

DANIEL MAJUSTE

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Dissertação de Mestrado:

**TRATAMENTO DA LAMA FINA GERADA NA LAVAGEM DE GASES DO
CONVERTEDOR AOD-L, NA PRODUÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL,
VISANDO À RECUPERAÇÃO DE CROMO E NÍQUEL**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Borges Mansur

Belo Horizonte,
Escola de Engenharia da UFMG
2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Dissertação de Mestrado:

**TRATAMENTO DA LAMA FINA GERADA NA LAVAGEM DE GASES DO
CONVERTEDOR AOD-L, NA PRODUÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL,
VISANDO À RECUPERAÇÃO DE CROMO E NÍQUEL**

Autor: Daniel Majuste

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Borges Mansur

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título de
MESTRE em ENGENHARIA QUÍMICA

Belo Horizonte

2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“Tratamento da lama fina gerada na lavagem de gases do
convertedor AOD-L, na produção do aço inoxidável,
visando à recuperação de cromo e níquel”**

Daniel Majuste

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

87ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 26 DE FEVEREIRO DE 2007 POR:

Achilles Junqueira Dutra

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra.
Dr. – COPPE/UFRJ

Sônia Denise Ferreira Rocha

Prof. Sônia Denise Ferreira Rocha
Dr. – DEQ/UFMG

Marcelo Borges Mansur

Prof. Marcelo Borges Mansur
Dr - Orientador – DEQ/UFMG

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmãos, pelo amor;

Aos meus familiares, pelo carinho e apoio;

Ao DEQ/UFMG, pela oportunidade;

Ao professor Marcelo B. Mansur, pela amizade e excelente orientação;

À Gerência Ambiental da ACESITA S/A, por tornar o estudo possível;

Aos amigos Isac Q. Pessoa e Elson C. Gomes da ACESITA S/A, pelo suporte;

À professora Sônia D. F. Rocha, pelo acompanhamento e sugestões;

À professora Liséte C. Lange do DESA/UFMG, pela participação;

À professora Virgínia S. T. Ciminelli do DEMET/UFMG, pela contribuição;

À Flávia D. Mendes, Tiago V. Berni, Izabella B. Lanna e Felipe H. Guimarães da CVRD S/A, pelos ensaios na autoclave;

À Ilda de S. Batista, João A. Ribeiro e Andréia B. Henriques do DEMET/UFMG; e à Isabel de S. B. Carvalho e Roberto C. Lois do DEMIN/UFMG, pelas análises realizadas;

Ao Alexandre B. de Almeida e Fernando S. Magalhães do DEQ/UFMG, pelos ensinamentos;

À aluna de iniciação científica Ana Paula de M. Mati, pela companhia e dedicação;

Ao Júlio Cezar Balarini, pelo auxílio;

Aos amigos do DEQ/UFMG, pela boa convivência e constante aprendizado;

Ao amigo Jorge H. B. Cortez, pelo dia a dia;

À CAPES, pelo suporte financeiro;

À estabilidade cristalina da cromita;

Ao otimismo sobrenatural.

RESUMO

Em 2004, foram geradas pela ACESITA S/A cerca de 24 mil t de lamas na lavagem de gases do convertedor AOD-L, na produção do aço inoxidável. A fração fina deste material, cerca de 15 mil t, constitui um passivo ambiental contendo Fe, Cr e Ni. Técnicas como aglomeração por briquetagem e separação magnética visando a sua reciclagem no processo não apresentaram resultados satisfatórios. Neste sentido, em função da granulometria do material e teores de Cr e Ni na lama fina (LF), estudou-se a possibilidade de aplicação da hidrometalurgia como alternativa de tratamento do resíduo. Assim, no presente trabalho, fez-se um estudo da caracterização e lixiviação da LF. Verificou-se que este resíduo, classificado como resíduo perigoso (classe I), é constituído de partículas com diâmetro médio de 1 μm , e teor de umidade de $(33 \pm 2) \% \text{ m/m}$. Análises por DRX identificaram as fases cristalinas magnetita contendo Cr ($\text{Cr-Fe}_3\text{O}_4$), hematita (Fe_2O_3), calcita (CaCO_3) e cromita (FeCr_2O_4), óxido este um mineral do grupo dos espinélios, de difícil dissolução em meio aquoso. Nas análises por MEV/EDS identificou-se o Ni em partículas muito finas, possivelmente sob a forma metálica ou associado ao Fe e O. A amostra de LF utilizada no estudo apresentou a seguinte composição química (em $\% \text{ m/m}$): $(33,9 \pm 1,6)$ de Fe; $(10,2 \pm 0,9)$ de Cr; e $(1,4 \pm 0,1)$ de Ni, além de outros elementos como Ca, Mg, Mn e Si. A lixiviação foi realizada em duas etapas: Lixiviação L1, objetivando-se reduzir o teor de Fe, com conseqüente concentração de Cr e Ni no sólido; e Lixiviação L2, visando a extração total dos metais. Para a L1, os fatores operacionais investigados foram: tipo de agente lixiviante (H_2SO_4 e HCl), temperatura (25, 40, 55 e 70°C) e concentração de ácido (3, 6 e 12 $\% \text{ v/v}$). Nesta operação, maiores extrações percentuais de Fe e Ni foram obtidas, em comparação aos percentuais de extração de Cr. A maior seletividade e os maiores percentuais de extração de Fe foram obtidos com HCl. Na L1, foi possível reduzir o teor de Fe contido na LF em torno de 50 $\% \text{ m/m}$, associado a uma concentração de, aproximadamente, 100 $\% \text{ m/m}$ de Cr na mesma. Como desvantagens, porém, tem-se uma extração de Ni em torno de 40 $\% \text{ m/m}$ e um alto consumo de ácido. A Lixiviação L2 foi estudada em temperatura elevada (140°C) e em pressão atmosférica, sendo os fatores investigados a concentração de H_2SO_4 (60 e 65 $\% \text{ v/v}$) e a relação HClO_4/LF (0 e 4 mL/g). Nessa operação, maiores extrações percentuais de Cr e Ni, associadas a menores extrações percentuais de Fe, foram obtidas. A adição de HClO_4 favoreceu a dissolução de Cr e a seletividade para o Cr e Ni em detrimento do Fe. O aumento da concentração de H_2SO_4 , por sua vez, não favoreceu a seletividade do processo e resultou na diminuição dos percentuais de extração dos metais. A limitação técnica do aparato experimental utilizado nos ensaios da L2, entretanto, exige a investigação dessa operação em pressões elevadas.

ABSTRACT

In 2004, around 24 thousand t of AOD-L sludge were generated by ACESITA S/A in the stainless steel making process. The fine fraction of this material, around 15 thousand t, constitutes an environmental liability containing Fe, Cr and Ni. Techniques such as briquetting and magnetic separation aiming to recycle this material have not shown satisfactory results. Therefore, based on its granulometry and also on its content of Ni and Cr, the use of hydrometallurgy was investigated in this study in order to treat the fine fraction of the AOD-L sludge. The study included the characterization and leaching of the sludge. The sludge is constituted by a fine powder (mean diameter of 1 μm) containing (33 ± 2) % w/w of moisture content and it was classified as hazardous waste (class I). X-Ray diffraction analysis has identified the following crystalline phases: chromium-bearing magnetite ($\text{Cr-Fe}_3\text{O}_4$), hematite (Fe_2O_3), calcite (CaCO_3) and chromite (FeCr_2O_4), this latter a spinel oxide that is very difficult to dissolve in aqueous solutions. Scanning Electron Microscopy with Energy-Dispersive Spectrometry has pointed out that Ni is present in very fine particles, possibly in the metallic form or associated with Fe and O elements. The sludge presented the following chemical composition (in % w/w): $(33,9 \pm 1,6)$ of Fe; $(10,2 \pm 0,9)$ of Cr; $(1,4 \pm 0,1)$ of Ni, and other elements such as Ca, Mg, Mn and Si. The leaching was carried out in two steps: Leaching L1, aiming to reduce the Fe content with consequent Cr and Ni concentration in the sludge; and Leaching L2, aiming to maximize Cr and Ni extraction. For L1, the following operating factors were investigated: type of leaching agent (H_2SO_4 and HCl), temperature (25, 40, 55 and 70°C) and acid concentration (3, 6 and 12 % v/v). In this operation, a higher extraction of Fe and Ni were obtained, in comparison to the extraction of Cr. The best separation factors and Fe extraction levels were obtained in hydrochloric media. For the L1 operation, the content of Fe in the sludge was reduced around 50 % w/w while Cr was concentrated approximately 100 % w/w. The main disadvantages of L1 are the high extraction of Ni (around 40 % w/w) and the excessive consumption of acid. For L2, the tests were carried out at 140°C and atmospheric pressure condition. In the experiments, the following operating factors were investigated: H_2SO_4 concentration (60 and 65 % v/v) and HClO_4 /sludge ratio (0 and 4 mL/g). Higher extractions of Cr and Ni associated to lower extractions of Fe were obtained. The addition of HClO_4 favors the chromite dissolution and also the selectivity to Cr and Ni in detriment of Fe. The increase on the H_2SO_4 concentration, on the other hand, has not favored the selectivity of operation and resulted on the decrease of the metal extractions. However, the technique limitation of the experimental apparatus used for the L2 tests requires the investigation of this step at high pressure conditions.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1 Recuperação de metais pesados a partir de resíduo sólido gerado na produção do aço inoxidável	2
2. Objetivos	5
3. Revisão Bibliográfica	6
3.1 Aço inoxidável	6
3.1.1 Mercado do aço inoxidável	6
3.1.1.1 Valor econômico do cromo e níquel	8
3.1.2 Produção do aço inoxidável	10
3.1.2.1 Refino do aço inoxidável no convertedor AOD-L	13
3.2 Resíduos sólidos gerados na produção do aço inoxidável	14
3.2.1 Geração de lamas no controle de emissão de gases do convertedor AOD-L	16
3.2.1.1 Características das lamas geradas na lavagem de gases do convertedor AOD-L	19
3.2.1.2 Disposição da lama fina no Pátio de Resíduos	20
3.2.1.3 Reciclagem da lama grossa após aglomeração por briquetagem	22
3.2.2 Alternativas de tratamento de resíduos sólidos gerados na produção do aço inoxidável	24
3.3 Lixiviação	26
3.3.1 Tipos de agentes lixiviantes	27
3.3.2 Métodos de lixiviação	28
3.3.3 Fundamentos da lixiviação	30
3.3.3.1 Diagramas Eh x pH	34
3.3.4 Aplicações da lixiviação em sólidos contendo cromo e/ou níquel	35
3.3.4.1 Lixiviação de minerais de cromo	35
3.3.4.2 Lixiviação de minerais de níquel	38
3.3.4.3 Lixiviação de resíduos sólidos industriais contendo cromo e/ou níquel	41
3.3.5 Lixiviação de resíduos sólidos gerados na produção do aço primário	46
4. Metodologia	49
4.1 Coleta e preparação das amostras	49
4.2 Caracterização das amostras	49
4.2.1 Teor de umidade	49
4.2.2 Distribuição granulométrica	50
4.2.3 Composição mineralógica	51
4.2.4 Composição química	51
4.2.5 Periculosidade	52
4.3 Lixiviação das amostras	53
4.3.1 Lixiviação L1	54

4.3.2 Lixiviação L2	56
4.4 Materiais e reagentes	58
4.4.1 Materiais	58
4.4.2 Reagentes	59
5. Resultados e Discussão	60
5.1 Caracterização das amostras	60
5.1.1 Teor de umidade	60
5.1.2 Distribuição granulométrica	60
5.1.3 Composição mineralógica	65
5.1.4 Composição química	68
5.1.4.1 Ensaios de dissolução das amostras	74
5.1.5 Periculosidade	78
5.2 Lixiviação das amostras	78
5.2.1 Lixiviação L1	79
5.2.1.1 Análise termodinâmica da Lixiviação L1	83
5.2.1.1.1 Dissolução de ferro	84
5.2.1.1.2 Dissolução de cromo	87
5.2.1.1.3 Dissolução de níquel	90
5.2.1.2 Análise estatística da Lixiviação L1	93
5.2.1.2.1 Dissolução de ferro	94
5.2.1.2.2 Dissolução de cromo	102
5.2.1.2.3 Dissolução de níquel	107
5.2.1.3 Seletividade da Lixiviação L1	115
5.2.2 Lixiviação L2	121
5.2.2.1 Análise termodinâmica da Lixiviação L2	127
5.2.2.1.1 Dissolução da cromita	127
6. Considerações Finais	131
7. Sugestões para Trabalhos Futuros	133
8. Referências Bibliográficas	134
Anexo A - Análises químicas (método FRX)	141
Anexo B - Metodologia de determinação do teor de silício na lama fina	149
Anexo C - Resultados experimentais obtidos na Lixiviação L1	150
Anexo D - Diagramas de distribuição de espécies para o sistema $H_2SO_4 - H_2O$	152
Anexo E - Análise residual dos efeitos individuais e combinados dos fatores operacionais	155
Anexo F - Análise residual dos modelos de regressão linear definidos para a dissolução dos metais	162

1. Introdução

O atual estágio de produção industrial exige dos diversos setores da economia uma contínua revisão da política ambiental, visando o atendimento às exigências da legislação e maior competitividade no mercado. Para a adequação do setor industrial é imprescindível a realização de investimentos em tecnologias de controle de emissão de poluentes atmosféricos; tratamento e disposição final adequada de resíduos sólidos; e tratamento de efluentes líquidos antes do lançamento nos corpos receptores. Neste sentido, a minimização de impactos ambientais é um compromisso atual do setor industrial e, isoladamente, não resulta em vantagens comerciais. Para competir no mercado e atrair consumidores, os empreendedores devem identificar e implementar alternativas ecologicamente corretas, capazes de reduzir custos no processo. Como exemplos de tais alternativas sustentáveis, podem-se citar a recirculação de água na planta industrial, redução do consumo de matérias-primas e energia e ampliação da comercialização de subprodutos com outros setores. Os resíduos sólidos gerados nas indústrias, por exemplo, são subprodutos potenciais que podem possuir outras aplicações, por apresentarem valores materiais e energéticos entre os seus constituintes. No Brasil, ainda não existe uma Política Nacional de Resíduos Sólidos regulamentada, o que seria fundamental para a valorização do resíduo como subproduto e para o desenvolvimento de alternativas de tratamento desses materiais.

Um passo importante, a realização de inventários estaduais de resíduos sólidos industriais, em atendimento à Resolução CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente 313 (2002), que dispõe sobre a elaboração de Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais, permite aos órgãos competentes e à sociedade avaliar as ações adotadas no parque industrial brasileiro e, desse modo, estimula o desenvolvimento de alternativas de tratamento de resíduos, principalmente para aqueles materiais classificados como perigosos, que apresentam maiores riscos à saúde pública e ao meio ambiente quando gerenciados de forma inadequada. No Estado de Minas Gerais, por exemplo, segundo a FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente (2003), foram gerados cerca de 15 milhões t de resíduos sólidos industriais durante um ciclo de 12 meses, nos anos de 2001 e 2002. Deste total inventariado, cerca de 830 mil t foram classificadas como resíduos sólidos perigosos. Do total de resíduos perigosos, aproximadamente 66 % foram dispostos em aterros industriais e apenas 8,7 % foram destinados a reutilização, reciclagem e/ou recuperação, seja dentro ou fora das indústrias.

A disposição final de resíduos perigosos em aterro industrial requer a adoção de critérios rígidos de proteção. Além disso, o empreendedor deve realizar um tratamento preliminar do

resíduo visando minimizar a mobilidade de agentes contaminantes como, por exemplo, os metais pesados. A diminuição da mobilidade desses elementos no material disposto no ambiente reduz as possibilidades de alteração das características naturais do solo e qualidade das águas subterrâneas e superficiais. Já a implementação dos princípios de reutilização, reciclagem e/ou recuperação promove a saúde pública e o desenvolvimento sustentável, pois melhora a qualidade ambiental e contribui para o uso consciente de recursos naturais. Além disso, a adoção desses princípios minimiza o passivo ambiental do empreendimento e pode possuir potencial econômico.

Nesse sentido, percebe-se a necessidade de uma atuação conjunta - órgãos públicos, sociedade e iniciativa privada - na elaboração de políticas sustentáveis, que possibilitem a pesquisa e implementação de alternativas de tratamento dos resíduos sólidos perigosos, como um serviço social e ambiental, independentemente da lucratividade.

