

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**ESCOLA DE ENGENHARIA
PPGE3M – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

***PRODUÇÃO DO COAGULANTE CLORETO FÉRRICO A PARTIR DE CAREPA
DA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA***

ROGÉRIO GIORDANI DA SILVA

Mestrado Acadêmico em Engenharia

Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

Porto Alegre, 2013

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**ESCOLA DE ENGENHARIA
PPGE3M – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

***PRODUÇÃO DO COAGULANTE CLORETO FÉRRICO A PARTIR DE CAREPA
DA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA***

ROGÉRIO GIORDANI DA SILVA

Engenheiro Ambiental

Esta dissertação foi realizada no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e dos Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa

Porto Alegre, 2013

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Tecnologia Mineral / Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Andrea Moura Bernardes – UFRGS

Prof. Dr. Elvis Carissimi – UFSM

Prof. Dr. Jean Carlo Salomé dos Santos de Menezes - UNOESC

Prof. Dr. Telmo Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

*“O primeiro passo para a sabedoria
é reconhecer que somos ignorantes.”*

Sócrates (470-399 a.C.)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu professor e orientador Ivo André Schneider pelo acompanhamento constante, disponibilidade e tempo investido para discussões sobre as questões referentes a este trabalho.

Aos colegas dos laboratórios LEAMet e LTM pelo apoio na realização dos ensaios e principalmente pelo conhecimento transmitido nas práticas de laboratórios. Um agradecimento especial ao Rodrigo de Almeida, Fabrício Lopes, Pedro Buzin, Eunice Vigânico, Beatriz Firpo, Angéli Colling e Cassiano Rossi dos Santos, pela paciência e companheirismo.

A professora Rejane Tubino pelo carinho, incentivo e auxílio para viabilização dos trabalhos realizados no Laboratório, principalmente fora dos horários convencionais.

Aos meus chefes Renato Chagas da Silva e Regina Froener, da Fundação Estadual de Proteção Ambiental – FEPAM, pelo apoio irrestrito e compreensão durante estes anos de pesquisa. Aos demais colegas da FEPAM pela sustentação que me deram para realização de minhas atividades dentro da Fundação durante esse período.

Aos meus amigos em especial Tio Toninho e Tia Maria e familiares que sempre nos momentos de muita angústia e estresse me agradavam com muita descontração e carinho, em churrascos, cafés e jogos de futebol.

Aos meus pais, Leonir Fátima Giordani e Ayres Luiz Ferreira da Silva, seus companheiros Leandro Vieira Costa e Beatriz Ely Duarte Ferreira da Silva, que sempre acreditaram em meu Mestrado até mesmo quando eu não tinha a convicção dos resultados que viriam logo ali adiante. Obrigado.

A minha noiva, Láuren Batista Brondani, simplesmente tudo, por ter entrado em minha vida e deixá-la muito melhor. Obrigado pelo amor, paciência e companheirismo.

RESUMO

A carepa é um resíduo da produção de aço gerado principalmente nas etapas de lingotamento e laminação. O objetivo do presente trabalho foi a produção do coagulante cloreto férrico a partir da carepa oriunda da indústria siderúrgica. Em termos experimentais, foram realizados ensaios de solubilização da carepa avaliando-se o efeito da concentração de ácido clorídrico, tempo de reação e temperatura. Ainda, avaliou-se a oxidação do Fe^{2+} , presente no liquor, para Fe^{3+} por dois métodos distintos, sendo adição de peróxido de hidrogênio e injeção de ozônio. A solução de cloreto férrico produzido a partir da carepa foi caracterizada e aplicada no tratamento de esgoto doméstico sanitário de uma instituição universitária. Como resultado, a melhor condição para a dissolução da carepa foi com o uso de uma solução de HCl 90%, tempo de reação de 2 horas a uma temperatura de 80°C. Nesta condição, a eficiência de dissolução da carepa foi de 90%. A completa oxidação do Fe^{2+} dissolvido no liquor para Fe^{3+} foi possível tanto com a adição de H_2O_2 como com O_3 . Contudo, o processo de ozonização apresenta vantagens, pois estequiometricamente é mais eficiente e não dilui a solução rica em cloreto férrico. A análise físico-química do coagulante produzido com a digestão da carepa com HCl 90% e oxidada com ozônio, após evaporação, atendeu ao critério de concentração de Fe de no mínimo 12% em volume. A aplicação do reagente no tratamento de um esgoto doméstico sanitário mostrou que é eficiente na remoção de sólidos suspensos e fósforo. Por fim o estudo mostrou que é possível produzir um coagulante a partir da carepa gerada na indústria siderúrgica. A prática sugerida neste trabalho pode reduzir a quantidade de resíduos deslocados para aterros industriais pela indústria siderúrgica.

Palavras chave: cloreto férrico, carepa, óxido de ferro, coagulante, tratamento de esgoto

ABSTRACT

Mill scale is a residue of steel production generated mainly in casting and lamination phases. The objective of this work was the production of the ferric chloride coagulant from the mill scale which comes from the steel industry. In experimental terms, trials of mill scale solubility were carried out in order to evaluate the effect of hydrochloric acid concentration, reaction time and temperature. After that, the oxidation of Fe^{2+} , present in the liquor, to Fe^{3+} was evaluated by two distinct methods, addition of hydrogen peroxide and ozone injection. The ferric chloride solution produced from mill scale was characterized and applied in the sewage treatment of a university campus. As a result, a good condition for the dissolution of mill scale was with the use of 90% HCl solution, reaction time of 2 hours, at a temperature of 80°C . In this condition, the efficiency of mill scale dissolution was of 90%. The complete oxidation of Fe^{2+} dissolved in the liquor for Fe^{3+} was possible both with the addition of H_2O_2 as well as with O_3 . However, the ozonation process has advantages because it is stoichiometrically more efficient and does not dilute the solution rich in ferric chloride. Physico-chemical analysis of the coagulant produced with the dissolution of mill scale with 90% HCl and oxidized with ozone, after evaporation, answered to the criterion of Fe concentration of, at least, 12% in volume. The use of the reagent in the treatment of a sewer showed that it is effective in removing suspended solids and phosphorus. Finally, it is possible to produce a coagulant from mill scale produced in the steel industry. The practice suggested in this work can reduce the amount of waste sent to industrial landfills by the steel industry.

Keywords: ferric chloride, mill scale, iron oxide, coagulant, wastewater treatment

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Linha de produção de uma usina integrada e uma usina semi-integrada, (adaptado Gerdau, 2013).	6
Figura 2 - Principais etapas no processo de conformação mecânica (adaptado Gerdau, 2013).	8
Figura 3 - Diagrama do campo de estabilidade do ferro (ferroso e férrico) em sistemas aquosos (POURBAIX, 1963).	12
Figura 4 - Dissolução da Goethita sintética em função do tempo. Temperatura variando de 4 a 70°C (sem parênteses) e área superficial variando de 13 a 153 em m ² g ⁻¹ (em parênteses). Fonte: SCHWERTMANN, 1991.	14
Figura 5 - (a) pH de hidrólise dos sais de alumínio; (b) pH de hidrólise dos sais de ferro (STUMM & MORGAN, 1996).	23
Figura 6 - Croqui esquemático do fluxo de produção do coagulante cloreto férrico.	26
Figura 7- (a) colóides em estado de dispersão devido às forças de repulsão; (b) comportamento das partículas coloidais após a diminuição ou eliminação da força de repulsão (RAVINA, 1993).	29
Figura 8 - Camada de Stern, Camada Difusa e Dupla camada elétrica, adaptado (AMIRTHARAJAH, 1990).	30
Figura 9 – Croqui demonstrativo da energia de barreira pela teoria DLVO (RAVINA, 1993. adaptado).	31
Figura 10 - Colóides aprisionados/emaranhados junto aos sais de ferro ou alumínio precipitados (RAVINA, 1993).	33
Figura 11 – (a) desenho esquemático das formas adquiridas pelos polímeros quando estes agem na superfície dos colóides, formando laços e caldas. (b) através dos laços e caldas ocorre a formação das pontes ligando diversos colóides entre si (adaptado AMIRTHARAJAH, 1990, e adaptado TCHOBANOGLIOUS, 2004).	34
Figura 12 - Fluxograma organizacional do experimento.	35
Figura 13 - Preparação das amostras para ensaio de digestão das carepas.	37
Figura 14 - Papéis filtro secos e identificados e procedimento de filtração da solução.	39
Figura 15 - Soluções de ácido clorídrico após filtração; aspecto visual das amostras.	40
Figura 16 - Equipamento borbulhador gerador de ozônio e aparato de oxidação das amostras via injeção e borbulhamento de ozônio.	41
Figura 17 - Ponto de coleta do esgoto bruto, onde foi coletada a amostra de efluente para o teste de jarros.	43
Figura 18 – Definição da melhor dosagem de coagulante comercial.	44
Figura 19 - Ensaio de solubilização em repouso longo e temperatura ambiente considerando diferentes concentrações da solução de digestão (RL).	45

Figura 20 - Ensaio de solubilização em repouso longo, seguido de 2 horas de aquecimento, considerando diferentes concentrações da solução de digestão (RLA). ..	46
Figura 21 - Ensaio de solubilização em repouso curto de 2 horas, sem aquecimento, considerando diferentes concentrações da solução de digestão (RC).	47
Figura 22 - Ensaio de solubilização somente em aquecimento de 2 horas, sem repouso, considerando diferentes concentrações de solução de digestão.	48
Figura 23 - Ensaio de solubilização das carepas, comparando os diferentes conjuntos de mesma concentração, destacando as amostras com maior eficiência na digestão da carepa.....	48
Figura 24 – Resultado quantitativo da amostra RCA [90]-A amostras em termos de % ferro (Fe total, Fe ⁺² e Fe ⁺³).	50
Figura 25 – Proporção de Fe ²⁺ a Fe ³⁺ no liquor obtido após a digestão da carepa no experimento RCA[90]-A em função das adições de H ₂ O ₂	51
Figura 26 - Resultado quantitativo da amostra RCA-B [90] amostras em termos de % ferro (Fe total, Fe ²⁺ e Fe ³⁺).	52
Figura 27 - Proporção de Fe ²⁺ a Fe ³⁺ no liquor obtido após a digestão da carepa no experimento RCA[90]-B em função da adição de O ₃	53
Figura 28 - Coagulantes concentrados a 12% m/m de Fe.	54
Figura 29 – (a) Configuração do teste de jarros realizado, da esquerda para a direita: esgoto bruto, tratado com <i>CF_CA</i> e tratado com <i>CF_CO</i> ; (b) Aspecto do esgoto, da esquerda para a direita: Bruto, tratado com <i>CF_CA</i> e tratado com <i>CF_CO</i>	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ranque dos principais países produtores de aço no mundo.	5
Tabela 2- Geração de resíduos de uma usina siderúrgica semi-integrada (RECKZIEGEL, 2009).	9
Tabela 3 – Pesquisas realizadas objetivando a produção de coagulantes a partir de resíduos.	10
Tabela 4 - comparação dos potenciais de oxidação de diferentes agentes oxidantes.	16
Tabela 5 - Configurações das técnicas de aplicação dos POA's (HUANG, 1993).	17
Tabela 6 - Classificação dos tamanhos de partículas e sua sedimentação.	28
Tabela 7 – Delineamento experimento do conjunto denominado “RL”. Digestão por 18 horas a temperatura ambiente.	38
Tabela 8 – Delineamento experimental do conjunto denominado “RLA”. Digestão por 18 horas a temperatura ambiente seguido de aquecimento de 2 horas a 80°C.	38
Tabela 9 – Delineamento experimental do conjunto denominado “RC”. Digestão por 2 horas a temperatura ambiente.	38
Tabela 10 – Delineamento experimental do conjunto denominado “RCA”. Digestão por 2 horas a 80°C.	38
Tabela 11 - Composição química do coagulante comercial <i>CF_CO</i> e do coagulante produzido a partir da carepa <i>CF_CA</i>	55
Tabela 12 - Caracterização físico-química do esgoto bruto e esgoto tratado com 195,4 mg.L ⁻¹ de Fe com os coagulantes produzidos a partir da carepa (<i>CF_CA</i>) e coagulante comercial (<i>CF_CO</i>).	56

LISTA DE ABREVIATURAS

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
PNSB – Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR – Norma Brasileira Registrada
OMS – Organização Mundial de Saúde
WHO – World Health Organization
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente
EPA – Environmental Protection Agency
USGS – United States Geological Survey
IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração
pH – Potencial hidrogeniônico
POA's – Processos Oxidativos Avançados
UV – Luz Ultravioleta
US - Ultrassom
ICP – Inductively Coupled Plasma
DRX – Difração de Raios-X
EM – Espectroscopia Mossbauer
DLVO – Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
LEAMet – Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia
° C – temperatura em graus Celsius
[] - concentração
ETA – estação de tratamento de água
ETE – estação de tratamento de efluentes
ARIP – Aterro de Resíduos Industriais Perigosos
CF_CA – cloreto férrico produzido a partir da carepa
CF_CO – cloreto férrico comercial

Índice

1. Introdução.....	1
2. Objetivos	3
3. Revisão Bibliográfica.....	4
3.1. O processo siderúrgico e a geração de carepa	4
3.2. Produção de Coagulantes a Partir de Resíduos Industriais.....	10
3.2.1. Solubilização dos óxidos de ferro	11
3.2.2. Oxidação do ferro em meio aquoso - Processos de oxidação avançada.....	15
3.3. Agentes Coagulantes	21
3.4. Produção dos coagulantes comerciais	24
3.4.1. Cloreto férrico.....	25
3.4.2. Sulfato de alumínio	26
3.5. Desestabilização de Sistemas Coloidais	27
4. Materiais e Métodos	35
4.1. Caracterização físico-química da carepa	36
4.2. Digestão da carepa (solubilização da carepa).....	36
4.3. Preparação do Coagulante	40
4.3.1. Análise da solução (Fe total, Fe ²⁺ e Fe ³⁺)	40
4.3.2. Oxidação do Fe ²⁺ a Fe ³⁺	41
4.3.3. Evaporação.....	42
4.3.4. Caracterização química do coagulante.....	42
4.4. Aplicação do coagulante.....	42
5. Resultados e Discussão	45
5.1. Solubilização da carepa	45
5.2. Oxidação do Fe ²⁺ a Fe ³⁺	49
5.2.1. Oxidação do Fe ²⁺ via H ₂ O ₂	50
5.2.2. Oxidação do Fe ²⁺ via O ₃	51
5.3. Evaporação para concentração	53
5.4. Caracterização química do coagulante	54
5.5. Aplicação do coagulante.....	56
5.6. Considerações técnicas referentes à produção do coagulante	57
6. Conclusões	59
7. Sugestão para trabalhos futuros.....	61
REFERENCIAS	62

1. Introdução

A questão ambiental vem tomando espaço nas políticas governamentais e empresariais. Tal fato se evidencia, ainda mais, quando se mencionam questões econômicas e a competitividade industrial. Preocupações com os recursos naturais tais como água, petróleo, biomassa, condições climáticas, vêm tomando conta das discussões internacionais. É possível perceber que países desenvolvidos e em desenvolvimento conhecem, de fato, a importância da minimização dos impactos ambientais causados pelo homem. Dentre as preocupações, existe um destaque especial para a questão dos resíduos sólidos. Cada vez mais os resíduos sólidos possuem um valor econômico, e, por isso, são alvos de pesquisas e estudos. Através de pressões legais, sociais e até mesmo mercadológicas, os resíduos sólidos têm assumido um papel diferente em nosso dia a dia.

A questão relacionada ao gerenciamento de resíduos sólidos industriais não se limita só a segregação, tratamento e/ou disposição. A preocupação é maior. Percebe-se também a busca de tecnologias que sejam menos poluentes e impactantes. Há investimento em máquinas e equipamentos tecnológicos para que cada vez mais se obtenha uma melhor eficiência produtiva. No ciclo de vida de um produto, avaliam-se também questões referentes ao término de sua vida útil, quando se torna um resíduo. Em pesquisa científica, busca-se cada vez mais o conhecimento e o reuso de materiais. Enfim, os resíduos sólidos são gerados em quase todas as atividades e merecem atenção, para que sua destinação final seja a mais nobre possível.

Inegavelmente, a indústria siderúrgica tem um papel fundamental em nossas vidas, uma vez que o ferro e o aço estão presentes sob vários aspectos na vida moderna: automóveis, equipamentos diversos, edificações, etc. Com o crescimento da economia, ocorre necessariamente o aumento da demanda de ferro e aço em todos os setores. Proporcionalmente, a geração de resíduos como escórias, carepas, lamas, finos, pós de exaustão e outros, também aumentam. Embora hoje mais de 80 % dos resíduos gerados na indústria siderúrgica sejam aproveitados, internamente no próprio processo ou reprocessados por terceiros, existe ainda uma parcela significativa de oportunidades de melhoria. No presente estudo, o foco está na carepa.

A carepa é um resíduo do processo siderúrgico, gerado basicamente na laminação e resfriamento do aço. A composição é basicamente de óxidos ferro, em torno de 70 %. Estes óxidos de ferro estão presentes, em sua maioria, na forma mais reduzida e uma pequena quantidade em sua forma oxidada. A carepa tem sido objeto de diversos estudos e pesquisas, por se tratar de um resíduo com uma alta concentração de óxidos de ferro. Contudo, a sua reutilização no próprio processo produtivo, em muitas situações, ainda não é atrativa em termos econômicos. Este fato faz com que muitas vezes a destinação final deste resíduo seja a disposição em aterros industriais seja de resíduos não perigosos ou perigosos.

O ano de 2007 foi crucial para o saneamento básico no Brasil. Neste ano foi criada a Lei do Saneamento Básico, Lei Nº 11.445 de 05/01/2007. Nesta lei é assegurada, de forma clara e específica, a universalização do acesso ao saneamento básico, ou seja, todos os brasileiros têm direito às condições básicas de saneamento, envolvendo disponibilidade de água tratada, coleta e tratamento dos esgotos sanitários e a coleta e disposição de resíduos sólidos. Esta lei ainda estabelece planos, diretrizes e estratégias referentes ao saneamento básico.

O tratamento de água e efluentes é um ponto importante em se tratando de saneamento básico. O índice de atendimento ao abastecimento de água potável no Brasil atingiu, em 2008, a marca de 99,4% da população (IBGE-PNSB, 2008). Nos últimos anos, o Brasil teve um aumento nas redes de distribuição de água potável, bem como, nas redes coletoras de esgotos domésticos. Mesmo assim, a carência de infraestrutura neste setor ainda é alta. Somente 55,2% da população brasileira é atendida com coleta de esgoto e somente 29,0% dos municípios brasileiros apresentam algum sistema de tratamento dos esgotos (IBGE-PNSB, 2008). Para o tratamento de esgotos, são necessários recursos humanos, equipamentos e produtos químicos de boa qualidade.

Os coagulantes são reagentes empregados no tratamento de água para abastecimento público ou no tratamento de águas residuárias. São sais de alumínio e/ou ferro e sua função básica é fazer com que as partículas muito pequenas e suspensas sejam fisicamente removidas da água. O consumo destes coagulantes depende de diversos fatores, como por exemplo, a característica da água bruta a ser tratada.

Consumos típicos variam entre 0,010 a 0,100 kg/m³ de água tratada. Basicamente, o processo de produção destes coagulantes é realizado pela dissolução de minérios de ferro e alumínio em soluções ácidas, onde a solução produto desta reação torna-se o produto químico coagulante. Outro método de elaboração destes produtos químicos é pelo ataque ácido a sucata metálica (ferro e alumínio). Este último caso permite o aproveitamento de resíduos, contudo a presença de impurezas na sucata (óleos, tintas, outros metais, etc.) pode prejudicar a qualidade final do reagente.

Portanto o presente trabalho investigou a possibilidade de uso da carepa, um resíduo da indústria siderúrgica, na produção do coagulante cloreto férrico. Estudaram-se os procedimentos envolvidos na fabricação do coagulante. Avaliou-se sua composição química e a aplicação no tratamento de esgoto. Discutem-se os benefícios ambientais, como aproveitamento da carepa, evitando que este material tenha como destino final os aterros industriais, e a menor demanda por minérios ricos em óxidos de ferro e alumínio.

2. Objetivos

O objetivo geral da presente pesquisa foi a produção do coagulante cloreto férrico a partir da carepa oriunda da indústria siderúrgica.

