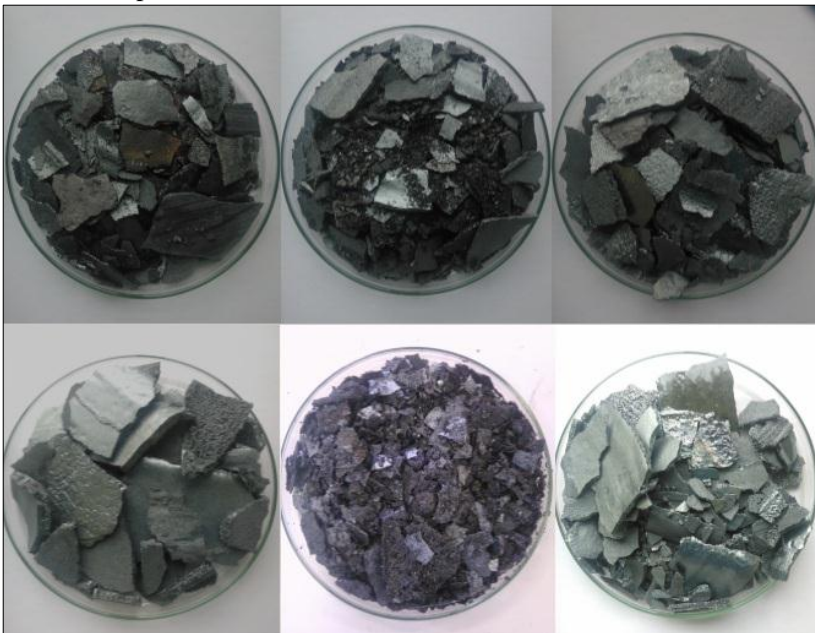
A carepa é caracterizada por partículas de cor cinza escuro metálico, na forma de placas/lâminas irregulares, com tamanhos bem variados, que, inclusive, dependem do tipo de aço que a gerou, conforme pode ser observado na Figura 10 e na Figura 11.

Figura 10 - Caracterização visual da amostra simples, oriunda do tarugo de aço SAE 1020



Fonte: Autora, 2014

Figura 11 - Amostras oriundas de diferentes tipos de aço que compõem a amostra representativa



Fonte: Autora, 2015

Justamente pelo fato da alta irregularidade nos tamanhos de partículas da carepa, como observado acima, foi necessária a etapa de moagem para uma melhor homogeneização do resíduo no processo de reciclagem, isto é, de obtenção do sulfato ferroso. Além disso, quanto menor o tamanho de partícula do resíduo, mais favorecida é a reação, visto que quando os reagentes estão em fases diferentes, a área de contato afeta a velocidade; ainda de acordo com Kotz e Treichel Jr. (2005), somente as moléculas da superfície da carepa podem entrar em contato com os reagentes, portanto, quanto menor o tamanho de partícula da carepa, mais moléculas estarão na superfície.

5.2.2 Classificação do resíduo

Com a amostra representativa do resíduo, a carepa foi classificada como resíduo classe IIB, ou seja, não perigoso e inerte, de acordo com o

relatório de ensaio com todos os resultados, os quais encontram-se expostos abaixo.

Vale destacar que, como o resíduo possui origem conhecida e não consta nos anexos A ou B da norma, foi verificada as características do mesmo conforme os ensaios apresentados a seguir.

O resíduo é considerado de aspecto sólido, com coloração preta ou cinza escuro, inodoro e livre de líquidos livres, apresentando densidade de 2,74 g/mL e umidade de 0,79 % a 105 °C, além de ser considerado não inflamável.

O resíduo, passante em malha de 5 mesh para realização dos ensaios, pode ser visualizado na Figura 12.

Figura 12 - Amostra representativa de carepa já com tamanhos mais homogêneos entre cada tipo de tarugo/placa de aço



Fonte: Autora, 2015

Os resultados dos ensaios realizados com a massa bruta de acordo com a NBR 10004/2004 apresentaram 99,21 % de sólidos secos e não foram diagnosticados óleos e graxas, visto que o resultado foi inferior a 1 (% p/p), sendo que o limite quantificável pelo equipamento é 1 (% p/p), enquanto a norma recomenda que este parâmetro seja ausente.

Ainda com a massa bruta, o resíduo foi considerado como não corrosivo, uma vez que apresentou pH de 6,57, ou seja, encontrando-se dentro do limite recomendado, que é entre 2 e 12,4. A carepa também não foi considerada reativa, visto que os ensaios realizados com os ácidos cianídrico e sulfídrico apresentaram valores abaixo do limite quantificável pelo equipamento, isto é, bastante abaixo do limite máximo recomendado.

A Tabela 5 a seguir apresenta os resultados do ensaio de lixiviado correspondente a NBR 10005/2004, guiando-se pelos valores máximos permitidos explicitados na NBR 10004/2004.

Tabela 5 - Ensaio de lixiviação do resíduo

Parâmetros (mg/L)	Valor diagnosticado	Valor máximo permitido
Arsênio	< 0,01	1,0
Bário	0,05	70,0
Cádmio	< 0,005	0,5
Chumbo	< 0,01	1,0
Cromo total	< 0,01	5,0
Fluoreto	0,1	150,0
Mercúrio	< 0,001	0,1
Prata	< 0,01	5,0
Selênio	< 0,01	1,0

Fonte: Autora, 2015

E, por fim, na Tabela 6 encontram-se os resultados do ensaio de solubilização de acordo com a NBR 10006/2004 atendendo os valores máximos permitidos pela NBR 10004/2004.

Tabela 6 - Ensaio de solubilização do resíduo

Parâmetros (mg/L)	Valor diagnosticado	Valor máximo permitido
Alumínio	< 0,1	0,2
Arsênio	< 0,01	0,01
Bário	0,03	0,7
Cádmio	< 0,005	0,005
Chumbo	< 0,01	0,01
Cloreto	< 5	250,0
Cobre	0,30	2,0
Cromo total	< 0,01	0,05
Fenóis totais	< 0,005	0,01
Ferro	< 0,05	0,3
Fluoreto	< 0,1	1,5
Manganês	0,12 0,10	0,1
Mercúrio	< 0,001	0,001
Nitrato (N)	< 0,1	10,0
Prata	< 0,01	0,05

Tabela 6 - Ensaio de solubilização do resíduo (continuação)

Selênio	< 0,01	0,01
Sódio	0,11	200,0
Sulfato (SO ₄)	< 5	250,0
Surfactantes	< 0,1	0,5
Zinco	< 0,01	5,0

Fonte: Autora, 2015

Analisando os resultados da Tabela 6, pode-se perceber que o parâmetro manganês foi decisivo na classificação do resíduo. Como na norma o valor máximo permitido é 0,1 mg/L, possuindo apenas um algarismo decimal, optou-se por também utilizar apenas um, obtendo-se assim o valor 0,1 mg/L para ambos os resultados, sendo que cada um já foi realizado em duplicata, tendo, portando, quatro leituras ao todo para o elemento Mn.

Por fim, classificou-se o resíduo como inerte (classe IIB), logo, não apresentando problemática ao meio ambiente, inclusive, nem à saúde pública.

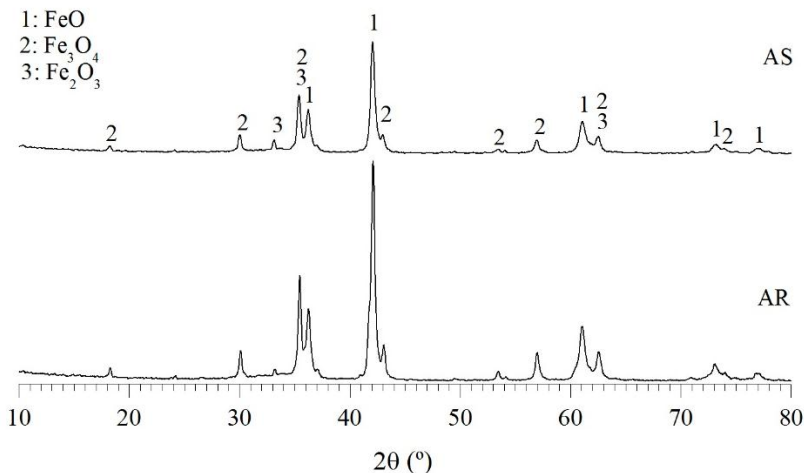
5.2.3 Difração de raios X

A amostra simples de carepa, referente ao tarugo de aço 1020, apresentou wustita (JCPDS 6-615), como fase cristalina majoritária, magnetita (JCPDS 19-629) e hematita (JCPDS 33-664), conforme observado no difratograma a seguir (Figura 13).

A amostra representativa também apresentou as mesmas fases cristalinas, no entanto, com maior intensificação dos picos referentes aos óxidos wustita e magnetita, e menor intensidade nos picos relativos ao óxido hematita (Figura 13).

Pode-se constatar que a presença de hematita, que é o estado mais oxidado, a fase mais estável e que, portanto, pode dificultar o processo de obtenção de sulfato ferroso, pode se suceder devido à ocorrência de determinadas situações. O acondicionamento da carepa, por exemplo, após sua formação na indústria é um fator relevante, visto que, se má acondicionada, pode estar sujeita a intempéries, recebendo inclusive maior umidade e, paralelamente, oxidando mais ainda sua superfície, maximizando a presença de hematita. Esses cuidados se tornam ainda mais essenciais no caso de implantação de uma planta industrial de produção de sulfato ferroso.

Figura 13 - Difratoograma das amostras simples - AS e representativa - AR



Fonte: Autora, 2015

5.2.4 Fluorescência de raios X

A análise química por FRX (Tabela 7) determinou a composição química da carepa, incluindo o percentual de óxidos de ferro, o mais importante composto deste resíduo, responsável pela conversão a sulfato ferroso.

Tabela 7 - Composição química da carepa

Elemento	Teor (%)	
	Amostra simples	Amostra representativa
Fe ₂ O ₃	97,90	97,03
SiO ₂	0,73	1,12
Al ₂ O ₃	0,75	0,69
MnO	0,69	0,72
Cr ₂ O ₃	0,09	0,18

Fonte: Autora, 2015

Nesta análise, pode-se constatar que a presença de óxido de ferro é de fato bastante elevada, alcançando percentual entre 97 % e 98 %.

Vale comentar que o resultado é apresentado na forma de hematita, visto normalmente os ensaios trabalharem com apresentação do óxido mais estável, mas não necessariamente estar nessa forma.

Os óxidos de manganês e silício ocorrem em função da presença dos elementos Mn e Si na composição de todos os tarugos de aço que tiverem sua superfície oxidada, gerando as amostras de carepa.

O óxido de silício é oriundo também de interferência externa, assim como o óxido de alumínio, devido a uma provável contaminação durante a etapa de moagem e lavagem do moinho e de suas esferas de alumina, visto que a lavagem é realizada com o auxílio de areia.

E o óxido de alumínio, na amostra representativa, se procede também da composição da carepa do tarugo de aço ASTM A 36.

Com relação ao percentual de óxido de cromo, na amostra simples se refere a impurezas presentes no tarugo de aço SAE 1020, enquanto na amostra representativa pode ter como precursor o tarugo de aço SAE 5160, uma vez que possui cromo em sua composição.

5.2.5 Espectrofotometria de absorção atômica por chama

A análise química elementar da amostra representativa foi realizada essencialmente para determinar o teor de ferro presente na carepa, visto que é o elemento precursor do material obtido na pesquisa. Este percentual é essencial para o cálculo estequiométrico a fim de determinar a quantidade de reagente a ser utilizado na produção de sulfato ferroso. Além disso, a análise serviu para identificar possíveis contaminantes por meio da determinação do teor de metais pesados que poderiam estar presentes. A Tabela 8 apresenta estes resultados.

Tabela 8 - Análise elementar da amostra representativa de carepa

Elemento	Unidade do parâmetro	Teor
Ferro	(% m/m)	67,70
Manganês	(% m/m)	0,54
Cromo	(% m/m)	0,08
Cobre	(% m/m)	0,06
Níquel	(% m/m)	0,02
Cobalto	(% m/m)	< 0,01
Chumbo	(% m/m)	< 0,01
Cádmio	(% m/m)	< 0,01
Estanho	(% m/m)	< 0,01
Vanádio	(% m/m)	< 0,01
Arsênio	(mg/kg)	< 1,0

Fonte: Autora, 2015

O elemento majoritário, como já esperado, é o ferro. O cromo provavelmente provém do tarugo de aço SAE 5160, enquanto o manganês é oriundo de todos os tarugos/placa de aço que compõem a amostra representativa de carepa e da contaminação pela moagem. Os menores percentuais, de cobre e níquel, provavelmente ocorrem devido a possíveis impurezas presentes nas composições dos aços.