1.1 Recuperação de metais pesados a partir de resíduo sólido gerado na produção do aço inoxidável

A indústria metalúrgica é um setor importante no Brasil, especialmente em Minas Gerais, onde a localização de grandes empreendimentos deve-se, principalmente, à proximidade das fontes de matérias-primas. Segundo o BDMG - Banco de Desenvolvimento de Minas Gerais (2002), essa indústria apresenta três aglomerações produtivas relevantes no estado, duas localizadas na Região Metropolitana de Belo Horizonte (microrregiões de Belo Horizonte e Conselheiro Lafaiete) e a outra na Região Vale do Rio Doce (microrregião de Ipatinga).

Em geral, os diversos processos/operações realizados na indústria metalúrgica consomem grande quantidade de matérias-primas gerando um volume significativo de resíduos sólidos. De acordo com a FEAM (2003), aproximadamente 75 % dos resíduos sólidos industriais inventariados em Minas Gerais no período considerado foram gerados na indústria metalúrgica, responsável, ainda, por aproximadamente 95 % dos resíduos classificados como perigosos no estado. A siderurgia, atividade que pertence à indústria metalúrgica e, em Minas Gerais, segundo o IBS - Instituto Brasileiro de Siderurgia (2005), responde por aproximadamente 40 % da produção nacional de aço, gera um volume considerável de resíduos sólidos e, parte destes, com potencial elevado de agressão ao meio ambiente.

Segundo BENQUERER (2000), apesar dos investimentos realizados na última década no tratamento de resíduos gerados na siderurgia, ainda existem materiais sendo dispostos no meio

ambiente, o que representa oportunidades a serem exploradas. A presença de metais pesados em determinados resíduos dispostos no meio ambiente estimula o desenvolvimento de tecnologias visando à recuperação desses elementos, processos estes que podem representar uma solução com potencial ambiental e econômico. Na produção do aço inoxidável, por exemplo, alguns resíduos contêm os metais cromo e níquel devido ao consumo desses recursos no processo. Os materiais gerados no controle de emissão de gases de fornos e convertedores, por exemplo, contêm cromo e níquel, metais com potencial de contaminação ambiental e valor econômico (SOBRINHO e TENÓRIO, 2000a).

Segundo o ISSF - International Stainless Steel Forum (2005), o Brasil foi responsável, em 2004, por aproximadamente 1,8 % da produção mundial. No Brasil, a produção está concentrada na ACESITA S/A, empreendimento localizado na Região Vale do Rio Doce, em Minas Gerais. Segundo a ACESITA (2005), cerca de 578 mil t de resíduos sólidos foram gerados na planta industrial em 2004 e, deste total, cerca de 24 mil t correspondem às lamas geradas na lavagem de gases do convertedor AOD-L (do inglês *Argon Oxygen Descarburation - Lance*), resíduo que contém cromo e níquel entre os seus constituintes. Atualmente, toda a fração fina da lama gerada no convertedor AOD-L (aproximadamente 62 % do total) é disposta em aterro, o que caracteriza um passivo ambiental.

O tratamento da lama fina, resíduo sólido classificado como perigoso por CORREA (2003), vem sendo investigado com vistas à recuperação de cromo e níquel, metais tóxicos e de diversas aplicações no setor industrial. A aplicação da separação magnética como alternativa de concentração desses metais para posterior reciclagem na produção do aço inoxidável, bem como a aglomeração do resíduo por briquetagem, ainda não se mostraram tecnicamente viáveis. Nesse sentido, o propósito da presente Dissertação de Mestrado é avaliar a aplicação da hidrometalurgia como alternativa de tratamento da lama fina, visando a recuperação de cromo e níquel. Na Figura 1.1 são apresentadas as etapas da rota hidrometalúrgica proposta. Inicialmente, a lama fina, material fornecido pela ACESITA S/A, foi coletada, preparada e caracterizada quanto aos seus parâmetros físicos e físico-químicos. Em seguida, avaliou-se a extração dos metais por lixiviação ácida, sendo esta seletiva ou total. O tratamento do licor obtido na lixiviação da lama fina, entretanto, não foi realizado neste estudo por limitação de tempo. No entanto, a precipitação apresenta-se como uma possível alternativa a ser investigada futuramente na recuperação dos metais presentes no licor de lixiviação, operação esta escolhida pela simplicidade operacional e baixo custo.



Figura 1.1 – Tratamento da lama fina por hidrometalurgia.

Considerando-se a presença de cromo e níquel na lama fina gerada na lavagem de gases do convertedor AOD-L da ACESITA S/A, na produção do aço inoxidável, e a disposição final desse resíduo no meio ambiente, os benefícios do seu tratamento são:

- Ambientais: pela conservação de recursos naturais e minimização dos riscos de contaminação do solo e águas subterrâneas e superficiais. Tendo em vista o abastecimento público, a qualidade do aquífero sob a área de instalação do local utilizado para a disposição do resíduo deve ser preservada;
- Sociais: pela promoção da saúde e bem-estar da população que reside na comunidade localizada no entorno da área utilizada para a disposição da lama fina;
- Econômicos: pela redução dos custos de disposição do resíduo devido à menor toxicidade e volume efetivamente gerado na planta industrial, recuperação de metais com alto valor agregado e valorização da lama fina como subproduto.

Diante de tais benefícios, justifica-se o interesse pelo desenvolvimento da rota hidrometalúrgica de tratamento proposta neste trabalho. Neste contexto, a presente Dissertação de Mestrado encontra-se apresentada na seguinte disposição:

- Capítulo 2: objetivos gerais e específicos;
- Capítulo 3: revisão bibliográfica de temas pertinentes ao estudo;
- Capítulo 4: metodologias experimentais;
- Capítulo 5: apresentação dos resultados e discussão;
- Capítulo 6: considerações finais;
- Capítulo 7: sugestões para trabalhos futuros;
- Capítulo 8: referências bibliográficas.

2. Objetivos

O objetivo principal desta pesquisa é investigar a etapa de lixiviação dos metais ferro, cromo e níquel presentes na lama fina gerada na lavagem de gases do convertedor AOD-L da ACE-SITA S/A, na produção do aço inoxidável. A operação de lixiviação é parte integrante da rota hidrometalúrgica proposta no presente trabalho como alternativa de tratamento do resíduo em questão.

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

Caracterização da lama fina: determinação do teor de umidade, granulometria, composição mineralógica, composição química e periculosidade;

Lixiviação da lama fina: extração de ferro, cromo e níquel em meio ácido, em condições variadas. O estudo engloba a avaliação técnica de duas situações distintas: (1) a lixiviação em pressão atmosférica e temperaturas relativamente baixas e moderadas visando a remoção seletiva do ferro e concentração de cromo e níquel no resíduo; e (2) a lixiviação total dos metais em temperatura relativamente elevada e em pressão atmosférica.

3. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, faz-se uma revisão bibliográfica acerca do estudo proposto. Inicialmente, na seção 3.1, define-se o aço inoxidável e apresentam-se aspectos relacionados ao mercado e processo produtivo. A seção 3.2 aborda os resíduos sólidos gerados nessa atividade e possíveis alternativas para o tratamento desses materiais. A seção 3.3 apresenta a aplicação da hidrometalurgia na extração de cromo e níquel, abordando a operação de lixiviação.

3.1 Aço inoxidável

De acordo com CHIAVERINNI (1984), os aços inoxidáveis constituem um grupo de aços resistentes à corrosão contendo, pelo menos, 10,5 % de cromo e elementos de liga como níquel, molibdênio, manganês, silício, titânio e nióbio. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis depende da quantidade de cromo adicionado ao material e, em geral, os melhores tipos possuem um teor superior a 20 % de cromo. Esse elemento, distribuído de forma homogênea na superfície do material, absorve o oxigênio do ar atmosférico formando uma camada fina, contínua e aderente sobre o metal base (denominada camada passiva), que o protege dos ataques corrosivos do meio ambiente.

Os elementos de liga, por sua vez, são adicionados ao material para aumentar a resistência à corrosão em condições especiais e melhorar as propriedades físicas e mecânicas, o que garante ao produto final diversas aplicações. Entre os elementos de liga, a adição do níquel, de acordo com PECKNER e BERNSTEIN (1977), melhora a resistência mecânica do material e aumenta a resistência à oxidação em altas temperaturas e atmosferas neutras de cloretos. Segundo CHIAVERINNI (1984), materiais contendo simultaneamente cromo e níquel, denominados aços inoxidáveis austeníticos, constituem os melhores tipos de materiais resistentes à corrosão. Outros tipos são representados pelos aços inoxidáveis ferríticos, materiais contendo apenas cromo, e aços inoxidáveis martensíticos, materiais contendo cromo e carbono residual acima de 0,1 %.

3.1.1 Mercado do aço inoxidável

O aço inoxidável é um material amplamente utilizado pela sociedade. Além da resistência à corrosão, esse material possui outras vantagens que o distinguem do aço primário como, por exemplo: baixa rugosidade superficial; boa soldabilidade; resistência mecânica em altas e baixas temperaturas; possibilidade de conformação por métodos diferentes; facilidade de limpeza; e potencial elevado de reciclagem. Segundo o NUCLEO INOX - Núcleo de Desenvol-

vimento Técnico Mercadológico do Aço Inoxidável (2005), os principais consumidores são representados pelos fabricantes de tanques, tubulações, peças e equipamentos utilizados no setor industrial; fabricantes de instrumentos cirúrgicos, móveis e utensílios domésticos; e empreendedores da construção civil e arquitetura.

Na Figura 3.1 é apresentada a produção mundial do aço inoxidável no período de 1990 a 2004 e projeção de mercado para esse material até 2010. Verifica-se um crescimento significativo da produção mundial nos últimos quinze anos. Segundo o ISSF (2005), o crescimento anual médio estimado para o período de 2004/2010 é de aproximadamente 5,1 %, calculado ponderando-se uma projeção futura com comportamentos linear e exponencial. Em 2004, a produção mundial do aço inoxidável foi de aproximadamente 24,6 milhões t, sendo a Ásia responsável por cerca de 48,4 % deste total e as Américas por cerca de 11,9 %.

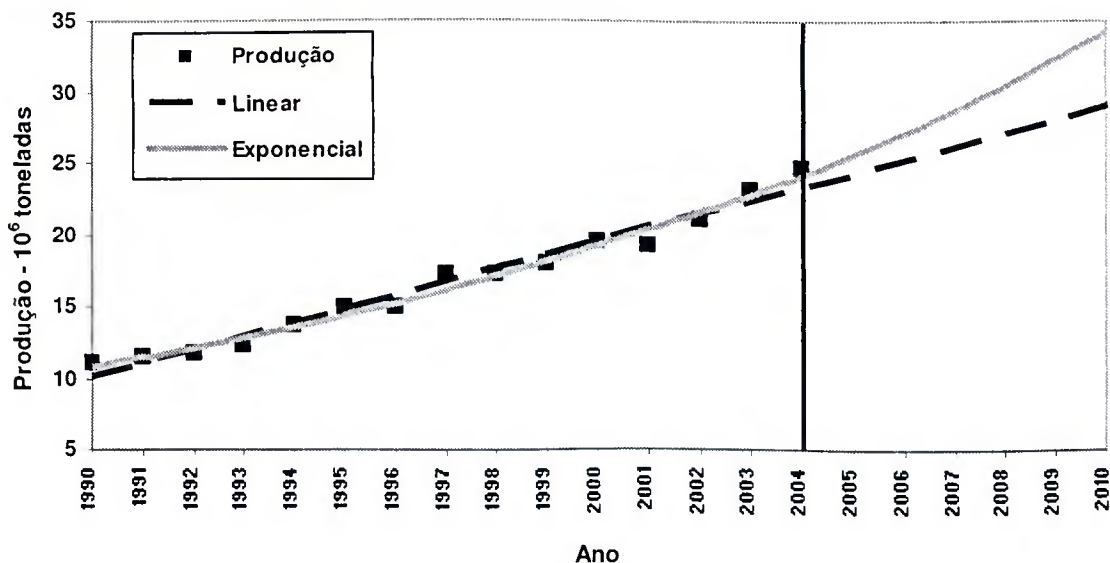


Figura 3.1 – Produção mundial do aço inoxidável no período 1990-2004 e projeção de mercado para o período 2004-2010 (adaptado de ISSF, 2005).

Segundo o ISSF (2005), o Brasil, único produtor localizado na América Latina, foi responsável por aproximadamente 1,8 % da produção mundial em 2004. Na Figura 3.2 é apresentada a produção nacional do aço inoxidável no período de 1998 a 2004. Verifica-se um crescimento progressivo da produção nesse período, predominância histórica dos produtos planos, usualmente comercializados na forma de bobinas e chapas, e menor produção de produtos longos, comercializados na forma de tubos, barras, fios, etc. Acompanhando o crescimento da produção, o consumo do aço inoxidável no Brasil também vem aumentando nos últimos

anos. Segundo o NUCLEO INOX (2005), em 2004, cerca de 1,25 kg de aço inoxidável foi consumido por habitante, valor este 7,5 % superior ao obtido em 2003.

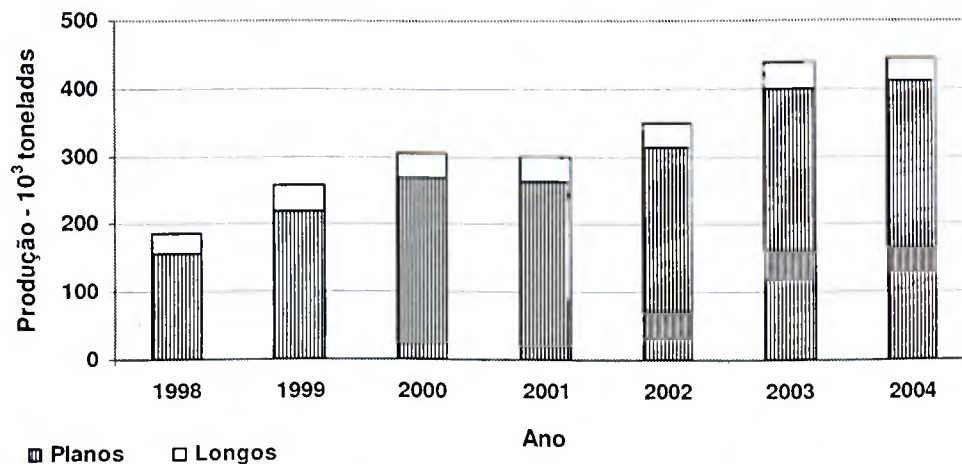


Figura 3.2 – Produção nacional do aço inoxidável no período 1998-2004 - produtos planos e produtos longos (adaptado de NUCLEO INOX, 2005).

De acordo com os resultados obtidos no mercado nacional e mundial, conclui-se que a produção do aço inoxidável é uma atividade industrial em crescimento e, por isso, com potencial de investimento no desenvolvimento dos processos e em novas alternativas de controle da poluição ambiental, como o tratamento de resíduos sólidos. Além da minimização do impacto ambiental, o tratamento de resíduos pode resultar em redução de custos no processo. Por exemplo, a implementação de rota hidrometalúrgica de tratamento da lama fina pode apresentar potencial econômico, devido ao valor dos metais cromo e níquel a serem recuperados.

3.1.1.1 Valor econômico do cromo e níquel

O valor econômico do cromo e níquel deve-se às diversas aplicações destes no setor industrial. O cromo é utilizado na manufatura de pigmentos; curtimento de couros e peles; revestimento de peças metálicas e produção de materiais refratários. Porém, segundo USGS - U. S. Geological Survey (2005), o cromo é utilizado principalmente na produção de ligas ferro-cromo (Fe-Cr), ligas especiais como ligas ferro-silício-cromo (Fe-Si-Cr) e ligas de alto, médio e baixo teor de carbono (Fe-Cr-AC, Fe-Cr-MC e Fe-Cr-BC, respectivamente).

As principais aplicações do níquel estão no revestimento de peças metálicas; produção de baterias recarregáveis, componentes eletrônicos e catalisadores; produção de moedas e pro-

dução de ligas ferrosas e não-ferrosas. De acordo com USGS (2005), aproximadamente 65 % do níquel primário produzido no mundo é consumido na produção do aço inoxidável.

Enquanto o cromo é comercializado principalmente sob a forma de cromita, ligas Fe-Cr e cromo metálico com pureza superior a 99 %, as matérias-primas de níquel são comercializadas por classe em derivados de alta pureza (níquel metálico com pureza superior a 99 %) e derivados de teor intermediário (ligas Fe-Ni, concentrados sulfetados, óxidos e sinter de níquel com pureza entre 20 - 96 %). Segundo o DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral (2005), o consumo de cromo no Brasil está relacionado à produção de ligas Fe-Cr (99,5 %) e indústria refratária (0,5 %). O país não produz compostos químicos de cromo desde 1998 e, em 2004, cerca de US\$ 29,6 milhões foram gastos em importações, 91 % dessas oriundas do Mercosul e União Européia.