Os objetivos específicos foram:

- 1- avaliar as condições ideais para solubilização da carepa em soluções de ácido clorídrico em água, considerando tempo de reação, concentração das soluções e temperatura do meio;
- 2- estudar os processos de oxidação química do ferro solubilizado pela adição de peróxido de hidrogênio e ozônio para sua conversão completa à forma Fe³⁺;
- 3- realizar a caracterização química do coagulante produzido de forma comparativa com um coagulante similar comercial;
- 4- aplicar o coagulante no tratamento de esgoto e avaliar o resultado de forma comparativa com um coagulante similar comercial;
- 5- fazer uma avaliação técnica do potencial de produção do reagente baseado na geração de carepa pela siderúrgica.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. O processo siderúrgico e a geração de carepa

O aço é uma das matérias-primas mais fundamentais em nossas vidas atualmente. Está presente nos automóveis, na construção civil, na agricultura, nas indústrias em geral, em eletrodomésticos, enfim, em quase todas as áreas. O aço é uma liga de ferro e carbono, com teores de carbono que podem ser inferiores a 0,15% e que podem chegar a valores superiores 0,70%. Esta variação de carbono define o nível de dureza do aço, sendo os aços com valores menores que 0,15% definidos como extra-doces e os aços que possuem concentrações de carbono superiores a 0,70% definidos como aços extra-duros. Estas definições também são importantes no momento da definição da utilidade e aplicação do aço. Outros metais também são incorporados às ligas metálicas de acordo com as necessidades das aplicações (cromo, níquel, molibdênio, tungstênio, vanádio, boro) (PEREIRA, 1967). O aço é produzido nas indústrias siderúrgicas que têm como principais matérias-primas o minério de ferro, carvão/coque, sucatas e ferro gusa. As indústrias de produção de aço são classificadas como integradas e semi-integradas.

Resumidamente as usinas integradas são aquelas cuja matéria prima é o minério de ferro, que ao ser adicionado aos Altos fornos, juntamente com material carbonáceo (coque / carvão vegetal) e materiais fundentes dão origem ao ferro gusa líquido. O ferro gusa líquido é então conduzido a próxima etapa, que é chamada de conversão, onde ocorre a injeção de oxigênio e posteriormente este é enviado para o processo de lingotamento.

As usinas ditas semi-integradas são aquelas onde as principais matérias primas utilizadas são sucatas de ferro e aço, e o ferro gusa. Após a fusão destes materiais, que ocorre em fornos elétricos a arco, o ferro líquido também passa pela etapa de conversão e lingotamento. Posteriormente ao lingotamento, ainda existem as operações de laminação e conformação mecânica. Os processos, de uma forma simplificada, estão apresentados na Figura 1, conforme segue.

A China vem nos últimos anos ocupando a posição de destaque no ranque de países produtores de aço, seguida pelo Japão e Estados Unidos, entretanto a diferença entre estes três países no que diz respeito a quantidades produzidas é significativa, atingindo valores de mais de 600 toneladas anuais de diferença. O Brasil ocupa a nona colocação. A Tabela 1 demonstra o ranque dos 10 principais produtores de aço no mundo.

Tabela 1 - Ranque dos principais países produtores de aço no mundo.

<i>PAÍS</i>	<i>Posição 2010</i>	<i>Ton 2010 (10⁶t)</i>	<i>Posição 2011</i>	<i>Ton 2011 (10⁶t)</i>	<i>Posição 2012</i>	<i>Ton 2012 (10⁶t)</i>
China	1	638.7	1	695.5	1	708,78
Japão	2	109.6	2	107.6	2	107,23
EUA	3	80.5	3	86.2	3	88,60
Índia	5	68.3	4	72.2	4	76,72
Rússia	4	66.9	5	68.7	5	70,61
Coréia do Sul	6	58.9	6	68.5	6	69,32
Alemanha	7	43.8	7	44.3	7	42,66
Ucrânia	8	33.4	8	35.3	10	32,91
Brasil	9	32.9	9	35.2	9	34,68
Turquia	10	29.1	10	34.1	8	35,88

Fonte: World Steel Association, 2013.

O último relatório do Instituto Aço Brasil (2013) apresenta uma visão da produção de aço no Brasil. A produção está dividida em 29 usinas, sendo 15 semi-integradas e outras 14 integradas. A capacidade máxima instalada é de 47 milhões de toneladas de aço por ano. No Estado do Rio Grande do Sul as usinas existentes são apenas semi-integradas e operam com forno elétrico a arco.

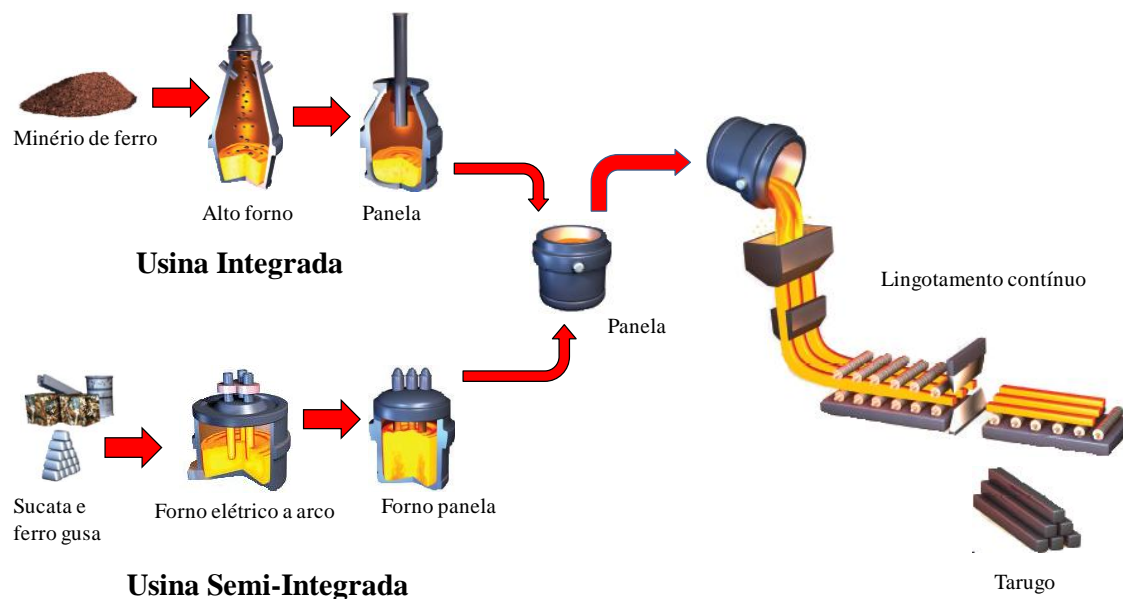


Figura 1- Linha de produção de uma usina integrada e uma usina semi-integrada, (adaptado Gerdau, 2013).

O processo de redução dos minérios de ferro e produção de aço são, notadamente, processos com alto potencial poluidor, face às operações envolvidas no que diz respeito ao consumo de matérias primas, insumos ou outros recursos naturais. Também há uma grande quantidade de resíduos e emissões atmosféricas geradas durante o processo produtivo. Um destaque especial diz respeito aos resíduos sólidos gerados durante a produção de aço. Estima-se uma geração de resíduos que varia de 600 a 700 kg por tonelada de aço produzido em processos de alto forno em usinas integradas (CUNHA *et al.*, 2006a, MOURÃO *et al.*, 2007, IAB 2013). No ano de 2012, a indústria siderúrgica gerou 17,2 milhões de toneladas de co-produtos e resíduos, sendo que destes, cerca de 88,5% tiveram reaproveitamento, seja na própria usina ou em indústrias terceiras (IAB 2013). Analisando os dados numericamente, os resíduos gerados são compostos de 63% de escória, 18% outros (entre os quais a carepa), 13% finos e pós, e ainda, 6 % são definidos no levantamento como lamas. A gestão ambiental tem estado presente nas políticas das grandes corporações siderúrgicas.

A geração da carepa ocorre principalmente no processo de laminação a quente. Na maioria das vezes o aço produzido necessita de alguma etapa de conformação mecânica antes de sua comercialização. A laminação é a operação unitária responsável pela transformação dos lingotes de aço em peças, tais como chapas, barras, perfis,

folhas, tiras, etc. A laminação consiste na passagem de um corpo sólido entre dois cilindros que giram à mesma velocidade periférica, mas em sentidos contrários. Dessa forma, tendo o corpo da peça inicial uma dimensão maior que a distância entre as superfícies laterais dos cilindros, ele sofre uma deformação plástica na passagem entre os cilindros que resulta na redução de sua secção transversal e no aumento de seu comprimento e largura (MOURÃO *et al.*, 2007). O processo de laminação pode ser classificado em laminação a quente e laminação a frio. A matéria prima dos processos de laminação pode ser tarugos, lingotes, placas e blocos.

O processo de laminação a frio foi desenvolvido devido a demanda por um material com características mecânicas bem determinadas e também devido às exigências de uniformidades nas bitolas. A laminação a frio confere um aumento na dureza e ainda uma maior resistência à tração. É um processo que ocorre a temperatura ambiente ou em temperatura onde não ocorre a recristalização, e neste caso, o material fica encruado e é possível a obtenção de dimensões de estreitas tolerâncias e melhor acabamento superficial (SILVA, 2010).

O processo de laminação a quente se faz normalmente a temperaturas acima do ponto crítico do aço, entre 1000 e 1200°C. A laminação a quente permite um menor emprego de esforço mecânico, refina a estrutura do aço, elimina porosidades e deforma mais profundamente se comparado a laminação a frio (VILELA, 2007 *apud* SILVA, 2010). Para Mourão *et al.*, (2007) a laminação a quente se aplica em operações iniciais, onde são necessárias grandes reduções transversais.

Normalmente os processos de conformação mecânica são compostos por três etapas principais: reaquecimento, laminação e resfriamento. O fluxo simplificado do processo de laminação pode ser observado na Figura 2.

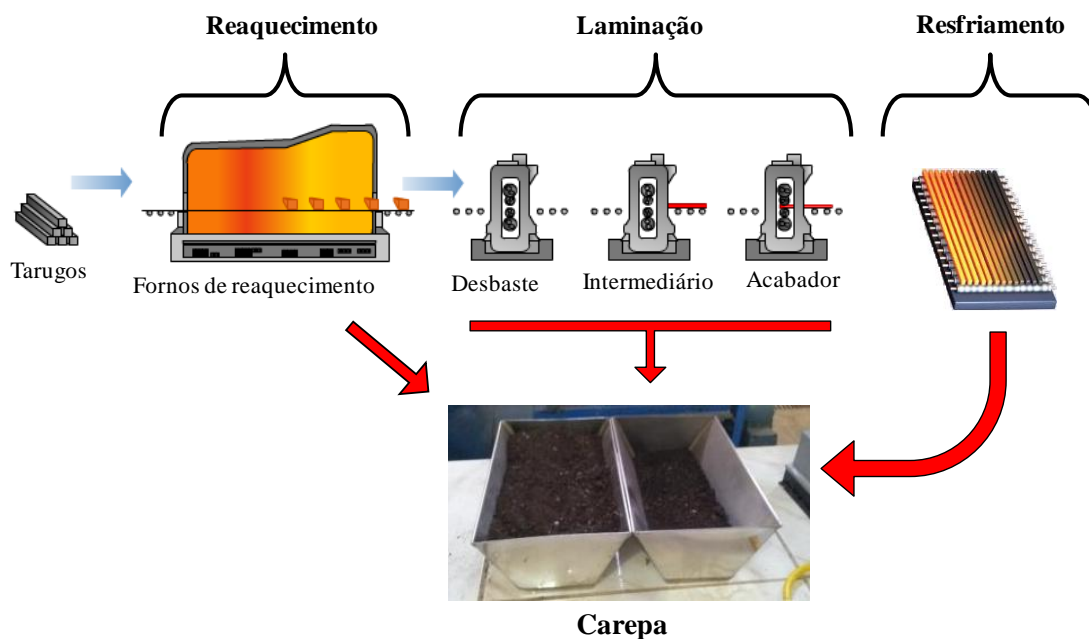


Figura 2 - Principais etapas no processo de conformação mecânica (adaptado Gerdau, 2013).

Ao aquecer o aço sem uma atmosfera protetora, a camada superficial oxida-se formando a carepa primária. Se esta carepa não for removida imediatamente quando a peça aquecida for retirada do forno, será encruada na superfície durante a laminação ou forjamento, prejudicando a qualidade do produto (ARAUJO, 2005b). Assim, após a etapa de reaquecimento, as peças passam por um equipamento denominado de quebrador de carepa, ou removedor de carepa, que é uma operação na qual a chapa passa por um túnel onde recebe jatos de água de elevada pressão que fazem com que as camadas de óxidos que se formaram na etapa de aquecimento sejam removidas. A geração da carepa secundária ocorre quando o material é deformado nos cilindros de laminação. A carepa secundária é também removida do aço por jatos d'água, situados em cada um dos passes de conformação. Por fim pode ser ainda ressaltada a camada de óxidos gerada durante as operações de acabamento e resfriamento, sendo estas denominadas de carepas terciárias (BAGATINI, 2011).

A carepa é, portanto, composta por óxidos de ferro. O ferro pode estar presente em vários estados de oxidação, na forma de hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e wustita (FeO). A geração de carepa no processo produtivo do aço varia de 10 a 20 kg/t de aço produzido (TAKANO, 2000). A Tabela 2 apresenta os principais resíduos de uma usina siderúrgica de operação semi-integrada entre os anos de 2006, 2007 e 2008, destacando a geração de carepa, que é foco deste trabalho.

Tabela 2- Geração de resíduos de uma usina siderúrgica semi-integrada (RECKZIEGEL, 2009).

Geração	2006		2007		2008		Média 2006/2008	
	Toneladas	%	Toneladas	%	Toneladas	%	Toneladas	%
Total gerado	100.264	100	122.122	100	118.207	100	116.864	100
Escória	55.933	51	47.240	39	42.488	36	48.554	42
Shredder	22.979	21	36.526	30	44.886	38	34.797	30
Escória LC	11.212	10	9.139	7	7.584	6	9.312	8
Carepa	5.739	5	7.924	6	7.997	7	7.220	6
Pó de aciaria	5.528	5	4.857	4	3.366	3	4.584	4
Refratários	1.391	1	2.914	2	2.820	2	2.375	2
Lodo da ETE	1.782	2	541	0	1.735	1	1.353	1
Outros	5.700	5	12.981	11	7.331	6	8.671	7

Como as características e parâmetros técnicos dos processos de lingotamento apresentam poucas variações, as carepas geradas nestas etapas também apresentam uniformidade em termos de características físico-químicas. Isso pode ser considerado como uma vantagem, visto que qualquer boa prática de reuso e/ou reciclagem passa por uma adequada caracterização dos resíduos. As carepas apresentam grande quantidade de ferro, em torno de 70%, sendo, portanto, considerado um resíduo de alta pureza. Porém, algumas vezes, podem ser consideradas, de acordo com a ABNT NBR 10004:2004 (Resíduos Sólidos – Classificação), como Resíduos Classe I - Perigoso. Isso pode ser decorrente da presença de óleos e/ou de algum metal oriundo da liga do aço. O estudo realizado por Cunha *et al.* (2006b) classificou a carepa como Resíduos Classe I – Perigoso justamente pela presença de óleo em sua composição. Por esse motivo é muito importante uma boa gestão sobre estes resíduos. Mesmo com seu alto grau de pureza em óxidos de ferro, quando não utilizada uma boa prática ou boa gestão, este acaba tendo como destinação final aterros industriais ou a incorporação ao cimento.

Em usinas integradas a reutilização e reciclagem das carepas é mais fácil, tendo em vista a presença dos equipamentos Alto-forno e Convertedores à Oxigênio, que possibilitam redução de óxidos de ferro e a conversão destes em aços. Em usinas semi-integradas a reciclagem de carepas é limitada, pois não possuem equipamentos específicos voltados para a redução de óxidos de ferro. Mesmo assim, alguns estudos no sentido de reutilização da carepa gerada em usinas semi-integradas vêm sendo realizados, com o objetivo de reutilização destas carepas na própria usina, aplicando

técnicas de briquetes autorredutores que podem ser encontradas de forma detalhada em BUZIN (2009) e BAGATINI (2011).

3.2. Produção de Coagulantes a Partir de Resíduos Industriais.

Os crescentes esforços das empresas na busca de recuperação ou na reciclagem de resíduos. Em particular, alguns estudos envolvendo o uso de resíduos na produção de coagulantes já foram conduzidos, cujas principais contribuições estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3 – Pesquisas realizadas objetivando a produção de coagulantes a partir de resíduos.

Pesquisador	Contribuição
RAO <i>et al</i> , 1992	Drenagem ácida de minas como coagulante.
FAN <i>et al</i> , 2005	Produção de um Coagulante através de cinzas volantes. Coagulante contendo Sulfato férrico e Sulfato de alumínio.
POULIN <i>et al</i> , 2008	Transformação de lama vermelha oriunda da indústria de alumínio, na produção da alumina, em coagulante para tratamento de efluentes.
MENEZES, 2009	Produção de Coagulantes férricos na mineração de carvão.
SUN <i>et al</i> , 2011	Produção de coagulantes a partir das cinzas de xisto betuminoso.
NIU <i>et al</i> , 2011	Preparação de um coagulante policloreto de alumínio ferro silicato através dos efluentes da indústria de mineração do grafite.
YING <i>et al</i> , 2012	Produção de coagulante Poli-Al-Zn-Fe através da escória de alumínio galvanizado. No estudo foi realizada avaliação do desempenho na remoção de nitrogênio e matéria orgânica em águas residuárias.
ZHANG <i>et al</i> , 2012	Uso de resíduos da indústria de produção de Carbetto de Cálcio como suplemento na produção de coagulantes.
LI <i>et al</i> , 2013	Produção de coagulantes, poli-silicic-cation, através das cinzas volantes de uma usina térmica de geração de energia e resíduos da indústria produção de ácido sulfúrico.
NAIR <i>et al</i> , 2013	Reuso de lodo de estação de tratamento de água como coagulantes para pós-tratamento ao reator UASB em uma Estação de tratamento de esgoto.

Entretanto, na produção de coagulantes, é importante levar em consideração questões referentes à solubilização dos óxidos de ferro e processos de oxidação em meio aquoso, assuntos que serão a seguir abordados.

3.2.1. Solubilização dos óxidos de ferro

Os químicos, em geral, definem solubilidade em termos de equilíbrio. O equilíbrio é representado pela quantidade total de uma espécie de soluto na qual pode ser mantida permanentemente em solução sob um dado conjunto de condições como temperatura e pressão.

O ferro ocorre em dois estados de oxidação, na forma bivalente ou ferrosa e na forma trivalente ou férrica. O ferro quando em solução, está sujeito a hidrólise. Os hidróxidos de ferros formados nas reações de hidrólise, especialmente os hidróxidos na forma férrica, têm muito baixa solubilidade. A retenção do ferro em solução está diretamente ligada ao pH da mesma. Outra característica importante do comportamento químico do ferro em solução é a tendência deste formar íons complexos tanto com materiais orgânicos como com materiais inorgânicos, se tornando assim em uma forma mais estável (USGS, 1962). A forma mais comum do ferro, na forma férrica, presente em solução é o hidróxido férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. O hidróxido férrico é uma base fraca e ioniza como $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, FeO^+ , FeOH^{2+} e Fe^{3+} . Na forma ferrosa o hidróxido formado é o hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, é considerado uma base mais forte se comparada ao hidróxido férrico. Os produtos da ionização incluem o FeOH^+ , e Fe^{2+} . Em águas naturais é encontrado com maior frequência como o íon simples de Fe^{2+} , diferentemente da forma férrica quando esta é encontrada em águas naturais com maior frequência na forma de hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

O potencial de redução e/ou oxidação das espécies químicas é comumente representada pelo “potencial redox”, ou Eh. Em condições de equilíbrio químico, o grau de dissociação dos hidróxidos na forma férrica e ferrosa são em função da concentração do íon de hidrogênio, ou pH, da solução. Portanto é possível, através de um diagrama pH x Eh (Diagrama de Pourbaix), verificar a forma predominante que o ferro se encontra em uma dada condição do meio aquoso. A Figura 3 mostra o diagrama pH x Eh do ferro. (POURBAIX, 1963).

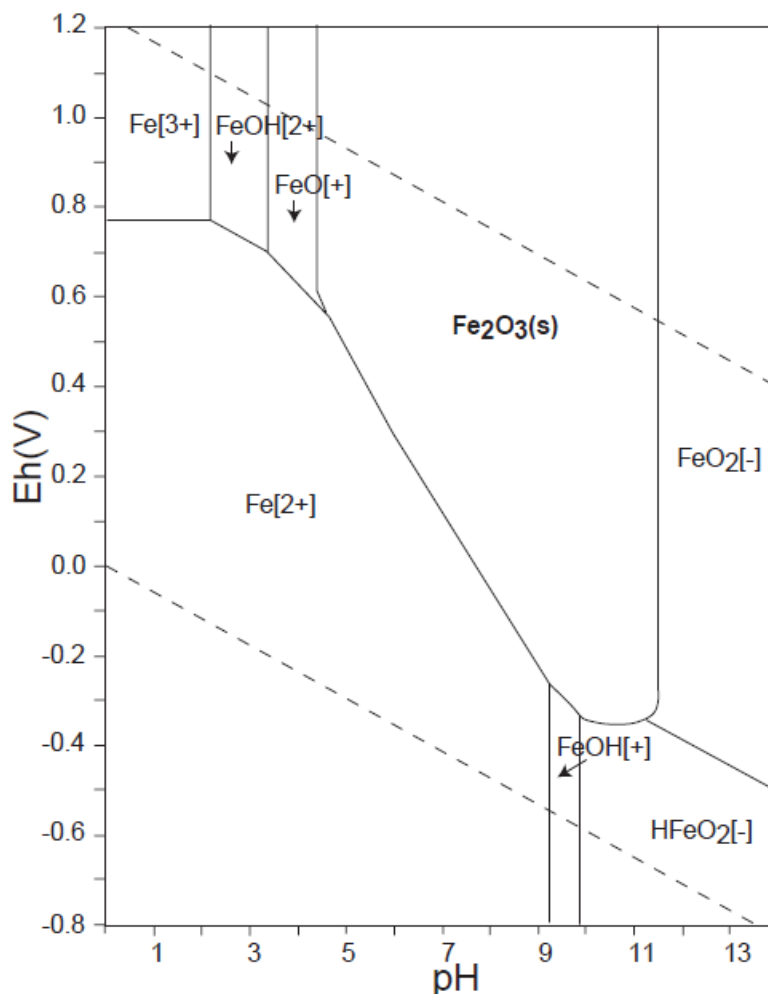


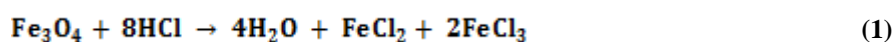
Figura 3 - Diagrama do campo de estabilidade do ferro (ferroso e férrico) em sistemas aquosos (POURBAIX, 1963).