Para tanto, a carepa se mostrou um material rico em ferro com baixo teor de impurezas, inclusive podendo até ser considerada uma matéria prima nobre para a produção de sulfato ferroso. Esta característica se torna ainda mais importante em caso de aplicação do sulfato ferroso a partir da carepa na área da saúde, no tratamento de deficiência de ferro em organismos.

5.2.6 Espectroscopia Mössbauer

O tubo de cobre não é considerado o mais adequado para analisar fases contendo ferro devido a interferências desse elemento com a radiação de raios X do tubo de cobre. Portanto, utilizou-se a técnica de Mössbauer para que fosse possível refinar ainda mais a análise pelo fato de ser empregada uma fonte de cobalto. Os resultados da análise da amostra representativa estão na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros Mössbauer para cada sítio identificado na amostra de carepa à temperatura ambiente

Sítio	H Eff (kOe)	EQ (mm/s)	IS (mm/s)	Larg Lin (mm/s)	Área
Fe ₃ O ₄ (tetraédrico)	489	0,00	0,26	0,27	0,11
Fe ₃ O ₄ (octaédrico)	459	0,00	0,66	0,39	0,16
FeO	0,00	0,70	0,91	0,59	0,71
Fe	330	0,00	0,00	0,39	0,00

Fonte: Autora, 2016

Analisando os dados, é possível determinar a presença de 71 % de wustita e 27 % de magnetita, não identificando a presença de hematita.

Os valores de H Eff, EQ e IS para ambos os sítios correspondentes à magnetita, bem como à wustita, são similares aos valores tabelados para os parâmetros de Mössbauer para óxidos de ferro analisados à temperatura ambiente.

5.2.7 Quantificação de fases por Rietveld

Anteriormente, a análise por DRX já havia identificado a presença das fases cristalinas wustita, magnetita e hematita, inclusive já sendo possível identificar, por meio da intensidade dos picos, a fase wustita como majoritária, a magnetita com presença intermediária e a hematita como minoritária.

Uma nova análise por DRX foi realizada, com varredura diferenciada, visando a quantificação de cada fase presente pelo método de Rietveld. Os valores obtidos encontram-se expostos na Tabela 10, inclusive, sendo possível quantificar, além das fases cristalinas – wustita (JCPDS 43-1312), magnetita (JCPDS 19-629) e hematita (JCPDS 33-664), a fase amorfa presente na amostra.

Tabela 10 - Quantificação das fases presentes nas amostras de carepa

Fase	Teor (%)	
	Amostra simples	Amostra representativa
Wustita	29	31
Magnetita	19	14
Hematita	7	1
Amorfa	45	54

Fonte: Autora, 2015

A presença de fase amorfa como majoritária provavelmente ocorre em função dos pequenos tamanhos de partículas que representam a carepa e que foram obtidos após a moagem da mesma.

O percentual de hematita na amostra simples é de fato superior quando comparado com a amostra representativa, podendo essa característica ser comprovada quantitativamente (Tabela 11), não mais, somente, pela análise do DRX obtido e já apresentado na Figura 13.

No caso da quantificação sem a determinação da fase amorfa, tem-se os resultados da Tabela 11.

Tabela 11 - Quantificação das fases presentes nas amostras de carepa, sem determinação da fase amorfa

Fase	Teor (%)	
	Amostra simples	Amostra representativa
Wustita	54	67
Magnetita	34	30
Hematita	12	2

Fonte: Autora, 2015

No caso da quantificação da amostra representativa, os percentuais ficam próximos aos percentuais obtidos pelo método de espectroscopia Mössbauer, que foi 71 % para wustita, 27 % para magnetita e 0 % para hematita, comprovando uma relação quantitativa entre os métodos de análise empregados.

A fase amorfa provavelmente tem relação com o processo de moagem, o qual pode acarretar em má deformação do cristal, no entanto, não ocorrendo alteração nos sítios, visto que a análise por Mössbauer permite a identificação e determinação dos sítios presentes, inclusive obtendo valores semelhantes aos resultados dados pela técnica de Rietveld, na qual permitiu a identificação da fase amorfa.

Vale ressaltar que uma moagem prolongada pode causar defeitos na estrutura cristalina (POURGHARAMANI; FORSSBERG, 2006). Estes pesquisadores identificaram um aumento no grau de desordem na estrutura e uma diminuição do tamanho de partícula da amostra, reduzindo a simetria da célula unitária até que uma fração do material tornou-se amorfa.

Contudo, a presença de fase amorfa não prejudica a produção de sulfato ferroso pois tende a ser mais reativa.

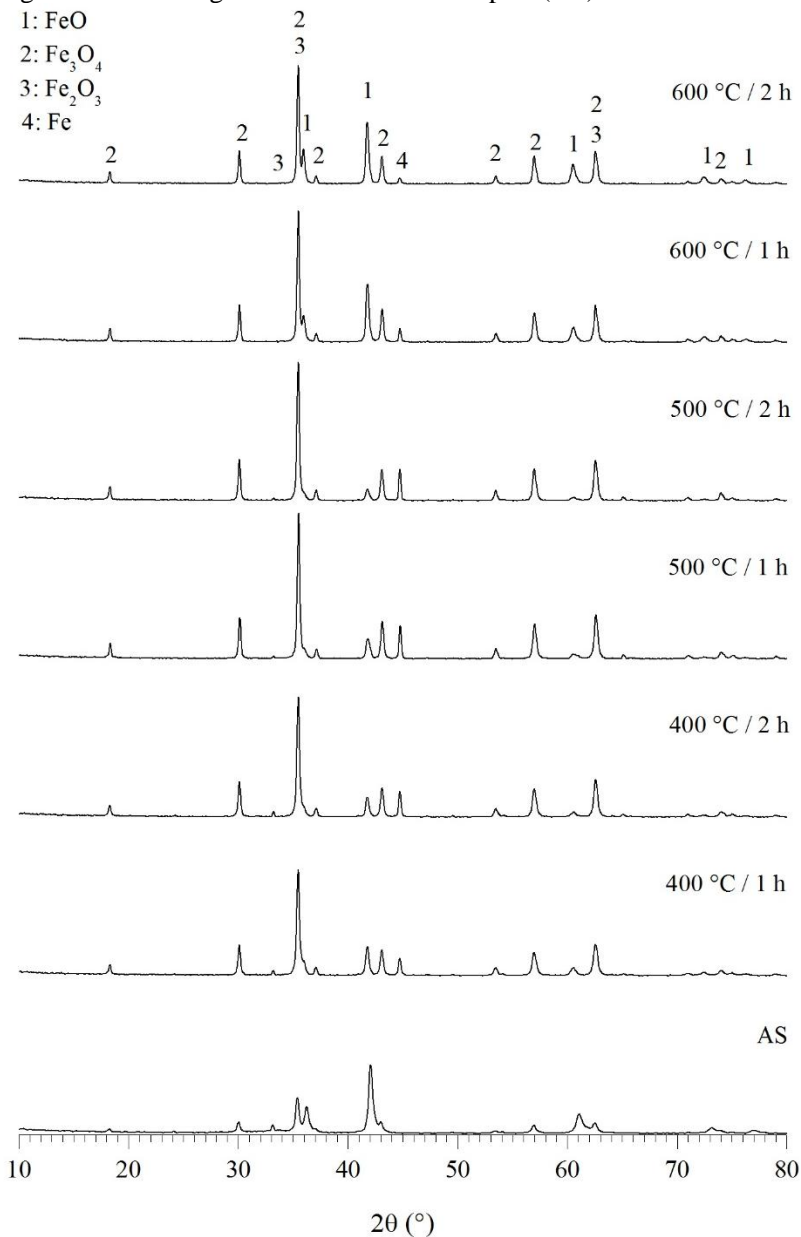
5.3 TRATAMENTO TÉRMICO DA CAREPA

A presença de hematita nas amostras de carepa, mesmo como fase minoritária de acordo com as análises por DRX, pode prejudicar a produção de sulfato ferroso proposta, em função da sua característica de estabilidade, dificultando o ataque pelo ácido. Portanto, realizou-se o tratamento térmico da carepa em atmosfera inerte com o intuito de reduzir a hematita para outra forma de óxido, otimizando ainda mais o processo.

5.3.1 Tratamento térmico da amostra simples de carepa

Com a amostra simples de carepa foram realizados testes preliminares de tratamento térmico. Os difratogramas para cada condição testada estão dispostos na Figura 14, na qual também consta o difratograma da amostra simples a fim de auxiliar na comparação com as amostras tratadas termicamente.

Figura 14 - Difratoformas das amostras simples (AS) e tratadas



Fonte: Autora, 2015

Analisando os difratogramas acima, constata-se que na temperatura intermediária testada, ou seja, 500 °C, tem-se a melhor condição para a fase magnetita tornar-se majoritária, conforme intensificação dos picos relativos a este óxido.

A hematita está presente somente na amostra sem tratamento térmico (AS) e nas tratadas termicamente a 400 °C, comprovando que esta temperatura não é adequada para o objetivo proposto. Nas outras condições, é identificado o pico de hematita somente pelo fato de o mesmo estar localizado juntamente com o pico de magnetita, no entanto, não representando mais a presença do óxido.

Os picos relativos à wustita perderam sua intensificação quando submetidos aos tratamentos térmicos em temperaturas inferiores a 570 °C, como já se esperava de acordo com o diagrama Fe-O. Contudo, quando empregada a temperatura de 600 °C, observou-se a intensificação destes picos.

Em todas as temperaturas testadas, o ferro metálico esteve presente, condizendo com o diagrama Fe-O.

Logo, após ser comprovada a eficácia do tratamento térmico por meio da redução total da hematita em determinadas condições, desenvolveu-se um planejamento experimental para o tratamento térmico da amostra representativa de carepa, uma vez que é esta amostra que representa o resíduo gerado pela metalúrgica.

5.3.2 Tratamento térmico da amostra representativa de carepa

Os ensaios realizados de acordo com o planejamento experimental predefinido e seus respectivos resultados de ambas as análises utilizadas para quantificar as fases presentes encontram-se dispostos na Tabela 12.

Tabela 12 - Quantificação das fases presentes na carepa após planejamento experimental referente ao tratamento térmico

Ensaio	Condição	Fe ₃ O ₄		Fe ₂ O ₃		FeO		Fe	
		M	R	M	R	M	R	M	R
1	400 °C / 60 min	72	68	0	6	22	19	10	6
2	400 °C / 120 min	77	81	0	3	17	13	5	3
3	400 °C / 180 min	80	86	0	0	16	11	4	3
4	500 °C / 60 min	78	82	0	0	16	13	6	6
4a	500 °C / 60 min	76	79	0	0	17	14	7	7
5	500 °C / 120 min	82	89	0	0	13	9	6	2

Tabela 12 - Quantificação das fases presentes na carepa após planejamento experimental referente ao tratamento térmico (continuação)

5a	500 °C / 120 min	79	83	0	0	13	11	8	6
6	500 °C / 180 min	79	83	0	0	13	10	8	8
6a	500 °C / 180 min	82	86	0	0	12	9	6	6
7	600 °C / 60 min	69	76	0	0	27	21	4	2
8	600 °C / 120 min	65	65	0	0	30	30	5	4
9	600 °C / 180 min	72	74	0	0	25	24	3	3

M: Espectroscopia Mössbauer; R: Método de Rietveld

Fonte: Autora, 2016

Analisando os resultados transpostos na Tabela 12, pode-se comprovar quantitativamente a eficiência do tratamento térmico.

Como a amostra representativa já possui um percentual muito baixo de hematita presente ou, até mesmo, nulo, diferente da amostra simples, não foi necessária a realização de tratamento térmico exclusivamente para a produção de sulfato ferroso. Segundo a quantificação por Rietveld, identificou-se 12 % de hematita na amostra simples e somente 2 % na amostra representativa, valor este que, considerando o desvio acoplado ao método, pode ser nulo.

No entanto, o planejamento estatístico foi realizado com o intuito de auxiliar em posteriores amostragens deste resíduo, uma vez que, como pode-se perceber, dependendo da condição em que se encontra a amostra, será necessário um tratamento para remoção da camada de óxido mais oxidada por meio da redução em atmosfera inerte. Além disso, com o planejamento experimental foi possível definir em qual condição térmica consegue-se maior teor de magnetita, podendo, inclusive, auxiliar em futuros trabalhos, visto que a magnetita é um material com alto valor agregado e largamente empregada em indústrias, como automobilística, aeronáutica, eletrônica, de comunicações, farmacêutica, biotecnológica, biomédica, química, de materiais, entre diversas outras. No caso dessa pesquisa, a presença de magnetita é vantajosa e essencial para a produção de sulfato ferroso, assim como a wustita que também se mostrou reativa na produção em questão.

Comparando os dados da Tabela 12 com a amostra sem tratamento térmico, a qual apresentou 30 % e 27 % de magnetita conforme técnicas de Rietveld e Mössbauer respectivamente, em todos os tratamentos empregados foi possível elevar consideravelmente o teor de magnetita. O menor percentual obtido, de 65 %, foi na temperatura

de 600 °C. Os teores ainda mais elevados foram obtidos a 500 °C e em 400 °C com maior tempo de patamar. Os maiores percentuais encontrados para Fe₃O₄ foram 82 % e 89 %, pelas técnicas de Mössbauer e Rietveld respectivamente.