Já o consumo de níquel está relacionado à produção de aço inoxidável, ligas não-ferrosas e superligas e uso na galvanoplastia. Com relação aos compostos químicos, de acordo com a ABIQUIM - Associação Brasileira das Indústrias Químicas (2005), o país produz somente sulfato de níquel e possui capacidade instalada para 3.300 t/ano. De acordo com o DNPM (2005), o país importou cerca de 1.495 t de compostos de níquel em 2004, valor este 46 % superior ao ano anterior.

Com relação ao valor econômico, a evolução do preço médio desses metais no período de 1990 a 2005, em transações realizadas no mercado norte americano e bolsa LME (do inglês, *London Metal Exchange*) é apresentada na Figura 3.3. Observa-se uma leve oscilação do preço médio do cromo no período considerado (US\$ 5.272 - 7.584/t) e a justificativa para o declínio do preço médio a partir de 1998 não foi encontrada na literatura. O preço médio do cromo não é publicamente negociado no mercado, sendo divulgado por produtores, consumidores e institutos especializados. Com relação ao preço médio do níquel, verifica-se uma ascensão acentuada nos últimos anos e a valorização histórica em 2005 (US\$ 15.690/t). De acordo com a LME (2006), a demanda global de níquel vem crescendo, em média, 7 % ao ano desde 2000, e a principal razão para o crescimento deve-se ao aumento da demanda na produção do aço inoxidável, sobretudo por parte de siderúrgicas chinesas. O preço do níquel influencia o preço do aço inoxidável, estimulando a produção de materiais sem níquel ou a substituição do aço inoxidável por materiais ferrosos ou não ferrosos, quando essa opção é viável.

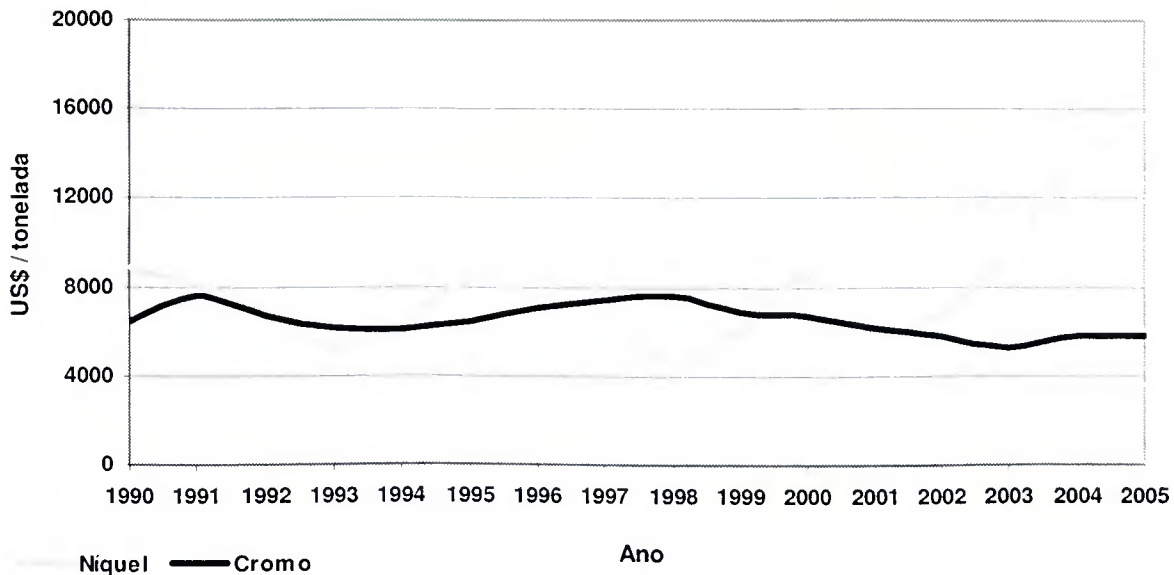


Figura 3.3 – Preço médio do cromo e níquel (pureza superior a 99 %) no período 1990-2005 (adaptado de USGS, 2005; LME, 2006).

3.1.2 Produção do aço inoxidável

No Brasil, a produção do aço inoxidável está concentrada na ACESITA S/A. Na Figura 3.4 é apresentado um fluxograma de processo simplificado adotado neste empreendimento. Apesar de outros processos serem mundialmente adotados na produção do aço inoxidável (CHOLET *et al.*, 1998), apenas o processo AOD-L (do inglês, *Argon Oxygen Descarburation - Lance*) será apresentado nesta pesquisa, visto que este representa o processo gerador do resíduo sólido de interesse, a lama fina.

Pela Figura 3.4, verifica-se que a produção do aço inoxidável na ACESITA S/A se inicia com a produção do ferro gusa em alto-fornos e ligas ferro-cromo-alto carbono (Fe-Cr-AC) em forno elétrico de redução, a partir do minério de ferro e cromita, respectivamente. As ligas Fe-Cr-AC e as sucatas de aço inoxidável são fundidas nos fornos elétricos a arco, enquanto o ferro gusa segue para etapa de pré-tratamento, visando reduzir o teor de fósforo, enxofre e silício, e, assim, garantir a qualidade do aço inoxidável. O ferro gusa tratado é misturado ao produto obtido nos fornos elétricos a arco, formando um banho metálico (pré-metal) que contém cerca de 4 % de carbono. Considerando-se as especificações de qualidade do aço inoxidável (teor máximo de carbono igual a 0,05 %), faz-se necessário reduzir o teor desse elemento até a faixa especificada. Então, o pré-metal é carregado no convertedor AOD-L para o processo de refino ou descarburagem do banho metálico.

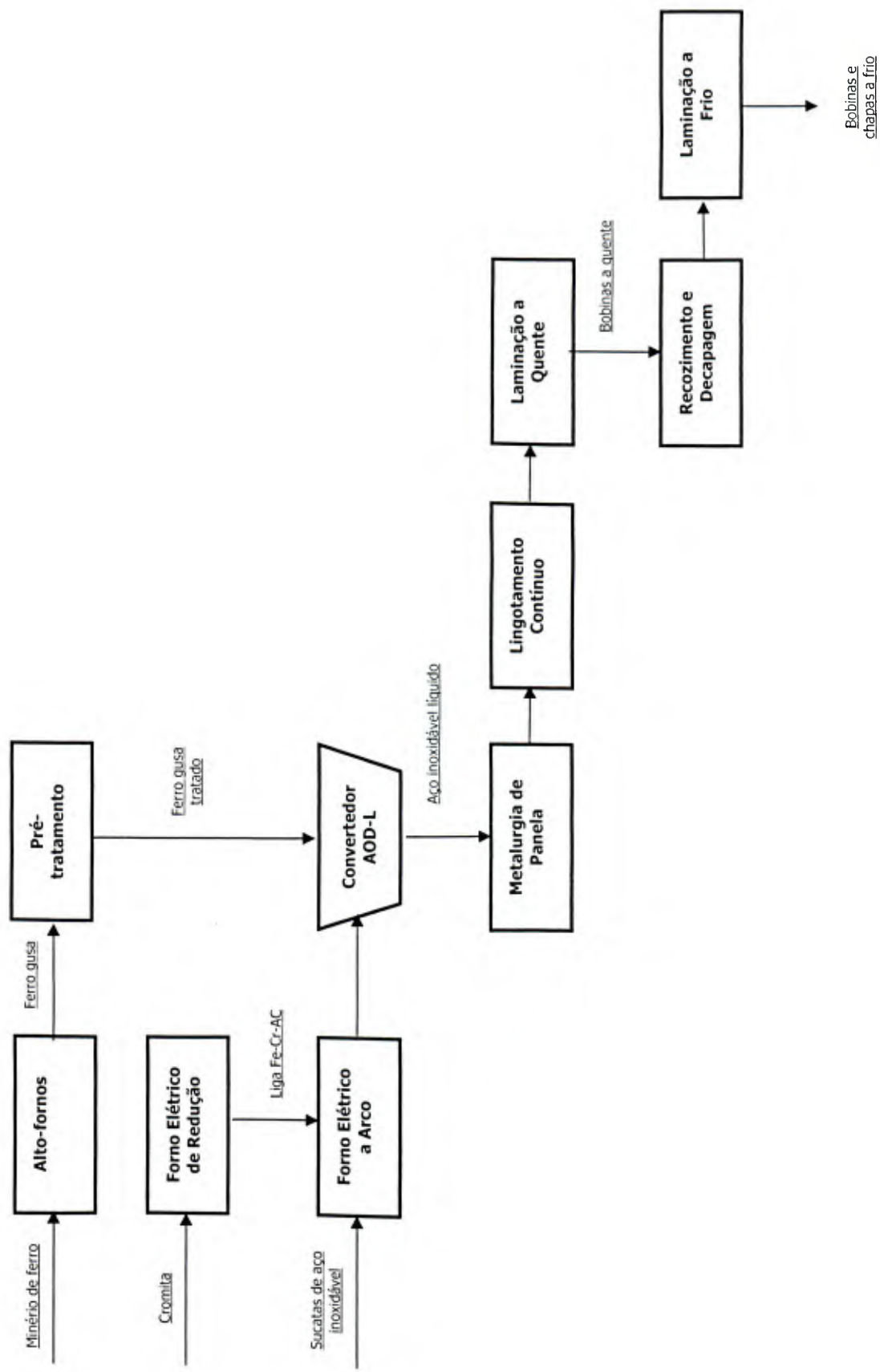


Figura 3.4 – Fluxograma simplificado de processo produtivo do aço inoxidável na ACESITA S/A (ACESITA, 2003).

Após o refino no convertedor AOD-L, o aço inoxidável líquido segue para a metalurgia de panela visando remover as impurezas, garantir a especificação de qualidade do produto final e ajustar a temperatura para a próxima etapa, o lingotamento contínuo. Nesta etapa, o aço inoxidável líquido é transformado em placas que, em seguida, passam por etapas de conformação na laminação a quente. O material laminado (bobinas a quente) segue, então, para etapas de recozimento e decapagem, visando garantir o aspecto superficial e permitir a laminação a frio. Ao final dessa etapa, o aço inoxidável pode ser comercializado na forma de bobinas e chapas.

De acordo com CHOLET *et al.* (1998), o processo AOD (do inglês, *Argon Oxygen Decarburation*) é o principal adotado no refino do aço inoxidável. A relevância desse processo em relação às outras tecnologias disponíveis está associada a benefícios como custo, produtividade e qualidade do material produzido. O convertedor AOD é um vaso de aço aberto, em forma de barril, revestido internamente com material refratário e com ventaneiras na parte inferior para a injeção de gás oxigênio e gás inerte ao convertedor.

O convertedor AOD-L, ilustrado na Figura 3.5, representa uma evolução do convertedor AOD via a incorporação de uma lança no topo do equipamento, o que permite aumentar a taxa de injeção de oxigênio e gás inerte no banho metálico e, assim, favorecer as reações de decarburação, diminuindo o tempo de processo.

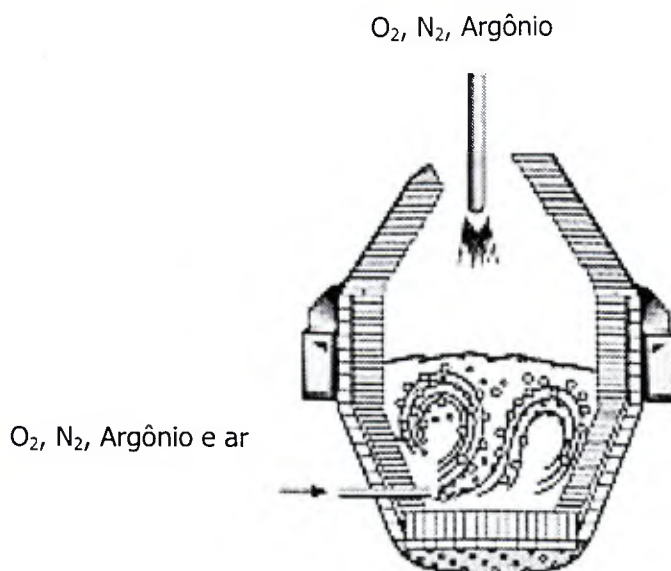


Figura 3.5 – Convertedor AOD-L (adaptado de CHOLET *et al.*, 1998).

3.1.2.1 Refino do aço inoxidável no convertedor AOD-L

Segundo CHOLET *et al.* (1998), o refino do aço inoxidável no convertedor AOD-L baseia-se na reação do oxigênio com o carbono presente no banho metálico, em temperaturas situadas entre 1700 e 1750°C. De acordo com a ACESITA (2003), a descarburização do aço inoxidável no convertedor AOD-L ocorre de formas direta e indireta. Na descarburização direta, o carbono reage com oxigênio molecular (O) ou oxigênio dissolvido no banho metálico (O₂) formando monóxido de carbono (CO), conforme as Equações 3.1 e 3.2.



No entanto, a maior parte do oxigênio presente no convertedor reage com ferro e cromo, principalmente na região das ventaneiras, formando óxido de cromo (Cr₂O₃) e óxido de ferro (FeO), conforme as Equações 3.3 e 3.4. Assim, na descarburização indireta, o carbono reage com tais óxidos, reduzindo os metais que retornam ao banho metálico, conforme a Equação 3.5. O deslocamento dos óxidos em direção ao topo do convertedor favorece a reação de descarburização indireta e para facilitar esse deslocamento, tendo em vista a presença dos óxidos Cr₂O₃ e FeO na superfície de bolhas de CO, injeta-se gás inerte no convertedor, em geral, argônio (Ar) ou nitrogênio (N₂). O gás inerte diminui a pressão parcial do CO nas bolhas, o que resulta no aumento da velocidade de percolação no banho metálico e, dessa forma, permite a remoção efetiva do carbono.



Além da descarburização indireta por meio da reação do carbono com os óxidos metálicos, segundo a ACESITA (2003), a descarburização indireta ocorre, ainda, pela combinação de outras reações secundárias como, por exemplo, combinação de reações que ocorrem na interface escória-gás (Equação 3.6) e interface metal-gás (Equação 3.7).



Na fase inicial do refino do aço inoxidável (teor de carbono relativamente elevado), a taxa de descarburização é alta, independentemente da concentração de carbono no banho metálico, mas dependente do fluxo de oxigênio na atmosfera do convertedor. Já na fase final (teor de carbono relativamente baixo), a taxa de descarburização é reduzida e dependente da concentração de carbono no banho metálico.

Após a remoção do carbono, ocorre o estágio de redução, ainda no convertedor AOD-L. Durante esse estágio, a injeção de oxigênio é suspensa e apenas argônio é injetado no convertedor. Ligas ferro-silício (Fe-Si) e fundentes são adicionados ao processo, respectivamente, para reduzir os óxidos metálicos contidos na escória e recuperar metais como cromo e níquel, e permitir a dessulfuração e desnitrigenização do metal líquido. Finalizado o processo de refino no convertedor AOD-L, escoar-se a escória e o aço inoxidável líquido segue para a metalurgia de panela. Segundo SHEN *et al.* (2004), o processo AOD gera aproximadamente 350 kg de escória por tonelada de aço inoxidável produzido. Além da escória, outros resíduos são gerados na produção do aço inoxidável, inclusive no convertedor AOD-L.

3.2 Resíduos sólidos gerados na produção do aço inoxidável

A produção do aço inoxidável envolve uma variedade de operações e, por isso, possui um potencial poluidor elevado, gerando quantidades significativas de resíduos sólidos. Na Tabela 3.1 são apresentados os principais tipos de resíduos gerados nessa atividade e verifica-se que diferentes tipos de resíduos podem ser gerados em diferentes etapas do processo.

Tabela 3.1 – Principais tipos de resíduos sólidos gerados na produção do aço inoxidável (adaptado de GONÇALVES *et al.*, 2000).

Resíduo	Local de geração
Escórias	Alto-fornos, fornos elétricos e convertedores
Pós	Controle de emissão atmosférica (sistemas de desempoeiramento)
Lamas	Sistemas de lavagem de gases e laminação (resfriamento de materiais)
Carepas	Laminação e decapagem química e mecânica

Além da sistematização das ações de coleta, manuseio, transporte, tratamento e disposição final, o gerenciamento desses resíduos envolve a avaliação permanente da origem, volume e características físicas, químicas e físico-químicas de tais materiais. O gerenciamento adequado permite ao empreendedor a verificação dos níveis de poluição provocados pela atividade.

Não foram encontrados na literatura dados e informações acerca do gerenciamento dos resíduos sólidos gerados na produção do aço inoxidável em empreendimentos localizados em outros países.