Analisando o diagrama Figura 3, é possível observar o ferro encontra-se na forma íon férrico (Fe^{3+}) em valores baixos de pH. Com o aumento do pH, ocorre a formação de hidróxidos de ferro e uma diminuição na solubilidade do ferro. O aumento positivo dos valores de Eh representa um aumento na intensidade da oxidação. Como regra geral, as reações de oxidação do ferro são rápidas para alcançar o equilíbrio com o pH próximo da neutralidade. As taxas de oxidação do ferro em meio aquoso ácido ocorrem muito lentamente, ao menos que um agente catalisador seja introduzido na solução (EPA, 1978).

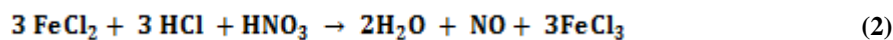
As carepas representam cerca de 1 a 2 % da quantidade de aço produzido (TAKANO *et al.*, 2000). Na maioria dos casos, se aplicando boas técnicas de gerenciamento de resíduos, estes resíduos possuem grande grau de pureza, mantendo uma característica físico-química constante e facilitando sua aplicação para fins mais

nobres. A carepa é composta por diferentes óxidos de ferro, sendo estes a *Wustita* (FeO), a hematita (Fe₂O₃) e a magnetita (Fe₃O₄). Algumas propriedades desses óxidos e suas reações com ácidos são a seguir descritas.

A magnetita (Fe₃O₄) possui brilho metálico apagado e graxo. Possui coloração preta sendo o seu pó também negro, e é fosca nos pedaços maciços. É fortemente magnética, o que desaparece pelo aquecimento e retorna ao esfriar. Quando reduzida ao pó, o mineral é solúvel em ácido clorídrico concentrado, conforme segue (Leprevost, 1975):



Todo o sal presente na forma ferrosa pode ser oxidado a forma férrica, fervendo a solução com ácido nítrico concentrado (Leprevost, 1975):



O Oligisto, também conhecido como hematita (Fe₂O₃), é fosca e não tem brilho metálico, a não ser que esta possua perfeita conformação cristalina. A cor varia do cinzento de aço ao negro de ferro. Todas as variedades, quando reduzidas a pó, possuem coloração vermelha. Dissolvem-se lentamente nos ácidos, porém diferentemente da magnetita. Pelo fato da hematita ser a o estado mais oxidado do óxido de ferro, contendo próximo de 70 % de ferro e 30 % de oxigênio, o produto desta reação é o cloreto férrico e não o cloreto ferroso, conforme segue (Leprevost, 1975):



A Wustita é o estado mais reduzido do minério de ferro (FeO). Substância negra e formada por cristais cúbicos que possui densidade de 5,7 g.cm⁻³, com ponto de fusão de 1369°C. É insolúvel em água, álcool ou meio alcalino, porém reage com ácidos. Ocorre na natureza como mineral, mas é considerado um óxido muito raro nas condições naturais, porém pode ser preparada sinteticamente a partir da decomposição térmica do oxalato de ferro II em vácuo. Como a sua composição verdadeira varia de

$\text{Fe}_{0,90}\text{O}$ a $\text{Fe}_{0,96}\text{O}$, com uma pequena presença de Fe^{3+} , esse tipo de óxido apresenta propriedades semicondutoras (Kirk et al., 1978 *apud* FAGUNDES, 2008).

A Wustita é um óxido estável somente a temperaturas maiores de 570°C , em temperaturas menores, a Wustita se decompõe em Fe_3O_4 e Fe. Não corresponde exatamente a fórmula estequiométrica, contendo entre 23,1 a 25,6% de oxigênio. Entretanto existem estudos onde esta quantidade de oxigênio representa 22,3%. O excesso de oxigênio por ser representado como uma carência de ferro, o que permite representar este óxido por Fe_{1-y}O , ou ainda por Fe_xO , onde x representa em torno de 0,95 (SCHWERTMANN, 2000).

Estudos práticos de dissolução de óxidos de ferro foram realizados detalhadamente por SCHWERTMANN (1991). Os estudos foram elaborados com uma goethita sintética ($\text{FeO}\cdot\text{OH}$) dissolvida em ácido clorídrico, HCl, e ácido perclórico, HClO_4 . Os resultados demonstraram que a taxa de dissolução foi mais alta com a utilização do ácido clorídrico se comparada aos ensaios onde foram utilizados HClO_4 como solvente. A concentração da solução de ácido HCl foi de 6M a 25°C . No estudo foram avaliadas as seguintes variáveis: tempo, temperatura e área superficial. A temperatura foi estudada de 4 a 70°C e a área superficial de 16 a $153\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. As curvas foram inseridas em um gráfico demonstrado na Figura 4. É possível observar que taxa de oxidação aumenta com a área superficial.

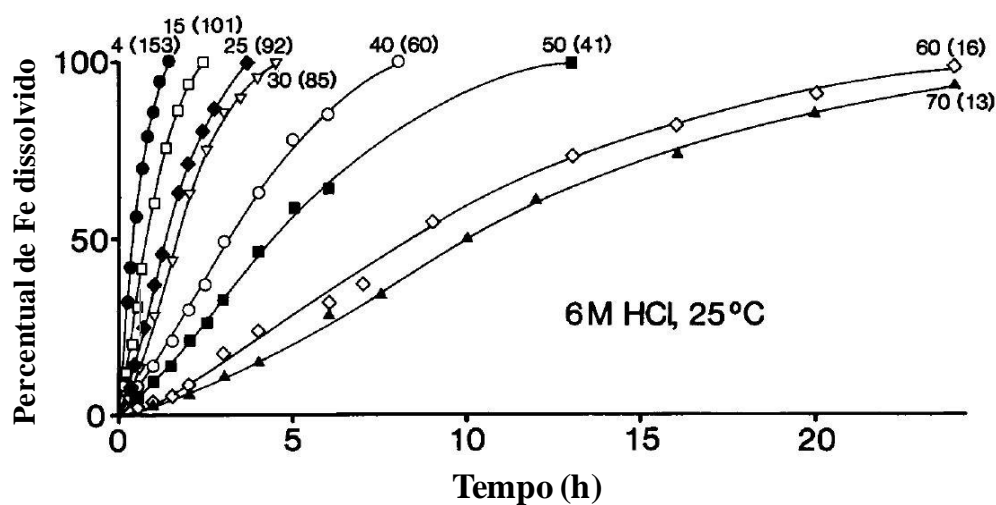
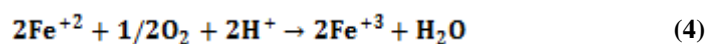


Figura 4 - Dissolução da Goethita sintética em função do tempo. Temperatura variando de 4 a 70°C (sem parênteses) e área superficial variando de 13 a 153 em $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ (em parênteses). Fonte: SCHWERTMANN, 1991.

3.2.2. Oxidação do ferro em meio aquoso - Processos de oxidação avançada

O ferro presente nas soluções aquosas é encontrado, normalmente, nas formas de Fe^{2+} e Fe^{3+} , e, para a produção de um coagulante de qualidade é importante que todo o ferro presente na solução esteja na forma oxidada, ou seja, Fe^{3+} . A oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} é um processo onde um elétron do Fe^{2+} é doado para um elemento receptor de elétron, tipicamente o oxigênio.

A oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} através da introdução de ar atmosférico como agente oxidante em uma solução é representada conforme a reação a seguir:



Esta reação é favorecida quando o pH do meio encontra-se acima de 4,5 e diminui a medida que este pH decresce. Em valores de pH menores que 3,5, a oxidação do íon ferroso somente em presença de oxigênio passa a ser muito baixa.

Segundo o estudo de Rao *et al.* (1995) a oxidação do Fe^{2+} com ar atmosférico ou oxigênio é fortemente dependendo do pH do meio. Para um pH abaixo de 4 a taxa de oxidação é lenta, enquanto que acima de um pH de 4,5 esta taxa se multiplica em cem vezes a cada unidade de pH que é aumentada no meio. Na prática, em uma solução contendo uma quantidade conhecida de Fe^{2+} que foi submetida a processo de borbulhamento em um pH de 3,5 não apresentou oxidação em um período de 2 horas. Passados a um período de 4 horas, a concentração de Fe^{2+} passou de 2,58 g.L^{-1} para 2,54 g.L^{-1} , sendo considerada insignificante. Fato semelhante ocorreu quando o borbulhamento se deu com O_2 .

Este oxigênio pode ser disponibilizado naturalmente, com o oxigênio presente no ar atmosférico, biologicamente, ou ainda, através de introdução de produtos químicos, conhecidos como produtos oxidantes, como peróxido de hidrogênio, ozônio, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e permanganato de potássio.

Alguns destes métodos de oxidação são conhecidos como Processos Oxidativos Avançados, POA's. Os processos oxidativos avançados são atualmente muito utilizados nas áreas de tratamento de águas e efluentes, remediação de solos contaminados, desinfecção e remoção de cor e odor. Estes processos notadamente se caracterizam pela destruição da maioria dos contaminantes orgânicos presentes no meio, convertendo a matéria orgânica em CO_2 , H_2O e ânions inorgânicos, além terem um elevado poder de oxidação. Na realidade, o alto poder oxidativo dos POA's ocorre em função do resultado da interação dos elementos, que tem como produto a formação dos radicais de hidroxila (OH^\bullet), que é um dos mais fortes oxidantes conhecidos, chegando a um potencial de 2,8 V, somente menos potente que o flúor, que possui um potencial de oxidação na ordem de 3,06 V. A Tabela 4, apresenta alguns agentes oxidantes conhecidos e aplicados, bem como seus potenciais de oxidação.

Tabela 4 - comparação dos potenciais de oxidação de diferentes agentes oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de oxidação eletroquímica (V)
Flúor	3,06
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio (Atômico)	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dioxido de Cloro	1,27
Oxigênio (molecular)	1,23

Fonte: adaptado de TCHOBANOGLIOUS *et al* (2004).

Portanto, os radicais de hidroxila podem ser gerados com a utilização de diferentes mecanismos, sendo os mais conhecidos o ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), luz ultravioleta (UV), ultrassom (US) e ainda sais de ferro. Estas técnicas podem ser aplicadas sozinhas ou, ainda, de forma combinada, porém sempre com o objetivo de obtenção da geração dos radicais de hidroxila. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos, ao passo que os processos que não possuem qualquer tipo de catalisador são denominados de homogêneos. São divididos ainda em processos que utilizam algum tipo de radiação, e outros, que não utilizam qualquer tipo

de radiação. A Tabela 5, apresenta as configurações mais comumente utilizadas para aplicação dos processos oxidativos avançados.

Tabela 5 - Configurações das técnicas de aplicação dos POA's (HUANG, 1993).

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com radiação	Sem Radiação	Com radiação	Sem Radiação
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ / OH [•]	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
Feixes de elétron	H ₂ O ₂ /Fe ⁺²		
US			
H ₂ O ₂ /US			
UV/US			

Fonte: adaptado de (HUANG, 1993).

O ozônio (O₃) é um gás incolor de odor característico. É a forma triatômica do oxigênio e, na fase aquosa, se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radiculares (Kunz et All, 2002). A representação simplificada da química envolvida na formação do ozônio é descrita a seguir:



O O₃ é muito instável em soluções aquosas. Ele é muito reativo com inúmeros constituintes presentes na água, e também sofre o processo de decomposição espontânea. Esta decomposição pode ser iniciada pela reação do ozônio com diferentes constituintes presentes na água, como o íon hidróxido, matéria orgânica, íons ferrosos, pela adição de peróxido de hidrogênio, ou ainda, com a irradiação com a luz ultravioleta. As equações a seguir demonstram o esquema de decomposição do ozônio quando o íon hidróxido é o iniciador da reação (RAZUMOVSKII et al, 1979; STAEHELIN et al, 1982; SILLANPÄÄ et al, 2011).

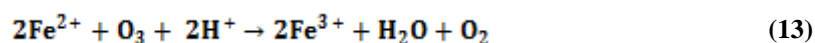




Estas reações geram um mecanismo em cadeia que dão origem ao radical hidropéroxido (HO_2) e o íon superóxido (O_2^-). Estes, por sua vez, reagem e geram produtos que também contribuem para a decomposição do ozônio.

A oxidação por ozônio ocorre de duas formas distintas, sendo denominadas de oxidação direta, na qual envolve a molécula de O_3 , e ainda, a forma indireta onde ocorre a decomposição da molécula de ozônio gerando o radical hidroxila (OH^\cdot). A reação direta é muito seletiva, efetiva e reage muito rapidamente com algumas espécies como, por exemplo, fenol e mercaptanas, mas reage lentamente com outras espécies, como por exemplo, benzeno e tetracloroetileno (SINGER e RECKHOW, 1999). Por outro lado a hidroxila é considerada um método não seletivo de oxidação e reage rapidamente com uma grande quantidade de elementos, até mesmo com a própria molécula de ozônio como é observado na equação (12).

A oxidação do Fe^{2+} de uma solução em meio com pH ácido, com a utilização de ozônio como agente oxidante pode ser descrita conforme equação a seguir:



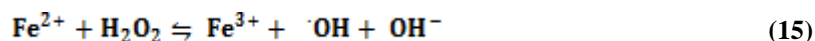
Em estudo apresentado por Rao *et al* (1995), uma solução contendo Fe^{2+} , em meio ácido, foi submetida à borbulhamento de O_3 como agente oxidante e os resultados obtidos no experimento foram semelhantes aos indicados pelos cálculos estequiométricos. Considerando uma quantidade de 1 g de Fe^{2+} , foram necessários 0,4 g de O_3 . Sendo que para uma amostra de 4 litros contendo uma concentração de 1,73 g.L^{-1} de ferro foram utilizadas 2,76 g de O_3 . A relação Molar $\text{Fe}^{2+} : \text{O}_3$ foi de 1:0,45.

Reações de oxidação também podem ser geradas com a aplicação de peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante muito utilizado industrialmente. Seus usos mais comuns são nas etapas de branqueamento nas áreas de

papel e celulose e na indústria têxtil. Também é empregado na área médica e alimentícia para desinfecção/higienização. Em meio aquoso, o peróxido de hidrogênio pode se decompor conforme a seguinte reação:



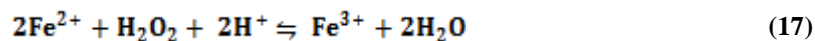
O potencial da força de oxidação da combinação de peróxido de hidrogênio com sais de ferro, na forma ferrosa (Fe^{2+}), foi evidenciado pela primeira vez a mais de um século pelo Químico Henry John Horstman Fenton, em 1894. Na ocasião, o evento foi observado em estudos onde ocorrera oxidação de ácidos málicos. A oxidação de substâncias orgânicas pela combinação de H_2O_2 e sais de Ferro é chamada de Reação de Fenton. Esta técnica atualmente é muito aplicada na área de tratamento de efluentes e remediação de solos contaminados, principalmente quando se tem o objetivo de degradação ou oxidação de contaminantes orgânicos perigosos. Além das aplicações na degradação de compostos orgânicos, a reação de Fenton também apresenta resultados efetivos na oxidação de metais, sendo esta o foco da presente pesquisa. Atualmente, sabe-se que, para que uma reação de Fenton seja efetiva, alguns parâmetros devem ser bem observados, como a concentração de H_2O_2 , a relação de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, e ainda, o tempo de reação e o pH do meio (BARBUSINSKI, 2009). A equação (15) demonstra a reação de Fenton:



A decomposição da molécula de peróxido de hidrogênio catalisada pelo Fe^{2+} gera, além do radical hidroxila (OH^\cdot), íons de ferro na forma férrica (Fe^{3+}). É necessária a existência de substrato para continuidade da reação, caso contrário o radical (OH^\cdot) oxidará a segunda molécula de Fe^{2+} presente na solução, conforme segue:

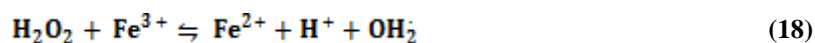


Para formação de água como produto desta reação é necessária a introdução de prótons:



A reação de Fenton é fortemente dependente do pH da solução, sendo que tem sua maior efetividade de reação em meios com pH ácido (HABER e WEISS, 1943; HUANG, 1993). Portanto, para a reação do peróxido de hidrogênio e sais de ferrosos (preferencialmente) é necessário que o meio seja acidificado. Nestas condições, de fato o agente oxidante predominante é a hidroxila (OH^\bullet).

A reação de Fenton também é catalisada quando os sais presentes no meio encontram-se na forma férrica, todavia a cinética desta reação é muito mais lenta, se comparada à reação catalisada pelo Fe^{2+} (WALLING, 1975). No caso do catalisador presente na reação seja o Fe^{3+} esta reação é descrita da seguinte forma:



Devido ao fato da velocidade de reação entre o peróxido de hidrogênio e o ferro na forma ferrosa ser muito mais rápida se comparada ao ferro na forma oxidada, ocorre naturalmente um favorecimento da catálise pelo Fe^{2+} , mesmo assim, uma pequena parcela do Fe^{3+} reage com o peróxido de hidrogênio (BIELSKI, 1985). Esta reação forma radicais intermediários como hidroperoxila (OH_2^\bullet) e também o íon superóxido (O_2^\bullet), sendo estes, radicais com menor potencial de oxidação. Essa afirmação corrobora com os experimentos realizados por Rao *et al.*, (1995), onde a quantidade de peróxido de hidrogênio dosada no experimento foi maior que a dosagem calculada estequiometricamente. A quantidade utilizada para oxidação total de uma amostra que continha uma quantidade de $2,2 \text{ g.L}^{-1}$ na forma ferrosa foi 4,55 vezes maior que a razão estequiométrica, ou seja, foram utilizados em torno de 3 g de H_2O_2 . A quantidade de peróxido em excesso, em relação aos cálculos estequiométricos, se dá devido à propriedade do peróxido de hidrogênio que, neste caso atua como agente oxidante, oxidando o Fe^{2+} a Fe^{3+} , e também como agente redutor, reduzindo o Fe^{3+} a Fe^{2+} conforme é demonstrado nas equações já descritas, (15) e (18). As reações de

oxidação e redução ocorrem de forma simultânea até que as concentrações de Fe^{+2} , presentes na solução, sejam ínfimas.

3.3. Agentes Coagulantes

A coagulação e a floculação são processos físico-químicos usados para desestabilizarem e agregarem colóides. O processo de coagulação-floculação tem sido utilizado para o tratamento de água potável, tratamento e de esgotos e tratamento de efluentes industriais (LICKSKÓ, 1997).

Segundo a regra empírica de Schulze-Hardy os colóides são coagulados com maior eficiência quando são utilizados íons de carga elevada e cargas opostas a da partícula coloidal. Portanto, sais contendo íons bivalentes possuem alto poder de coagulação ao passo que os sais trivalentes possuem poder de coagulação ainda maior (SAWYER & McCARTY, 1994).

Os reagentes que possuem a capacidade de provocar a coagulação dos colóides após a introdução destes na solução são chamados de Coagulantes (BELAN, 1980). Os coagulantes inorgânicos mais comuns são sais de alumínio e de ferro. Os coagulantes mais comuns do grupo do alumínio são o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), o cloreto de alumínio (AlCl_3), o policloreto de alumínio (PAC), e ainda, mas com menor utilização o aluminato de sódio (NaAlO_2). No grupo dos sais de ferro os coagulantes mais comuns são o sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), o sulfato ferroso (FeSO_4) e o cloreto férrico (FeCl_3).

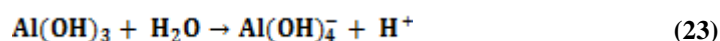
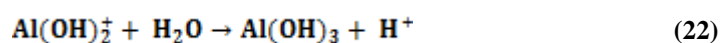
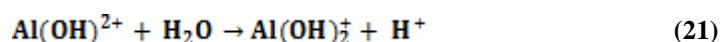
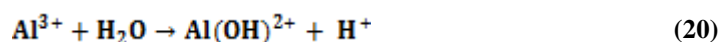
Esses reagentes são aplicados no tratamento de águas e efluentes, não só pela sua eficiência, mas também pela sua grande disponibilidade e custos relativamente baixos. Coagulantes a base de ferro produzem coágulos de tamanho similar aos obtidos com coagulantes a base de alumínio. A faixa de pH de aplicação também é similar, apesar de que a do ferro é um pouco mais ampla. Normalmente, o custo dos coagulantes a base de ferro são levemente mais baratos se comparados aos custos dos coagulantes a base de alumínio. Porém, é importante salientar que os coagulantes a base de ferro são mais corrosivos se comparados aos coagulantes a base de alumínio. Assim, pode causar

maiores custos de manutenção em bombas, tubulações e outras instalações de uma estação de tratamento (EPA, 1975).