Com relação à wustita, a amostra de carepa apresentava 67 % e 71 %, sendo que, após os tratamentos, ocorreu o inverso quando relacionado com a magnetita, ou seja, o percentual diminuiu. A maior porcentagem encontrada foi a 600 °C, o que já se esperada após análise do diagrama Fe-O, no qual a partir de 570 °C inicia-se a formação de wustita, juntamente com ferro metálico.

A amostra de carepa não possui ferro metálico em sua composição, no entanto, à medida que é submetida aos tratamentos térmicos, em quaisquer temperatura, o mesmo torna-se presente.

Para a realização da análise estatística deste planejamento experimental, optou-se por utilizar os percentuais de magnetita e wustita, que são as fases majoritárias presentes. Não foram utilizados os resultados obtidos para hematita. Não seria relevante analisar estatisticamente a hematita, uma vez que os valores encontrados por meio da quantificação por Rietveld são próximos ao valor do desvio acoplado ao método; além de que, a espectroscopia Mössbauer, não identificou este estado de oxidação.

A seguir, apresenta-se a ANOVA (análise de variância) para cada óxido (wustita e magnetita) presente na carepa após tratamento térmico e quantificação por ambas as técnicas utilizadas (Tabela 13, Tabela 14, Tabela 15 e Tabela 16).

Tabela 13 - ANOVA para o teor de wustita, quantificada por Rietveld

Fator	SQ	p valor	F
1) Temperatura (l)	170,6667	0,000969	170,6667
1) Temperatura (q)	225,3333	0,000642	225,3333
2) Tempo de patamar (l)	16,2000	0,027556	16,2000
2) Tempo de patamar (q)	4,2667	0,130793	4,2667
1(l) por 2(l)	30,2500	0,011830	30,2500
1(l) por 2(q)	30,0833	0,011921	30,0833
1(q) por 2(l)	1,1250	0,366672	1,1250
1(q) por 2(q)	12,0417	0,040343	12,0417

$\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,99394$.

(l): linear; (q): quadrático

Fonte: Autora, 2016

Tabela 14 - ANOVA para o teor de wustita, quantificada por Mössbauer

Fator	SQ	p valor	F
1) Temperatura (l)	121,5000	0,000314	364,5000
1) Temperatura (q)	234,0833	0,000118	702,2500
2) Tempo de patamar (l)	28,8000	0,002636	86,4000
2) Tempo de patamar (q)	0,0667	0,685038	0,2000
1(l) por 2(l)	4,0000	0,040519	12,0000
1(l) por 2(q)	12,0000	0,009273	36,0000
1(q) por 2(l)	0,0000	1,000000	0,0000
1(q) por 2(q)	4,1667	0,038486	12,5000

$\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,99755$.

Fonte: Autora, 2016

No caso da quantificação de wustita, analisando os dados da Tabela 13 e da Tabela 14, os fatores significativos foram os mesmos para ambos os métodos. Nas amostras testadas, considerando um intervalo de confiança de 95 % ($\alpha = 0,05$) em atmosfera de nitrogênio, tanto a temperatura (principalmente) quanto o tempo de patamar influenciaram significativamente na variável resposta, inclusive as interações entre ambas.

Verifica-se um comportamento quadrático do fator temperatura influenciando no teor de wustita, pois foi o componente de regressão de mais alto grau significativo ($p = 0,000642$ e $p = 0,000118$). Com relação ao tempo de patamar, o componente de mais alto grau significativo ($p = 0,027556$ e $p = 0,002636$) foi o fator com comportamento linear para ambos os métodos quantificáveis.

Com relação aos valores de R^2 , os mesmos foram satisfatórios, inclusive, muito próximos de 1, tanto para a quantificação por Rietveld ($R^2 = 0,99394$) quando pela técnica de Mössbauer ($R^2 = 0,99755$). Assim, pode-se concluir que os modelos estatísticos são adequados e apresentam relação entre si no que diz respeito à influência e interação de um tratamento térmico na formação do óxido wustita.

A seguir, na Tabela 15 e na Tabela 16, encontram-se os resultados estatísticos obtidos para a presença de magnetita.

Tabela 15 - ANOVA para o teor de magnetita, quantificada por Rietveld

Fator	SQ	p valor	F
1) Temperatura (l)	66,6667	0,072448	7,40741
1) Temperatura (q)	225,3333	0,015361	25,03704
2) Tempo de patamar (l)	80,0000	0,058530	8,88889
2) Tempo de patamar (q)	1,6667	0,695996	0,18519
1(l) por 2(l)	100,0000	0,044608	11,11111
1(l) por 2(q)	65,3333	0,074143	7,25926
1(q) por 2(l)	8,0000	0,415333	0,88889
1(q) por 2(q)	28,1667	0,175029	3,12963

$\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,95444$.

Fonte: Autora, 2016

Tabela 16 - ANOVA para o teor de magnetita, quantificada por Mössbauer

Fator	SQ	p valor	F
1) Temperatura (l)	88,1667	0,016235	24,04545
1) Temperatura (q)	140,0833	0,008527	38,20455
2) Tempo de patamar (l)	42,0500	0,042886	11,46818
2) Tempo de patamar (q)	2,0167	0,512099	0,55000
1(l) por 2(l)	6,2500	0,282794	1,70455
1(l) por 2(q)	14,0833	0,144877	3,84091
1(q) por 2(l)	2,0000	0,513713	0,54545
1(q) por 2(q)	10,6667	0,186625	2,90909

$\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,96485$.

Fonte: Autora, 2016

Considerando um intervalo de confiança de 95 % ($\alpha = 0,05$) na condição testada, constata-se, por meio da análise da Tabela 15 e da Tabela 16, que os modelos são satisfatórios, apresentando valores em torno de 0,96 para o R^2 tanto na quantificação realizada pelo método de Rietveld ($R^2 = 0,95444$) quando pelo de Mössbauer ($R^2 = 0,96485$).

A temperatura foi um fator significativo no aumento do teor de magnetita na carepa para ambos os métodos, sendo que o componente de mais alto grau significativo ocorre no comportamento quadrático ($p = 0,015361$ para Rietveld e $p = 0,008527$ para Mössbauer).

Pela técnica de Rietveld, a interação linear entre temperatura e tempo de patamar também é significativa ($p = 0,044608$), enquanto por Mössbauer, o fator isolado tempo de patamar é significativo, neste caso, o de comportamento linear.

5.4 PRODUÇÃO DO SULFATO FERROSO

5.4.1 Sulfato ferroso mono hidratado – $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

5.4.1.1 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a partir da amostra simples de carepa

Inicialmente, desenvolveu-se o sulfato ferroso com a amostra simples do resíduo. A massa da carepa a ser submetida no processamento foi definida. Em seguida, uma série de tentativas com alterações de parâmetros, tais como quantidade de ácido e de água e temperaturas de reação e de concentração foram realizadas.

Nos testes preliminares, no material obtido após o processamento, ocorriam somente fases cristalinas indesejadas. Logo, reduziu-se pela metade a quantidade disponível de ácido na reação, favorecendo uma condição que reformulou o processo, passando assim a identificar a fase cristalina $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na análise por DRX, porém com a identificação de outras fases, consideradas como impurezas. Resumindo, constatou-se que o ácido adicionado em excesso não favoreceu a formação da fase desejada, enquanto que em menor quantidade foi possível obter $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com impurezas.

Visando melhorar o processo, optou-se por variar a quantidade de água, anteriormente adicionado um volume de 100 mL e agora testando com um volume de 50 mL. Quando a rota se sucedeu com 50 mL, obteve-se $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como única fase presente. Se realizado com maior volume de água (100 mL), formou-se também a fase desejada, no entanto, com um pico não definido próximo a 11° em 2θ .

Com o resultado da análise química a que o resíduo foi submetido (Tabela 7), foi possível determinar o teor de ferro presente na carepa. Assim, para definir a quantidade de ácido necessária utilizou-se, como base de cálculo, a reação do elemento ferro com o ácido sulfúrico. Considerou-se a pior condição da pureza do reagente, neste caso, de 95 %. Vale comentar que o volume de ácido, de acordo com a estequiometria, equivale a 3,4 mL, estando esta quantidade entre ambos os volumes aplicados anteriormente.

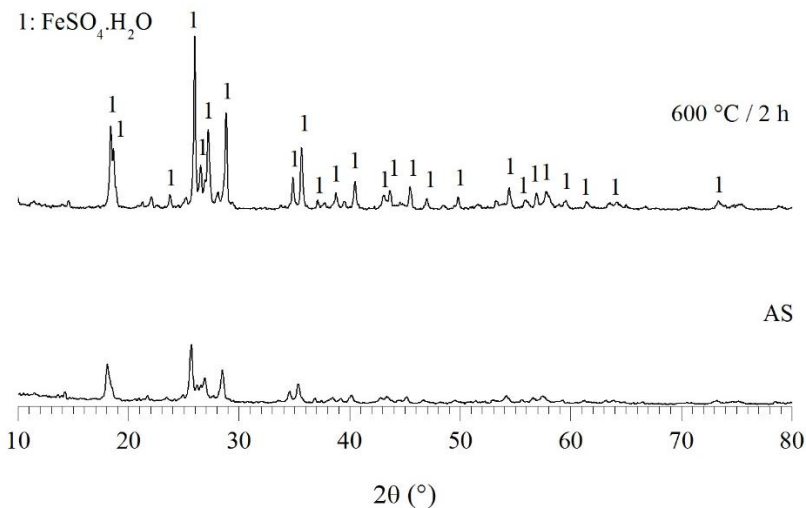
Nesta situação, a rota foi realizada com a quantidade de água já definida como mais adequada (50 mL), no entanto, o material obtido apresentou $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ novamente presenciando o pico indefinido.

Contudo, o processamento ainda ocorria de maneira lenta, uma vez que não se conseguia obter a fase desejada em temperaturas superiores a 45°C .

Como a presença de hematita era relevante nessa amostra e este óxido possui propriedade de estabilidade, optou-se por realizar um tratamento térmico na amostra visando reduzir ou, até mesmo, eliminar a hematita e não permitir que a mesma retarde o processo de obtenção de sulfato ferroso.

De início, como o primeiro tratamento realizado foi a 600 °C por 2 h, comparou-se o material obtido na rota com esta amostra e com a amostra sem tratamento térmico (amostra simples), ambos os processos realizados a 45° C. As análises por DRX destas amostras encontram-se na Figura 15.

Figura 15 - Difratomogramas dos materiais obtidos pela rota química realizada a 45 °C a partir da amostra simples (AS) e de uma amostra tratada termicamente (600 °C / 2h)



Fonte: Autora, 2015

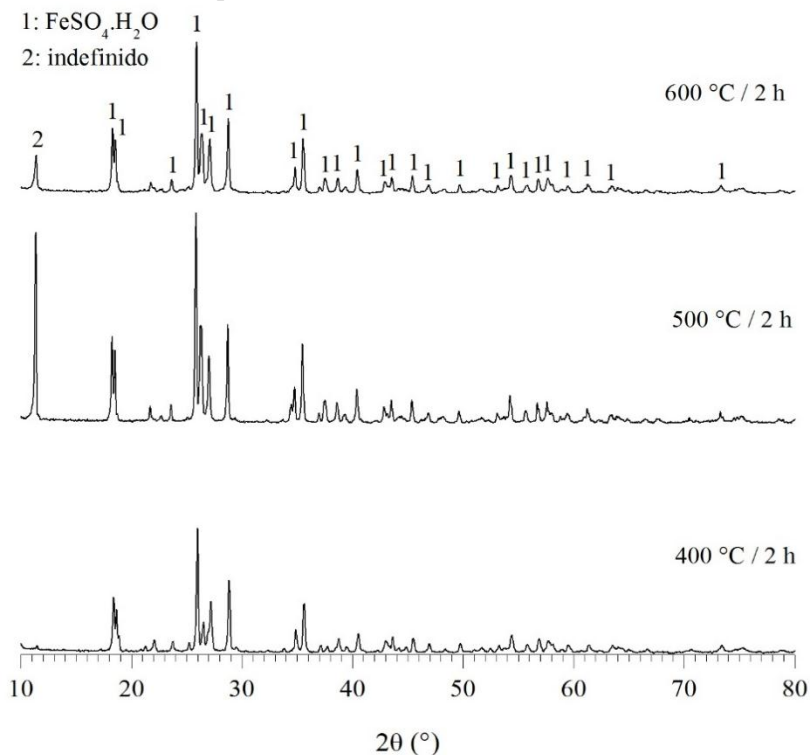
A produção de sulfato ferroso a uma temperatura de 45 °C com a amostra tratada termicamente favoreceu a cristalização da fase desejada, a intensidade e a definição dos picos foi bastante superior quando comparada com a amostra simples.