No Brasil, segundo a ACESITA (2005), em 2004, aproximadamente 578 mil t de resíduos sólidos foram gerados na planta industrial. Na Figura 3.6 é apresentada a distribuição percentual dos principais tipos de resíduos gerados em 2004. Verifica-se que as escórias e lamas correspondem aos resíduos mais volumosos, respondendo, respectivamente, por cerca de 74 % e 12 % do volume total gerado na planta. Segundo GONÇALVES *et al.* (2000), a maior parte desses resíduos possui o elemento ferro como principal constituinte, geralmente em concentrações superiores a 40 % em massa. Assim, é desejável a reciclagem interna ou reaproveitamento desses materiais, mas, no entanto, essas alternativas possuem limitações técnicas quanto ao estado de oxidação do ferro, quantidade de impurezas e toxicidade do resíduo, o que pode inviabilizar determinadas aplicações.

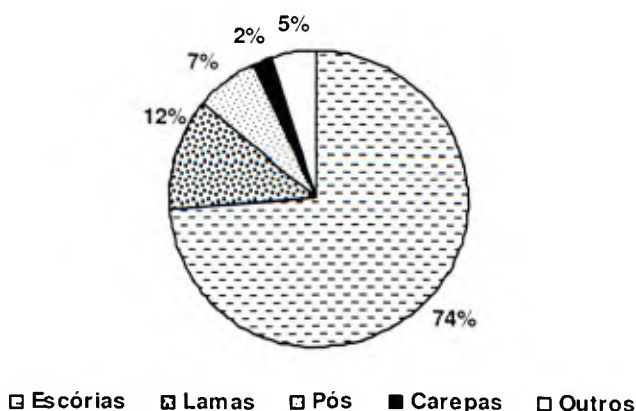


Figura 3.6 – Distribuição percentual dos resíduos sólidos gerados na ACESITA S/A, em 2004 (ACESITA, 2005).

Em função da toxicidade, a destinação final desses resíduos deve ser realizada de maneira criteriosa, em conjunto com os órgãos competentes. No Brasil, os critérios adotados para avaliar a periculosidade dos resíduos sólidos são estabelecidos pela norma ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas 10.004 (2004). Segundo a norma, os resíduos classificados como perigosos (classe I) possuem uma das características descritas na norma - inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade - ou constam nos anexos A (Resíduos perigosos de fontes não específicas) ou B (Resíduos perigosos de fontes específicas). O resíduo apresenta toxicidade quando o extrato obtido no ensaio de lixiviação, procedimento definido pela norma ABNT 10.005 (2004), contém um contaminantes em concen-

tração superior ao valor máximo constante no anexo F (Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação) da norma ABNT 10.004 (2004). O resíduo também apresenta toxicidade quando possui uma ou mais substâncias constantes nos anexos C (Substâncias que conferem periculosidade ao resíduo), D (Substâncias agudamente tóxicas) ou E (Substâncias tóxicas), da norma ABNT 10.004 (2004).

Na ACESITA S/A, os principais destinos para os resíduos gerados em 2004, independentemente da toxicidade, são apresentados na Figura 3.7. Verifica-se que a comercialização (76 %) e disposição no Pátio de Resíduos (19 %) representam as principais alternativas adotadas. Segundo a ACESITA (2005), entre os resíduos comercializados com outros setores destaca-se a escória, reaproveitada na produção de cimento e/ou como corretivo de solo. Pela Figura 3.7, verifica-se que o volume de resíduos destinados ao Pátio de Resíduos ainda é significativo, o que certamente representa oportunidades a serem exploradas. No refino do aço inoxidável no convertedor AOD-L, por exemplo, gera-se, além da escória, uma quantidade significativa de lamas no controle da emissão de gases e a maior parte desse material é disposta no Pátio de Resíduos. Esse resíduo, apresentado a seguir, constitui o objeto de pesquisa da presente Dissertação de Mestrado.

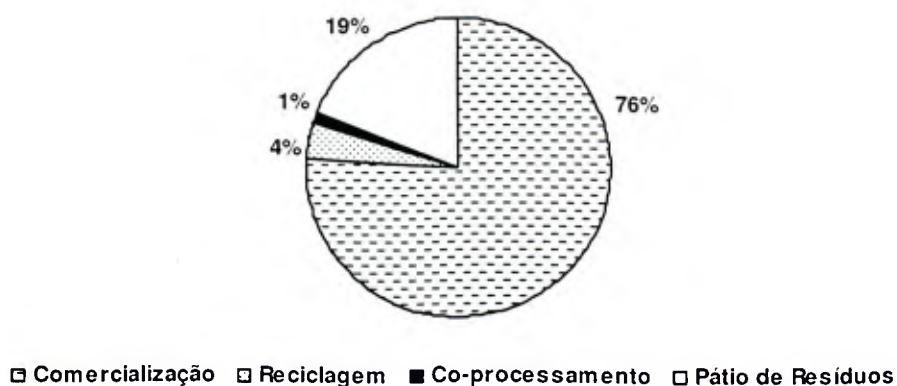


Figura 3.7 – Destinação final dos resíduos sólidos gerados na ACESITA S/A, em 2004 (ACESITA, 2005).

3.2.1 Geração de lamas no controle de emissão de gases do convertedor AOD-L

Segundo a ACESITA (2005), em 2004, aproximadamente 69 mil t de lamas foram geradas na produção do aço inoxidável, sendo aproximadamente 35 % desse total (24 mil t) correspondente às lamas geradas na lavagem de gases do convertedor AOD-L. Essas lamas resul-

tam da necessidade de purificação dos gases liberados no processo, visando reduzir os impactos ambientais, bem como permitir o reaproveitamento dos gases como combustíveis.

Os poluentes atmosféricos liberados no convertedor AOD-L são o material particulado e óxidos de carbono (CO e CO₂) formados nas reações de descarburização do metal líquido. De acordo com DELHAES *et al.* (1993), o principal mecanismo de formação de materiais particulados no processo AOD-L ocorre pela ejeção de gotículas de metais na atmosfera do convertedor, causada pelo impacto do jato de oxigênio na superfície do metal líquido.

Para a remoção do material particulado presente nos gases, de acordo com a ACESITA (2003), utiliza-se um sistema de lavagem a úmido (tipo Venturi), onde os gases, após serem resfriados e lavados pela passagem de água a alta pressão em fluxo contra-corrente, são direcionados ao gasômetro para reaproveitamento como combustível, ou direcionados à torre de queima.

Um fluxograma simplificado da geração de lamas resultantes da operação de lavagem de gases do convertedor AOD-L é apresentado na Figura 3.8. A geração de lamas inicia-se pela sucção dos gases liberados no processo por meio de exaustor, que direciona a emissão atmosférica para o equipamento de lavagem. Dessa forma, o efluente líquido gerado no lavador de gases é direcionado para a estação de tratamento (operações de separação sólido-líquido), visando à remoção das partículas e recirculação da água no processo. Na estação de tratamento, inicialmente, o efluente é direcionado para o tanque sedimentador, onde as partículas mais densas depositam-se no fundo do tanque (*underflow*) e são retiradas pelo equipamento classificador (tipo Raspador). Essas partículas constituem a fração grosseira da lama (denominada lama grossa). De acordo com a ACESITA (2005), atualmente, a lama grossa é destinada para a fabricação de briquetes (cerca de 80 %), os quais são reciclados na produção do aço inoxidável, e para o Pátio de Resíduos (cerca de 20 %). O *overflow* do tanque sedimentador segue para o tanque espessador, onde é feita a adição de um floculante, que favorece a deposição de partículas sólidas mais finas por força da gravidade. Dessa forma, a polpa depositada no fundo do tanque espessador é bombeada para o filtro a vácuo (tipo Tambor rotativo), gerando a fração fina da lama (denominada lama fina), sendo que a água removida da polpa retorna ao tanque espessador. Segundo a ACESITA (2005), atualmente, toda a lama fina gerada na ACESITA S/A é destinada ao Pátio de Resíduos, o que caracteriza um passivo ambiental.

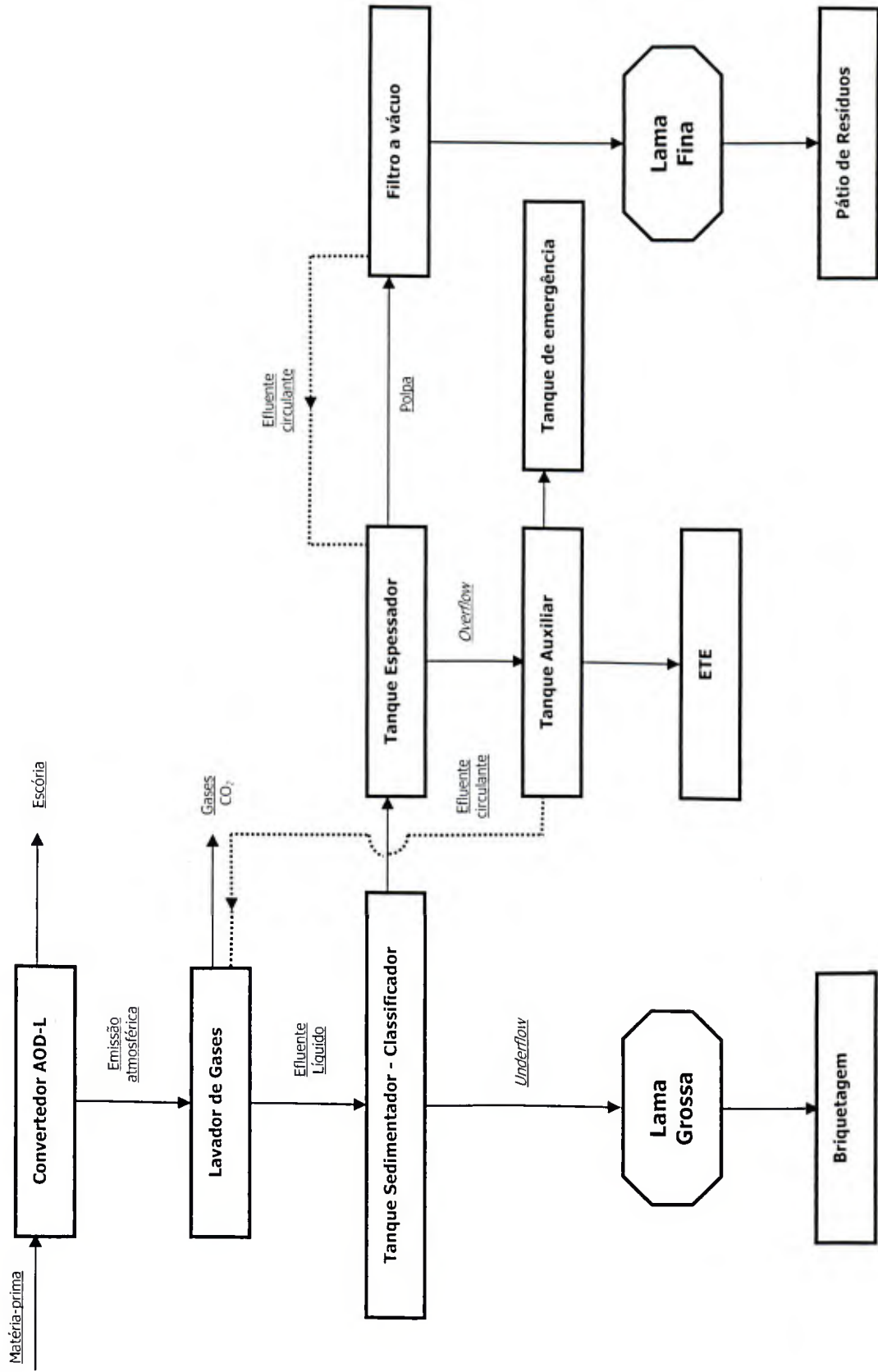


Figura 3.8 – Fluxograma simplificado da geração de lamas na lavagem de gases do convertedor AOD-L da ACESITA S/A (ACESITA, 2003).

Finalizando o circuito da estação de tratamento, o *overflow* do tanque espessador é direcionado para o tanque auxiliar, para recirculação no processo. No tanque auxiliar, faz-se necessário corrigir o pH e a dureza da água, a fim de minimizar a corrosão das tubulações e formação de incrustações nas linhas de alimentação e retorno do sistema de lavagem. O excesso de água gerada na estação de tratamento é direcionado para a estação de tratamento de efluentes (ETE) ou, então, armazenado em tanque de emergência. De acordo com a ACESITA (2005), em 2004, foram geradas cerca de 24 mil t de lamas na lavagem de gases do convertedor AOD-L, sendo 15 mil t (62 %) correspondente à lama fina e 9 mil t (38 %) à lama grossa. Assim, cerca de 16,8 mil t de lamas foram dispostas no Pátio de Resíduos em 2004. Algumas características desses materiais são apresentadas a seguir.

3.2.1.1 Características das lamas geradas na lavagem de gases do convertedor AOD-L

Para o gerenciamento adequado das lamas geradas na lavagem de gases do convertedor AOD-L, faz-se necessário avaliar características físicas como teor de umidade, distribuição granulométrica e densidade desse material. A avaliação dessas características é importante para a definição das alternativas de tratamento e métodos de armazenamento e transporte.

Na Tabela 3.2 são apresentadas algumas características físicas das lamas geradas na lavagem de gases do convertedor AOD-L. Segundo CORREA e VILLEGAS (2004), verifica-se que a lama fina é constituída por partículas ultrafinas ($D_M = 1,2 \mu\text{m}$) e possui maior teor de umidade que a lama grossa. A granulometria da lama fina pode inviabilizar a aplicação de métodos de aglomeração como, por exemplo, a briquetagem. Quanto à densidade dos materiais, a fração grosseira é mais densa pois apresenta maior teor de metais pesados.

Tabela 3.2 – Características físicas das lamas geradas na lavagem de gases do convertedor AOD-L da ACESITA S/A (CORREA e VILLEGAS, 2004).

Parâmetro	Lama grossa	Lama fina
Diâmetro médio de partículas (μm)	100	1,2
Densidade (g/cm^3)	5,5	3,5
Teor de umidade (% m/m)	14 – 15	35 – 45

As lamas geradas no convertedor AOD-L apresentam diversos elementos metálicos entre os seus constituintes. A composição elementar das lamas geradas na lavagem de gases do con-

vertedor AOD-L, nos meses de maio e junho de 2002, é apresentada na Tabela 3.3. Verifica-se que tais resíduos são constituídos, principalmente, por ferro, cromo e cálcio (em ordem decrescente), contendo outros elementos em menores quantidades como níquel, manganês, carbono, magnésio, silício e molibdênio. Verifica-se, ainda, que a lama grossa possui um maior teor de cromo e níquel que a lama fina.

Tabela 3.3 – Composição química das lamas geradas na lavagem de gases do convertedor AOD-L da ACESITA S/A, em maio e junho de 2002 (CORREA, 2003).

Elemento	Lama grossa (% m/m)		Lama fina (% m/m)	
	Maio	Junho	Maio	Junho
Fe	50,36	50,75	42,70	30,16
Cr	7,24	8,04	6,56	6,89
Ca	3,98	3,45	7,60	6,69
Ni	2,58	2,43	1,00	1,13
Mn	1,90	2,12	2,90	2,40
C	1,95	1,58	2,96	1,77
Mg	1,19	1,06	1,79	1,59
Si	0,10	0,73	0,49	1,07
Mo	0,19	0,06	0,12	0,05

Segundo CORREA (2003), as lamas geradas na lavagem de gases do convertedor AOD-L são classificadas como resíduos sólidos perigosos (classe I), pois podem liberar cromo para o meio ambiente. Considerando-se tal característica, uma avaliação das alternativas adotadas pela ACESITA S/A para a destinação desses materiais, bem como outras possíveis alternativas de tratamento, é apresentada a seguir.

3.2.1.2 Disposição da lama fina no Pátio de Resíduos

A disposição de resíduos sólidos perigosos em aterros é prática comum em Minas Gerais, embora apresente riscos potenciais à qualidade ambiental e à saúde da população. Atualmente, há uma preocupação mundial em limitar a disposição desses materiais em aterros e, segundo a European IPPC Bureau (2005), nos países membros da Comunidade Européia, a disposição de resíduos perigosos no meio ambiente está se tornando cada vez mais restrita, o que representa custos elevados aos empreendedores. Em alguns países, além da destinação desses materiais para aterros monitorados, a legislação exige a adoção de técnicas de

tratamento apropriadas como, por exemplo, a imobilização de metais pesados em materiais como cimento e escória. Diversos estudos sobre a estabilização de resíduos sólidos podem ser encontrados na literatura e, em geral, a mobilidade dos contaminantes é minimizada (LEE *et al.*, 1995; DUCHESNE e LAFOREST, 2004; PEYSSON *et al.*, 2005; LAFOREST e DUCHESNE, 2006). A técnica elimina a necessidade de um tratamento intensivo do líquido percolado e reduz os riscos de contaminação do solo e águas, caso o sistema de impermeabilização do aterro seja deficiente. Entretanto, a imobilização dos metais pesados em resíduos não promove a conservação de recursos naturais e, além disso, deve ser projetada de forma a minimizar o volume de materiais dispostos para não comprometer a vida útil do aterro.