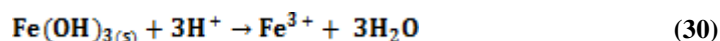
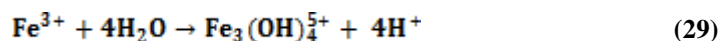
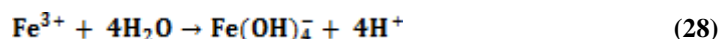
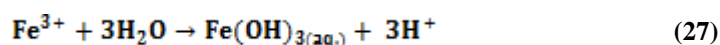
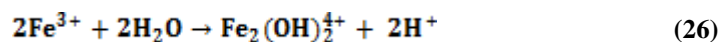
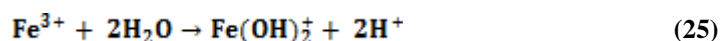
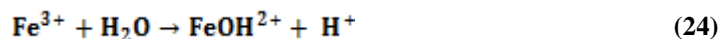
O processo de coagulação é muito sensível às condições as quais são submetidos e pode ser afetada por diversas variáveis tais como o pH do meio, quantidade do coagulante introduzido, temperatura da água, natureza química dos colóides, etc. Dentre as variáveis do processo de coagulação em um sistema de tratamento de água ou efluentes o pH é o parâmetro mais importante para obtenção de uma boa coagulação. O ajuste da dosagem e do pH da água a ser tratada é comumente realizada experimentalmente, em teste de laboratório conhecido como “Jar test” ou “teste de jarros”.

Estes coagulantes quando submetidos a condições adequadas, principalmente no que diz respeito ao pH, formam hidróxidos insolúveis que ao precipitarem carregam consigo outros contaminantes por meio de co-precipitação e adsorção (TCHOBANOGLOUS, 2004).

Os hidróxidos formados pela precipitação dos coagulantes a base de alumínio como sulfato de alumínio, o cloreto de alumínio e o policloreto de alumínio, tem sua mínima solubilidade em pH 6,5, porém atuam eficientemente na faixa de pH entre 5,5 até 8,0 conforme Figura 5 (a). As reações de hidrólise do alumínio podem ser verificadas abaixo (STUMM & MORGAN, 1996):



Para os hidróxidos formados na precipitação dos coagulantes a base de ferro como sulfato férrico, sulfato ferroso e cloreto férrico, a faixa de menor solubilidade está entre o pH 4,0 e 10,0, tendo sua mínima solubilidade em pH 8, conforme Figura 5 (b). As reações de hidrólise do ferro são descritas abaixo: (STUMM & MORGAN, 1996).



É possível perceber, conforme as equações acima, que tanto as coagulações realizadas com coagulantes a base de ferro, quanto as que utilizam sais de alumínio tendem a acidificar o meio. Portanto é necessário o ajuste do pH para a faixa de pH desejada. Este ajuste pode ser realizado com produtos químicos que conferem alcalinidade a água. Normalmente os mais utilizados são: hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂).

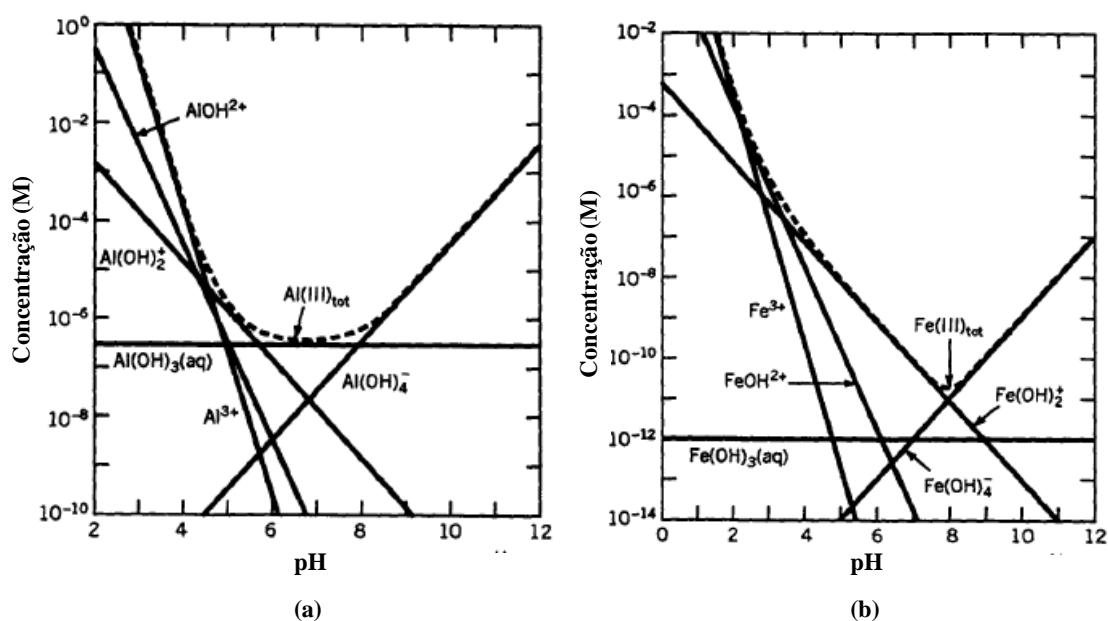


Figura 5 - (a) pH de hidrólise dos sais de alumínio; (b) pH de hidrólise dos sais de ferro (STUMM & MORGAN, 1996).

Muitas vezes, após o processo de coagulação, realiza-se a floculação. A floculação é realizada pela adição de macromoléculas orgânicas com alto peso molecular (BELAN, 1980). O objetivo não é a desestabilização dos colóides em si, mas fazer uma suplementação do processo de formação dos flocos, aumentando o tamanho

final dos flocos, densidade, permeabilidade, sedimentabilidade e filtrabilidade. Portanto, o processo de floculação consiste na aglomeração das partículas já desestabilizadas.

Os polímeros podem ser divididos, de acordo com sua natureza química, em polímeros sintéticos ou em polímeros naturais. Dentre os polímeros naturais, o mais conhecido é o tanino, que é um complexo polissacarídeo que vem sendo extensivamente utilizado em tratamentos de água e efluentes. Os polímeros de tanino possuem maior eficiência em condições de meio ácido. Apesar dos polímeros naturais possuírem a vantagem de ser virtualmente livre de toxicidade, o uso dos polímeros sintéticos são os aplicados em maior escala, principalmente devido a sua efetividade. Os floculantes podem ser ainda divididos em: não-iônicos, não apresentando carga alguma; aniônicos, quando possuem carga negativa; catiônicos que possuem carga positiva; e ainda os polímeros anfotéricos, que possuem ambas as cargas, positiva e negativa (SNF-FLOERGER, 2013).

Os processos de agregação, coagulação e floculação, necessitam que o meio esteja em movimento para que ocorra as colisões entre as partículas. Estas colisões podem ocorrer devido a três mecanismos distintos: colisões pericinéticas (movimento Browniano), em que a energia térmica causa movimento errático das partículas; colisões ortocinética, quando os encontros das partículas são decorrentes do gradiente de velocidade, tanto no escoamento laminar quanto no turbulento; e a sedimentação diferenciada, na qual partículas com diferentes velocidades de sedimentação podem colidir (VOLTAN, 2007).

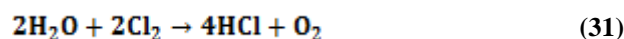
3.4. Produção dos coagulantes comerciais

A produção dos coagulantes comerciais é realizada a partir do ataque ácido em minérios ricos em ferro e/ou alumínio ou do ataque ácido em sucata metálica de origem ferrosa ou de alumínio. Detalha-se a seguir os procedimentos de produção dos coagulantes comerciais cloreto férrico e sulfato de alumínio (com ferro e sem ferro).

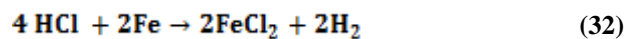
3.4.1. Cloreto férrico

A produção de cloreto férrico é realizada a partir de barras, chapas e perfis de aço. O processo é realizado em um reator de oxidação, onde são colocadas as chapas, barras e os perfis de aço. A água recebe a injeção de gás cloro, tornando-se ácida. A água é conduzida por uma tubulação e é aspergida sobre a fase metálica. Quando a água entra em contato com as chapas de aço, se inicia o processo de solubilização do ferro, neste ponto na forma ferrosa (Fe^{2+}). A água é recolhida e retorna, de forma cíclica, para o reator de adição gás cloro, convertendo o Fe^{2+} para Fe^{3+} . O pH torna-se cada vez mais ácido. A solução, contendo agora Fe^{3+} , entra em contato com as chapas e é reduzido a Fe^{2+} devido a oxidação do Fe^0 presente na sucata. Este processo se dá na forma contínua e segue até que sejam atingidas as condições ideais do coagulante, principalmente em relação à concentração de Fe_{total} e Fe na forma férrica, que devem possuir valores próximos. Em termos de controle de processo, a temperatura é considerada um importante parâmetro de operação. A Figura 6 ilustra o processo de produção do cloreto férrico. Cada batelada do processo de produção de cloreto férrico leva em média 3 dias de circulação.

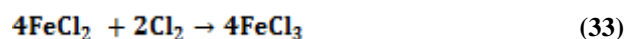
O processo inicia no reator de gás cloro com a injeção de cloro em água, conforme segue:



O ácido clorídrico que vai sendo produzido entra então em contato com as chapas de ferro, formando Cloreto ferroso, conforme segue:



O cloreto de ferro II formado é enviado para o reator de oxidação por gás cloro e passa para o estado mais oxidado, formando assim o cloreto férrico:



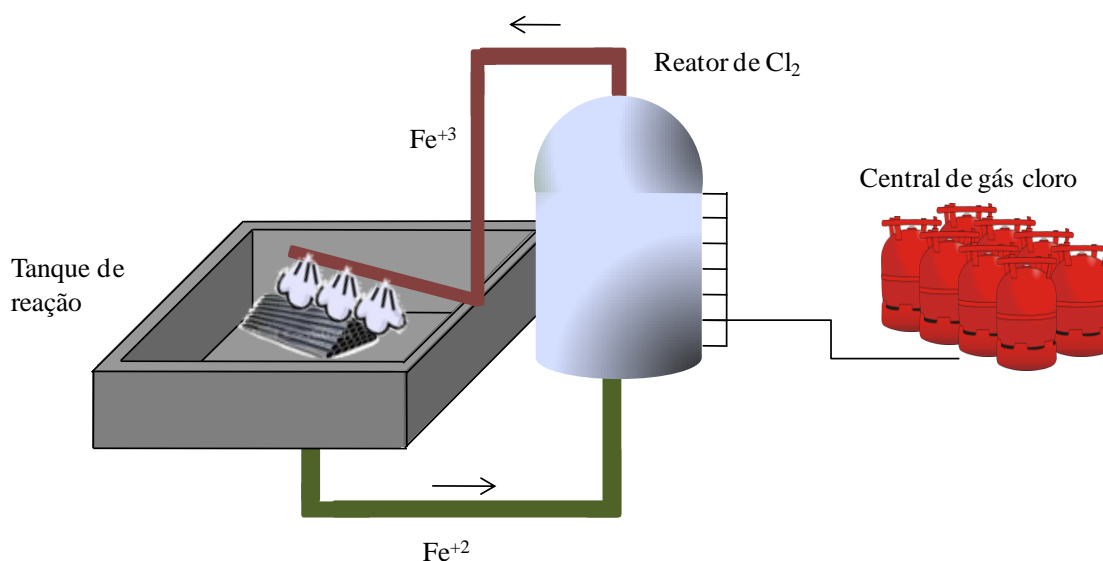
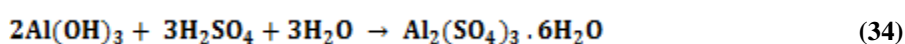


Figura 6 - Croqui esquemático do fluxo de produção do coagulante cloreto férrico.

3.4.2. Sulfato de alumínio

O sulfato de alumínio férrico é produzido comercialmente com a utilização de bauxita como matéria prima. Bauxita é um minério de alumínio que pode conter de 50 a 70% de Al_2O_3 , de 0 a 25% de Fe_2O_3 e de 12 a 40% de H_2O , entre outros elementos. A presença do ferro torna a coloração do minério bege/marron claro. A bauxita é solúvel em ácido sulfúrico quando acompanhado de longo tempo de aquecimento. Industrialmente é utilizado um reator por batelada que recebe a bauxita em pó, juntamente com água aquecida. Agita-se o sistema e, lentamente, adiciona-se H_2SO_4 , para que ocorra a dissolução do alumínio presente na bauxita. Após o período necessário para reação, o produto segue para grandes decantadores para que fração não solubilizada decante (esse período pode varia de 10 a 12 horas). Após essa separação física, o líquido é armazenado para comercialização. A Equação 34 mostra a reação global do processo.



A produção de sulfato de alumínio isento de ferro é realizada de maneira similar. Contudo, a matéria prima utilizada é a alumina, Al_2O_3 , ao invés de bauxita (que possui traços de ferro em sua composição). Devido à ausência de ferro neste “minério beneficiado” o pó produzido tem coloração branca.

3.5. Desestabilização de Sistemas Coloidais

O principal objetivo no tratamento de águas e efluentes consiste na remoção de impurezas contidas na água, essas impurezas podem estar suspensas ou dissolvidas. A desestabilização de sistemas coloidais é uma operação fundamental para o sucesso de muitos sistemas de tratamento de águas e efluentes.

A coagulação e floculação são processos físico-químicos empregados na remoção de partículas coloidais suspensas no meio aquoso (BELAN, 1980). Todavia, para um melhor entendimento dos fenômenos e princípios que ocorrem neste processo, é necessária a abordagem de alguns conceitos.

Materiais sólidos que estão suspensos em água podem ser removidos com a utilização de técnicas de engenharia nas quais princípios físicos são utilizados, como sedimentação, flotação e filtração. Contudo, se as partículas estão em estado coloidal, não serão removidos rapidamente por essas técnicas convencionais de separação física. Por exemplo, uma simples decantação pode levar anos para que ocorra (Tabela 6). Essa questão pode ser solucionada pela adição de reagentes químicos, como coagulantes e floculantes, que promovem a agregação das partículas suspensas.

Neste contexto, o entendimento do comportamento de sistemas coloidais é de fundamental importância. Partículas coloidais, ou menores, são capazes de permanecer no estado de dispersão devido as suas características elétricas e termodinâmicas, que lhes conferem estabilidade.

Tabela 6 - Classificação dos tamanhos de partículas e sua sedimentação.

Tamanho da partícula (mm)	Classificação	Exemplos	Área superficial m ² /cm ³	Tempo necessário para decantação (percurso de 100mm)
10	Dispersão grosseira (visível a olho nu)	Saibro, areia grossa, substâncias minerais, siltes, macroplanctons	6.10 ⁻⁴	0,1 segundos
1			6.10 ⁻³	1 segundo
0,1			6.10 ⁻²	13 segundos
0,01	Dispersão de partículas finas (visível com microscópio)	Substâncias minerais, partículas floculadas e precipitadas, bactérias e outros organismos	0,6	11 minutos
0,001			6	20 horas
0,0001	Dispersão coloidal (submicroscópico)	Substâncias minerais, produtos precipitados e hidrólises, macromoléculas, biopolímeros, virus	60	80 dias
0,00001			600	2 anos
0,000001			6000	20 anos
< 10⁻⁶ mm	Solução	Íons inorgânicos simples e complexos, moléculas e espécies poliméricas, polieletrólitos, moléculas orgânicas,	–	–

Fonte: adaptado coagulation and flocculation, John bratby, 1980

O comportamento dos colóides é fortemente influenciado pela sua carga eletrocinética. Em valores de pH neutros, geralmente as partículas suspensas em água apresentam carga superficial negativa. Estas cargas criam uma força de repulsão entre as partículas de colóides, fazendo com que as mesmas permaneçam em estado de dispersão, impedindo assim, a agregação. Deste modo, para que ocorra uma agregação, ou atração, é necessário que estas cargas superficiais sejam reduzidas ou até mesmo eliminadas. Com isso, os colóides se agregam e adquirem o tamanho e peso suficiente para uma rápida separação física, seja por sedimentação, flotação ou filtração. A Figura 7 mostra o comportamento dos colóides em meio aquoso, sendo que: (a) representa uma sistema estável, com predomínio das forças de repulsão entre os colóides; e (b) representa a formação de pequenos agregados, após a diminuição ou eliminação da força de repulsão entre os colóides.

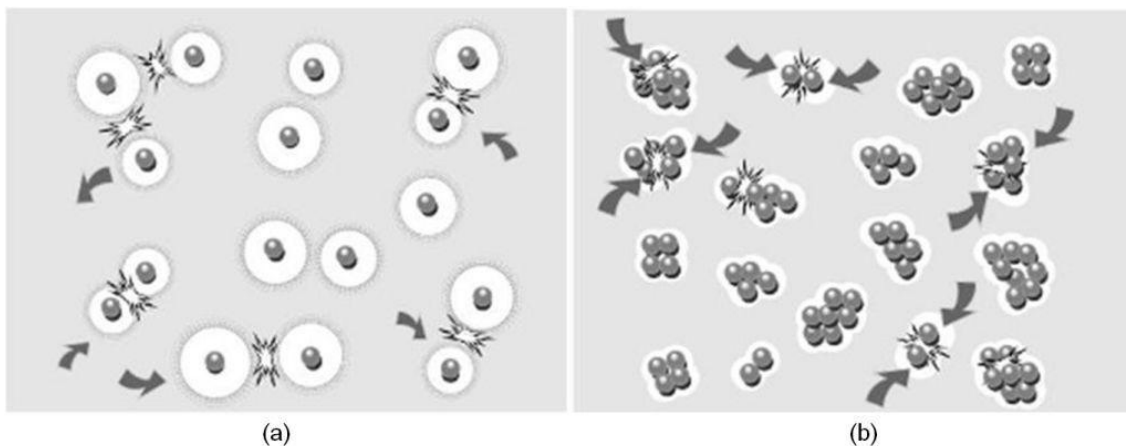


Figura 7- (a) colóides em estado de dispersão devido às forças de repulsão; (b) comportamento das partículas coloidais após a diminuição ou eliminação da força de repulsão (RAVINA, 1993).

O efeito da carga superficial influencia a distribuição dos íons próximos ao colóide na solução. Os íons de carga oposta, também chamadas de contra íons, são atraídos pela carga superficial do colóide (SHAMMAS, 2005). Devido ao potencial negativo, ocorre uma forte fixação de íons de carga positiva à superfície do colóide, esta camada é denominada de Camada Compacta ou Camada de Stern. Periféricamente, ocorre a formação de outra camada, a camada difusa, composta por íons de carga positiva que se aproximam atraídos pela carga negativa do colóide. Nesta camada difusa existe a presença de íons positivos e íons negativos, que tendem ao equilíbrio dinâmico, com uma concentração maior de íons positivos em uma área mais próxima ao colóide que vai diminuindo à medida que esta distância vai aumentando (RAVINA, 1993). A presença de íons negativos na camada difusa se dá de forma oposta, uma vez que estes são atraídos pela camada de Stern, que possui carga positiva, mas são repelidos pela carga negativa do colóide, portanto, à medida que a distância do colóide aumenta, aumenta também a concentração de íons de carga negativa, os co-íons. Estas zonas de camada de Stern e camada de Difusa, onde ocorrem forças de atração e repulsão, dão origem a Dupla Camada Elétrica (TCHOBANOGLOUS, 2004). A espessura da dupla camada elétrica varia de acordo com a concentração dos íons presente na solução.

O potencial zeta está associado à mobilidade das partículas quando associadas a um campo elétrico. O potencial zeta é o potencial no plano de cisalhamento entre as partículas em movimento e o meio aquoso circundante. O valor do potencial zeta depende do potencial da superfície da partícula e da espessura da dupla camada elétrica, sendo uma ferramenta importante no controle da coagulação (AMIRTHARAJAH,

1990). Colóides com elevado potencial Zeta (negativo ou positivo) são considerados estáveis, ao passo que colóides com baixos potenciais tendem a coagular (GREENWOOD, 1999). O ponto exato do plano de cisalhamento não é conhecido, Todavia, atualmente é assumido que o plano de cisalhamento é localizado a uma pequena distância de afastamento da camada de Stern (BRATBY, 1980). A Figura 8 ilustra esquematicamente o posicionamento da camada difusa, da camada de Stern e da dupla camada elétrica, bem como do plano de cisalhamento onde é medido o potencial zeta.