E, após a realização dos tratamentos térmicos da amostra simples de carepa (representados pelos difratogramas da Figura 14) e, conseqüentemente, eliminação ou redução da presença do óxido

hematita, dependendo de cada condição testada, as mesmas foram utilizadas para a realização da rota química de produção de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Neste caso, testou-se a produção empregando uma temperatura mais alta, em torno de 70°C . Optou-se também por mostrar os resultados dos materiais obtidos após processamento com as amostras tratadas termicamente com tempo de patamar de 2 h, visto que não foram observadas diferenças consideravelmente significativas nos difratogramas da Figura 14 no que diz respeito à alteração do parâmetro tempo. A Figura 16 expõe as análises realizadas por DRX de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtidos nessas condições em comento.

Figura 16 - Difratogramas dos materiais obtidos pela rota química realizada a 70°C a partir da amostras tratadas termicamente



Fonte: Autora, 2015

Comparando os resultados obtidos neste processo com os alcançados na produção de sulfato com a carepa sem tratamento

térmico, pode-se constatar que o emprego da carepa tratada termicamente possibilita aumentar a eficiência do processo. A temperatura da rota química pôde ser elevada, conseguindo-se trabalhar facilmente a 70 °C, e, conseqüentemente, o tempo de reação reduzido, sem que houvesse a produção de fases cristalinas indesejadas. Estas condições aumentaram a formação e facilitaram a cristalização da fase desejada, evidenciada pela presença de picos mais intensos e definidos de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Com as amostras tratadas termicamente, pode-se perceber que a presença de hematita realmente prejudica o processo proposto, mesmo como fase minoritária, comprovando a dificuldade deste óxido em reagir com ácido. Isso porque a redução deste óxido permitiu a otimização do processo, uma vez que as temperaturas empregadas na rota química puderam ser elevadas, tanto a de reação quanto a de concentração.

Os difratogramas da Figura 16 evidenciaram essa consideração, sendo possível identificar em que tratamento térmico a carepa se torna mais susceptível à reação de produção do sulfato ferroso, verificada pela intensidade dos picos. Portanto, comprovou-se que o tratamento térmico a 500 °C, no qual favoreceu a formação de magnetita tornando-a como fase majoritária, inclusive com intensidade dos picos no DRX superior aos encontrados nas outras temperaturas, é considerado o mais adequado. Isso pelo fato de beneficiar a produção de sulfato ferroso, alcançando picos, relativos à $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mais intensos quando comparados com a produção a partir das amostras pós tratamentos a 400 °C e 600 °C. Vale comentar que, à medida que se elevou a intensidade dos picos referentes ao $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a presença do pico indefinido próximo a 11° em 2θ também se intensificou, o qual possivelmente teria relação com a água.

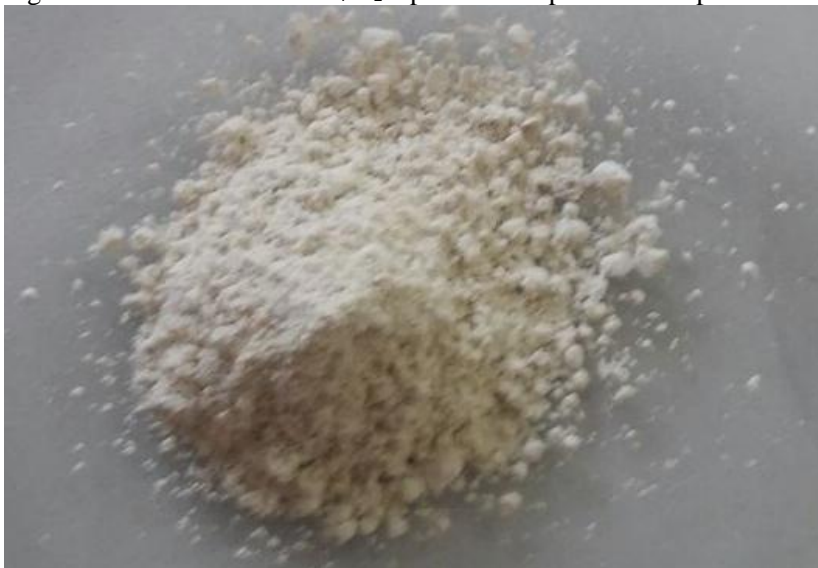
O método para tratar termicamente o resíduo apresentou excelentes resultados, visto que acarretou em uma fonte precursora de sulfato ferroso com composição mineralógica adequada ao processo de obtenção do mesmo, contendo magnetita, como majoritária, e wustita. A carepa já havia se mostrado um ótimo precursor de sulfato ferroso, no entanto, com a aplicação da carepa tratada termicamente, observou-se uma otimização do processo.

5.4.1.2 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a partir da amostra representativa de carepa

Como a amostra representativa já possui um percentual baixo de hematita presente ou, até mesmo, nulo, diferente da amostra simples, não foi necessária a realização de tratamento térmico exclusivamente para a produção de sulfato ferroso.

Baseando-se nas melhores condições testadas a partir da amostra simples, desenvolveu-se sulfato ferroso a partir da amostra representativa, obtendo-se $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. O material pode ser visualizado na Figura 17 com coloração esbranquiçada característica.

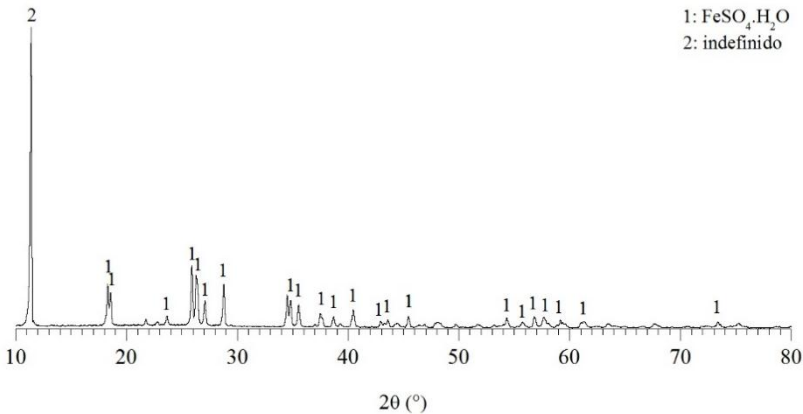
Figura 17 - Amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ produzida a partir da carepa



Fonte: Autora, 2015

Em várias amostras produzidas, obtinha-se $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ juntamente com o pico indefinido próximo a 11° em 2θ na análise por DRX. Visando investigar este pico, presente na maioria das amostras obtidas após processamento químico, selecionou-se uma amostra com maior intensidade deste pico, a qual está exposta na Figura 18, e submeteu-se a mesma ao ensaio de análise térmica por DSC/TG, visto que, provavelmente, o pico teria relação com a água.

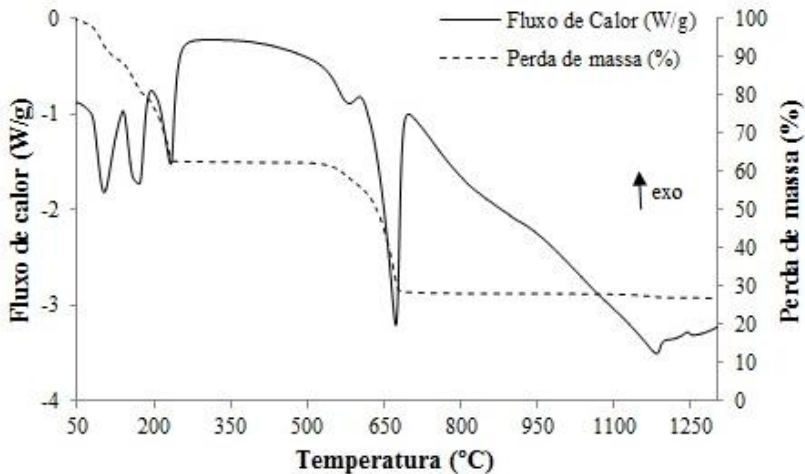
Figura 18 - Difratoograma da amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a partir da amostra representativa (com pico indefinido)



Fonte: Autora, 2015

A análise por DSC/TG desta amostra acima encontra-se na Figura 19 a seguir. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Figura 19 - Análise térmica da amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a partir da amostra representativa (com pico indefinido)



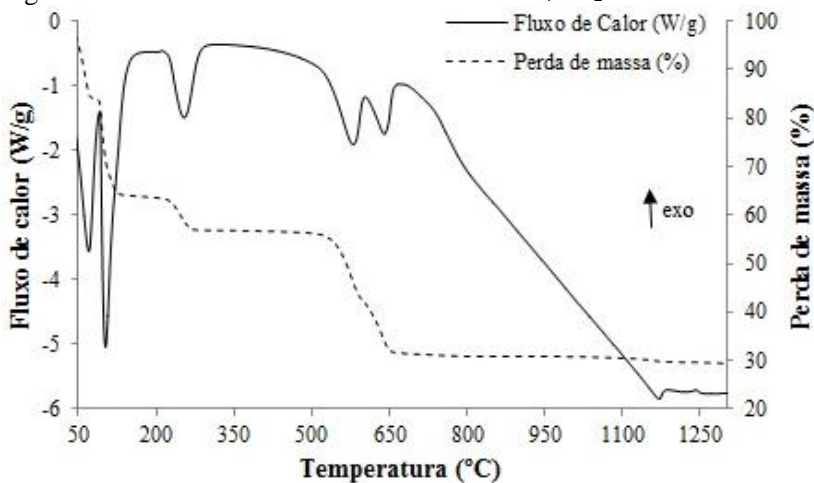
Fonte: Autora, 2015

O gráfico de análise térmica constata perda de massa inicial devido a perdas de água, como de adsorção e cristalização. Como o objetivo desta análise térmica era auxiliar na investigação do pico inicial indefinido na Figura 18, o qual já se acreditava ter relação com a água, optou-se por realizar a secagem em 240 °C em estufa, temperatura esta de término de perda de massa inicial diagnosticada na Figura 19.

Com a amostra já seca, o resultado por DRX apresentou o desaparecimento do pico próximo a 11° em 2θ, evidenciando relação com a água de cristalização, visto que as perdas iniciais na TG referem-se à perda de água. Além disso, a secagem do $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 240 °C ocasionou na formação de fases com menor grau de hidratação e o pico a 11° em 2θ no DRX não estava mais presente, inclusive identificando algumas das fases oriundas das reações citadas por Swamy et al. (1979). Swamy et al. (1979) citam vários estudos que analisaram termicamente $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para compreender sua oxidação-decomposição, apresentando, inclusive, várias reações que ocorrem.

A análise térmica de uma amostra padrão ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comercial) também foi realizada nas mesmas condições da amostra acima a fim de comparar o comportamento inicial referente às perdas de água. O resultado deste ensaio está na Figura 20 a seguir.

Figura 20 - Análise térmica da amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comercial



Fonte: Autora, 2015

Comparando a perda de massa inicial da amostra comercial (Figura 20) com a amostra produzida nessa pesquisa (Figura 19), constata-se que a amostra comercial possui 42,49 % de perda de massa no primeiro estágio, enquanto a amostra produzida possui apenas 35,55 %. Essa diferença se dá provavelmente ao fato de a hidratação do sulfato ferroso não ser a mesma para ambas as amostras. Neste estágio ocorre também a perda de umidade presente nos materiais em análise.

Os resultados da análise térmica do $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtido a partir da carepa indicaram aproximação com os resultados de um padrão de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Segundo Yani e Zhang (2010), que também realizaram análise térmica de uma amostra pura de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de N_2 , entre a temperatura ambiente e 140 °C ocorre uma significativa perda de massa, como também na temperatura próxima a 250 °C.

Na amostra comercial, o primeiro pico endotérmico a, aproximadamente, 65 °C refere-se ao momento de fusão do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Evento este que não ocorre com a amostra produzida devido ao fato de não ser uma amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, mas sim de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A temperatura em que ocorre a perda da última molécula de hidratação do $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ou seja, momento em que o sulfato ferroso torna-se anidro, é em torno de 230 °C para a amostra produzida e próximo a 250 °C para a amostra padrão. Portanto, apresentando proximidade entre ambas e coincidindo com a análise de Yani e Zhang (2010).

Com relação à decomposição de FeSO_4 , ocorre entre 540 °C e 680 °C conforme Yani e Zhang (2010), comportamento este evidenciado em ambas as amostras avaliadas acima, tanto a comercial quando a produzida a partir da carepa.

5.4.2 Sulfato ferroso hepta hidratado – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

A fim de produzir um sulfato com maior estado de hidratação, com valor agregado e diversas aplicações no mercado, realizou-se algumas adaptações na rota proposta por Peterson (2008) por meio da utilização de álcool etílico, visto que o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ é insolúvel neste meio e, portanto, favoreceria a cristalização.