Dessa forma, a disposição de resíduos perigosos em aterros, garantidas todas as condições de segurança, pode se tornar uma opção cara, tendo em vista os custos operacionais durante a vida útil e após o encerramento das atividades nessa alternativa. Apenas como valor de referência, no Brasil, de acordo com a ABETRE - Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos (2005), os custos de disposição de resíduos industriais perigosos em aterros monitorados variam entre R\$180 - 400/t, sendo o preço médio definido conforme o volume, tipo de resíduo, condições de transporte e armazenamento, necessidade de tratamentos, etc. A disposição final de resíduos classificados como perigosos em aterros deve atender aos critérios estabelecidos pela norma ABNT 10.157 (1987), que dispõe sobre o projeto, construção e operação de aterros para esses materiais.

Na ACESITA S/A, além das lamas geradas na lavagem de gases do convertedor AOD-L, outros resíduos gerados na planta industrial são dispostos no local licenciado pelo órgão competente para receber resíduos sólidos. O Pátio de Resíduos está situado em área onde anteriormente funcionava uma pedreira, portanto, sobre um enorme maciço de rocha. Mesmo assim, uma camada impermeabilizante de 80 cm de argila foi utilizada no local. Para a disposição da lama fina no Pátio de Resíduos, prepara-se uma mistura com outros resíduos gerados no processo (por exemplo, pós e lamas) que é espalhada no local por meio de pás carregadeiras. Quanto à necessidade de vigilância sobre qualquer alteração da qualidade das águas subterrâneas, há pontos de amostragem que avaliam os parâmetros pH, condutividade e concentração de ferro, cromo, níquel, etc, com frequências estabelecidas pelo órgão ambiental competente.

Uma vez que dados e informações acerca do gerenciamento de resíduos gerados na produção do aço inoxidável em empreendimentos localizados em outros países não foram encontrados na literatura, é impossível estimar o volume de resíduos semelhantes à lama fina sen-

do dispostos no meio ambiente. A mobilidade do cromo presente nesse material pode representar potencial de contaminação ambiental, se o resíduo for transportado e disposto de maneira inadequada. A contaminação do solo pelo cromo prejudica os vegetais e microorganismos, independentemente das condições do meio onde se desenvolvem. De acordo com SHANKER *et al.* (2005), os efeitos nocivos do cromo hexavalente incluem alterações no processo germinativo e crescimento de raízes, folhas e caule, em função do comprometimento de processos fisiológicos como a fotossíntese e nutrição. Além disso, o cromo (VI) inibe a taxa de crescimento de microorganismos e interfere na sua mobilidade (CERVANTES *et al.*, 2001). No solo, a presença de minerais capazes de adsorver o cromo dificulta a mobilidade desse contaminante em direção às águas subterrâneas. Segundo BANKS *et al.* (2006), a matéria orgânica minimiza o potencial de contaminação desse elemento, pois reduz o cromo (VI) para cromo (III), notadamente menos tóxico e menos solúvel em água.

Caso o nível de contaminação do solo resulte na contaminação de águas subterrâneas e/ou superficiais, a exposição ao cromo pode causar efeitos nocivos à saúde humana. Segundo a WHO - World Health Organization (1988), a ingestão do cromo, principalmente na forma hexavalente, causa efeitos prejudiciais aos rins, fígado e gastrintestinais, sendo que a exposição crônica pode resultar em alterações genéticas no ser humano. Com relação aos animais, estudos *in vitro* e *in vivo* evidenciam os danos causados pelo cromo. Segundo a ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1998), a ingestão de soluções contendo cromo (VI) resulta em efeitos gastrintestinais e edemas renais nos animais.

Diante dos efeitos nocivos do cromo ao meio ambiente e à saúde humana, conclui-se que a disposição da lama fina em aterros não representa a alternativa ideal para a destinação desse material.

3.2.1.3 Reciclagem da lama grossa após aglomeração por briquetagem

Segundo SOBRINHO e TENÓRIO (2002), os briquetes fabricados com resíduos contendo cromo e níquel, gerados na produção do aço inoxidável, podem ser reciclados nos fornos elétricos a arco, proporcionando uma solução ambiental e econômica para esses materiais. A aglomeração dos resíduos por briquetagem, em geral, é mais eficiente e barata que outros métodos de aglomeração como, por exemplo, a pelletização.

As etapas realizadas no processo de fabricação dos briquetes na planta industrial da ACESITA S/A são apresentadas na Tabela 3.4. De acordo com a ABC TECNOLOGIA (2002), a capa-

cidade máxima de produção de briquetes é de aproximadamente 6.000 t/mês. Os insumos utilizados como ligantes são melado em pó e cimento (em média, 2 % de melado e 4 % de cimento), o primeiro agindo para garantir a resistência inicial do briquete, imediatamente após a briquetagem, e o segundo visando conferir a resistência final do briquete, após o período de cura. Do volume total de resíduos briquetados, apenas 15 % são classificados como perigosos. A planta de briquetagem processa resíduos contendo cromo e níquel; resíduos sem cromo e níquel; e pó de cromita, matéria-prima consumida no forno elétrico de redução, na produção de ligas Fe-Cr-AC. Com relação à reciclagem dos resíduos no processo, os briquetes sem cromo e níquel são reciclados nos alto-fornos, enquanto os briquetes contendo cromo e níquel são reciclados nos fornos elétricos a arco. Assim, os briquetes complementam a carga dos fornos e, portanto, reduzem o consumo de recursos primários.

Tabela 3.4 – Fabricação de briquetes na ACESITA S/A (adaptado de ABC TECNOLOGIA, 2002).

Etapa	Atividades
Preparação inicial	Segregação de matérias-primas e formação de mistura homogênea
Processamento	Homogeneização e adição de ligantes em misturadores primário e secundário
Briquetagem	Prensagem do material processado
Período de cura	Cura dos briquetes em baías de estocagem

Poucos estudos sobre a reciclagem de briquetes fabricados com resíduos contendo cromo e níquel, gerados na produção do aço inoxidável, foram encontrados na literatura. SOBRINHO e TENÓRIO (2002), por exemplo, avaliaram a recuperação de cromo simulando o processo de fusão-redução do aço inoxidável em forno elétrico ($T \cong 1.600^{\circ}\text{C}$), utilizando-se briquetes fabricados com resíduos contendo cromo e agente redutor ferro-silício (Fe-Si). Os resultados obtidos mostraram uma recuperação elevada de cromo (cerca de 80 %) e os benefícios da adição de silício na composição dos briquetes, pela maior taxa de redução dos óxidos de cromo contidos nos resíduos. TAKANO *et al.* (2004), por sua vez, simularam o processo de fusão-redução do aço inoxidável em forno elétrico ($T \cong 1.650^{\circ}\text{C}$), utilizando-se pelotas auto-redutoras fabricadas com resíduos contendo cromo. Os resultados mostraram uma recuperação elevada de cromo (cerca de 90 %) quando se utiliza Fe-Si como agente redutor, e uma baixa recuperação (cerca de 35 %) quando se utiliza carvão mineral. Um resultado interessante apresentado neste estudo foi a recuperação elevada de ferro e níquel (aproximadamente 90 %), quando se utiliza Fe-Si como agente redutor.

Além da aglomeração por briquetagem e posterior reciclagem no processo, outras alternativas estão sendo investigadas para o tratamento de resíduos sólidos gerados no controle de emissão de gases, na produção do aço inoxidável.

3.2.2 Alternativas de tratamento de resíduos sólidos gerados na produção do aço inoxidável

A aplicação de processos físicos no tratamento de resíduos gerados na produção do aço inoxidável vem sendo investigada. A separação magnética (SM) e separação gravítica (SG) são processos físicos que permitem concentrar produtos minerais diversos, em função das diferenças de propriedades magnéticas e de densidade, respectivamente, das partículas que constituem o material. O caráter magnético de espécies minerais presentes nos resíduos possibilita a utilização da SM como processo de concentração. Por SG, a aplicação de métodos convencionais visando recuperar os valores metálicos em materiais constituídos por partículas ultrafinas pode ser ineficiente.

GELDENHIUS (2002) avaliou a SG para a recuperação do níquel presente nas lamas geradas no controle de emissão de gases de fornos elétricos a arco e convertedor AOD, na produção do aço inoxidável, utilizando-se a mesa vibratória. As lamas são compostas por partículas de diâmetro percentual acumulado D_{50} igual a $0,6 \mu\text{m}$ e constituídas por ferro (29,8 %); cromo (10,6 %); cálcio (10,0 %); magnésio (3,0 %) e níquel (1,7 %). Os resultados obtidos mostraram que não houve qualquer concentração de cromo, enquanto uma baixa recuperação de níquel (cerca de 40 %) foi verificada. GELDENHIUS (2002) também avaliou a SM na concentração do níquel e cromo presente no resíduo. As lamas foram submetidas aos ensaios em separador magnético de campo alternado e os resultados obtidos mostraram que também não houve qualquer concentração de cromo, enquanto em campo de 600 G é possível obter uma recuperação de níquel de aproximadamente 50 %.

CORREA (2003), também em ensaios de SM, avaliou a concentração de ferro, cromo e níquel a partir das lamas geradas no controle de emissão de gases do convertedor AOD-L, na produção do aço inoxidável, utilizando-se um separador magnético de campo contínuo. Pelos teores de ferro, cromo e níquel na fração concentrada e fração rejeito de cada ensaio, verificou-se que a concentração de cromo e níquel, nas condições operacionais investigadas, não foi eficiente. Os resultados obtidos nos ensaios foram justificados, principalmente, pela ocorrência da floculação magnética, ou seja, a oclusão de partículas não magnéticas em flocos de partículas magnéticas.

Outra alternativa de tratamento dos resíduos gerados na produção do aço inoxidável é a pirometalurgia (métodos térmicos de extração de metais). A principal característica dos processos pirometalúrgicos é a remoção dos elementos indesejáveis contidos no material por volatilização e redução dos óxidos metálicos em temperaturas elevadas ($T \cong 1.200^{\circ}\text{C}$). Dessa forma, devido ao alto consumo energético, os custos operacionais dos processos podem ser elevados, tornando-os economicamente inviáveis. Segundo HABASHI (1993), a aplicação da pirometalurgia como alternativa de tratamento de materiais de baixo teor de metais de valor não é adequada, visto que grande quantidade de combustível é utilizada para fundir as impurezas (minerais de ganga). Na Tabela 3.5 são apresentadas as principais características dos processos pirometalúrgicos adotados no tratamento de resíduos gerados no controle de emissão de gases na produção do aço inoxidável. Verifica-se, como característica comum aos processos pirometalúrgicos, a emissão de gases atmosféricos e formação de escória durante a fusão-redução dos materiais, o que requer o controle dos níveis de poluição atmosférica e o gerenciamento adequado dos resíduos gerados no processo. Uma característica favorável à aplicação da pirometalurgia como alternativa de tratamento é a produção de ligas Fe-Cr e ligas Fe-Cr-Ni, matérias-primas consumidas na produção do aço inoxidável.

Tabela 3.5 – Processos pirometalúrgicos adotados no tratamento de resíduos sólidos gerados na produção do aço inoxidável (adaptado de SOBRINHO e TENÓRIO, 2000b).

Processo	Principais características
<i>Enviroplas</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fusão-redução seletiva dos óxidos metálicos contidos no resíduo, utilizando-se plasma como fonte energética e carbono como agente redutor; ▪ Emissão de gases e formação de escória inerte; ▪ Produtos: ligas Fe-Cr-Ni.
<i>Inmetco</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fusão-redução seletiva dos óxidos metálicos contidos no resíduo, utilizando-se redutor carbonáceo e forno de soleira rotativa; ▪ Emissão de gases e formação de escória inerte; ▪ Produtos: ligas Fe-Cr e ligas Fe-Cr-Ni; Zn, Pb e Fe metálicos.
<i>Star</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fusão-redução seletiva dos óxidos metálicos contidos no resíduo, utilizando-se carbono como agente redutor e forno de cuba; ▪ Emissão de gases e formação de escória inerte; ▪ Produtos: ligas Fe-Cr; Cr metálico.

A hidrometalurgia é outra possível alternativa de tratamento dos resíduos sólidos gerados na produção do aço inoxidável. No entanto, não foram encontrados na literatura estudos sobre

a aplicação dessa alternativa no tratamento desses materiais. Para se tratar a lama fina por uma rota hidrometalúrgica, faz-se necessário, inicialmente, dissolver os materiais de interesse em um meio aquoso. Assim, a operação de lixiviação é estudada a seguir.

3.3 Lixiviação

A metalurgia extrativa é dividida em hidrometalurgia, pirometalurgia e eletrometalurgia. Enquanto na pirometalurgia e eletrometalurgia aplicam-se métodos térmicos e eletrolíticos, respectivamente, na hidrometalurgia a extração de espécies metálicas ocorre em sistemas aquosos. Em todo o mundo, desenvolvem-se estudos relacionados à aplicação da hidrometalurgia como alternativa de tratamento de resíduos sólidos industriais e domésticos, visando a recuperação de metais com potencial de contaminação ambiental e valor econômico. Em geral, os processos hidrometalúrgicos envolvem as seguintes operações:

- Beneficiamento do sólido;
- Lixiviação, ou seja, dissolução de espécies minerais por solvente aquoso;
- Concentração e/ou purificação da solução obtida na lixiviação do sólido;
- Recuperação de metais na forma metálica ou de compostos metálicos.

Considerando-se que pequenas partículas solúveis do material podem estar rodeadas por uma matriz de impurezas (minerais de ganga), o beneficiamento do sólido tem como objetivo preparar o material para a operação subsequente, a lixiviação. Segundo ROSS e MACKIW (1985), o beneficiamento expõe uma maior área superficial à ação do solvente aquoso, o que favorece a dissolução das espécies minerais e, assim, acelera o processo de lixiviação. Normalmente, o beneficiamento envolve operações de cominuição (britagem e moagem), classificação e separação sólido-líquido (espessamento, filtração, etc), as quais representam investimentos e custos operacionais relativamente elevados. Nesta pesquisa, o beneficiamento da lama fina não será realizado devido às características granulométricas desse material. Assim, o foco do estudo será voltado para a operação de lixiviação.

Segundo GUPTA e MUKHERJEE (1990), a lixiviação de um sólido tem como objetivo a extração das espécies minerais presentes neste visando à obtenção de íons e complexos metálicos solúveis em um meio aquoso e que possam ser recuperados seletivamente da solução obtida no processo. De acordo com HABASHI (1993), a lixiviação é um processo cinético-difusivo envolvendo uma fase sólida e uma fase líquida, em que ocorre a extração de constituintes solúveis da matriz sólida por meio de um solvente adequado.

Assim, a definição do solvente a ser utilizado na lixiviação deve ser realizada de maneira criteriosa e, segundo HABASHI (1993), observando-se fatores como a solubilidade das espécies minerais de interesse, seletividade do processo, custos operacionais e capacidade de regeneração ácida. Além disso, é desejável que o solvente selecionado seja inerte aos materiais construtivos dos equipamentos utilizados no processo. Atualmente, diversos solventes são utilizados como agentes lixiviantes. Os principais tipos de solventes adotados em processos hidrometalúrgicos são apresentados a seguir.

3.3.1 Tipos de agentes lixiviantes

Os agentes lixiviantes podem ser agrupados nas seguintes categorias: ácidos, água, água clorada, bases e soluções salinas. Na Tabela 3.6 são apresentados os principais reagentes utilizados como agentes lixiviantes e as respectivas aplicações comerciais. Apesar da Tabela 3.6 não incluir aplicações em materiais como resíduos sólidos, é crescente a utilização de reagentes ácidos e alcalinos em estudos de lixiviação de resíduos sólidos industriais e domésticos.

Tabela 3.6 - Agentes lixiviantes e as respectivas aplicações comerciais (HABASHI, 1993).