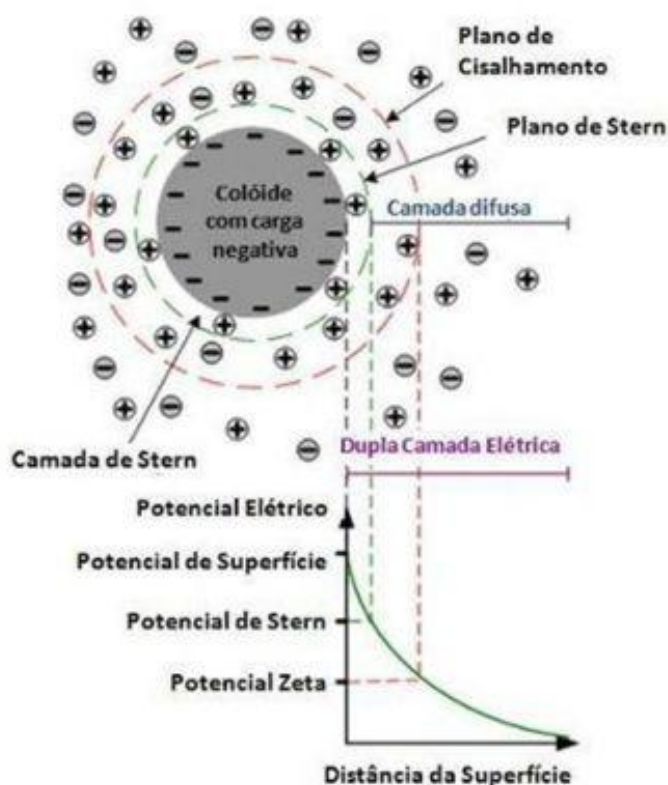


Figura 8 - Camada de Stern, Camada Difusa e Dupla camada elétrica, adaptado (AMIRTHARAJAH, 1990).

Outro fenômeno de importante entendimento para compreensão do processo de coagulação é a respeito da energia de barreira, que é o resultado da combinação entre as forças de atração e de repulsão entre as partículas coloidais. O balanço entre as forças eletrostáticas e de van der Waals deu origem a clássica Teoria DLVO desenvolvida na final da década de 40 pelos cientistas Derjanguin, Landau, Verwery e Overbeek. Atualmente, aplica-se a Teoria DLVO estendida (X-DLVO), que leva em conta também as forças estruturais da água (LINS e ADAMIAN, 2000). Basicamente,

as teorias definem que para se ter uma suspensão estável as forças de atração de devem ser menores que as forças de repulsão.

A Figura 9 mostra, de forma gráfica, a representação das forças atuantes no processo de estabilidade dos colóides pela teoria DLVO – repulsão eletrostática e atração pelas forças de van der Waals. A curva de energia potencial resultante é o produto da relação entre as forças de repulsão e atração, sendo que este produto é projetado no mesmo gráfico indicando zonas onde existem tendências de repulsão e atração. Em uma área mais próxima fica localizada uma zona chamada de aprisionamento, também denominada de energia de aprisionamento (em verde no gráfico). Na zona cinza do gráfico fica localizada a zona onde ocorre uma forte força de repulsão entre as partículas, ou zona de barreira.

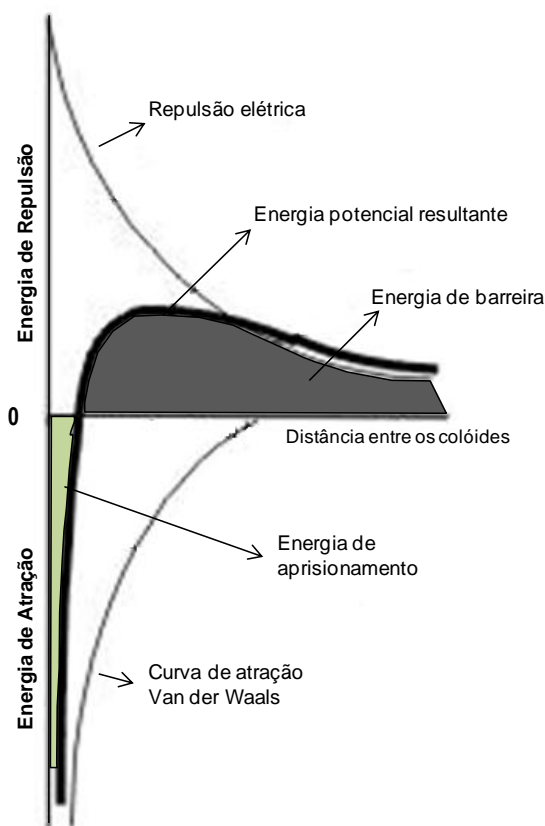


Figura 9 – Croqui demonstrativo da energia de barreira pela teoria DLVO (RAVINA, 1993. adaptado).

Para que ocorra, portanto, uma efetiva coagulação, uma partícula precisa possuir uma energia suficiente para ultrapassar a Energia de Barreira. Ultrapassando

esta zona, ocorrerá a aglomeração das partículas, pois as forças de van der Waals predominam quando as partículas estão muito próximas, formando assim os primeiros coágulos. Por isso quanto menor for a energia de barreira, mais facilmente ocorrerá o processo de coagulação.

Segundo os autores Bratby (1980), Ravina (1993), Adamson (1990) e Letterman, (1999) os principais mecanismos que atuam na agregação, termo geral empregado para desestabilização de sistemas coloidais (coagulação e floculação), das partículas são: a) Compressão da dupla camada elétrica; b) Neutralização de cargas; c) Varredura e d) Mecanismo de pontes.

Compressão da dupla camada elétrica

Esse mecanismo de coagulação ocasiona a desestabilização das partículas coloidais através da adição de grande quantidade de íons indiferentes de carga contrária (que não se adsorvem na superfície do colóide). A desestabilização resulta da diminuição ou eliminação da barreira de energia repulsiva, sem necessariamente reduzir a carga superficial do mesmo.

Neutralização de Cargas

A neutralização de cargas envolve a adsorção de um eletrólito carregado sobre a superfície do colóide (íon determinante de potencial), resultando em uma carga líquida próximo a zero. A neutralização é uma maneira prática de se diminuir a barreira de energia repulsiva e formar flocos estáveis.

Varredura ou aprisionamento

Neste mecanismo são adicionadas quantidades relativamente grandes de coagulante (normalmente sais de ferro ou alumínio) que precipitam na forma de hidróxido. Alguma neutralização de cargas ocorre, mas como a quantidade de coagulante é adicionada em excesso ao necessário para a neutralização, os colóides são aprisionados na massa do precipitado metálico sendo literalmente "varridos" do meio.

Os sais de ferro e alumínio são amplamente usados como coagulantes primários para promover a formação de agregados (Figura 10).

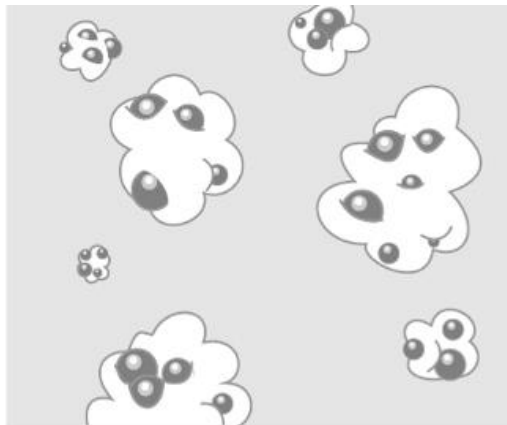


Figura 10 - Colóides aprisionados/emaranhados junto aos sais de ferro ou alumínio precipitados (RAVINA, 1993).

Mecanismo de pontes

Os polímeros orgânicos sintéticos vêm sendo utilizados a mais ou menos duas décadas com muita eficácia no processo de coagulação. Estes polímeros são classificados como catiônicos, não iônicos e aniônicos. Uma das características destes floclulantes poliméricos é o alto peso molecular, em torno de 10 vezes mais que os típicos coagulantes primários, que lhe confere um maior comprimento de cadeia formando assim, os mecanismos de ponte com maior eficiência. Conceitualmente, a desestabilização de um sistema coloidal pelo mecanismo de pontes ocorre quando segmentos de uma cadeia polimérica adsorvem mais de uma partícula, fazendo a ligação entre elas. A estrutura dos polímeros favorece a adsorção das partículas e ainda sua interface entre sólido-líquido, sendo que seu comprimento pode formar laços e caudas que serão responsáveis pela adsorção de um número maior de colóides. Inicialmente um colóide é capturado pelo polímero e posteriormente estes colóides capturados se coligam com outros colóides também capturados, ocorre então um emaranhamento entre eles, mantendo-se unidos até que atinjam tamanhos suficientes para sedimentação e/ou outro método de remoção. A Figura 11 (a) apresenta em a formação dos laços e caudas de um polímero adsorvido em uma superfície coloidal. A

Figura 11 (b) mostra a formação das pontes que são responsáveis pela ligação entre as partículas.

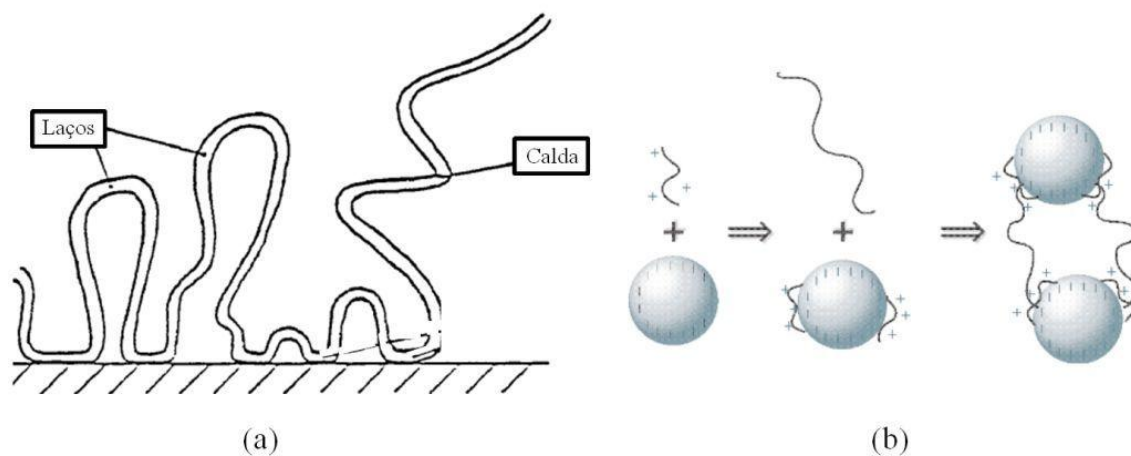


Figura 11 – (a) desenho esquemático das formas adquiridas pelos polímeros quando estes agem na superfície dos colóides, formando laços e caldas. (b) através dos laços e caldas ocorre a formação das pontes ligando diversos colóides entre si (adaptado AMIRTHARAJAH, 1990, e adaptado TCHOBANOGLOUS, 2004).

4. Materiais e Métodos

A Figura 12 demonstra de forma esquemática o planejamento experimental proposto. A carepa foi caracterizada e submetida a operações hidrometalúrgicas. Destaca-se em vermelho as etapas que fizeram parte do estudo do processo de solubilização da carepa e em azul estão destacadas as operações necessárias para produção do coagulante.

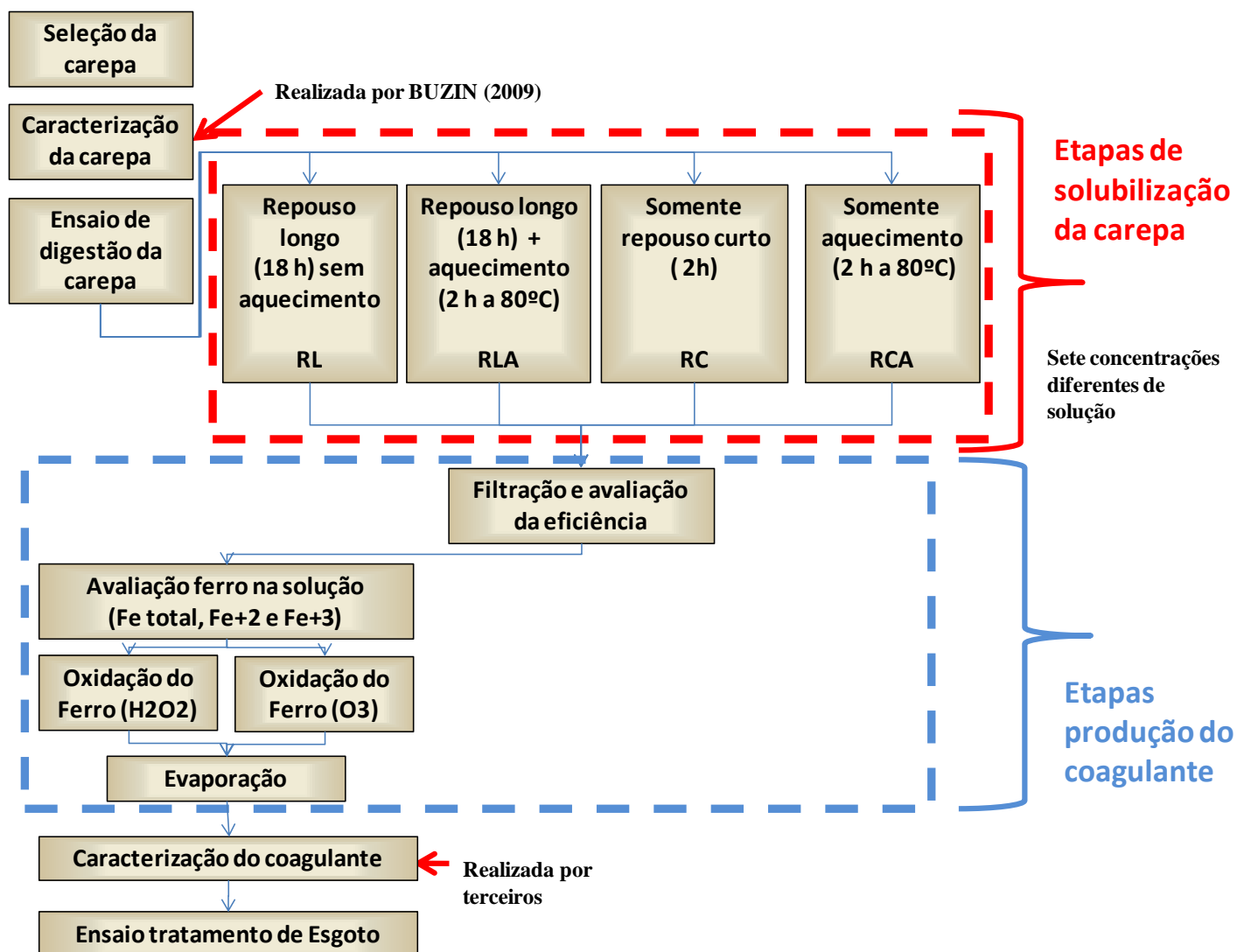


Figura 12 - Fluxograma organizacional do experimento.

4.1. Caracterização físico-química da carepa

A carepa utilizada para realização do experimento foi fornecida por uma empresa do ramo siderúrgico. A amostragem, conforme NBR 10.007 (ABNT 2004), e a caracterização foram realizadas por Buzin (2009). Tipicamente, o material apresenta 1,5% de umidade. A análise elementar, feita por ICP, evidenciou a predominância do elemento ferro, atingindo 70,3% da composição da carepa analisada. Também foi identificada na amostra a presença do elemento alumínio, em torno de 1,95%. Outros elementos metálicos também compõem a amostra, sendo que a soma destes é menor do que 2%. O oxigênio representa 25%. A leitura dos extratos foi realizada por ICP no equipamento da marca Liberty RL – sequencial ICP-EOS, localizado na sede da empresa Renova, em São Paulo-SP.

A análise por difração de raios x identificou, qualitativamente, os óxidos de ferro nas seguintes formas cristalinas: hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e wustita (FeO). Quantitativamente, por meio de espectrometria de Mössbauer, a carepa é composta por 74% de wustita, 18% magnetita, 7% hematita e apenas 1% da carepa é composta por ferro metálico. O equipamento de difração de raio-x utilizado foi da Marca SIEMENS modelo D500. Para Espectrometria Mössbauer foi utilizado equipamento convencional, de aceleração constante, do Instituto de Física da UFRGS.

4.2. Digestão da carepa (solubilização da carepa)

Os ensaios de digestão da carepa em solução de ácido clorídrico foram realizados com o objetivo de verificar as melhores condições de solubilização do resíduo. Consideraram-se quatro diferentes métodos para realização do ensaio, e ainda, sete variantes de concentração da solução ácida para cada método. A Figura 13 mostra a etapa de preparo dos materiais para os estudos de dissolução da carepa.



Figura 13 - Preparação das amostras para ensaio de digestão das carepas.

Ensaio prévios realizados auxiliaram na determinação da massa de carepa a ser utilizada bem como a temperatura adequada de ensaio, para os ensaios aquecidos. Tendo como resultados uma massa de 40 gramas de carepa e uma temperatura controlada de 80 °C.

Os quatro métodos para realização do ensaio tiveram as seguintes configurações. Um conjunto de amostras foi submetido a um período de repouso de aproximadamente 18 horas, denominadas de repouso longo “RL”. Um segundo conjunto recebeu o mesmo período de repouso e após, foi submetido a aquecimento controlado de aproximadamente 80°C por um período de 2 horas, este conjunto foi identificado como repouso longo com aquecimento “RLA”. O terceiro conjunto foi submetido a um período de repouso curto, de 2 horas, sem aquecimento, e foi identificado como “RC”. O quarto e último conjunto somente foi submetidos ao aquecimento a 80°C por um período de 2 horas, sem tempo de repouso, ou seja, as amostras de carepa foram introduzidas nas soluções e imediatamente levadas a chapa de aquecimento, sendo estas, portanto, denominadas de repouso curto aquecido “RCA”. Para cada conjunto, as concentrações das soluções de ácido clorídrico utilizadas foram de 0 M, 2,42 M, 4,84 M, 7,26 M, 9,68 M, 10,89 M e 12,10 M. As amostras também foram identificadas de acordo com sua concentração volumétrica de ácido clorídrico. As Tabelas 7, 8, 9 e 10 detalham os ensaios de digestão da carepa.

Tabela 7 – Delineamento experimento do conjunto denominado “RL”. Digestão por 18 horas a temperatura ambiente.

Amostra	M	H ₂ O (mL)	HCl (mL)	Carepa (g)
RL [0]	0	200	0	40,0003
RL [20]	2,42	160	40	40,0011
RL [40]	4,84	120	80	40,0069
RL [60]	7,26	80	120	40,0029
RL [80]	9,68	40	160	40,0016
RL [90]	10,89	20	180	40,0067
RL [100]	12,10	0	200	40,0016

Tabela 8 – Delineamento experimental do conjunto denominado “RLA”. Digestão por 18 horas a temperatura ambiente seguido de aquecimento de 2 horas a 80°C.

Amostra	M	H ₂ O (mL)	HCl (mL)	Carepa (g)
RLA [0]	0	200	0	40,0076
RLA [20]	2,42	160	40	40,0093
RLA [40]	4,84	120	80	40,0071
RLA [60]	7,26	80	120	40,0095
RLA [80]	9,68	40	160	40,0008
RLA [90]	10,89	20	180	40,0090
RLA [100]	12,10	0	200	40,0033

Tabela 9 – Delineamento experimental do conjunto denominado “RC”. Digestão por 2 horas a temperatura ambiente.

Amostra	M	H ₂ O (mL)	HCl (mL)	Carepa (g)
RC [0]	0	200	0	40,0039
RC [20]	2,42	160	40	40,0036
RC [40]	4,84	120	80	40,0075
RC [60]	7,26	80	120	40,0038
RC [80]	9,68	40	160	40,0012
RC [90]	10,89	20	180	40,0048
RC [100]	12,10	0	200	40,0038

Tabela 10 – Delineamento experimental do conjunto denominado “RCA”. Digestão por 2 horas a 80°C.

Amostra	M	H ₂ O (mL)	HCl (mL)	Carepa (g)
RCA [0]	0	200	0	40,0013
RCA [20]	2,42	160	40	40,0081
RCA [40]	4,84	120	80	40,0075
RCA [60]	7,26	80	120	40,0004
RCA [80]	9,68	40	160	40,0085
RCA [90]	10,89	20	180	40,0034
RCA [100]	12,10	0	200	40,0005

Após a finalização do processo de digestão, as soluções foram filtradas para avaliação da massa sólida residual e cálculo da eficiência de solubilização. As soluções foram filtradas utilizando um filtro de fibra de vidro com auxílio de uma bomba de vácuo. Após, o filtro e massa de carepa residual foram secadas a 60 °C até peso constante e pesados em balança de precisão. A Figura 14 ilustra o processo de filtração.



Figura 14 - Papéis filtro secos e identificados e procedimento de filtração da solução.