Inclusive, analisando os trabalhos de Cardoso (2012) e Vigânico (2014) que também aplicaram esta técnica, percebe-se que o uso de etanol, além de favorecer a formação de cristais de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, auxiliou na lavagem e purificação do material formado.

Após a produção de cada amostra da presente pesquisa, as mesmas eram mantidas em local fresco, seco e com ausência de luz.

Com a análise química da carepa (Tabela 8) foi possível determinar a quantidade de ácido para reagir com a carepa, realizando a rota química e já formando o material obtido como única fase cristalina presente. No entanto, optou-se por utilizar mais dois níveis com volumes superiores a fim de verificar se o reagente em excesso favoreceria a reação e elevaria a eficiência do processo. Alguns testes variando a quantidade de água disponível também foram realizados visando definir os volumes a serem testados no planejamento experimental.

Após a definição dos fatores e respectivos níveis, realizou-se o planejamento experimental. Utilizando, como variável resposta, a quantidade em massa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ formada em cada condição, foi possível analisar estatisticamente os dados e verificar a influência de cada fator. Os dados do planejamento estatístico estão na Tabela 17.

Tabela 17 - Quantidade de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ formada após reprodução do planejamento experimental

Ensaio	Condição	Massa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)
1	50 mL H_2O / 3,4 mL H_2SO_4	4,77
2	50 mL H_2O / 4,4 mL H_2SO_4	5,54
3	50 mL H_2O / 5,4 mL H_2SO_4	6,04
4	75 mL H_2O / 3,4 mL H_2SO_4	5,35
4a	75 mL H_2O / 3,4 mL H_2SO_4	5,70
5	75 mL H_2O / 4,4 mL H_2SO_4	6,82
5a	75 mL H_2O / 4,4 mL H_2SO_4	6,67
6	75 mL H_2O / 5,4 mL H_2SO_4	7,90
6a	75 mL H_2O / 5,4 mL H_2SO_4	8,06
7	100 mL H_2O / 3,4 mL H_2SO_4	5,62
8	100 mL H_2O / 4,4 mL H_2SO_4	7,09
9	100 mL H_2O / 5,4 mL H_2SO_4	8,19

Fonte: Autora, 2016

Na Tabela 18 encontram-se os resultados estatísticos obtidos, por meio da apresentação da ANOVA para formação de sulfato ferroso.

Tabela 18 - ANOVA para a quantidade de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtida após processamento

Fator	SQ	p valor	F
1) H_2O (l)	3,450417	0,001602	121,3511
1) H_2O (q)	0,880208	0,011455	30,9569
2) H_2SO_4 (l)	7,925405	0,000468	278,7364
2) H_2SO_4 (q)	0,026042	0,409159	0,9159
1(l) por 2(l)	0,422500	0,030841	14,8593
1(l) por 2(q)	0,000833	0,874965	0,0293
1(q) por 2(l)	0,143113	0,110603	5,0333
1(q) por 2(q)	0,018704	0,476701	0,6578

$\alpha = 0,05$; $R^2 = 0,99415$.

Fonte: Autora, 2016

Analisando os dados acima, pode-se constatar que, no intervalo testado com 95 % de confiança, ambos os fatores são significativos na produção de sulfato, assim como a interação de comportamento linear, indicando nível de importância da interação.

No fator quantidade de água, verificou-se um comportamento linear influenciando mais significativamente na formação de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pois foi o componente de regressão de mais alto grau significativo ($p = 0,001602$), quando comparado com o quadrático ($p = 0,011455$). O fator quantidade de ácido sulfúrico com comportamento linear também foi o que apresentou o componente de mais alto grau significativo ($p = 0,000468$) em relação ao quadrático, inclusive superior ao fator água.

Contudo, como a interação também apresenta-se significativa, ambos os reagentes influenciam significativamente no aumento da quantidade de material formado. Como já observado, quanto maior a quantidade dos reagentes, maior rendimento se tem no processo, obtendo-se maior formação de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Ao contrário da produção de sulfato ferroso mono hidratado do presente estudo, o excesso de reagentes não prejudica o processo, pelo contrário, favorece a reação, conforme discutido acima.

Além disso, o valor de R^2 apresentou-se bastante satisfatório ($R^2 = 0,99415$), concluindo que o modelo estatístico é adequado.

Realizada a análise estatística, optou-se por escolher um dos pontos do planejamento experimental (ensaio 6) para reprodução de amostras de sulfato ferroso para fins de caracterização, bem como para a realização do estudo cinético e a verificação da eficácia do processo.

Com o intuito de analisar o comportamento cinético da reação, bem como definir qual o tempo mais adequado para cessar a reação e iniciar a etapa seguinte de adição de álcool para obtenção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, realizou-se coletas nos tempos predefinidos intercalados por 15 min. Em um primeiro momento, determinou-se a concentração de Fe^{+2} e, em seguida, cada solução coletada foi filtrada e recebeu a adição de álcool para favorecimento da cristalização e consequente obtenção do material desejado, determinando-se a massa.

Para a realização desses experimentos com posteriores coletas das soluções, houve muito cuidado com relação à temperatura, mantendo-a na faixa predeterminada, de $70\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$, para não influenciar na cinética de reação. Os dados obtidos são dispostos na Tabela 19 a seguir.

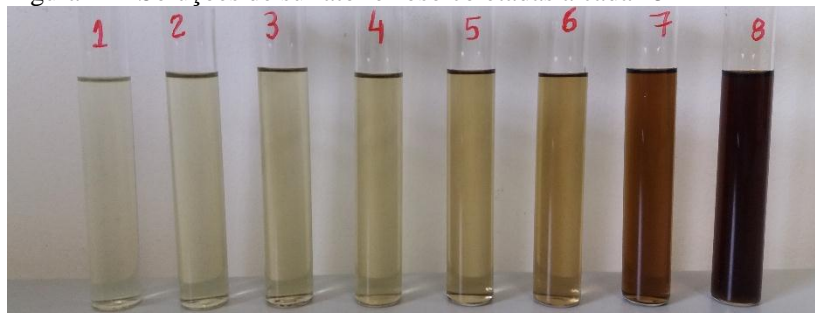
Tabela 19 - Resultados obtidos para a análise das curvas cinéticas

Tempo (min)	Concentração de Fe^{+2} (g/L)	Massa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)
15	7,49	0,00
30	17,50	0,00
45	23,90	2,65
60	29,78	4,02
75	40,05	4,72
90	48,85	6,15
105	79,20	8,03
120	104,50	7,32

Fonte: Autora, 2016

A Figura 21 representa as soluções coletadas.

Figura 21 - Soluções de sulfato ferroso coletadas a cada 15 min

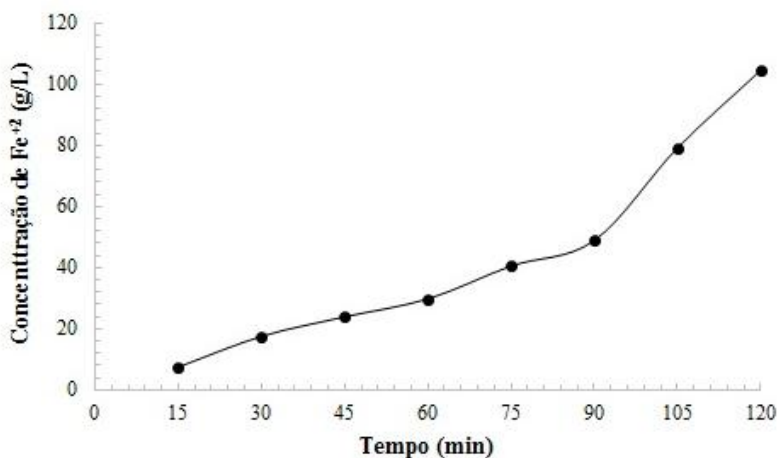


Fonte: Autora, 2016

As soluções nos tubos de ensaio acima ilustram que, à medida que permanece mais tempo em reação, a coloração muda consideravelmente, indicando maior concentração de Fe^{+2} , conforme diagnosticado pelas análises e informado na Tabela 19.

Com os dados obtidos e ilustrados acima (Tabela 19), foi possível construir gráficos que representassem as curvas cinéticas da reação de produção de sulfato ferroso hepta hidratado. Inicialmente, construiu-se a curva da concentração de Fe^{+2} em função do tempo (Figura 22).

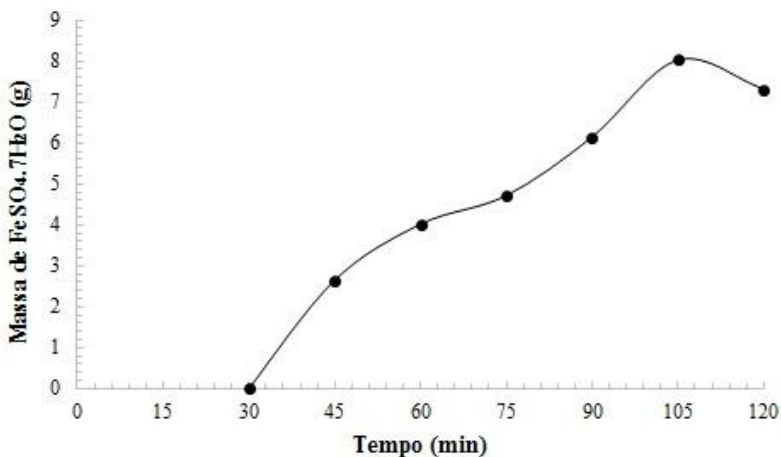
Figura 22 - Curva cinética (C x t) da produção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



Fonte: Autora, 2016

Analisando a curva da Figura 22, observa-se que a concentração tende a aumentar à medida que a reação permanece por mais tempo, ultrapassando 100 g/L. No entanto, no período final, esta concentração pode ter aumentado não somente pela elevação do teor de Fe^{+2} , mas sim devido à diminuição da quantidade de água disponível na solução, visto que a solução coletada apresentava-se somente com cerca de 15 mL.

Em função disso, a segunda curva foi construída (Figura 23), sendo possível definir qual o tempo mais adequado para cessar a reação sob aquecimento e agitação.

Figura 23 - Curva cinética (m x t) da produção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 

Fonte: Autora, 2016

O gráfico ilustra o comportamento da reação no que tange à formação de sulfato ferroso à medida que o tempo passa. Pode-se constatar que a massa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ vai aumentando com o passar do tempo de reação, atingindo uma maior produção em torno de 1 h e 45 min. Com 2 h de reação, o meio não favorece mais a formação de sulfato ferroso em maior quantidade, o que comprova que o aumento da concentração de Fe^{+2} na solução coletada neste mesmo período de tempo tem relação com a quantidade de água disponível, que diminui devido, principalmente, à evaporação. Outra situação ocorrente neste caso é que uma parte do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pode ter ficado solubilizada.

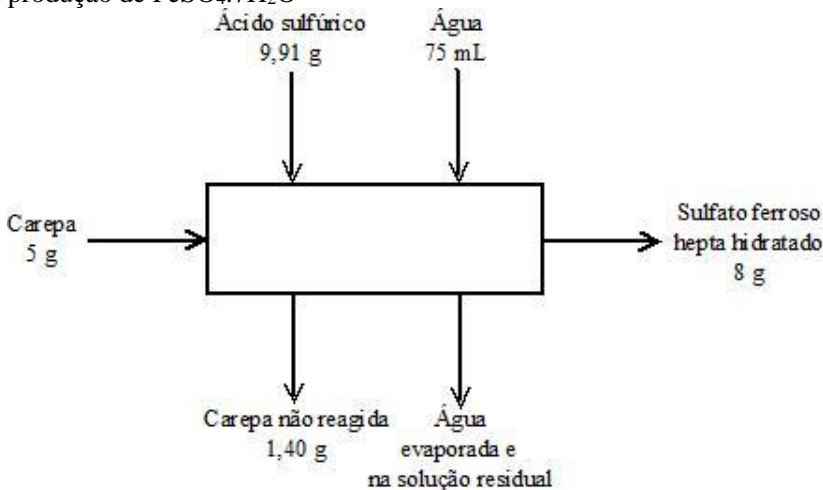
Essa curva é de grande importância para o desenvolvimento desse trabalho, pois define o tempo mais adequado para encerrar a reação e iniciar a etapa seguinte. O tempo de reação em excesso prejudica o processamento no que diz respeito à perda de tempo e de energia (para aquecimento e agitação por exemplo) e à minimização da quantidade de produto obtido.

Vale comentar que o planejamento experimental e as reproduções para fins de caracterização foram todos realizados com término da reação em 105 min.

Além do estudo cinético, também foi realizado um balanço de massa visando calcular a eficiência do processo de obtenção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Figura 24).