Categoria	Reagente	Aplicação
Ácidos	H ₂ SO ₄ diluído	Minerais de cobre e minerais de zinco
	H ₂ SO ₄ concentrado	Concentrados sulfetados, lateritas e minerais de cromo
	H ₂ SO ₄ + oxidante	Minerais de urânio e sulfetos
	HNO ₃	Concentrados de urânio e sulfetos de níquel
	HCl	Minerais de ferro e titânio
	Água régia	Minerais de ouro
	H ₂ SO ₃	Minerais de manganês
	HF	Minerais de nióbio e tântalo
Água	H ₂ O	Sulfatos, cloretos, carbonatos e boratos
Água clorada	H ₂ O + Cl ₂	Minerais de ouro
Bases	NaOH	Bauxita (mineral de alumínio)
	NH ₄ OH + ar	Lateritas e concentrados sulfetados de níquel
Soluções salinas	FeCl ₃	Concentrados sulfetados de cobre
	Na ₂ CO ₃	Minerais de tungstênio e minerais de urânio
	NaCN + ar	Minerais de ouro e prata

Segundo HABASHI (1993), a água é considerada o agente lixiviante ideal, pois possui baixo custo e não é corrosiva. Porém, a sua utilização é limitada a um número reduzido de minerais. As bases, por sua vez, são agentes lixiviantes que possuem custos elevados, mas apresentam algumas vantagens como menor corrosão e maior seletividade. As bases são agentes lixiviantes adequados para materiais contendo teor elevado de minerais de ganga, que reagem mais facilmente com os ácidos. Os ácidos, segundo GUPTA e MUKHERJEE (1990), representam a principal categoria de agentes lixiviantes, visto que podem dissolver a maior parte das espécies minerais. O ácido sulfúrico (H_2SO_4), por exemplo, é um reagente bastante utilizado, pois é relativamente barato, disponível em abundância e possui ampla aplicação na extração de metais em diversos minerais.

Em alguns processos, visando elevar o potencial de oxidação da solução e, assim, permitir a dissolução de determinados minerais, os ácidos são utilizados combinados entre si ou com agentes oxidantes ou redutores. Pela natureza das reações químicas com os minerais, os ácidos são classificados como não oxidantes, oxidantes e redutores. De acordo com HABASHI (1993), o ácido é classificado como não oxidante quando a reação envolve somente o íon hidrogênio - por exemplo, H_2SO_4 diluído e ácido clorídrico (HCl), enquanto a reação do ácido oxidante envolve tanto o íon hidrogênio quanto o ânion do composto - por exemplo, ácido nítrico (HNO_3) e H_2SO_4 concentrado. O ácido redutor, por sua vez, sofre oxidação durante a reação com os minerais - por exemplo, ácido sulfuroso (H_2SO_3).

Segundo GUPTA e MUKHERJEE (1990), agentes oxidantes como o oxigênio (O_2), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e dióxido de manganês (MnO_2) são comumente incorporados aos ácidos não oxidantes visando favorecer a decomposição da estrutura cristalina de minerais pouco solúveis nesses compostos. Em outros processos, os ácidos podem ser combinados com agentes redutores, sendo os mais utilizados o dióxido de enxofre (SO_2), íon ferroso (Fe^{2+}) e cloreto de estanho ($SnCl_2$). As condições necessárias à dissolução dos minerais pelos diversos agentes lixiviantes são particulares a cada material e, desse modo, devem ser definidas por meio de metodologias adequadas. Os principais métodos utilizados na lixiviação dos diferentes materiais são apresentados a seguir.

3.3.2 Métodos de lixiviação

A operação de lixiviação pode ser realizada na planta industrial ou no próprio depósito mineral. Para isso, alguns métodos são comumente praticados como, por exemplo: lixiviação *in situ*, lixiviação em pilhas, lixiviação em tanques e lixiviação sob agitação.

Na lixiviação *in situ*, os corpos minerais são fragmentados por explosivos e lixiviados nos próprios depósitos durante um longo período de tempo. De acordo com HABASHI (1993), a lixiviação *in situ* envolve a dissolução do corpo mineral pela (1) aspersão e/ou injeção do agente lixiviante no depósito; (2) coleta da solução lixiviada em túneis de drenagem; e (3) tratamento da solução com vistas à separação dos metais de interesse. O método é utilizado na lixiviação de depósitos subterrâneos de sais solúveis, como carbonato de sódio (NaCO_3) e cloreto de sódio (NaCl), e lixiviação de minerais de urânio e cobre.

A lixiviação em pilhas é o método utilizado na lixiviação de minerais de cobre, urânio e ouro. Segundo GUPTA e MUKHERJEE (1990), para a implantação do método, o solo deve ser previamente nivelado com pequena inclinação, compactado e revestido com camada impermeável. O corpo mineral é disposto na área preparada na forma de pilhas, o que permite um contato efetivo do agente lixiviante com os minerais. O solvente é aspergido na seção superior das pilhas e drenado em bases coletoras, sendo reutilizado no processo, após a separação dos metais de interesse.

Já a lixiviação em tanques, aplicada em materiais porosos com regularidade no tamanho de partículas, possibilita a produção de soluções concentradas. De acordo com GUPTA e MUKHERJEE (1990), a operação é realizada em tanques retangulares, dispostos em fluxo contracorrente, onde o mineral é sucessivamente tratado com solução lixiviante de concentração crescente. Após o tempo de processo, os tanques são esvaziados mecanicamente e uma nova quantidade de material é alimentada ao sistema. Esse método é utilizado na lixiviação de minerais de ouro, cobre e urânio.

A lixiviação sob agitação, método utilizado nesta pesquisa, é aplicada em materiais que apresentam tamanho de partículas reduzido e teores das espécies de interesse em níveis que compensam economicamente os custos de agitação. Segundo HABASHI (1993), neste método, o agente lixiviante e o material são misturados em tanques, sendo os sólidos dispersados no líquido por agitação mecânica ou pneumática. Os tanques com agitação mecânica são cilíndricos, com eixo vertical e fundo plano ou cônico raso, e equipados com impelidores movidos por motores. Os tanques com agitação pneumática são cilíndricos com fundo cônico, mas, neste caso, ar comprimido ou vapor em alta pressão é injetado num tubo central, o que provoca a circulação da polpa.

Segundo GUPTA e MUKHERJEE (1990), a lixiviação sob agitação é utilizada quando as espécies minerais apresentam difícil dissolução e, por isso, faz-se necessário uma mistura eficien-

te que permita aumentar as taxas de lixiviação. Essa operação pode ser realizada em batelada ou em processos contínuos e, também, em condições ambiente ou elevadas de pressão e/ou temperatura. A lixiviação sob agitação à pressão ambiente é realizada em reatores abertos ou fechados em temperatura ambiente ou moderada; ou temperaturas próximas ao ponto de ebulição da solução lixiviante, utilizando-se um condensador de refluxo para evitar a perda de vapores de água. Já a lixiviação em alta pressão, utiliza reatores de pressão (autoclaves), que operam na ausência ou presença de ar ou oxigênio. Neste caso, temperaturas superiores ao ponto de ebulição da solução lixiviante são alcançadas, e na presença de oxigênio, a pressão parcial desse gás no sistema é o fator determinante das taxas de lixiviação. Segundo ROSS e MACKIWI (1985), em pressões elevadas é possível aumentar as taxas de lixiviação em processos quimicamente controlados. Em altas temperaturas, aumenta-se a solubilidade da maioria das espécies minerais, o que pode favorecer a dissolução dos metais de interesse. Outros fatores que influenciam as taxas de lixiviação, bem como alguns fundamentos dessa operação, são apresentados a seguir.

3.3.3 Fundamentos da lixiviação

A taxa de lixiviação, ou seja, a relação entre o percentual de extração do elemento metálico e o tempo de lixiviação, representa a quantidade dissolvida do elemento de interesse por unidade de tempo. A Figura 3.9 ilustra a curva característica da lixiviação, sendo a inclinação da curva correspondente à taxa de lixiviação em determinado instante de tempo. Observa-se que a taxa é elevada no início, mas diminui gradativamente com o tempo até atingir uma assíntota em 100 % de extração. Segundo GUPTA e MUKHERJEE (1990), as principais razões para a elevação inicial da taxa de lixiviação são a concentração máxima do agente lixiviante no início do processo e a maior exposição de partículas solúveis na superfície do sólido.

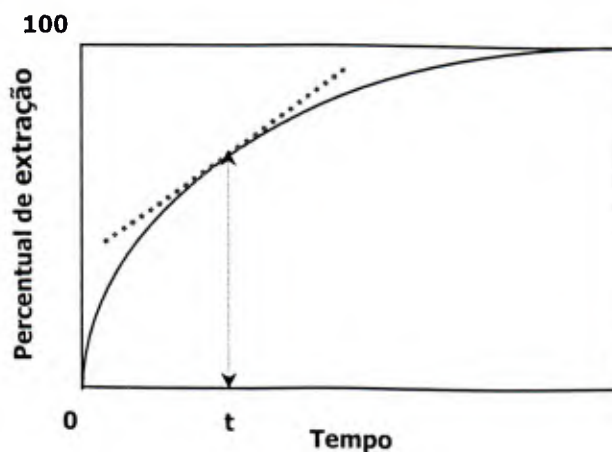


Figura 3.9 – Curva típica da lixiviação (adaptado de GUPTA e MUKHERJEE, 1990).

Na prática, os metais de interesse podem estar presentes em fases minerais insolúveis ou, então, rodeados por uma matriz de impurezas. Assim, é importante estabelecer a relação entre o percentual de extração, seletividade e tempo de residência do sólido no reator, visando obter a máxima produtividade. Além do tempo de residência, outros fatores também influenciam a taxa de lixiviação e devem ser definidos de maneira criteriosa. Na Tabela 3.7 são apresentados os fatores operacionais e os respectivos efeitos na taxa de lixiviação. De uma maneira geral, pode-se observar que as taxas de lixiviação podem ser otimizadas por meio de variações controladas em cada fator. Para evitar que alguns fatores influenciem negativamente o processo, estes devem ser definidos de acordo com as características do material a ser dissolvido e, também, solubilidade das espécies presentes no meio reacional. A fim de elevar o percentual de extração dos metais de interesse, o aumento da concentração do agente lixiviante e temperatura, por exemplo, podem apresentar resultados satisfatórios, mas se forem mal definidos podem causar a dissolução de outros minerais (minerais de ganga), aumentando o consumo de reagentes e quantidade de impurezas na solução lixiviada, bem como favorecer a precipitação de determinadas espécies no sistema.

Tabela 3.7 – Efeitos gerais de fatores operacionais na lixiviação (adaptado de HABASHI, 1993).

Fator operacional	Taxa de lixiviação
Tamanho de partícula	Aumenta com a redução do tamanho de partículas
Concentração do agente lixiviante	Aumenta com o aumento da concentração do agente lixiviante
Agitação	Aumenta com o aumento da velocidade de agitação
Densidade da polpa	Aumenta com a diminuição da densidade da polpa
Temperatura	Aumenta com o aumento de temperatura

Os fatores operacionais também podem ser definidos com base na natureza do sólido a ser dissolvido pelo solvente aquoso. Dependendo do seu tipo (iônico, covalente ou metálico), diversos processos de dissolução são identificados. Segundo HABASHI (1993), a taxa de dissolução do sólido iônico é principalmente influenciada pela velocidade de agitação, enquanto a taxa de dissolução do sólido covalente, covalente-iônico e metálico é determinada pela concentração do agente lixiviante, temperatura e presença de agente oxidante/redutor no sistema aquoso. Um sólido em contato com um líquido encontra-se normalmente coberto por um filme estagnado de solução de espessura δ , que depende da agitação do sistema, denominado camada limite. A taxa de variação da concentração do sólido (soluto) na solução é descrita pela Equação 3.8, sendo C_s a concentração do soluto na solução em determinado

instante t , C_s^* a solubilidade do soluto na temperatura do processo (concentração do soluto no equilíbrio) e k_s a constante de velocidade (parâmetro análogo ao coeficiente de transferência de massa).

$$\frac{dC_s}{dt} = k_s \cdot (C_s^* - C_s) \quad (3.8)$$

Considerando-se que a camada limite é imediatamente formada na interface sólido-líquido e que a velocidade de dissolução do sólido é a taxa na qual os íons e/ou moléculas difundem-se na camada da superfície do sólido para o seio da solução, a difusão do soluto no líquido pode ser descrita pela Equação 3.9 (Lei de Fick), sendo n o fluxo unidirecional do soluto (coordenadas planas), D o coeficiente de difusão, A a área superficial do sólido e δ a espessura da camada limite.

$$\frac{dn_s}{dt} = \frac{D \cdot A}{\delta} \cdot (C_s^* - C_s) \quad (3.9)$$

Tendo em vista que $C_s = n_s / V$, sendo V o volume da solução (considerado constante), a Equação 3.9 pode ser transformada na Equação 3.10 (balanço de massa), que descreve como a taxa de dissolução do sólido é influenciada pela agitação da solução. Como pode ser observado pela Equação 3.10, a taxa de variação da concentração do soluto é inversamente proporcional a espessura da camada limite. Assim, como o valor desta variável diminui com o aumento da velocidade de agitação, a eficiência da dissolução é influenciada.

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{D \cdot A}{\delta \cdot V} \cdot (C_s^* - C_s) = k_s \cdot (C_s^* - C_s) \quad (3.10)$$

As espécies reagentes também se difundem através da camada limite em direção à superfície do sólido. Assim, a taxa de consumo de reagente é descrita pela Equação 3.11, sendo C_r a concentração do reagente no seio da solução e C_{ri} a concentração do reagente na interface sólido-líquido. O sinal negativo nessa equação indica que a concentração das espécies reagentes diminui durante o processo de dissolução do sólido.

$$-\frac{dC_r}{dt} = k_r \cdot (C_r - C_{ri}) \quad (3.11)$$

De acordo com CUSSLER (1997), na extração dos elementos metálicos em sistema aquosos, a interação entre o sólido e o agente lixiviante ocorre nas seguintes etapas:

- Difusão das espécies reagentes para a interface;
- Adsorção dessas espécies na interface;
- Reação química entre o sólido e as espécies reagentes, na interface;
- Dessorção dos produtos da reação química que ocorre na interface;
- Difusão desses produtos para o seio da solução.

Dessa forma, a lixiviação do sólido pode ser determinada pelas etapas de difusão e/ou reação química, dependendo da velocidade relativa entre estas. Segundo HABASHI (1993), nos processos controlados pela difusão, a reação química entre o sólido e as espécies reagentes é rápida e, portanto, não afeta a velocidade de dissolução. Neste caso, é possível considerar $C_{ri} = 0$. Assim, a taxa de difusão é descrita pela Equação 3.12, em que o subscrito d denota um processo de lixiviação controlado pela difusão. Essa taxa pode ser caracterizada pela maior dependência em relação à velocidade de agitação, que determina a espessura da camada limite.

$$\text{Taxa} = \frac{D}{\delta} \cdot A \cdot (C_r - C_{ri}) \cong k_{rd} \cdot A \cdot C_r \quad (3.12)$$

Já os processos controlados pela reação química são caracterizados pela independência da velocidade de agitação e forte dependência em relação à temperatura, visto que, em geral, as taxas de reações químicas aumentam exponencialmente com a temperatura (Lei de Arrhenius). Neste caso, a taxa de reação química é descrita pela Equação 3.13, em que o subscrito q denota um processo de lixiviação controlado pela reação química interfacial.

$$\text{Taxa} \cong k_{rq} \cdot A \cdot C_{ri} \quad (3.13)$$

Ainda, segundo HABASHI (1993), em processos de controle misto, isto é, quando ambas as taxas (taxa de reação e taxa de difusão) possuem igual magnitude, um gradiente de concentração é formado na camada limite, sendo $C_{ri} \neq 0$. Assim, a concentração do reagente na interface pode ser obtida de maneira aproximada a partir da Equação 3.14, em que o termo entre parênteses representa um coeficiente global do processo de lixiviação, que incorpora as contribuições cinética e difusiva.

$$k_{rd} \cdot A \cdot (C_r - C_{ri}) = k_{rq} \cdot A \cdot C_{ri} \quad C_{ri} = \left(\frac{k_{rd}}{k_{rd} + k_{rq}} \right) \cdot C_r \quad (3.14)$$

Além das contribuições cinética e difusiva na lixiviação, um estudo prévio da estabilidade termodinâmica de espécies minerais identificadas no sólido é importante para a definição das condições de dissolução. Os diagramas Eh x pH, por exemplo, são úteis na definição de fatores operacionais que influenciam as relações de equilíbrio estabelecidas no sistema aquoso.

3.3.3.1 Diagramas Eh x pH

Segundo POURBAIX (1966), os diagramas Eh x pH representam a estabilidade termodinâmica pela predominância relativa das espécies presentes no sistema, em função do potencial de oxidação/redução (Eh) e potencial hidrogeniônico (pH) da solução aquosa, controlados a partir da adição de agente oxidante/redutor e ácido/base, respectivamente. O diagrama Eh x pH típico é apresentado na Figura 3.10. Verifica-se que o diagrama é dividido em quatro regiões de estabilidade em que prevalecem as seguintes condições: (1) oxidação ácida; (2) oxidação básica; (3) redução ácida; e (4) redução básica. Além disso, sobrepõe-se ao diagrama o campo de estabilidade da água, delimitado pelo equilíbrio O_2/H_2O (limite superior) e H_2O/H_2 (limite inferior), conforme as Equações 3.15 e 3.16, respectivamente. Acima do limite superior a água decompõe-se em oxigênio (reação de oxidação) e abaixo do limite inferior a água decompõe-se em hidrogênio (reação de redução). Assim, a região de lixiviação de determinada espécie sólida encontra-se no campo de estabilidade da água.