A verificação da eficiência da solubilização levou em conta a massa inicial da carepa (M_{carepa}), a massa inicial do papel filtro (M_{papel}), a massa final do conjunto ($M_{conjunto}$) composto pela massa final de carepa somada à massa do papel, conforme segue:

$$\frac{M_{carepa} - (M_{conjunto} - M_{papel}) * 100}{M_{carepa}} = \textit{Eficiência de digestão} \quad (35)$$

Após a pesagem, a fração sólida que não foi solubilizada foi descartada; pois o objetivo do experimento foi justamente trabalhar com o liquor gerado no processo de dissolução da carepa. As soluções, depois de filtradas, possuem cor que variam do transparente, passando por laranja claro, aumentando sua intensidade, e as soluções mais concentradas apresentaram marrom intenso e pH característico, na faixa de pH = 1. A Figura 15 mostra o aspecto das soluções oriundas dos processos de lixiviação.



Figura 15 - Soluções de ácido clorídrico após filtragem; aspecto visual das amostras.

4.3. Preparação do Coagulante

Após a dissolução do ferro, realizaram-se algumas operações para adequação do lixiviado para atender as questões de comercialização como coagulante cloreto férrico, FeCl_3 . Estas operações foram divididas em 4 etapas: (a) a avaliação quantitativa de ferro nas amostras; (b) o processo de oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} ; (c) a concentração da solução até atingir a especificação de 12% de ferro; e (d) análise química do coagulante. A última etapa foi realizada de forma comparativa com reagente comercial, produzido a partir de sucata ferrosa. O cloreto férrico comercial foi identificado como *CF_CO* e o cloreto férrico produzido a partir da carepa foi identificado como *CF_CA*.

4.3.1. Análise da solução (Fe_{total} , Fe^{2+} e Fe^{3+})

As soluções de ácido clorídrico ricas em ferro, produzidas conforme metodologia descrita anteriormente, foram quantificadas em termos de concentração de ferro dissolvido, em suas formas Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe_{total} . As análises de Fe^{2+} e Fe_{total} foram realizadas por via titulométrica. Os detalhes da técnica de análise estão no Anexo I. A quantidade de ferro total foi obtida pela diferença entre o Fe_{total} e o Fe^{2+} , conforme a Equação 32:

$$\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \quad (36)$$

De posse das concentrações obtidas após análise titulométrica, é necessário também saber o volume de solução. Esta medição foi realizada com uma proveta graduada.

4.3.2. Oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+}

A oxidação do Fe^{2+} existente na solução a Fe^{3+} é uma etapa importante do trabalho, que tem como objetivo a obtenção de uma solução de cloreto férrico e não cloreto ferroso. Para realização deste procedimento as amostras receberam quantidades específicas de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , um reagente com alto poder oxidativo. A solução de peróxido de hidrogênio utilizada continha uma concentração de 50%. A quantidade ótima de solução de peróxido de hidrogênio utilizada foi em torno de 160 mL.

As amostras também foram submetidas ao borbulhamento de ozônio (O_3), por um período específico, de acordo com a quantidade de ferro, na forma ferrosa, existente na amostra. Foi utilizado um equipamento de aquário, responsável pela geração de ozônio. O referido equipamento realiza a sucção do ar atmosférico que passa por um sistema de secagem do ar (filtro de sílica gel azul) e posteriormente por sistema de geração do ozônio. Na outra extremidade do equipamento é conectada uma mangueira com uma pedra porosa na ponta, e esta é introduzida ao frasco onde é acondicionada a solução que recebe a injeção de O_3 (Figura 16). O equipamento utilizado é da marca Enaly®, modelo ZO-30N OZONE GENERATOR.



Figura 16 - Equipamento borbhador gerador de ozônio e aparato de oxidação das amostras via injeção e borbulhamento de ozônio.

4.3.3. Evaporação

Um coagulante de qualidade deve ter a concentração de Fe_{total} igual a concentração de Fe^{+3} , ou seja, todo o ferro existente na amostra deve estar na forma férrica. Ainda, a concentração de Fe deve ser igual ou superior a 12% em massa/volume (MENEZES, 2009). Considerando que, de forma indireta, foi introduzido água na solução quando nas etapas de lavagem do frasco (no momento da filtragem) e no uso do peróxido de hidrogênio a 50% (80 mL de água e 80 mL de peróxido hidrogênio), foi necessário que as amostras fossem submetidas ao processo de evaporação. Este processo foi realizado na chapa de aquecimento, a uma temperatura média de 60° a 70° C, e teve como objetivo a concentração do ferro na solução.

4.3.4. Caracterização química do coagulante

O coagulante produzido a partir da carepa (*CF_CA*) e um coagulante comercial produzido a partir de sucata ferrosa (*CF_CO*) foram analisados em relação aos seguintes parâmetros: pH, ferro (total, Fe^{3+} e Fe^{2+}), alumínio, arsênio, cálcio, cádmio, chumbo, cromo, cobre, manganês, magnésio, ferro, zinco. O pH foi medida em um pHmetro. Os parâmetros de Fe_{total} e Fe^{2+} foram analisados pelo método titulométrico via úmida. Os metais foram analisados em laboratório externos por Espectrometria de Emissão por Plasma. O equipamento utilizado foi Optima 2100 DV, fabricado pela empresa PERKIN ELMER, número de série 080N4081801

4.4. Aplicação do coagulante

Para avaliação da efetividade do coagulante produzido, foram feitos ensaios de tratamento de esgoto em escala de bancada com o equipamento de teste de jarros. O esgoto doméstico utilizado foi oriundo da estação de tratamento de esgoto da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Campus do Vale. Além do tratamento de esgoto com coagulante produzido através da carepa (*CF_CA*), também foi

realizado, de forma comparativa, o tratamento de esgoto com o coagulante comercial (*CF_CO*), produzido pela empresa *Kemira do Brasil*. A amostra de esgoto doméstico foi coletada em um horário posterior ao meio dia, horário onde as atividades do refeitório são mais intensas, bem como atividades de higiene da comunidade universitária após a refeição (Figura 17).



Figura 17 - Ponto de coleta do esgoto bruto, onde foi coletada a amostra de efluente para o teste de jarros.

Primeiramente foi definida a melhor dosagem de coagulante. Para isso, um teste de jarros prévio foi necessário. Nesse ensaio foi introduzido 1 litro de amostra de esgoto em um recipiente de 2 litros. Estes permaneceram sob agitação de 100 RPM por cerca de 10 minutos, quando foi introduzido 0,5 mL de coagulante no primeiro frasco, 1mL de coagulante no segundo frasco e 1,5 mL de coagulante no terceiro frasco (Figura 18). Estas quantidades representam cerca de 97,7 mg Fe/L, 195,4 mg Fe/L e 293,1 mgFe/L, respectivamente. A avaliação visual, bem como a análise de turbidez, auxiliaram na definição da melhor dosagem; que neste caso foi a dosagem de 195,4 mg Fe/L. Após introdução do coagulante o equipamento operou por 20 minutos com a agitação ainda em 100 RPM. Neste período, o pH das amostras foi ajustado em 8 e, em seguida, esta agitação foi reduzida a 20 RPM por mais 2 minutos. Finalmente a agitação foi desligada para que ocorresse a decantação. O coagulante utilizado para definição da melhor dosagem nos ensaios prévios foi o coagulante comercial, *CF_CO*.

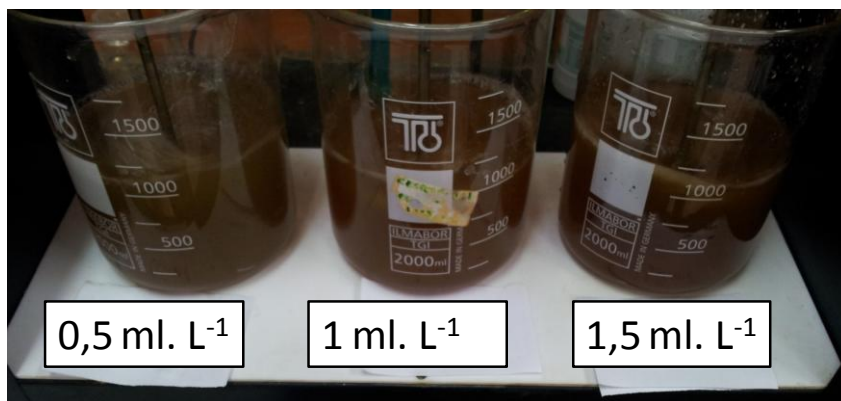


Figura 18 – Definição da melhor dosagem de coagulante comercial.

Definida a melhor dosagem, os esgotos foram tratados seguindo a mesma metodologia, entretanto, o teste de jarros operou com a seguinte formatação: no primeiro jarro o esgoto bruto, no segundo jarro foi introduzido o *CF_CA*, e no terceiro jarro o esgoto recebeu a dosagem do coagulante *CF_CO*. As amostras tratadas com os coagulantes foram decantadas por um período de 3 horas e posteriormente foram filtradas e acondicionadas em frascos com temperatura controlada até a entrega no laboratório. O esgoto bruto e tratado com ambos os coagulantes *CF_CA* e *CF_CO* foram analisados em termos dos seguintes parâmetros: Coliformes Totais e Termotolerantes, Turbidez, DQO, DBO₅, pH, Sólidos Suspensos, Fósforo e Nitrogênio. Todas essas análises seguiram os procedimentos do “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

5. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos na produção do coagulante a partir da carepa estão a seguir descritos. As etapas, de uma maneira geral, são divididas na solubilização da carepa, estudos de oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} via H_2O_2 ou O_3 e concentração da solução. Posteriormente, foram conduzidos estudos para caracterização do reagente bem como de aplicação no tratamento de um esgoto cloacal de uma instituição de ensino superior.

5.1. Solubilização da carepa

A solubilização da carepa foi avaliada levando em conta parâmetros como concentração de ácido, temperatura do sistema e o tempo de reação. De maneira mais detalhada serão discorridos abaixo os resultados dos ensaios realizados.

O primeiro conjunto de experimentos, denominado de repouso longo (RL), foi conduzido com diferentes concentrações de reagentes, a temperatura ambiente e tempo de reação de 18 horas. A massa dissolvida foi quantificada e os resultados estão apresentados na Figura 19.

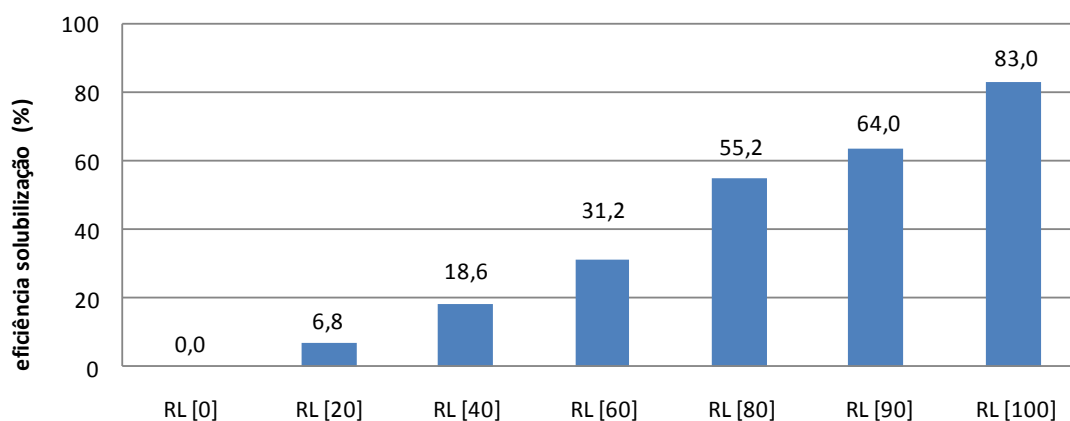


Figura 19 - Ensaio de solubilização em repouso longo e temperatura ambiente considerando diferentes concentrações da solução de digestão (RL).

Percebe-se que a eficiência da digestão aumenta gradativamente com o aumento da concentração de ácido clorídrico na solução ácida utilizada na digestão. A amostra RL[0], água pura, não apresentou nenhuma solubilização da carepa. As amostras de carepa submetidas às soluções com 2,42M, 4,84M, 7,26M, 9,68M e 10,89M de HCl apresentaram eficiências de solubilização de 6,8%, 18,6%, 31,2%, 55,2% e 64%, respectivamente. O melhor resultado foi obtido com a solução RL [100], 12,10 M de HCl, que apresentou uma dissolução de 83% da carepa.

Um segundo conjunto, identificadas como RLA, permaneceu em repouso por 18 horas, mesmo período de tempo do conjunto anterior. Todavia, após o repouso, as mesmas foram submetidas a aquecimento em chapa a uma temperatura controlada de 80°C, por um período de 2 horas. Passada a etapa de aquecimento, as amostras foram filtradas e avaliou-se a eficiência do processo de digestão (Figura 20).

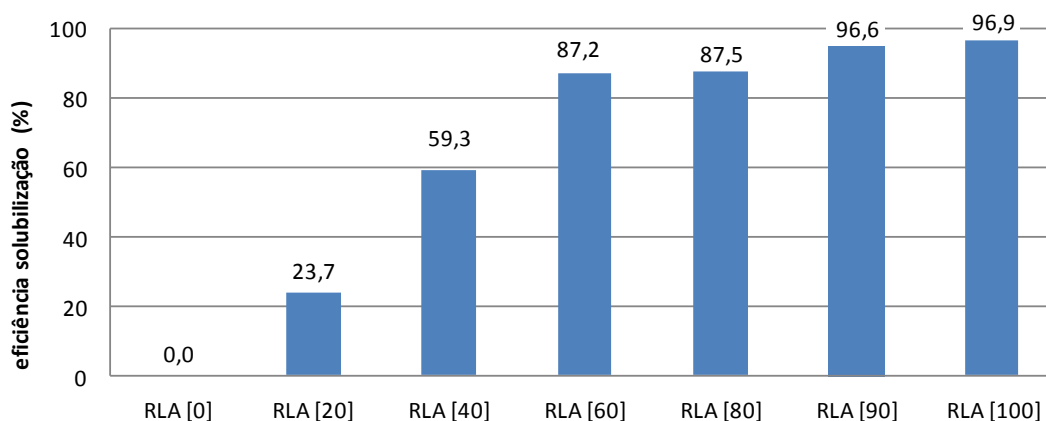


Figura 20 - Ensaio de solubilização em repouso longo, seguido de 2 horas de aquecimento, considerando diferentes concentrações da solução de digestão (RLA).

O acréscimo da temperatura no ensaio de digestão, combinado com o longo período de repouso, permitiu resultados mais expressivos de solubilização da carepa, quando comparado ao procedimento RL. Todavia mesmo com o acréscimo de temperatura ao ensaio RLA [0], ou seja, água pura, não apresentou dissolução alguma da carepa. A solução 4,84 M de HCl obteve um valor de digestão da carepa próximo a 60%. Em comparação com o conjunto anterior, RL, por exemplo, esses valores somente foram obtidos com uma solução de 10,89 M. As amostras identificadas como RLA [60] e RLA [80] obtiveram valores de eficiência de digestão praticamente iguais, sendo estes, respectivamente, 87,2% e 87,5. Um ótimo resultado, considerando que em uma

massa de carepa de 40 gramas, apenas em torno de 5 gramas não foram digeridas pela solução. No ensaio RLA [90], a eficiência atingiu a marca de 96,6 %. Bastante semelhante com amostra RLA [100], cuja solubilização foi de 96,8%.

Outro conjunto de experimentos foi realizado para avaliar a dissolução em um período de tempo curto de repouso, 2 horas, a temperatura ambiente. Os valores da eficiência de digestão da carepa estão informados na Figura 21.

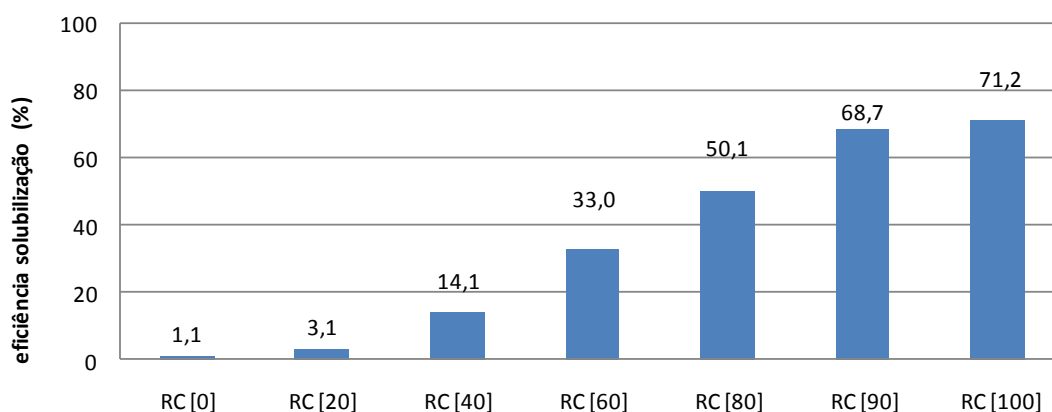


Figura 21 - Ensaio de solubilização em repouso curto de 2 horas, sem aquecimento, considerando diferentes concentrações da solução de digestão (RC).

Notadamente a eficiência na digestão da carepa diminuiu significativamente se comparada ao conjunto de experimento anterior. A eficiência máxima de digestão foi obtida somente com a utilização de uma solução pura de ácido clorídrico, RC [100], mesmo assim esta foi apenas de 71,20%. A amostra RC [90] atingiu um valor semelhante de 68,7, porém as demais amostras do conjunto tiveram valores abaixo de 51% de eficiência.

O quarto experimento foi conduzido também com um tempo curto de reação, 2 horas, porém com aquecimento controlado de 80° C. Não houve tempo de repouso, ou seja, as amostras de carepa foram introduzidas nas vidrarias que continham as soluções e imediatamente estas foram aquecidas na chapa de aquecimento. As amostras foram também filtradas e pesadas para posterior avaliação de eficiência do processo de digestão da carepa e os seus resultados podem ser avaliados na Figura 22.

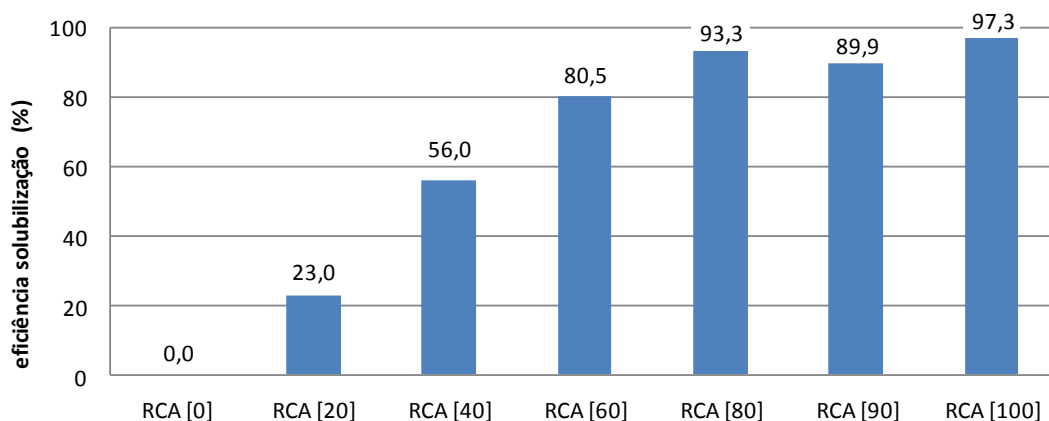


Figura 22 - Ensaio de solubilização somente em aquecimento de 2 horas, sem repouso, considerando diferentes concentrações de solução de digestão.

Analisando a Figura 22, com exceção dos experimentos RCA [0], RCA [20] e RCA [40], que tiveram resultados de eficiência inferior a 57%, as demais podem ser consideradas viáveis para digestão da carepa ensaiada, uma vez que foram obtidos resultados acima dos 80% de eficiência.

A Figura 23, que segue, demonstra de forma comparativa todas as variações realizada para a dissolução da carepa. As amostras com concentração de 0%, ou seja, água pura, não foram “plotadas” no gráfico tendo em vista que as mesmas não apresentaram remoção alguma nos ensaios de solubilização da carepa.

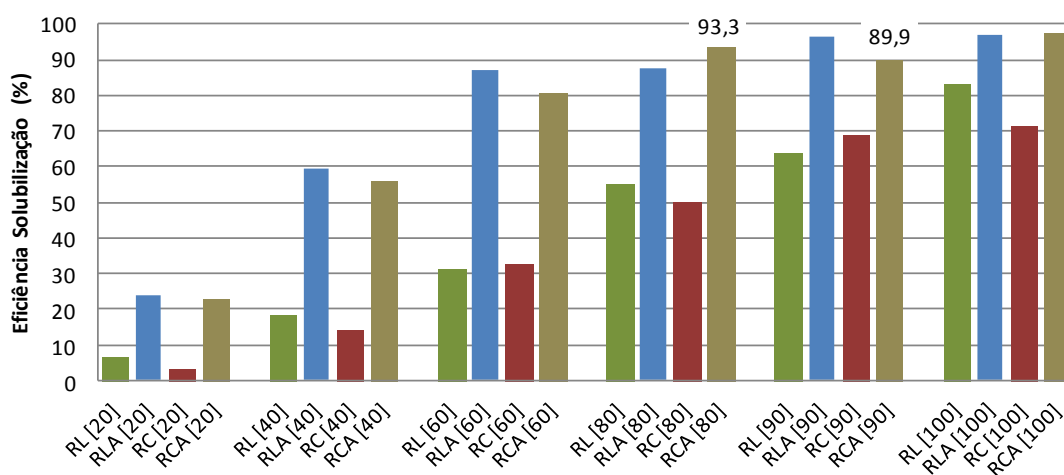


Figura 23 - Ensaio de solubilização das carepas, comparando os diferentes conjuntos de mesma concentração, destacando as amostras com maior eficiência na digestão da carepa.