De início, submeteu-se ao processamento 5 g de carepa juntamente com 9,91 g de ácido (5,4 mL de H_2SO_4 a 95 %) e 75 mL de água. A água, uma parte evapora, outra parte se dispõe na estrutura molecular do sulfato ferroso, e outra ainda permanece na solução residual. E com relação à massa de carepa inicial (5 g), somente $1,40 \pm 0,05$ g não reage, partículas estas que permanecem retidas no papel filtro. A massa do filtro juntamente com a carepa foi analisada após secagem do conjunto. Estes testes de análise foram realizados em triplicata.

Figura 24 - Desenho esquemático representando balanço de massa da produção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



Fonte: Autora, 2016

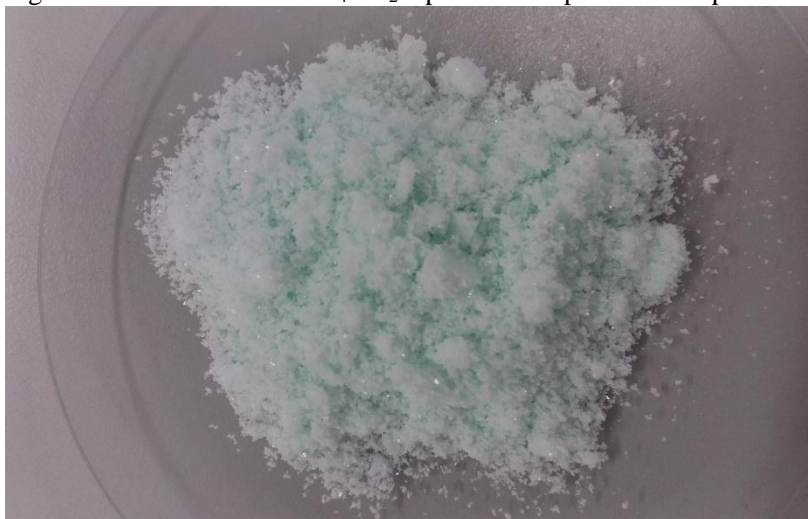
Para tanto, constatou-se eficiência de 72 % na reação de produção de sulfato ferroso, baseando-se na quantidade de carepa reagida.

Com relação à massa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ resultante do processo, não foi possível avaliar adequadamente a eficiência devido a perdas dos cristais nas vidrarias utilizadas nas etapas dos experimentos. No entanto, a massa coletada, em torno de 8 g, que se gerou a partir de, aproximadamente, 25 mL de solução de sulfato ferroso nessa pesquisa, quando comparada com o sulfato obtido por Vigânico (2014) em sua tese (proporção de 50 mL de solução para obter 15,8 g), mostrou-se processos com eficiência bastante semelhante no que tange à quantidade de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtido a partir dos resíduos.

Quanto à solução residual, composta pela solução de sulfato ferroso e álcool, esta possui baixa concentração de Fe^{+2} , em torno de 5,5 g/L. No entanto, em caso de implantação de processo em escala industrial, esta solução residual, em vez de ser descartada como efluente, pode retornar ao processo nas etapas finais, misturando-a com soluções prematuras.

Após a realização do planejamento experimental, da análise cinética e da avaliação de eficácia do processo, foi realizada a caracterização do material obtido. A Figura 25 ilustra uma amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtida no presente estudo, evidenciando coloração característica.

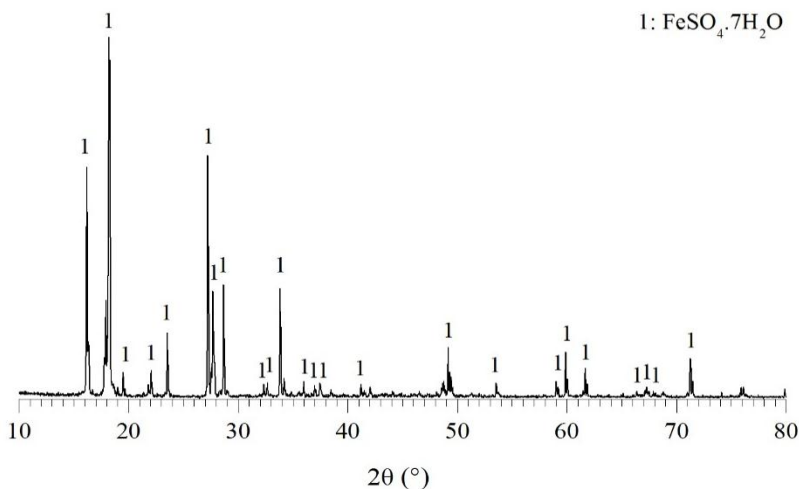
Figura 25 - Amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ produzida a partir da carepa



Fonte: Autora, 2016

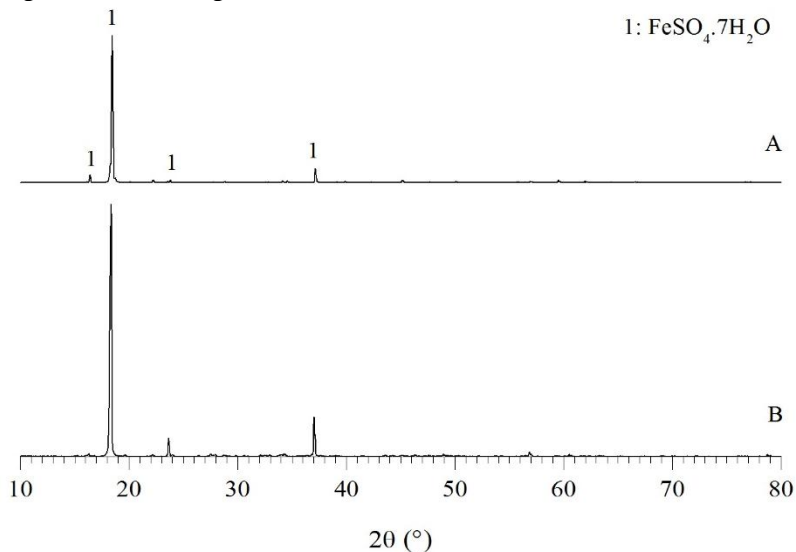
Com relação às análises por DRX, os materiais formados apresentavam melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) como única fase cristalina presente. Porém, a intensidade variava dependendo do processo de formação, mesmo utilizando as mesmas quantidades de carepa e de reagentes.

A seguir, na Figura 26, tem-se o difratograma de uma amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtida nesta pesquisa a partir da carepa.

Figura 26 - Difratoograma de uma amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ produzida

Fonte: Autora, 2016

Em outros momentos (Figura 27B), obtinha-se amostras com intensidades bastante superiores em comparação com a amostra acima.

Figura 27 - Difratoogramas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A) comercial e (B) obtido

Fonte: Autora, 2016

As análises por DRX das amostras da Figura 27 representam a comparação de uma amostra comercial, com alta intensidade em seu pico principal (em torno de 16000 counts), e de uma amostra produzida nesta pesquisa, apresentando intensidade ainda mais superior, em torno de 27500 counts. Vale comentar que o principal pico no difratograma da Figura 26 alcançou, aproximadamente, 2500 counts.

Esta alta intensidade, verificada no segundo difratograma da Figura 27, bem como definição do pico, representa um material com maior qualidade no que tange à característica física em função de sua ótima cristalização.

Essas variações nas intensidades dos picos relativos à melanterita se dão, provavelmente, devido à influência do ambiente externo no momento em que se realizou os experimentos. A umidade relativa, por exemplo, quando inferior a 65 %, favorece a desidratação do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MITCHELL, 1984).

Com relação à análise química, foram realizadas caracterizações por FRX de duas amostras produzidas nessa pesquisa, bem como de uma amostra padrão ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comercial) para posterior comparação, apresentando os resultados da Tabela 20.

Tabela 20 - Análise química de amostras de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Elemento/ Parâmetro	Teor (%)		
	Produzido (1)	Produzido (2)	Comercial
Al	0,04	N. D.	0,08
Ca	N. D.	N. D.	0,04
Fe	22,20	22,00	21,90
Mg	N. D.	N. D.	0,04
Mn	0,12	0,12	0,04
Si	0,06	0,05	N. D.
Zn	N. D.	N. D.	0,11
Perda ao fogo	53,80	53,10	53,50
SO ₃	23,60	24,50	23,90

N. D.: não detectado

Fonte: Autora, 2016

Relacionando as amostras produzidas com a padrão, evidenciou-se um grau de pureza superior; enquanto a amostra comercial possui 99,69 %, as amostras em estudo apresentam purezas de 99,78 % e 99,83 %. Os teores de perda ao fogo e emissão por óxidos de enxofre mostraram-se similares nas três amostras, bem como o teor de ferro.

Comparando as purezas encontradas em outros trabalhos, constata-se que o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtido a partir da carepa apresenta, de fato, uma pureza bastante elevada. Vigânico (2014), em sua tese, conseguiu apenas 98,23 % e 98,89 %, sendo necessária uma segunda etapa excedente de recristalização (não utilizada na presente pesquisa), para encontrar purezas mais elevadas, de 99,0 % e 99,8 %.

O teor de ferro excedente à estequiometria pode ser explicado devido à presença de formas menos hidratadas de sulfato ferroso na superfície dos cristais (KOTZ E TREICHEL JR., 2005 apud VIGÂNICO, 2014), que não foram identificadas nas análises por DRX ou, pelo fato, de terem sido manuseadas, durante a análise de caracterização, em condições que favorecessem tal alteração, visto que a umidade relativa tem forte influência neste quesito por exemplo. A QC Corporation cita que $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ possui 20 % \pm 0,5 % de ferro.

A impureza presente nas amostras produzidas, mesmo atingindo percentuais muito baixos, tem origem na carepa, que possui impurezas por alumínio, manganês, silício e cromo (Tabela 7).

Uma recomendação para minimizar ainda mais os contaminantes, dependendo da necessidade da aplicação, seria a utilização de moinho e elementos moedores de outro material, em vez de alumina, para que a amostra de carepa não receba contaminações por alumínio e silício oriundos do processo de moagem e lavagem do mesmo. Vale comentar que se optou por utilizar este método pelo fato de ser simples e viável.

E visando investigar se o teor de manganês poderia ser considerado elevado, visto que se mostrou com percentual maior que o da amostra comercial em análise, comparou-se com três produtos comerciais ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) da QC Corporation (Tabela 21).

Tabela 21 - Comparação do teor de manganês presente em amostras comerciais de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

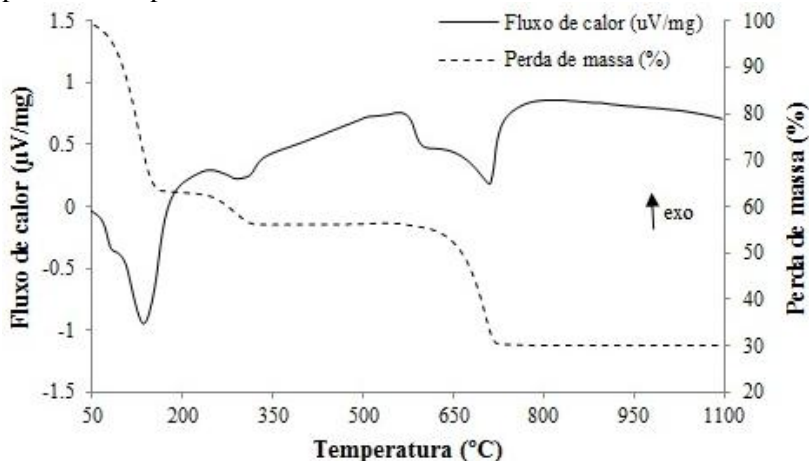
Elemento	Teor (%)			
	Produzido	QC Corporation		
Mn	0,120	0,095	0,135	0,220

Fonte: Autora, 2016

Constata-se que o teor de manganês presente no $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtido a partir da carepa não apresenta-se elevado, visto que exibiu percentual de 0,12 %, mostrando-se inferior aos teores encontrados em dois produtos comerciais.

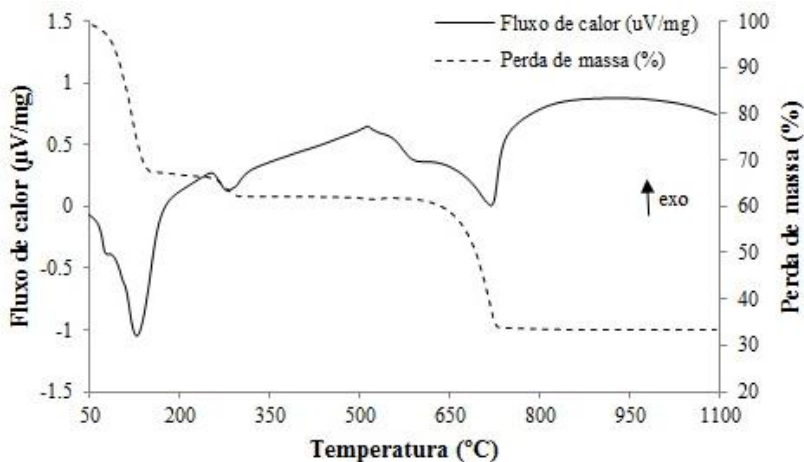
O comportamento térmico de uma amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ também foi comparada com o sulfato comercial. Ambas as caracterizações por ATD/TG encontram-se na Figura 28 e na Figura 29.