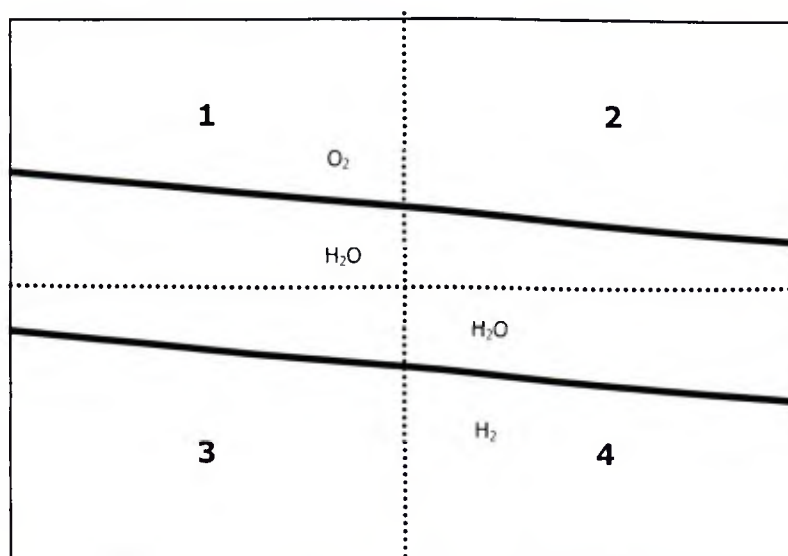


Figura 3.11 – Diagrama Eh x pH típico.

A região de estabilidade da água é representada no diagrama por meio de retas de equilíbrio obtidas a partir da Equação de Nernst (Equação 3.17), sendo E o potencial do sistema na temperatura T, E° o potencial padrão do sistema na temperatura T, R a constante universal dos gases, n_e o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday e Q o quociente que relaciona a atividade de produtos e reagentes elevada aos respectivos coeficientes estequiométricos.

$$E = E^{\circ} - (RT/n_e F) \ln Q \quad (3.17)$$

Segundo POURBAIX (1966), as retas indicadas no diagrama representam semi-reações de redução obtidas a partir da Equação de Nernst. A atividade dos íons hidrogênio (H⁺) pode ser separada das atividades de outros reagentes e produtos visando à obtenção de uma equação de equilíbrio onde o pH é explicitado. Porém, algumas semi-reações de redução são independentes do pH da solução e neste caso, quando a reação não envolve H⁺, a reta indicada no diagrama é horizontal. Por outro lado, se a reação não envolve elétrons (reação de dissociação), a Equação de Nernst não pode ser utilizada. Neste caso, o equilíbrio independe do Eh da solução e a reta indicada no diagrama é vertical. Nesta pesquisa, para a compreensão dos resultados obtidos na lixiviação, foi realizada uma avaliação da estabilidade termodinâmica de espécies minerais presentes na lama fina por meio de diagramas Eh x pH.

3.3.4 Aplicações da lixiviação em sólidos contendo cromo e/ou níquel

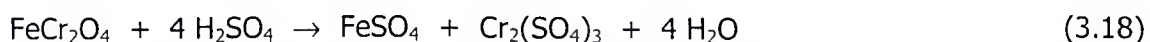
Diversos agentes lixiviantes e condições operacionais são adotados na dissolução de minerais naturais e, também, em resíduos sólidos gerados nas indústrias. A lixiviação de minerais de cromo, de níquel, além de resíduos sólidos contendo tais elementos é apresentada a seguir.

3.3.4.1 Lixiviação de minerais de cromo

Embora o cromo seja encontrado na crosta terrestre em outros minerais, de acordo com LUZ e LINS (2005), a cromita é o único mineral de cromo economicamente viável. As maiores reservas naturais de cromita estão localizadas na África do Sul, Cazaquistão e Índia. No Brasil, segundo o DNPM (2005), as reservas de cromita possuem um teor médio de 33,1 % de óxido de cromo (Cr₂O₃) e estão distribuídas geograficamente nos Estados da Bahia, Amapá e Minas Gerais.

No mercado, dependendo da aplicação industrial, a cromita pode ser comercializada com teores de 35 a 50 % de Cr₂O₃. Para a produção de cromo metálico com alto teor de pureza,

por exemplo, o mineral deve ser dissolvido em condições apropriadas e o metal recuperado da solução. Segundo HABASHI (1993), a dissolução da cromita, representada pela Equação 3.18, pode ser realizada utilizando-se solução de H₂SO₄ 40 % v/v (5,3 mol/L) e em temperaturas compreendidas entre 130 e 160°C. Entretanto, segundo GEVECI *et al.* (2002), a complexidade da rede cristalina da cromita impede a definição de uma relação estequiométrica precisa para a sua dissolução. Devido à composição mineralógica, a dissolução da cromita pode exigir a adoção de outras condições operacionais como, por exemplo, presença de agentes oxidantes no sistema e solução ácida ainda mais concentrada.



Segundo SCOTT (1944), a cromita também pode ser completamente dissolvida pelo aquecimento em solução de H₂SO₄ concentrado e ácido perclórico (HClO₄), que possui um alto potencial de oxidação em meio ácido. Além disso, a fusão com peróxido de sódio (Na₂O₂), em cadinho de zircônio ou porcelana, em proporção de aproximadamente 1 g de cromita para 8 g de Na₂O₂, pode ser eficiente.

Outros estudos sobre a dissolução da cromita podem ser encontrados na literatura. AMER (1992), por exemplo, investigou a lixiviação da cromita em autoclave utilizando-se solução de H₂SO₄ como agente lixiviante, com concentração de 50 a 65 % v/v (7 a 10 mol/L), e relação sólido/líquido (S/L) de 0,5 e 1,5 g/mL. A temperatura do processo variou de 180 a 250°C e o tempo de residência de 15 a 120 min. Os resultados obtidos mostraram que o aumento de temperatura e concentração da solução e a diminuição da relação S/L favorecem a extração de cromo. Cerca de 97 % de cromo foram extraídos do mineral quando lixiviado por 90 min a 250°C, com solução de H₂SO₄ 65 % v/v e relação S/L igual a 0,5. Com relação à dissolução das espécies de ferro presentes na cromita, os resultados obtidos mostraram que o aumento de temperatura favorece a seletividade do processo, o que foi explicado pela diminuição da solubilidade do sulfato ferroso (FeSO₄) em temperaturas elevadas.

VARDAR *et al.* (1994) investigaram a lixiviação da cromita utilizando-se solução de H₂SO₄ como agente lixiviante, com concentrações de 60 a 90 % v/v (9,2 a 16,2 mol/L), e HClO₄ como agente oxidante (relação entre o volume de HClO₄ (mL) e massa de cromita (g) variando de 0 a 1/2). A temperatura do processo variou de 140 a 210°C, o tempo de 2 a 6 h e a relação S/L foi mantida constante em 1/25 g/mL. Os resultados obtidos mostraram que, sem a adição de HClO₄, o maior percentual de extração de cromo (aproximadamente 65 %) foi obtido a 210°C, com solução de H₂SO₄ 77 % v/v (13,2 mol/L). Já nos ensaios realizados com a

adição de HClO_4 , o maior percentual de extração (aproximadamente 100 %) foi obtido quando o mineral foi lixiviado por 6 h a 210°C , com solução de H_2SO_4 82 % v/v (14,3 mol/L) e relação HClO_4 /cromita igual a $\frac{1}{2}$. O poder oxidante do HClO_4 favoreceu a decomposição da estrutura cristalina da cromita, possivelmente devido à oxidação dos íons Cr (III) para espécies de maior estado de valência. Considerando-se que a concentração de Cr (VI) no licor obtido em tal condição ótima é inferior a 1,2 %, os autores acreditam que os íons Cr (VI) reagem imediatamente com os íons sulfato SO_4^{2-} , em solução, sendo reduzidos para o estado trivalente e formando sulfato de cromo (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

GEVECI *et al.* (2002) também avaliaram a lixiviação da cromita com solução de H_2SO_4 como agente lixiviante, com concentração de 70 a 90 % v/v (11,5 a 16,2 mol/L), e HClO_4 como agente oxidante (relação HClO_4 /cromita variando de 0 a $\frac{1}{2}$). A temperatura do processo variou de 140 a 210°C e o tempo de 2 a 6 h. A relação S/L foi mantida constante em 1/25 g/mL. Os resultados obtidos mostraram que, sem a adição do HClO_4 , o percentual máximo de extração de cromo foi de aproximadamente 58 %, quando o mineral foi lixiviado a 175°C , por 2 h, com solução de H_2SO_4 70 % v/v. Os resultados obtidos mostraram, ainda, que o percentual de extração de cromo aumentou de cerca de 10% para cerca de 47% quando a temperatura foi aumentada de 140 para 175°C . A partir desta temperatura, o percentual de extração de cromo permaneceu constante. Nos ensaios realizados com a adição de HClO_4 , os resultados obtidos mostraram que o máximo percentual de extração (aproximadamente 83 %) foi obtido quando a cromita foi lixiviada a 175°C , por 2 h, com solução de H_2SO_4 70 % v/v e relação HClO_4 /cromita igual a $\frac{1}{2}$. Os resultados obtidos mostraram, ainda, que o percentual de extração de cromo aumentou de cerca de 39 % para cerca de 83 % quando a relação HClO_4 /cromita foi elevada de 0 para $\frac{1}{2}$.

AMER e IBRAHIM (1996) também investigaram a lixiviação da cromita em autoclave, porém, utilizando-se solução de hidróxido de sódio (NaOH) como agente lixiviante, com concentração constante de 200 g/L (5 mol/L), e a moagem do mineral em moinho de bolas, como etapa preliminar à lixiviação. O tempo de moagem variou de 0 a 25 min, o tempo de lixiviação de 15 a 120 min, a temperatura de 180 a 260°C e a pressão parcial de oxigênio na atmosfera do reator de 2 a 15 bar. Os resultados obtidos mostraram que nos ensaios de lixiviação sem a moagem como etapa preliminar, o máximo percentual de extração de cromo foi de aproximadamente 33 %. No entanto, após a moagem por 25 min, cerca de 95 % de cromo foi extraído da cromita após 120 min de lixiviação a 240°C , sob pressão parcial de

oxigênio de 10 bar. Os autores verificaram, ainda, que o aumento da pressão parcial de oxigênio acima de 10 bar não influencia o percentual de extração de cromo.

XU *et al.* (2005) estudaram a lixiviação da cromita utilizando-se solução concentrada de hidróxido de potássio (KOH) como agente lixiviante e ar como agente oxidante, conforme equação $1/2\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 2\text{KOH} + 7/8\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + 1/4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Os ensaios foram realizados a pressão atmosférica, sendo o ar introduzido no reator em vazão constante de 0,4 m³/h. A temperatura do processo variou de 260 a 350°C e o tempo foi mantido constante em 6 h. Os resultados obtidos mostraram que aproximadamente 95 % de cromo foram extraídos do material quando lixiviado a 300°C, mas a concentração da solução de KOH e relação S/L adotadas nos ensaios não foram informadas pelos autores.

ARSLAN e ORHAN (1997) avaliaram a fusão e lixiviação da cromita. A fusão da cromita foi realizada com solução de NaOH, com concentração variando de 3 a 6 vezes a quantidade estequiométrica, conforme equação $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 4\text{NaOH} + 7/4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. A temperatura de fusão variou de 500 a 750°C, a taxa de injeção de ar no forno de 80 a 250 L/h e o tempo de processo de 1 a 6 h. Os resultados obtidos mostraram a extração de aproximadamente 89 % de cromo quando a cromita foi fundida durante 5 h a 650°C, com 4 vezes a quantidade estequiométrica de NaOH e injeção de 135 L/h de ar. O produto obtido nestas condições foi lixiviado com água deionizada a 70°C durante 120 min, em relações S/L iguais a 1/5, 1/6, 1/7 e 1/8 g/mL. Os resultados obtidos mostraram a extração de aproximadamente 93 % de cromo quando o fundido foi lixiviado em relação S/L igual a 1/7.

3.3.4.2 Lixiviação de minerais de níquel

Segundo USGS (2005), os principais minerais de níquel são os sulfetados e os lateríticos. Os minerais sulfetados, originados de camadas mais subterrâneas, possuem níquel, sulfetos de cobre, cobalto e ferro, e metais de valor como ouro, prata e platina. Já os minerais lateríticos, originados de camadas mais superficiais, possuem teor elevado de ferro, teor de níquel em torno de 2 %, além da presença de cobalto e magnésio. As principais reservas naturais de níquel estão localizadas em Cuba, Austrália, Nova Caledônia e Canadá. No Brasil, segundo o DNPM (2005), as reservas possuem um teor médio de 1,6 % de níquel e estão distribuídas geograficamente nos Estados de Goiás, Pará, Minas Gerais e Piauí.

A lixiviação dos minerais de níquel é principalmente realizada em meio ácido e condições elevadas de pressão e temperatura. DAS *et al.* (1995), por exemplo, avaliaram a lixiviação

de cromita de níquel em autoclave, utilizando-se solução diluída de H_2SO_4 como agente lixiviante. Inicialmente, amostras foram lixiviadas a $250^\circ C$ com solução de H_2SO_4 2 % v/v (0,2 mol/L) por 3 h, e relação S/L igual a 1/10 g/mL. Os resultados obtidos mostraram que aproximadamente 67 % de níquel foram extraídos do mineral. Em seguida, amostras foram lixiviadas a $265^\circ C$ com solução de H_2SO_4 3 % v/v (0,3 mol/L) por 3 h, e relação S/L igual a 1/10 g/mL. Os resultados obtidos mostraram que aproximadamente 70 % de níquel foram extraídos. Os autores avaliaram a presença de sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$) na solução de lixiviação. O $(NH_4)_2SO_4$ reage com o sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$) formando o precipitado jarosita de amônio ($NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$) e regenerando o ácido, conforme a equação $3Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 12H_2O \rightarrow 6H_2SO_4 + 2NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$. Nesses ensaios, a concentração da solução de $(NH_4)_2SO_4$ variou de 5 a 25 g/L e a concentração da solução de H_2SO_4 de 1,5 a 2,5 % v/v (0,15 a 0,25 mol/L). A temperatura da lixiviação variou de 235 a $265^\circ C$ e o tempo de 1 a 3 h. Os resultados obtidos mostraram que quando a cromita foi lixiviada a $235^\circ C$ com solução de H_2SO_4 1,5 % v/v e solução de $(NH_4)_2SO_4$ 5 g/L, por 3 h, aproximadamente 99 % de níquel foram extraídos. Além disso, os resultados obtidos mostraram que o percentual de extração de níquel diminuiu com o aumento de concentração da solução de $(NH_4)_2SO_4$.

Em outro estudo, DAS *et al.* (1997) avaliaram a lixiviação de cromita de níquel em autoclave, utilizando-se solução de H_2SO_4 como agente lixiviante, com concentração de 1 e 2 % v/v (0,1 e 0,2 mol/L). Os resultados obtidos mostraram que cerca de 98 % de níquel pode ser lixiviado a $250^\circ C$ com solução de H_2SO_4 2 % v/v, por 3 h. Nestas condições, a lixiviação da cromita com adição de solução de $(NH_4)_2SO_4$ 15 g/L e $NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 10 % m/m à solução lixiviante, resultou na extração de aproximadamente 94 % de níquel. A decomposição da jarosita de amônio a $150^\circ C$, conforme a equação $2NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6 \rightarrow 3Fe_2O_3 + (NH_4)_2SO_4 + 3H_2SO_4 + 3H_2O$, regenera o ácido o que favorece a dissolução de níquel. Segundo os autores, é possível obter percentuais de extração superiores a 90 % aumentando a quantidade de jarosita de amônio e a temperatura de lixiviação. Com relação à dissolução do ferro, o percentual de extração desse elemento variou entre aproximadamente 5 e 10 %.