Com base nos resultados entre todas as amostras, foi possível verificar que dentro dos grupos de amostras de concentração de 9,68 M, 10,89 M, e 12,10 M de HCl, as amostras que foram submetidas a longo repouso e aquecimento (RLA) e as amostras que foram submetidas apenas ao aquecimento controlado de duas horas (RCA), obtiveram resultados mais satisfatórios em relação às demais. Cabe ressaltar que a diferença entre o conjunto de amostras RLA e RCA é apenas o período em que as amostras RLA permanecem em repouso, pois as amostras RCA não passam por repouso algum. Portanto, as amostras selecionadas para continuidade dos estudos foi a amostras RCA [90] que possui concentração de 10,98 M, cuja digestão foi de 89,9%.

Resumidamente, os conjuntos que foram submetidos a temperatura elevada obtiveram resultados mais satisfatórios, se comparado aos conjuntos a temperatura ambiente. O tempo de ensaio foi pouco significativo para os ensaios onde não ocorreram temperaturas envolvidas, e, em todos os conjuntos, foi percebida boa eficiência de solubilização em soluções de ataque mais concentradas se comparado a soluções menos concentradas.

5.2. Oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+}

Nesta etapa do trabalho, foram reproduzidos ensaios de solubilização da carepa conforme o procedimento RCA[90]. O objetivo foi avaliar a confiabilidade dos resultados e também a geração de uma maior quantidade de amostra para os estudos de oxidação, que foram realizados por dois métodos distintos (H_2O_2 e O_3).

As amostras selecionadas, conforme a eficiência de solubilização, foram analisadas em termos de concentração de ferro, por titulometria via úmida. O ensaio titulométrico foi sempre realizado em triplicata, para a melhor precisão nos resultados obtidos. O resultado representa a média das três análises. Imediatamente após a avaliação da concentração de ferro, foi necessário medir o volume final de solução para verificação da quantidade de ferro existente na amostra.

5.2.1. Oxidação do Fe^{2+} via H_2O_2

A primeira tentativa de conversão do Fe^{2+} para Fe^{3+} foi realizada com peróxido de hidrogênio. Para melhor entendimento do trabalho, essa amostra foi identificada como RCA [90]- A.

Figura 24 demonstra as proporções de Fe^{2+} e Fe^{3+} no liquor resultante da digestão RCA[90] -A.

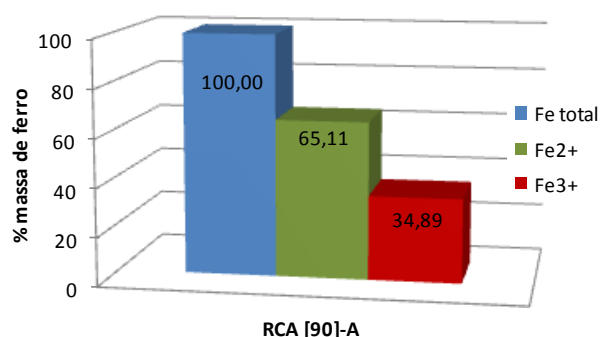


Figura 24 – Resultado quantitativo da amostra RCA [90]-A amostras em termos de % ferro (Fe total, Fe^{2+} e Fe^{3+}).

Pode-se observar que aproximadamente 65% do ferro está presente na forma Fe^{2+} e 35% na forma Fe^{3+} . Tendo em vista que o volume de solução medido foi de 290 mL e que a quantidade de Fe_{total} medida na solução foi de 29,3 gramas, pode-se considerar que a concentração da solução é de $101,03 \text{ g.L}^{-1}$. Porém, para que a solução enriquecida em ferro seja considerada um coagulante está solução precisa ser concentrada até atingir uma concentração de 12% m/m. Cabe também ressaltar que o objetivo do experimento é a obtenção de uma solução onde todo o ferro presente na amostra seja de Fe^{3+} . Portanto existe a necessidade de oxidação desta solução.

A oxidação da solução, realizada com a adição de uma solução de peróxido de hidrogênio a 50%, é apresentada na Figura 25. O gráfico mostra a evolução da oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} em função das adições diárias de H_2O_2 . No período compreendido entre os dias de 1 a 5, as dosagens foram de 20 mL de peróxido de hidrogênio por dia. A

partir do 6º dia as dosagens foram de 15 mL de peróxido de hidrogênio. Ao final dos nove dias, toda a quantidade de ferro presente na amostra estava oxidada. Esta etapa do experimento também foi realizada em duplicata para maior confiabilidade dos resultados. Não foi observada diferença significativa entre as amostras.

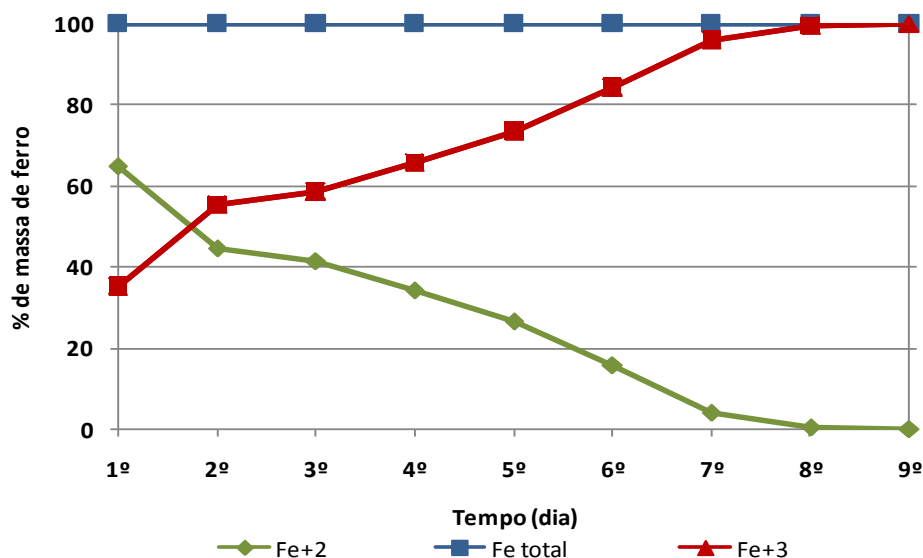


Figura 25 – Proporção de Fe²⁺ a Fe³⁺ no liquor obtido após a digestão da carepa no experimento RCA[90]-A em função das adições de H₂O₂.

Para oxidação total do Fe presente no liquor extraído no experimento RCA [90], foi necessária a adição de 160 mL de peróxido de hidrogênio a 50% para cada 40 g de carepa. Inicialmente a amostra possuía um volume de 290 mL. Com a adição de 160 mL de solução de peróxido de hidrogênio, o volume final foi de aproximadamente 450 mL (a análise titulométrica via úmida consome alguns mililitros). Ao final, a concentração de ferro se diluiu, passando de 101,03 g.L⁻¹ para 65,1 g.L⁻¹.

5.2.2. Oxidação do Fe²⁺ via O₃

Paralelamente, foi realizado o ensaio de oxidação com borbulhamento e injeção de ozônio (O₃). Essa amostra foi identificada como RCA [90]-B.

O ensaio de digestão RCA [90]-B foi realizado com os mesmos parâmetros de solubilização e posteriormente foram realizadas análises, via úmida, dos valores de ferro em todas as suas formas. Estes resultados estão apresentados na Figura 26.

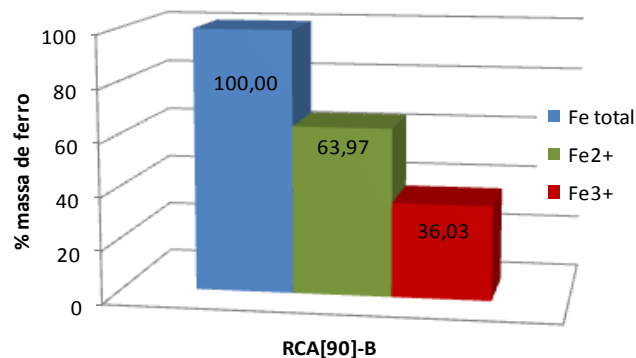


Figura 26 - Resultado quantitativo da amostra RCA-B [90] amostras em termos de % ferro (Fe total, Fe²⁺ e Fe³⁺).

Na amostra RCA[90]-B a quantidade de Fe_{total} analisada na solução foi de 29,94 gramas. A quantidade de Fe²⁺ na amostra representou aproximadamente 64% da quantidade total de ferro, portanto a quantidade de ferro na forma férrica é de apenas 36%. Esse resultado é muito semelhante ao realizado anteriormente, representado na Figura 24. O volume de solução medido após a digestão da amostra foi de 280 mL. Como a quantidade de Fe_{total} medida na solução foi de 29,94 gramas, pode-se considerar que a concentração da solução é de 106,78 g.L⁻¹. Da mesma forma já mencionada anteriormente, para que a solução enriquecida em ferro seja comercializada, é necessário que o ferro esteja presente em uma quantidade de 12% em massa/volume.

Os cálculos estequiométricos indicam que para oxidar 1g Fe²⁺ são requeridas 0,4 g de Ozônio, portanto, para oxidação total do Fe²⁺ da amostra RCA [90]-B são necessárias a injeção de 7,66 gramas. O equipamento utilizado para produção de ozônio possui capacidade teórica de geração de 200 mg.hora⁻¹. Com base nestas informações a amostra permaneceu sob condição de borbulhamento de ozônio por um período de 40 horas.

Comparativamente com o método de oxidação via peróxido de hidrogênio, a injeção de ozônio não adiciona água ao sistema, não alterando a concentração de ferro na solução.

A evolução da oxidação da solução RCA [90]-B com a injeção de ozônio (O_3) e apresentada na Figura 27, com as respectivas concentrações de Fe^{2+} a Fe^{3+} em função do tempo. Alíquotas foram coletadas com intervalos de 4 horas entre cada uma delas, com objetivo de análise, via úmida, de Fe^{2+} e Fe^{3+} .

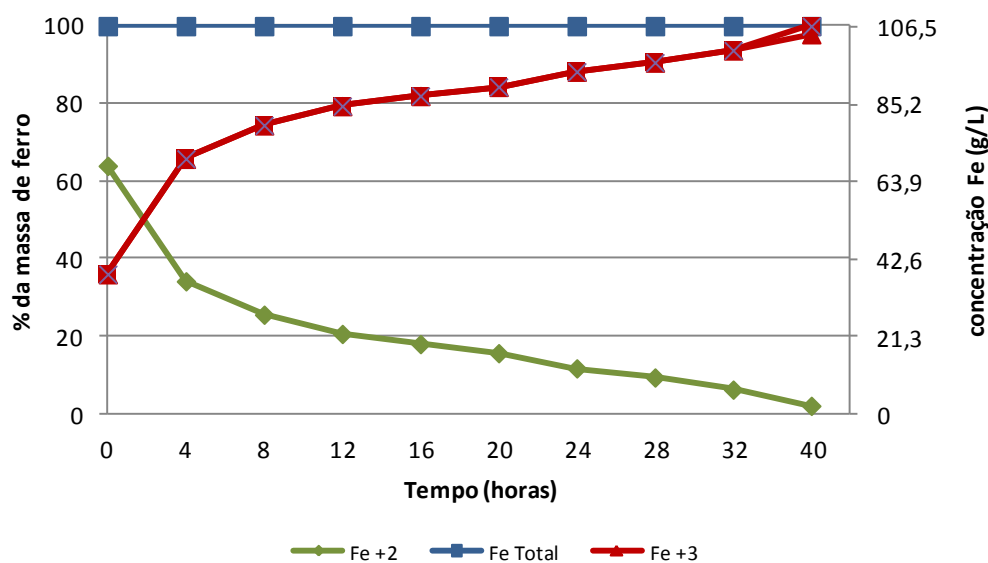


Figura 27 - Proporção de Fe^{2+} a Fe^{3+} no liquor obtido após a digestão da carepa no experimento RCA[90]-B em função da adição de O_3 .

Analisando a figura 30, é possível perceber que nas primeiras 12 horas mais de 11 gramas de Fe^{2+} foram oxidadas à forma férrica. O gráfico também demonstra que ao final das 36 horas, praticamente todo o ferro presente no extrato encontra-se na forma férrica. A concentração desta solução se mantém, considerando que na adição de ozônio não é introduzida água na solução, portanto, ao final do borbulhamento, foi obtida uma solução de cloreto férrico com concentração de 106 g.L^{-1} de ferro.

5.3. Evaporação para concentração

Para que seja atendida a concentração idealizada de 12% m/m de ferro, ambas as amostras necessitam passar por processos de evaporação. A amostra que foi oxidada

via peróxido de hidrogênio, que ao final possuía uma concentração aproximada de 65,1 g.L⁻¹ e um volume de 450mL, foi concentrada até atingir o volume de 240 mL. Esta amostra foi denominada RCA [90]-H₂O₂. A amostra que foi oxidada via ozônio, que possuía uma concentração de 106 g.L⁻¹ e um volume de 290 mL, foi submetida a evaporação até atingir o volume de 250 mL. Esta amostra foi chamada de RCA [90]-O₃. A Figura 28 ilustra, com uma fotografia, o aspecto final dos reagentes produzidos.

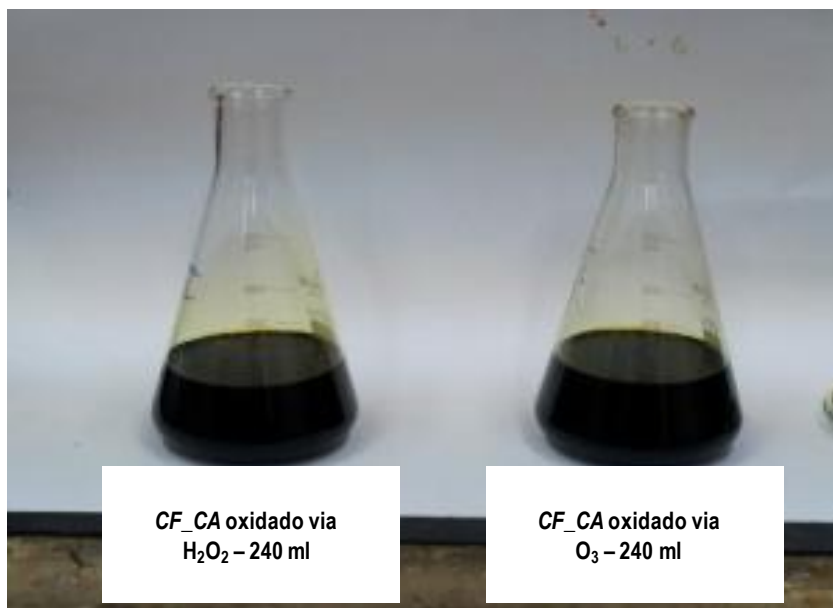


Figura 28 - Coagulantes concentrados a 12% m/m de Fe.

5.4. Caracterização química do coagulante

O reagente selecionado para análise externa foi o coagulante cloreto férrico produzido a partir da carepa na condição RCA [90]-O₃ (agora denominado de *CF_CA*). A digestão em tempo curto com aquecimento, com uma solução 90% de HCl, seguido de ozonização foi o processo considerado de melhor rendimento. A Tabela 11 confronta os resultados da análise química do *CF_CA* com o coagulante comercial obtido a partir de sucata metálica (*CF_CO*).

Tabela 11 - Composição química do coagulante comercial *CF_CO* e do coagulante produzido a partir da carepa *CF_CA*.

<i>Parâmetro</i>	<i>CF_CA</i>	<i>CF_CO</i>
Alumínio (mg.L ⁻¹)	44,8	1903
Arsênio (mg.L ⁻¹)	1,18	4,84
Cádmio (mg.L ⁻¹)	n.d.	n.d.
Cálcio (mg.L ⁻¹)	200,58	n.d.
Chumbo (mg.L ⁻¹)	n.d.	n.d.
Cobre (mg.L ⁻¹)	96,2	25,3
Cromo (mg.L ⁻¹)	197,0	64,7
Ferro (mg.L ⁻¹)	120413	134896
Magnésio (mg.L ⁻¹)	n.d.	n.d.
Manganês (mg.L ⁻¹)	1008	663
Zinco (mg.L ⁻¹)	15,8	18,0
Densidade (g.cm ⁻³)	1,4	1,38

Primeiramente deve ser observado que a massa de ferro existente nos coagulantes, tanto no *CF_CO* como no *CF_CA*, atende ao critério de 12% de Fe massa/volume. O *CF_CO*, inclusive, chega a 13,5%. Foi constatada a presença de manganês em ambas as amostras. Na amostra *CF_CA* a concentração foi de 1008 mg.L⁻¹ e na amostra *CF_CO* a concentração foi de 663 mg.L⁻¹. A maior ou menor presença deste elemento é provavelmente decorrente da concentração do mesmo na matéria-prima. Em relação ao elemento Arsênio, que é considerado pela organização mundial da saúde um elemento cancerígeno e carcinogênico, o *CF_CA* apresentou uma concentração 4 vezes menor se comparado ao *CF_CO*. Em contrapartida, em relação ao elemento cromo, que também possui características cancerígenas e carcinogênicas, o *CF_CA* apresentou um valor três vezes maior se comparado ao *CF_CO*.

A concentração de alumínio encontrada no *CF_CO* foi de 1903 mg.L⁻¹. Esse valor representa 1,45% da concentração do ferro. No *CF_CA* essa proporção é de apenas 0,03%. O zinco apresentou concentrações parecidas nas duas amostras, sendo 15,8 mg.L⁻¹ no *CF_CA* e 18 mg.L⁻¹ no *CF_CO*. Os elementos cádmio, chumbo e magnésio não foram identificados nos coagulantes analisados.

5.5. Aplicação do coagulante

Os resultados do ensaio de tratamento físico químico do esgoto doméstico da universidade encontram-se na Tabela 12. A dosagem utilizada foi de 195,4 mg de Fe por litro de esgoto com posterior ajuste de pH para 8,0.

Tabela 12 - Caracterização físico-química do esgoto bruto e esgoto tratado com 195,4 mg.L⁻¹ de Fe com os coagulantes produzidos a partir da carepa (CF_CA) e coagulante comercial (CF_CO).

Parâmetro	Esgoto	Esgoto tratado		Esgoto tratado	
	bruto	CF_CA	Ef (%)	CF_CO	Ef (%)
pH	8,09	6,84	-	7,29	
DBO (mg.L ⁻¹)	149	119	20,1	112	24,8
DQO (mg.L ⁻¹)	440	352	20,0	275	37,5
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	9,2	0,230	97,5	0,240	97,3
Nitrogênio Total Kjeldhal (mg.L ⁻¹)	137	158	-15,3	164	-19,7
Sólidos Suspensos Totais (mg.L ⁻¹)	164	19	88,4	36	78,0
Turbidez (NTU)	108	2,94	97,2	4,24	96,0
Coliformes Termotolerantes (NMP/100mL)	104620	<100	99,9	<100	99,9
Coliformes totais (NMP/100mL)	>241960	<100	99,9	<100	99,9

Um primeiro aspecto a ser observado é que a amostra utilizada para o ensaio possui as características típica descrita na literatura para definição de esgotos doméstico, com concentrações de DQO de 440 mg.L⁻¹ e DBO de 149 mg.L⁻¹ (MARA e SILVA, 1979; Von SPERLING, 2005). Em termos de carga orgânica, estes valores classificam esta amostra como uma amostra de concentração “média”. Em relação aos coliformes totais e fecais os valores da amostra conferem a ela uma concentração “baixa”. Para os nutrientes representados pelos parâmetros de nitrogênio e fósforo, enquadra-se como um esgoto de concentração “alta” (TCHOBANOGLIOUS, 2004).

O tratamento com a utilização de ambos os coagulantes apresentou bons resultados para remoção dos sólidos suspensos totais com eficiências de 88,4 % para o tratamento com o CF_CA e 78 % para o CF_CO. A remoção da turbidez em termos de eficiência para CF_CA foi de 97,2% e 96% para o CF_CO. Para os coliformes termotolerantes e os coliformes totais os dois coagulantes obtiveram remoção superior a 99,9 %. O parâmetro de fósforo, como esperado, teve remoção superior a 97% tanto com a utilização do CF_CA como também com CF_CO. Os parâmetros DQO e DBO tiveram redução de 20% no ensaio que utilizou CF_CA. No ensaio que foi dosado

CF_CO essa remoção foi levemente superior, sendo 37,5% na remoção de DQO e 24,8% na remoção de DBO. O tratamento por coagulação com a utilização de cloreto férrico não apresentou remoção alguma no que diz respeito ao parâmetro de Nitrogênio total. Isso demonstra que o nitrogênio deve estar presente na forma solúvel, como nitrito, nitrato, amônia e/ou outros compostos solúveis. Para a remoção de nitrogênio, são necessárias operações de nitrificação e posterior desnitrificação, o que não ocorreu no teste de jarros realizado.