Figura 28 - Análise térmica da amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ produzida a partir da carepa



Fonte: Autora, 2016

Figura 29 - Análise térmica da amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comercial



Fonte: Autora, 2016

Ambos os gráficos apresentam-se semelhantes, tendo, portanto, a amostra produzida, o mesmo comportamento térmico que a amostra padrão, evidenciando assim a produção de um material com boa qualidade.

Os eventos iniciais representam perdas de água referentes à adsorção (umidade do material) e à cristalização (moléculas de água ligadas à estrutura molecular do sulfato ferroso), constatando uma perda de massa de 36,95 %, enquanto na amostra padrão é de 33,16 %. Cardoso (2012) em sua pesquisa, também produziu amostras de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que apresentaram perda de massa em torno de 37 % neste estágio, enquanto a amostra padrão utilizada na pesquisa em comento apresentava 35 %, considerando as mesmas condições de ensaio (ar sintético com fluxo de 10 °C/min).

Não é possível visualizar claramente as etapas de desidratação em função da taxa de aquecimento ser de 10 °C/min. No entanto, inicialmente, perde-se três moléculas de água, tornando-se $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, em seguida, mais três moléculas de hidratação são desfragmentadas da estrutura molecular do sulfato ferroso, obtendo-se $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tal comportamento é citado por Swamy et al. (1979) e pôde ser analisado no trabalho desenvolvido por Wang et al. (2007), no qual foi realizada análise térmica com taxa de aquecimento bastante baixa, de 2,5 °C/min. Ainda, segundo Bristoti et al. (1975), a perda das primeiras seis moléculas de água de hidratação ocorre abaixo de 120 °C e de maneira bastante rápida, em menos de 10 min conforme Wang et al. (2007), já alterando consideravelmente a coloração do material, que passa de verde azulada para aspecto esbranquiçado.

Por fim, a molécula de água restante somente começa a ser eliminada a partir de 250 °C, conforme analisado na Figura 28 e na Figura 29, assim como foi diagnosticado com as amostras de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtidas por Peterson (2008) e Cardoso (2012). Segundo Swamy et al. (1979), depois de formado $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, uma parte pode ser transformada em FeSO_4 por decomposição à medida que a temperatura aumenta. Neste evento forma-se o sulfato ferroso anidro (FeSO_4), representando uma perda de massa, da amostra em estudo, de, aproximadamente, 6,5 % enquanto da amostra padrão é cerca de 5,5 %. Pelovski et al. (1996) cita que este momento de desidratação da última molécula de água ocorre entre 270 e 370 °C com uma perda de massa de 6,6 %.

O último estágio de perda de massa é representado pela decomposição do FeSO_4 , sendo de 26 % para a amostra produzida e

28 % para a comercial. Como na pesquisa de Peterson (2008), este pico endotérmico se inicia próximo a 600 °C. Segundo Pelovski et al. (1996), entre 550 e 800 °C, ocorrem reações referentes à dessulfurização, o que de fato acontece com as amostras em análise. Comparando novamente com a perda de massa diagnosticada por Cardoso (2012), nesta etapa tem-se percentuais de 28 % e 29 % nas amostras produzidas e 24 % na padrão.

6 CONCLUSÃO

A carepa de laminação de aço, após processo de reciclagem por meio de alterações físicas e químicas, se mostrou uma excelente fonte para o desenvolvimento de materiais alternativos. Para tanto, o resíduo industrial apresentou grande potencialidade, uma vez que possui um elevado teor de ferro e baixo percentual de impurezas.

Ao submeter-se a carepa ao tratamento térmico em atmosfera redutora, chega-se a um material rico em magnetita, a qual pode ser facilmente separada pelo método de desferrização e, em seguida, amplamente empregada em diversos setores visto seu alto grau de aplicabilidade.

O aumento no teor de magnetita presente na carepa favoreceu a produção de sulfato ferroso devido, concomitantemente, ter reduzido o óxido de maior estabilidade, a hematita, à medida que se elevou a temperatura utilizada para o tratamento térmico.

A necessidade da realização de um tratamento térmico irá depender da característica da amostra de carepa; se presente o óxido hematita, torna-se imprescindível o processo térmico, não permitindo que sua presença retarde o processo de obtenção de sulfato ferroso.

Com relação ao processamento de obtenção de sulfato ferroso n-hidratado, o resíduo em estudo apresentou-se como um excelente precursor, tanto para a formação de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como para $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ambos os produtos com valores agregados no mercado. Logo, conseguiu-se atingir o objetivo principal do trabalho em questão.

Durante o desenvolvimento de sulfato ferroso de ambos os estados de hidratação, ocorreu uma variedade de alterações nos parâmetros e métodos utilizados no processo, a fim de empregar melhorias nas rotas químicas, otimizando os materiais obtidos na presente pesquisa.

Na obtenção de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, após a realização de diversas adaptações, conseguiu-se obter um material com maior qualidade no que tange à definição e intensidade de picos analisados nos difratogramas. Além disso, com a submissão da carepa ao tratamento térmico, conseguiu-se elevar consideravelmente a temperatura da rota química, minimizando o tempo de produção.

Enquanto na produção de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a metodologia com emprego de etanol no processo químico favoreceu consideravelmente a formação e cristalização do material. Este apresentou-se com percentual de impureza bastante baixo, indicando leve contaminação por elementos

oriundos da composição da carepa. Apesar disso, a pureza obtida foi superior a 99,75 %, inclusive mais elevada que a da amostra comercial em análise. O comportamento térmico também apresentou-se semelhante para ambas as amostras (produzida a partir da carepa e comercial). Analisando a eficiência do processo e baseando-se na quantidade de carepa reagida, constatou-se rendimento de 72 %, sendo este mais um ótimo resultado alcançado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização do trabalho em questão, foram delimitadas a seguir algumas possíveis sugestões para futuros trabalhos relacionados à produção de sulfato ferroso e posteriores aplicações, bem como ao desenvolvimento de outros materiais oriundos da carepa

A partir da carepa, pode-se aplicá-la ao tratamento térmico mais adequado definido na presente pesquisa a fim de obter um material rico em magnetita. A mesma, pela sua propriedade magnética, é facilmente separada do restante do material - outro(s) óxido(s), podendo ser empregada como matéria-prima para diversos setores.

Além disso, a carepa pode ser precursora de outros produtos químicos, além do sulfato ferroso, tais como sulfato férrico, cloreto férrico, entre outros, podendo apresentar alto potencial como foi diagnosticado na produção de sulfato ferroso n-hidratado.

Com relação à produção de sulfato ferroso estudada nessa pesquisa, sugere-se verificar a interferência da umidade relativa no processamento, uma vez que, mesmo trabalhando com as mesmas condições predeterminadas, ocorriam variações nas amostras do material obtido (sulfato ferroso hepta hidratado) verificadas por meio de análises visual e por DRX.

Outro aspecto a ser melhor investigado é a ocorrência do pico indefinido próximo a 11° em 2θ na análise de caracterização por DRX em algumas amostras de sulfato ferroso mono hidratado, que constatou-se, apenas, ter forte relação com a água.

E, com o sulfato ferroso obtido, sugere-se aplicação em diversos setores, incluindo, as mais nobres como obtenção de pigmentos e como suplemento para tratamento de anemia ferropriva.

Por fim, recomenda-se o desenvolvimento de um estudo de viabilidade, verificando os custos envolvidos no processo, bem como o valor de mercado deste material a fim de comprovar se é viável economicamente em caso de implantação de escala industrial. Além da questão técnica, estudada no presente trabalho, da econômica a ser investigada, faz-se necessária a análise da viabilidade ambiental para que seja possível a implementação, de fato, de um projeto de valorização ambiental de resíduos.

REFERÊNCIAS

AHMED, Y. M. Z., HESSIEN, M. M., RASHAD, M. M., IBRAHIM, I. A. Nano-crystalline copper ferrites from secondary iron oxide (mill scale). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321. p. 181-187, 2009.

AISSE, M. M.; COHIM, E.; KIPERSTOK, A.. Reuso urbano e rural. *In*: SANTOS, M. de L. F. dos; BASTOS, R. K. X.; AISSE, M. M. (Coord.). **Tratamento e utilização de esgotos sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 111-154.

ALMEIDA, E. de. **Potencial de utilização do resíduo “carepa de aço” na fabricação de blocos de concreto**. 2009. 83 f. Dissertação (Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento). Centro Universitário Univates, Lajeado.

ALVES, I. T.; GILSON, E. S.; FALLER, C. A.; MILAK, P. C.; MINATTO, F. D.; BERTAN, F. M.; MONTEDO, R. K. **Vitrocerâmicos ricos em ferro obtidos a partir de resíduo do setor siderúrgico**. *In*: Anais do 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Bento Gonçalves/RS: 2014. p. 1764-1775.

AMORIM, C. C. de. **Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes**. 2010. 170 f. Tese (Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

ÂNGULO, S. C.; ZORDAN, S. E.; JOHN, V. M. **Desenvolvimento sustentável e a reciclagem de resíduos na construção civil**. s.d. Disponível em:

<http://www.pedrasul.com.br/artigos/sustentabilidade.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2015.

ANNIBALE, B.; LAHNER, E.; CHISTOLINI, A.; GAILUCCI, C.; DI GIULIO, E.; CAPURSO, G. Endoscopic evaluation of upper gastrointestinal tract is worthwhile in premenopausal women with iron-deficiency anaemia irrespective of menstrual flow. **Scand J Gastroenterol**, v. 38, 2003.

ARNT, A. B. C.; MELLER, J. G.; ROCHA, M. R. Influência na aplicação de diferentes granulometrias de carepa (resíduo) de laminação em massa de cerâmica vermelha. *In*: 56 Congresso Brasileiro de Cerâmica - 1 Congresso Latino-Americano de Cerâmica - IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012, Curitiba. 56 **Congresso Brasileiro de Cerâmica**. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2012.

ARNT, A. B. C.; ROCHA, M. R.; MELLER, J. G.; PERUZZO, P. S. **Avaliação do comportamento de massa cerâmica com a adição de carepa de laminação**. *In*: Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Porto de Galinhas/SP: 2011. 7 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10004**: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro: 2004. 71 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10005**: procedimento para obtenção de lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: 2004. 20 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10006**: procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: 2004. 7 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10007**: amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: 2004. 25 p.

AZEVEDO, T. L. F.; BERTONHA, A.; FREITAS, P. S. L.; GONÇALVES, C. A.; REZENDE, R.; DALLACORT, R.; BERTONHA, L. C. Retenção de soluções de sulfatos por hidrogel de policrilamida. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 28, n. 2, p. 287-290, 2006.

BAGATINI, M. C. **Estudo de reciclagem da carepa através de briquetes autorredutores para uso em forno elétrico a arco**. 2011. 215 f. Tese (Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade do Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BAHGAT, M.; PAEK, M.; PAK J. Utilization of mill scale and recycled MoO₃ from spent acid for economic synthesis of nanocrystalline intermetallic Fe–Mo alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 477 p. 445–449, 2009.

BANTSIS, G., SIKALIDIS, C., BETSIOU, M., YIOULTSIS, T., XENOS, T. Electromagnetic absorption, reflection and interference shielding in X-band frequency range of low cost ceramic building bricks and sandwich type ceramic tiles using mill scale waste as an admixture. **Ceramics International**, v. 37. p. 3535-3545, 2011.

BERTECHINI, A. G.; FASSANI, E. G.; FIALHO, E. T. Suplementação de ferro para poeiras comerciais do segundo ciclo de produção. **Revista Brasileira de Ciência Avícola**, v. 2, n. 3, p. 267-272, 2000.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12/02/1998; e dá outras providências. **D.O.U.**, Brasília, DF, 03 ago. 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm. Acesso em: 26 out. 2013.

BRISTOTI, A., KUNRATH, J. I., VICCARO, P. J., BERGTER, L. Mossbauer and thermogravimetric analysis of the oxidation pathway in the thermal decomposition of FeSO₄.7H₂O. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 37. p. 1149 – 1151, 1975.

BROSEGHINI, F. C.; GRILLO, F. F.; OLIVEIRA, J. R. Utilização de briquetes de resíduos siderúrgicos na fabricação de ferro-gusa. V **Jornada de Iniciação Científica e III Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação**, p. 1-3, 2010.

CAMPOS, V. M.; BRITO, N. N. Tratamento de efluente têxtil utilizando coagulação/floculação e fenton. **Revista de Química Industrial**, p. 1–17, 2014.