Uma análise comparativa entre ambos os coagulantes permite afirmar que o coagulante produzido a partir da carepa (*CF_CA*) tem eficiência muito próxima ao coagulante comercial, sendo que em alguns parâmetros como P, sólidos suspensos e turbidez a eficiência do coagulante *CF_CA* foi até superior em relação ao *CF_CO*. Todavia, o coagulante comercial (*CF_CO*) teve resultado melhor no que diz respeito a eficiência de remoção para os parâmetros de DQO e DBO. Os coliformes totais e termotolerantes tiveram resultados iguais de remoção.

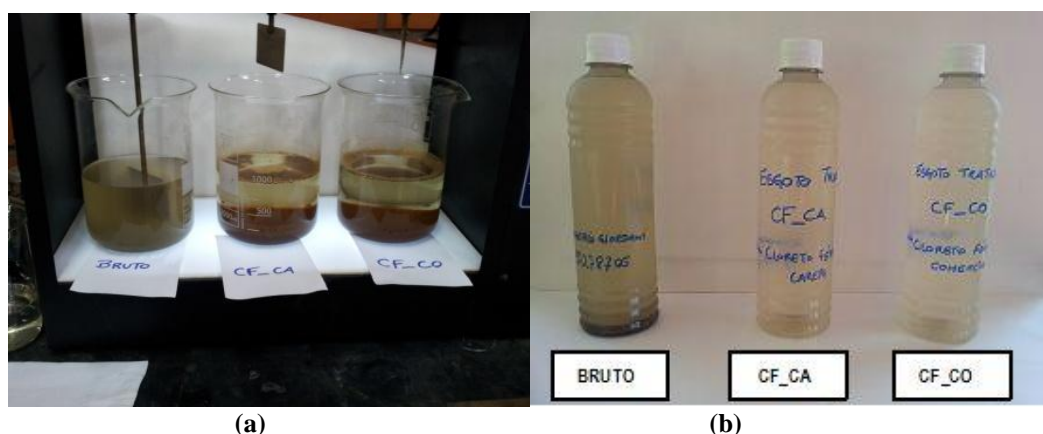


Figura 29 – (a) Configuração do teste de jarros realizado, da esquerda para a direita: esgoto bruto, tratado com *CF_CA* e tratado com *CF_CO*; (b) Aspecto do esgoto, da esquerda para a direita: Bruto, tratado com *CF_CA* e tratado com *CF_CO*.

5.6. Considerações técnicas referentes à produção do coagulante

Conforme os dados da Tabela 2 (RECKZIEGEL, 2009), que apresenta dados de geração de carepa de uma indústria siderúrgica no Estado do Rio Grande do Sul, a geração média de carepa foi de 7.220 t.ano⁻¹. Se forem considerados os dados e parâmetros estudados no presente trabalho, que possibilitaram a produção média de 250

mL de *CF_CA* com a utilização de 40 gramas de carepa, é possível estimar que esta unidade siderúrgica semi-integrada forneceria matéria prima para produção de aproximadamente 45.000 m³ de *CF_CA*.

Ainda, no que diz respeito a avaliações e estimativas, se for considerado os dados de ensaio de tratamento de esgoto doméstico, foi possível tratar 1 litro de esgoto bruto com a utilização de 1mL de *CF_CA*. Portanto, pode ser inferido que com a geração de 7.220 t.ano⁻¹ de carepa é possível produzir 45.000 m³ de *CF_CA* e tratar 45.000.000 m³ de esgoto. Através de informações disponíveis no site do Departamento Municipal de Água e Esgoto do Município de Porto Alegre (DMAE, 2013), atualmente o município possui capacidade instalada para tratamento esgoto cloacal de 26.995.446,72 m³.ano⁻¹, mas vem tratando anualmente somente 18.518.863 m³. Portanto, a quantidade de carepa gerada seria suficiente para atender o dobro da capacidade instalada de tratamento de esgoto do município de Porto Alegre. Poderia, por exemplo, praticamente atender Porto Alegre e os Municípios do Vale do Sinos.

6. Conclusões

- Desenvolveu-se uma rota para produção de cloreto férrico a partir de um resíduo da indústria siderúrgica, a carepa, como fonte de ferro. A rota compreende as operações de solubilização em meio ácido, oxidação do ferro para a forma Fe^{3+} e evaporação.

- Os ensaios de solubilização demonstraram que as principais variáveis envolvidas são a concentração de HCl na solução de ataque e a temperatura do procedimento. A influência do tempo de reação foi menor. Considerou-se neste trabalho que uma boa condição, em termos de operacionalidade e eficiência, é com o uso de uma solução de 9,68 M e 10,89 M de HCl, tempo de reação de 2 horas a uma temperatura de 80°C. Nesta condição, a eficiência de dissolução da carepa foi de 90%.

- Os liquores produzidos após os ensaios de solubilização foram analisados em termos de ferro com utilização de métodos de titulometria de via úmida. As análises demonstraram que aproximadamente 65% do ferro presente no liquor está na forma ferrosa e 35% na forma férrica. Essa proporção apresenta pouca variabilidade. Contudo, as concentrações de ferro variam de acordo com a eficiência de dissolução. Nas melhores dissoluções, a concentração fica próximo ou acima de 100 g.L⁻¹.

- Ambos os processos de oxidação, com peróxido de hidrogênio e ozônio, foram eficientes na oxidação total do ferro para a forma trivalente. Contudo, o uso de peróxido de hidrogênio diluiu substancialmente o meio, requerendo mais energia na evaporação para atender a especificação comercial de 12% m/m de Fe. O processo de ozonização também permitiu a oxidação completa e não alterou a concentração de Fe no sistema. Estequiometricamente, o processo de ozonização é mais eficiente.

- A análise físico-química do coagulante produzido com a digestão da carepa com HCl 90% e oxidada com ozônio, após evaporação, atendeu ao critério de concentração de Fe de no mínimo 12% m/m. Elementos considerados perigosos não foram identificados no coagulante. Comparativamente ao coagulante comercial, é possível considerar que ambos são semelhantes, porém o coagulante comercial possui concentração de cromo e

cobre menor que o coagulante produzido a partir da carepa. Entretanto, a concentração de arsênio constatada na amostra de coagulante comercial é maior que a quantidade de arsênio do coagulante produzido a partir da carepa.

- A aplicação de ambos os coagulantes no tratamento de um esgoto doméstico mostrou que ambos os reagentes são eficientes na remoção de sólidos suspensos e fósforo. A remoção de sólidos influencia nos valores de carga orgânica e bactérias do grupo coliforme, melhorando substancialmente a qualidade do esgoto a ser lançado ao meio ambiente. Contudo, a coagulação deve ser integrada a processos biológicos para conferir a qualidade de lançamento exigida pela legislação vigente.

- Por fim, é possível produzir um coagulante a partir da carepa gerada na indústria siderúrgica. A quantidade gerada é suficiente para atender o dobro da demanda instalada de tratamento de esgoto no município de Porto Alegre (ano 2013). A prática sugerida neste trabalho pode reduzir a quantidade de resíduos deslocados para aterros industriais pela indústria siderúrgica.

7. Sugestão para trabalhos futuros

- aplicar o coagulante produzido em efluentes de outras tipologias, comparando os resultados com outros coagulantes comerciais;
- desenvolver um estudo para produção de coagulante a partir da carepa em escala piloto, incluindo índices de controle estatístico de projeto;
- fazer uma avaliação econômica do processo;
- realizar avaliação qualitativa dos resíduos que não foram dissolvidos no processo de digestão.

REFERENCIAS

ADAMSON, A.W. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: 5th ed: John Wiley Sons Inc., 1990. 777 p.

AMIRTHARAJAH, A., O'MELIA, C., R., **Coagulation Process: Desestabilization, mixing and flocculation. Water quality and treatment**. Fourth Edition. Toronto. Ed. McGraw-Hill., 1990.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SWMEWW)**. 21th Edition. Washinton D.C.: APHA-AWWA-WEF, 2005.

ARAUJO, L.,A.; **Manual de Siderurgia: vol. 1 – produção**. 2^a Edição. Editora Arte & Ciência, São Paulo, 2005a. p. 470.

ARAUJO, L.,A.; **Manual de Siderurgia: vol. 2 – transformação**. 2^a Edição. Editora Arte & Ciência, São Paulo, 2005b. p. 511.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004. Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71p.

AWWA-APHA-WEF, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Editado por Eaton, A.D; Clesceri, L.S.; Rice, E.W.; Greenberg, A.E. 21th Edition. Washington: American Public Health Association, 2005;

BAGATINI, C.; M.; **Estudo da reciclagem da carepa através de briquetes autorredutores para uso em forno elétrico a arco**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M), UFRGS, Porto Alegre, 2011.

BARBUSINSKI, K. Fenton reaction – controversy concerning the chemistry. **Ecological Chemistry and Engineering S**. Gliwice. v. 16, n. 3. 2009.

BELAN, F., I., **Water Treatment 3th ed**. Mir Publishers. Moscow, 1980.

BIELSKI, B. H. J., CABELLI, D. E., ARUDI, R.L., Reactivity of HO₂/O₂⁻ Radicals in aqueous solutions. **Journal Physical Chemical**. v. 14. n. 4, p. 1041, 1985.

BRATBY, J. **Coagulation and Flocculation: with emphasis on water and wastewater treatment**. Croydon: Uplands Press Ltd, 1980. 354p.

BUZIN, P. J. W. K., **Desenvolvimento de briquetes autorredutores a partir de carepas de processamento siderúrgico para utilização em forno elétrico a arco**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M), UFRGS, Porto Alegre, 2009.

CUNHA, A., F., FILHO, G. A., JÚNIOR, Á. M., 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, out.-dez.2006a.

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

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Process design manual for suspended solids removal**. Technology Transfer. EPA-625/1-75-003a, Washington, 1975.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Iron**. Environmental health effects research series. EPA-600/1-78-017, p. 360. Washington, 1978.

FAGUNDES, R. M. S. **Dissolução de Óxidos Formados a altas temperaturas nos aços elétricos variando-se a temperatura e concentração da solução ácida na decapagem**. 2009, 74 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, UFMG, Belo Horizonte, 2008.

FAN, M., BROWN, R., C., WHEELLOCK, T., D., COOPER, T., A., NOMURA, M., ZHUANG, Y.. Production of a complex coagulant from fly ash. **Chemical Engineering Journal**, 106, p. 269-277. 2005.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of Chemical Society**, v. 65, p. 899-911, 1894.

GERDAU. GERDAU 2013. Disponível em: < <http://www.gerdau.com/swf/pt-BR/processo-de-producao-do-aco/processo-de-producao-do-aco-conheca.aspx>>. Acessado em 01/06/2013.

GREENWOOD, R., KENDALL, K.. Selection of suitable dispersants for aqueous suspensions of zirconia and titania powders using acoustophoresis. **Journal of European Ceramic Society**, v. 19, p. 479-488. 1999.

HABER, F., WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London**. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 147:332, 1934.

HUANG, C. P., DONG, C. Advanced chemical oxidation: its present role and potencial future in hazards waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361-377, 1993.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de Sustentabilidade de 2013**. IAB 2013. Disponível em:

http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/biblioteca/Relatorio_Sustentabilidade_2013_web_v02.pdf . Acessado em: 01/06/2013.

KUNZ, A., ZAMORA, P. P., Novas tendências no tratamento de Efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82. 2002.

LEPREVOST, A., **Química Analítica dos minerais**. Livros técnicos e Científicos Editora Ltda., Rio de Janeiro. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. p. 393. 1975.

LETTERMAN, R. D., AMIRTHARAJAH, A., O'MELIA, C., R.. Coagulation and Flocculation. In: **LETTERMAN, R. D. (ed.) Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies, 5th ed.** American Water Works Association, New Yourk, McGraw-hill, chapter 6. 1999.

LI, R., HE, C., HE, Y.. Preparation and characterization of poly-silicic-cation coagulant from industrial wastes. **Desalination**, 319, p. 85-91. 2013.

LINS, F., F., ADAMIAN, R., **Minerais coliodais, teoria DLVO estendida e forças estruturais**. Série Tecnologia mineral, 78. CETEM/MCT, Rio de Janeiro. 2000.

LICSKÓ, I. Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron (III) salts. **Water Science Technology**, v.40, n. 4-5, p. 103-111, 1997.

MOURÃO, B., M.; YOKOJI, A.; MALINOVSKYJ, A.; LEANDRO, C., A., S.; TAKANO, C.; QUITES, E., E., C.; GENTILE, E., F.; LENZ e SILVA, G., F., B.; BOTOLA, J., R.; GONÇALVES, M.; FACO, R., J.; **Introdução a Siderurgia**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, São Paulo, 2007.

MARA, D., D.; SILVA, A., S.; **Tratamentos biológicos de águas residuárias lagoas de estabilização**. ABES; Rio de Janeiro, 1979.

MENEZES, J. C. S. S., **Produção de coagulantes férricos na mineração de carvão**. 2009. 120 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M), UFRGS, Porto Alegre, 2009.

NAIR, T. A., AHAMMED, M.M.. The reuse of water treatment sludge as a coagulant for pos-treatment of UASB reactor treating urban wastewater. **Journal of Cleaner Production**, In Press, p. 1-10. 2013.

NIU, X., LI, X., ZHAO, J., REN, Y., YANG, Y. Preparation and coagulation efficiency of polyaluminium ferric silicate chloride composite coagulant from wastewater of high-purity graphite production. **Journal of Environmental Science**, 23(7), p. 1122-1128. 2011.

PEREIRA, A., O., CARON, M., L., E.. **Manual de Siderurgia**. Edição da ASSETEC. Editora Escritos Ltda. São Paulo. 1967, 463p.

POULIN, É., BLAIS, J. F., MERCIER, G.. Transformation of red mud from aluminium industry into a coagulant for wastewater treatment. **Hydrometallurgy**, 92, 16-25. 2008.

POURBAIX, M.; Atlas D'Equilibres Electrochimiques, Paris, p. 130-145, 1963.

RAO, S.R., FINCH, J. A., KUYUCAK, N., Technical note ferrous-ferric oxidation in acid mineral process effluents: comparison of methods. **Minerals Engineering**, v. 8, n.8, p. 905-911, 1995.

RAO, S.R., GEHR, M., REINDEAU, M., FINCH, J.A., Acid mine drainage as a coagulant. **Minerals Engineering**, v. 5, n.9, p. 1011-1020, 1992.

RAVINA, L. **Everything you want to know about Coagulation & Flocculation**. Staunton: Zeta-Meter Inc. 1993. 36p.

RAZUMOVSKII, S. D., OVECHKIN, V. S., KONSTANTINOVA, M.L., ZAIKOV, G.E., **The kinetics of the reaction of ozone with hydroperoxyl ions in aqueous solutions**. Institute of chemical Physics, Academy of Sciences of the USSR. Moscow. n. 2, p. 289-293. 1979.

RECKZIEGEL, V., N.; **Característica para o aproveitamento do resíduo de um triturador de sucata em uma usina siderúrgica**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M), UFRGS, Porto Alegre, 2012.

SAWYER, C.N., McCARTY, P.L., **Chemistry for Environmental Engineers**. New York, Mc Graw Hill Book Company, 4th ed, 1994

SCHWERTMANN, U., CORNELL, R. M., **Iron oxides in the laboratory, preparation and characterization**. Second, Completely Revised and Extended Edition. Verlagsgesellschaft mbH (VHC), 2000.

SCHWERTMANN, U. **Solubility and dissolution of iron oxides**. Plant and Soil, v. 130, p. 1-25, 1991.

SHAMMAS, N., K.. Coagulation and Flocculation. In: WANG., L., K., HUNG, Y.-T., SHAMMAS, N., K. **Physicochemical Treatment Process: A Handbook of Environmental Engineering, Vol. 3**. The Humana Press, New Jersey, chapter 4, 2005.

SILLANPÄÄ, M. E. T., KURNIAWAN, T. A., **Degradation of chelating agents in aqueous solutions using advanced oxidation process (AOP)**. Elsevier Science. Mikkeli, Chemosphere 83. p. 1443-1460. 2011.

SILVA, F., L.. **Melhoria da qualidade superficial em barras laminadas**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M), UFRGS, Porto Alegre, 2010.

SINGER, P. C., RECKHOW, D. A. Chemical Oxidation. In: **LETTERMAN, R. D. (ed.) Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies, 5th ed.** American Water Works Association, New Yourk, McGraw-hill, chapter 12. 1999.

SNF-FLOERGER. **Water soluble polymers Flocculation Coagulation**. Downloads Brochures. Disponível em <http://www.snf-group.com/Downloads.html>. acessado em 26 de maio de 2013.

STAEHELIN, J., HOIGNÉ, J., **Decomposition of ozone in water: rate of initiation by Hydroxide ions and Hydrogen Peroxide**. Environ. Sci. Technol. v. 16, n. 10, p. 676-681. 1982.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry: Equilibria and rates in natural waters**. 3rd ed, New York: Willey-Interscience, 1996. 1024p.

SUN, T., LIU, L., WANG, L., ZHANG, Y.. Preparation of a novel inorganic polymer coagulant from oil shale ash. **Journal of Hazardous Materials**, 185, p. 1264-1272. 2011.

TAKANO, C.; DEODORO, J., T., C.; NASCIMENTO, R., C.; MOURÃO, M., B., LENZ, G.; MARTINS, D., S.; A reciclagem de resíduos sólidos. In: **Seminário Nacional sobre reuso/reciclagem de resíduos sólidos industriais**, 2000, São Paulo. São Paulo: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP, 2000.

TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON F., STENSEL F., H.D., **Wastewater Engineering Treatment and Reuse: Metcalf & Eddy**. Boston McGraw, 2004. 1819p.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY – USGS, **Chemistry of iron in natural water**, First Edition, Washington D.C., p. 359, 1962.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY – USGS, **Study and Interpretation of the chemical characteristics of natural water**, Second Edition by John D. Hem, Washington D.C., p. 359, 1970.

VOLTAN, P., E., N., **Avaliação da ruptura e do recrescimento de flocos na eficiência de sedimentação em água com turbidez elevada**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento, USP, São Carlos, 2007.

VON SPERLING, M., **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3ª Ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005. 428p.

WALLING, C., Fenton's Reagent Revisited. **Accounts of Chemical Research**. Vol. 8, p. 125. 1975.

YING, F., JICHAO, Z., YANZHENG, W., YANZHEN, Y.. Resource preparation of poly-Al-Zn-Fe (PAZF) coagulant from galvanized aluminum slag: Characteristics, simultaneous removal efficiency and mechanism of nitrogen and organic matters. **Chemical Engineering Journal**, 203, p. 301-308. 2012.

ZHANG, W., ZHANG, T., XI, L., GU, H., HU, Y., GU, H., ZHANG, Y.. Preparation of new type poly-silicate coagulant and its coagulation property. **Energy Procedia**, 17, p. 1627-1634. 2012.

World Steel Association, 2013, Dados estatístico de produção anual de aço no mundo. Disponível em: <<https://www.worldsteel.org/statistics/crude-steel-production.html>>

Acessado em 10/01/2014.

ANEXO I

ANÁLISE VIA ÚMIDA DE Fe^{TOTAL}

- 25 ou 1 mL de amostra (depende do quanto se tem de amostra);
- 15 mL de HCl (ácido clorídrico) concentrado;
- 2 mL e SnCl_2 (cloreto estanoso) 15%;
- ferver 7-10 minutos;
- NaClO_3 (clorato de sódio) 0,68% até ficar amarelo;
- adicionar SnCl_2 (cloreto estanoso) 15% gota a gota até o desaparecimento da coloração amarela, com excesso de 2 gotas;
- esfriar a temperatura ambiente (melhor menor que 20°C);
- adicionar 15 mL de cloreto de mercúrio 5%;
- neste momento, deve aparecer um precipitado sedoso. (se este precipitado for cinza-preto, deve-se repetir do início, com nova amostra);
- adicionar 15 mL da mistura ácida ou substituir isso pela adição de 10 mL H_2SO_4 (ácido sulfúrico) 1:1 + 5 mL de ácido fosfórico;
- 6-8 gotas de indicador (difenilamino sulfonato de sódio 0,20%);
- Titular com dicromato 1N (para maiores quantidades de ferro) ou 0,01N.

Cálculo:

$$\text{Fe t (g/l)} = \frac{\text{ml gasto} \times \text{normalidade} \times 0,05584 \times 1000}{\text{Volume da amostra}}$$

OBS: Fe^{3+} é a diferença do Fe^{total} e Fe^{2+}

ANÁLISE VIA ÚMIDA DE Fe^{2+}
(Método Analítico para Ferro BIVALENTE)

- 25 ou 1 mL de amostra (depende do quanto se tem de amostra);
- 10 mL de HCl (ácido clorídrico) 4N;
- 5 mL de H_2PO_4 ácido fosfórico concentrado;
- 6-8 gotas de indicador (difênilamino sulfonato de sódio 0,20%);
- Titular com dicromato 1N (para maiores quantidades de ferro) ou 0,01N

Cálculo:

$$\text{Fe } 2+ \text{ (g/l)} = \frac{\text{ml gasto} \times \text{normalidade} \times 0,05584 \times 1000}{\text{Volume da amostra}}$$