CARDOSO, K. A. **Produção de sulfato ferroso a partir do resíduo proveniente da mineração de ferro**. 2012. 81 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CARVALHO, C. E. R. de. **Cinética de oxidação e caracterização da carepa de aços inox SAE 304 e SAE 430**. 2004. 64 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Materiais). Universidade Estadual de Minas Gerais, Ouro Preto.

CASAGRANDE, M. C.; SARTOR, M. N.; GOMES, V.; DELLA, V. P.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. de. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1/2, p. 34-42, 2008.

CASTRO, G. M.; ROSSI, E. H.; CASTRO, L. F. A. de; SANTOS, D. B. Caracterização da carepa em aço inoxidável ferrítico ABNT 430. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 3. n. 1, p. 40-44, 2006.

CNTL – Centro Nacional de Tecnologias Limpas. **Implementação de programas de produção mais limpa**. Porto Alegre: SENAI/RS, 2003. 46 p.

COSTA, M. G. C. da. **Valorização de resíduos industriais na formulação de produtos e pigmentos cerâmicos: processamento e desenvolvimento de cor**. 2009. 193 f. Tese (Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de Aveiro, Aveiro/Portugal.

CUNHA, A. F. da; ARAÚJO FILHO, G. de; MARTINS JÚNIOR, A.; GOMES, O. C. B.; ASSIS, P. S. Aspectos técnicos da utilização da carepa gerada em processos siderúrgicos e tratada por desagregação ultra-sônica. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 3. n. 2, p. 1-5, 2006a.

CUNHA, A. F.; MOL, M. P. G.; MARTINS, M. E.; ASSIS, P. S. Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos. **Metalurgia & Materiais**, v. 59, n. 1, p. 111-116, 2006b.

DELLA, V. P. **Síntese e caracterização do pigmento cerâmico de hematita, obtida a partir de carepa de aço, encapsulada em sílica amorfa obtida a partir de casca de arroz**. 2005. Tese (Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DELLA, V. P.; JUNKES, J. A.; MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. Synthesis of hematite from steel scrap to produce ceramic pigments. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, n. 5, p. 9101-9108, 2007.

DELLA, V. P.; JUNKES, J. A.; MORAES, E. G.; MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. **Obtenção da hematita a partir de carepa de aço para síntese de pigmento cerâmico**. In: Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Pedro/SP: 2005. p. 1-11.

DONAIRE, Denis. **Gestão ambiental na empresa**. 2. ed. São Paulo: Atlas, 1999. 169 p. ISBN 85-224-1260-X.

FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais. **Plano de Ação para Adequação Ambiental e Energética das Indústrias de Cerâmica Vermelha no Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte: FEAM, 2012. 142 p.

FERRAZ, S. T. Anemia ferropriva na infância: estratégias para prevenção e tratamento. **Revista Brasileira de Medicina**. 2015.

FERREIRA, M. L. M.; FERREIRA, L. O. C.; SILVA, A. A. da; BATISTA FILHO, M. Efetividade da aplicação do sulfato ferroso em doses semanais no Programa Saúde da Família em Caruaru, Pernambuco, Brasil. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, p. 375-381, 2003.

FLORES, B. D. **Estudo da redução-fusão de misturas autorredutoras de carepa e coque de petróleo com vistas à utilização em fornos elétrico a arco**. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Metalúrgica). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FRAGA, A. O.; MARTINS, T. S.; BIASI, C. R.; DICK, L. F. P. Caracterização e processamento de carepas de decapagem mecânica de aços carbono para aproveitamento como pigmento em tintas. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 11, n. 3, p. 210-215, 2014.

GENTILE, E. F. et al. **Siderurgia para não siderurgistas**. São Paulo: ABM, 2002. 310 p.

GEORGIU, D.; AIVAZIDIS, D.; HATIRAS, J.; GIMOUHOPOULOS, K. Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. **Water Research**, v. 37 p. 2248–2250, 2003.

HAAS, J. D.; BROWNLIE, T. Iron deficiency and reduced work capacity: a critical review of the research to determine a causal relationship. **The Journal of Nutrition**, 2001.

HALTERMAN, J. S.; KACZOROWSKI, J. M.; ALIGNÉ, C. A.; AUINGER, P.; SZILAGYI, P.G. Iron deficiency anemia and cognitive achievement among school-aged children and adolescents in the United States. **Pediatrics**, v. 107, 2001.

HOSSEINI-ZORI, M.; TAHERI-NASSAJ, E.; MIRHABIBI, A. R. Effective factors on synthesis of the hematite–silica red inclusion pigment. **Ceramics International**, v. 34, p. 491-496, 2008.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de Sustentabilidade 2013**.

Disponível em:

http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/sustentabilidade/downloads/elatorio_sustentabilidade_2013v3.pdf. Acesso em: 16 jul. 2014.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de Sustentabilidade 2014**.

Disponível em:

http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/Sustentabilidade/downloads/Relatorio%20de%20Sustentabilidade_2014_web.pdf. Acesso em: 8 jan. 2015.

KILLIP, S.; BENNETT, J.M.; CHAMBERS, M.D. Iron deficiency anemia. **Am Fam Physician**, v. 75, p. 671-678, 2007.

KOTZ, J. C.; TREICHEL JR., P. M. **Química geral e reações químicas**. São Paulo: Thomson Learning, 2005. 474 p.

LEGODI, M. A.; WALL, D. de. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 161-168, 2007.

LEITE, W. F. **Dissolução de óxidos formados a altas temperaturas nos aços elétricos variando-se a temperatura e concentração da solução ácida na decapagem.** 2008. 60 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

LESKELÄ, T.; LESKELÄ, M. Preparation of yellow and red iron oxide pigments from iron (II) sulfate by alkali precipitation. **Thermochimica Acta**, v. 77, p. 177-184, 1984.

LESKELÄ, T.; LESKELÄ, M.; NIINISTÖ, L. Preparation of red iron oxide pigments by thermal treatment of iron (II) sulfate. **Thermochimica Acta**, v. 72, p. 229-237, 1984.

MANTOVANI, F.; ERHART, R. L.; KULAKOWSKI, M. P. **Estudo para pigmentação em matriz cimentícia: métodos de caracterização e análise de coprodutos da fabricação de aço (carepa de aço, pó de aciaria e lodo de fosfatização).** In: Anais do 2º Seminário Nacional de Construções Sustentáveis – SNCS. Passo Fundo/RS: NEPES/IMED, 2013. 10 p.

MARTINS, F. M. **Caracterização química e mineralógica de resíduos sólidos industriais minerais do estado do Paraná.** 2006. 140 f. Dissertação (Pós-Graduação em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

MARTINS, G.; ALMEIDA, A. F. de. **Reuso e reciclo de águas em indústria química de processamento de dióxido de titânio.** 1999. 69 f. Monografia (Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria). Universidade Federal da Bahia, Salvador.

MATHIAS, M. F.; ZANESCOL C. B. R.; ANNA, G. R. S.; DUARTE, D. A.; GUANÉ, R. O. Anemia ferropriva e pigmentação dentária por sulfato ferroso: revisão de literatura e relato de casos clínicos. **UFES Revista de Odontologia**, p. 57-61, 2008.

MEDEIROS, A. S.; JUNIOR, L. F. I.; ARNT, A. B. C. **Avaliação da adição de carepa de aço na cinética de hidratação da argamassa de cimento Portland.** In: Anais do XXII Salão de Iniciação Científica. Universidade Federal do Rio Grande do Sul: 2010.

MITCHELL, A. G. The preparation and characterization of ferrous sulphate hydrates. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 36, n. 8, 1984.

MONTEDO, O. R. K.; DELLA, V. P.; REITZ, G. M.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. de. **Obtenção de Pigmento cerâmico heteromófico Fe₂O₃/SiO₂ a partir de carepa de aço**. In: Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu: 17º CBECIMAT, 2006. p. 2386-2397.

MORALES, J. C.; VARGAS, E. S.; ZAPEDA, R. G.; VILLALPALDO, S. Sensory evaluation of dairy supplements enriched with reduced iron, ferrous sulfate or ferrous fumarate. **Salud Pública de México**, vol. 57 n. 1, 2015.

NABESHIMA, E. H; ORMENESE, R. C. S. C; MONTENEGRO, F. M.; TODA, E.; SADHIRA, M. S. Propriedades tecnológicas e sensoriais de pães fortificados com ferro. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 12, n. 3, p. 506-511, 2005.

PANNONI, F. D. **Coletânea do uso do aço**: princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio. GERDAU: 2007. 4. ed. 90 p.

PELOVSKI, Y.; PETKOVA, V.; NIKOLOV, S. Study of the mechanism of the thermochemical decomposition of ferrous sulphate monohydrate. **Thermochimica Acta**, v. 274, p. 273–280, 1996.

PEREIRA, C. C.; SOBRINHO, N. M. B. A.; JUNIOR, J. S; OLIVEIRA, J. A.; SANTOS, F. S.; MAZUR, N. Comportamento da *Cordia africana* Lam. cultivada em solo contaminado por metais pesados e tratado com materiais amenizantes. **Ciência Florestal**, v. 23, n. 3, p. 329-336, 2013.

PEREIRA, F. M.; VERNEY, J. C. K. de; LENZ, D. M. Avaliação do emprego de carepa de aço como agregado miúdo em concreto. **Metalurgia e Materiais**, v. 64, n. 4, p. 463-469, 2011.

PEREIRA, F. R. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas**. 2006. 256

f. Tese (Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de Aveiro, Aveiro/Portugal.

PETERSON, M. **Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável**. 2008. 127 f. Tese (Pós-Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

POURGHAMRAMANI, P.; FORSSBERG, E. Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening. **International Journal of Mineral Processing**, v. 79, p. 106-119, 2006.

QC CORPORATION. Ferrous sulfate heptahydrate, dried. Disponível em: <http://www.qccorporation.com/dried-heptahydrate/>. Acesso em: 28 jan. 2016.

RAMOS, S. V.; VIEIRA, E. A. Utilização de carepa de lingotamento contínuo para a redução de si em aços austeníticos cromo-níquel. **V Jornada de Iniciação Científica e III Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação**, p. 1-2, 2010.

REIS, W. L. da C. **Otimização da reciclagem de resíduos siderúrgicos por redução carbotérmica**. 2008. 147 f. Tese (Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

RUIZ, M. C.; ZAPATA, J.; PADILLA, R. Effect of variables on the quality of hematite precipitated from sulfate solutions. **Hydrometallurgy**, v. 89, p. 32–39, 2007.

SHATOKHA, V. I.; GOGENKO, O. O.; KRIPAK, M. Utilising of the oiled rolling mills scale in iron ore sintering process. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, p. 435–440, 2011.

SILVA, A. B. da. **Utilização de carepas como componente da carga de um forno elétrico a arco**. 2012. 124 f. Dissertação (Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade do Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SILVA, André Luiz V. da Costa e; MEI, Paulo Roberto. **Aços e ligas especiais**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2006. 646 p.

SILVA, R. G. da. **Produção do coagulante cloreto férrico a partir de carepa da indústria siderúrgica**. 2013. 69 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SWAMY, M. S. R.; PRASAD, T. P.; SANT, B. R. Thermal analysis of ferrous sulphate heptahydrate in air. **Journal of Thermal Analysis**, v. 15, p. 307–314, 1979.

TORRES, M. A. A.; SATO, K.; JULIANO, Y.; QUEIROZ, S. S. Terapêuticas com doses profiláticas de sulfato ferroso como medida de intervenção no combate à carência de ferro em crianças atendidas em unidades básicas de saúde. **Revista de Saúde Pública**, v. 28, n. 6, p. 410-415, 1994.

VIGÂNICO, E. M. **Produção de sulfato ferroso a partir de rejeitos de carvão**. 2009. 70 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

VIGÂNICO, E. M. **Protótipo em escala piloto para produção de sulfato ferroso a partir de concentrado de pirita da mineração de carvão**. 2014. 121 f. Tese (Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

WANG, T.; KENNETH, A.; ROTH, J. Dehydration of iron (II) sulfate hydrate. **Thermochimica Acta**, v. 462, p. 89–93, 2007.

WEG. **Treinamento – Desenvolvimento Tecnológico DT-13**: pintura industrial com tintas em pó. Disponível em: <http://ecatalog.weg.net/files/wegnet/WEG-apostila-curso-dt-13-pintura-industrial-com-tintas-em-po-treinamento-portugues-br.pdf>. Acesso em: 11 dez. 2014. s.d. 90 f.

WEST, G. D.; BIROSCA, S.; HIGGINSON, SR. L. Phase determination and microstructure of oxide scales formed on steel at high temperature. **Journal of Microscopy**, v. 217, p. 122-129, 2005.

YANI, S.; ZHANG, D. An experimental study of sulphate transformation during pyrolysis of an Australian lignite. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 313-321, 2010.

YU, X.; XU, R.; WEI C.; WU, H. Removal of cyanide compounds from coking wastewater by ferroussulfate: Improvement of biodegradability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 302 p. 468–474, 2016.