GEORGIU e PAPANGELAKIS (1998) estudaram a lixiviação de minerais lateríticos em autoclave, utilizando-se solução de H_2SO_4 96 % v/v (17,6 mol/L) como agente lixiviante. Os ensaios foram realizados na faixa de temperatura de 230 a $270^\circ C$, sob agitação constante de 400 rpm, relação ácido/minério (L/S) de 0,4 mL/g e percentual de sólidos de 30 % m/m. Os resultados obtidos mostraram que cerca de 90 % de níquel foram extraídos do mineral quando lixiviado por 20 min a $250^\circ C$, sendo esse mesmo percentual de extração obtido em

10 min a 270°C. Com relação à seletividade do processo, definida pela relação (Ni ou Co)/(Fe + Al), os resultados obtidos mostraram que após 60 min de lixiviação, a máxima seletividade é obtida. O aumento de temperatura de 230 para 270°C favorece a seletividade do processo, tanto com relação ao níquel quanto ao cobalto. Este resultado já era esperado uma vez que o aumento de temperatura eleva as taxas de precipitação dos cátions de ferro e alumínio presentes na fase aquosa, conforme equações $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$ e $3\text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{H}^+ + (\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, e diminui a solubilidade da hematita e alunita, principais produtos dessas reações.

BREDENHANN e VAN VUUREN (1999) avaliaram a lixiviação de concentrado sulfetado de níquel, obtido a partir da precipitação de níquel e cobalto em licor de lixiviação de minerais lateríticos em autoclave. Nitrato de sódio (NaNO_3) e sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) foram avaliados como agentes oxidantes em meio sulfúrico. Os ensaios foram realizados em pressão atmosférica e temperatura de 90°C. A agitação foi mantida constante em 500 rpm. Os resultados obtidos mostraram que a lixiviação do concentrado em pH igual a 1 foi mais rápida com NaNO_3 como agente oxidante. Aproximadamente 50 % de níquel foram extraídos do concentrado após 20 h de lixiviação com solução de NaNO_3 30 g/L. Os resultados obtidos mostraram, ainda, que cerca de 80 % de níquel foram extraídos em pH igual a 0 com solução de NaNO_3 30 g/L, durante 4 h.

JOHNSON *et al.* (2005a) avaliaram a lixiviação de minerais lateríticos em autoclave e o efeito da concentração de íons sódio Na^+ na lixiviação. Os minerais lixiviados foram classificados em dois tipos: lateríticos limoníticos, contendo cerca de 1,7 % de níquel e 25,7 % de ferro; e lateríticos nontroníticos, contendo cerca de 2,1 % de níquel e 27,5 % de ferro. Os ensaios foram realizados a 250°C com solução de H_2SO_4 98 % v/v (18,1 mol/L), durante 90 min. A concentração de sulfato de sódio (Na_2SO_4) na solução lixiviante variou de 0 a 8 g/L e o percentual de sólidos foi mantido constante em 30 % m/m. Os resultados obtidos mostraram que, nos ensaios realizados sem adição de Na_2SO_4 , cerca de 92 e 93 % de níquel foram extraídos dos minérios limoníticos e nontroníticos, respectivamente. Nos ensaios realizados com a adição de Na_2SO_4 , o máximo percentual de extração de níquel (cerca de 95 e 97 % para os minérios limoníticos e nontroníticos, respectivamente) foi obtido em soluções contendo 2 e 4 g/L de Na^+ , respectivamente. O aumento da concentração de íons Na^+ na solução lixiviante não interfere de maneira significativa no percentual de extração de níquel. Os resultados obtidos mostraram, ainda, que a adição de Na_2SO_4 reduz a acidez livre do licor. Quando os íons Na^+ não estão presentes na solução lixiviante, a dissolução do ferro, presen-

te principalmente como goetita (FeOOH), é seguida pela hidrólise do sulfato férrico, em solução, e precipitação da hematita, conforme equação $2\text{FeOOH} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. A presença dos íons Na^+ na solução lixiviante favorece a formação da jarosita de sódio preferencialmente à formação da hematita, conforme equação $6\text{FeOOH} + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Na}(\text{Fe})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Dessa forma, a presença dos íons Na^+ resulta numa menor regeneração de ácido, causando a diminuição da acidez livre do licor.

Diversos outros estudos sobre a lixiviação de minérios lateríticos em autoclave podem ser encontrados na literatura (RUBISOV e PAPANGELAKIS, 2000a; RUBISOV e PAPANGELAKIS, 2000b; RUBISOV *et al.*, 2000; MOSKALYK e ALFANTAZI, 2002; WHITTINGTON *et al.*, 2003a; WHITTINGTON *et al.*, 2003b; SENANAYAKE e DAS, 2004; WHITTINGTON e JOHNSON, 2005; JOHNSON *et al.*, 2005b).

3.3.4.3 Lixiviação de resíduos sólidos industriais contendo cromo e/ou níquel

Diversos estudos sobre a lixiviação de resíduos sólidos visando à extração de cromo e níquel podem ser encontrados na literatura. SILVA *et al.* (2006a), por exemplo, avaliaram a extração de cromo em lama gerada no tratamento do efluente de indústria de galvanização, utilizando-se solução de ácido clorídrico HCl como agente lixiviante, com concentração de 10 a 100 % v/v (2,9 a 33,6 mol/L). O tempo de processo variou de 10 min a 24 h, sendo os fatores agitação, temperatura e relação S/L mantidos constantes em 150 rpm, 25°C e 1/5 g/mL, respectivamente. Inicialmente, o material foi lixiviado com soluções de HCl 60 a 100 % v/v (19,9 a 33,6 mol/L) durante 24 h e os resultados obtidos mostraram que o percentual de extração de cromo variou entre cerca de 90 e 99 %. A fim de reduzir os custos do processo, o material foi lixiviado em tempos menores (3 e 5 h) e os resultados obtidos mostraram que o percentual de extração de cromo permaneceu elevado (cerca de 87 a 99 %). O material também foi lixiviado com soluções de HCl 30 a 100 % v/v (9,5 a 33,6 mol/L), durante 30 min e 1 h, e os resultados obtidos mostraram que o percentual de extração de cromo variou entre cerca de 75 e 99 %. Por fim, os autores avaliaram a lixiviação do material com solução de HCl 10 % v/v durante 10 e 30 min, e os resultados obtidos mostraram que o percentual de extração de cromo variou entre cerca de 55 a 62 %. Esse baixo percentual de extração foi explicado pela baixa solubilidade do cromo (III) em água. De uma maneira geral, os resultados obtidos mostraram que o aumento de concentração da solução de HCl e tempo de processo favorecem a extração de cromo.

Em outro estudo, SILVA *et al.* (2005b) estudaram a lixiviação da lama gerada no tratamento do efluente de indústria de galvanização visando à extração de níquel, cobre e zinco, em temperatura ambiente e pressão atmosférica, utilizando-se solução de H_2SO_4 com concentração de 9,5 e 18 % v/v (1,0 e 2,1 mol/L) ou solução de amônia (NH_3), com concentração de 0 a 200 g/L, e carbonato de amônio ($(NH_4)_2CO_3$), com concentração de 0 a 200 g/L, como agentes lixiviantes. Neste estudo, a relação S/L variou de 1/5 a 1/20 g/mL, enquanto os fatores agitação e tempo foram mantidos constantes em 700 rpm e 24 h, respectivamente. Os resultados obtidos na lixiviação ácida mostraram que o aumento de concentração da solução de H_2SO_4 não aumenta o percentual de extração dos metais de interesse. Em ensaios utilizando-se solução de H_2SO_4 9,5 % v/v e relação S/L igual a 1/5 g/mL, a máxima extração foi observada para o níquel (98 %), cobre (89 %) e zinco (99 %). Com relação à lixiviação alcalina, os resultados obtidos mostraram que a presença de $(NH_4)_2CO_3$ na solução lixiviante exerce forte influência na dissolução dos íons metálicos. O percentual de extração de níquel aumentou de aproximadamente 30 para 49 % com o aumento de concentração das soluções de NH_3 e $(NH_4)_2CO_3$ de 100 para 200 g/L. De uma maneira geral, os resultados obtidos mostraram que o H_2SO_4 é mais eficiente à dissolução dos metais de interesse, apesar da baixa seletividade. Na lixiviação ácida, nenhuma variação significativa do percentual de extração dos metais de interesse foi observada com o aumento da relação S/L, e 60 min são suficientes para o sistema alcançar o equilíbrio.

VEGLIÓ *et al.* (2003), por sua vez, investigaram a extração de níquel e cobre em lama gerada no tratamento do efluente de indústria eletrônica, utilizando-se solução diluída de H_2SO_4 como agente lixiviante, com concentração de 0,5 a 1,5 % v/v (0,05 a 0,15 mol/L). A temperatura do processo variou de 30 a 90°C, sendo os fatores agitação, tempo e relação S/L mantidos constantes em 200 rpm, 2 h e 1/10 g/mL, respectivamente. Os resultados obtidos mostraram um percentual de extração de aproximadamente 100 % de níquel e cobre quando o material foi lixiviado com solução de H_2SO_4 0,15 mol/L a 50°C. Nos ensaios com solução de H_2SO_4 0,05 mol/L a 50°C, aproximadamente 98 % de níquel e 96 % de cobre foram extraídos do material. Pelos resultados obtidos nos ensaios, a dissolução dos metais ocorre em aproximadamente 30 min. É importante destacar que, em todos os ensaios realizados, o chumbo permaneceu na fase sólida como sulfato de chumbo ($PbSO_4$), o que confere toxicidade ao resíduo gerado na lixiviação da lama.

MACCHI *et al.* (1991) avaliaram a extração de cromo a partir da lama gerada no tratamento do efluente de curtumes, utilizando-se solução de H_2SO_4 como agente lixiviante (pH = 1). Os

ensaios foram realizados a 25°C e os resultados obtidos mostraram que aproximadamente 80% de cromo foram extraídos do material. O tempo de lixiviação e relação S/L adotados nos ensaios não foram informados pelos autores.

AL MANSI e MONEM (2002) avaliaram a extração de níquel em catalisadores usados em indústria química. Os catalisadores foram lixiviados com solução de H₂SO₄, com concentração de 10 a 98 % v/v (1,1 a 18,1 mol/L). Outros fatores investigados nos ensaios foram tempo (15 - 60 min), temperatura (20 - 120°C), relação S/L (1/12 e 3/4 g/mL), velocidade de agitação (50 - 1400 rpm) e tamanho de partículas (superior a 2000 µm e inferior a 500 µm). Os resultados obtidos mostraram que aproximadamente 90 % de níquel foram extraídos quando o material foi lixiviado com solução de H₂SO₄ 50 % v/v (7,1 mol/L). Em maiores concentrações, a taxa de lixiviação é reduzida. Os resultados obtidos mostraram, também, que cerca de 26 % de níquel foram extraídos do material quando lixiviado em relação S/L igual a 3/4 e cerca de 98 % em relação S/L igual a 1/12. Os resultados obtidos mostraram, também, que o percentual de extração de níquel aumentou com a elevação da temperatura, sendo cerca de 99 % de níquel extraídos do material em temperaturas de 80 e 100°C, com solução de H₂SO₄ 50 % v/v. Com relação ao tempo, os resultados obtidos mostraram que em tempos superiores a 5 h, cerca de 99 % de extração de níquel foi obtido. Os resultados obtidos mostraram, também, que a taxa de lixiviação é controlada pelo grau de agitação, sendo a extração de níquel favorecida pelo aumento da velocidade de agitação. O máximo percentual de extração (cerca de 99 %) foi obtido a 800 rpm. Os resultados obtidos mostraram, ainda, que o percentual máximo de extração de níquel (≈ 100 %) foi obtido quando partículas inferiores a 500 µm foram lixiviadas com solução de H₂SO₄ 50 % v/v, a temperatura ambiente.

AAL e RASHAD (2004) também avaliaram a extração de níquel em catalisadores usados, utilizando-se solução de H₂SO₄ como agente lixiviante. Os fatores operacionais temperatura, tempo, concentração de H₂SO₄ e tamanho de partículas foram investigados. Os fatores relação S/L e velocidade de agitação foram mantidos constantes em 1/20 g/mL e 500 rpm, respectivamente. Três diferentes frações granulométricas do resíduo foram submetidas aos ensaios. Para avaliar o efeito do tamanho de partículas, realizaram-se os ensaios a temperatura de 75°C e solução de H₂SO₄ 30 % v/v (3,7 mol/L). Os resultados obtidos mostraram um efeito significativo do tamanho de partículas na dissolução do metal. Na fração mais fina, cerca de 71 % de níquel foram extraídos em 150 min. Para avaliar o efeito da concentração de ácido na extração do níquel, realizaram-se ensaios a temperatura de 75°C, com a fração mais fina do resíduo e solução de H₂SO₄ variando de 5 a 50 % v/v (0,5 a 7,1 mol/L). A con-

centração ácida também apresenta um efeito significativo sobre o percentual de extração de níquel. Nos ensaios com solução de H_2SO_4 50 % v/v, cerca de 86 % de níquel foram extraídos do material em 150 min. Por fim, para avaliar o efeito da temperatura, realizaram-se ensaios com a fração mais fina do resíduo, solução de H_2SO_4 50 % v/v e temperatura variando de 35 a 85°C. Os resultados obtidos mostraram que a temperatura também exerce efeito na dissolução do níquel. Cerca de 94 % de níquel foram extraídos do material em 150 min, em temperatura de 85°C.

TSAI e TSAI (1998) avaliaram a extração de níquel em cinzas geradas no sistema de controle de emissão atmosférica de processos de combustão de óleos. Os agentes lixiviantes utilizados nos ensaios foram solução de H_2SO_4 , solução amoniacal e solução de NaOH. Os fatores operacionais temperatura, tempo, relação S/L e agitação foram mantidos constantes em 30°C, 2 h, 1/5 g/mL e 400 rpm, respectivamente. Os resultados obtidos mostraram que o percentual de extração de níquel aumenta com o aumento de concentração da solução de H_2SO_4 . Cerca de 60 % de níquel foram extraídos do material quando lixiviado com solução de H_2SO_4 0,5 N. Nos ensaios realizados com solução de NaOH 2 N, os resultados obtidos mostraram que o percentual de extração de níquel é mínimo (cerca de 10 %). Nos ensaios realizados com solução amoniacal, o percentual de extração de níquel aumentou com o aumento de concentração da solução. Cerca de 60 % de níquel foram extraídos do material quando lixiviado com solução de NH_3 4 N. Em ensaios utilizando-se solução de NH_3 0,25 N e sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 2 N, cerca de 60 % de níquel foram extraídos das cinzas.

Um resumo das condições operacionais otimizadas definidas para a lixiviação de minerais de cromo, minerais de níquel e resíduos sólidos contendo tais elementos é mostrado na Tabela 3.8. Avaliando-se os resultados conclui-se que, para diferentes sólidos, é possível obter diferentes percentuais de extração para os metais de interesse devido: (1) às características particulares de cada material lixiviado (composição, tamanho de partículas, etc); (2) às condições operacionais adotadas nos ensaios como temperatura, tipo e concentração do agente lixiviante, relação S/L, tempo e presença de agentes oxidantes; e, ainda, (3) à realização de tratamentos preliminares com o material.

Visto que estudos sobre a lixiviação de resíduos gerados no sistema de controle de emissão de gases, na produção do aço inoxidável, não foram encontrados na literatura, estudos sobre a lixiviação de resíduos semelhantes, gerados no sistema de controle de emissão de gases, na produção do aço primário, são apresentados a seguir.

Tabela 3.8 – Condições operacionais de lixiviação de minerais de cromo, minerais de níquel e resíduos industriais contendo cromo ou níquel.

Tipo de material	Agente lixivante (mol/L)	Temperatura (°C)	Relação S/L (g/mL)	Tempo (min)	Extração (%)	Referência bibliográfica
Cromita	H ₂ SO ₄ 10,0	250	1/2	90	95 ¹	AMER (1992)
Cromita	H ₂ SO ₄ 13,2	210	1/25	90	65 ¹	VARDAR <i>et al.</i> (1994)
Cromita ³	H ₂ SO ₄ 14,3	210	1/25	360	100 ¹	VARDAR <i>et al.</i> (1994)
Cromita ³	H ₂ SO ₄ 11,5	175	1/25	120	83 ¹	GEVECI <i>et al.</i> (2002)
Cromita	KOH ⁴	300	⁴	360	95 ¹	XU <i>et al.</i> (2005)
Cromita	NaOH 5,0	240	⁴	120	95 ¹	AMER e IBRAHIM (1996)
Lamas galvânicas	HCl 9,5	25	1/5	30	75 ¹	SILVA <i>et al.</i> (2005a)
Lamas de curtumes	H ₂ SO ₄ pH 1	25	⁴	⁴	80 ¹	MACCHI <i>et al.</i> (1991)
Cromita de níquel	H ₂ SO ₄ 0,3	265	1/10	180	70 ²	DAS <i>et al.</i> (1995),
Cromita de níquel	H ₂ SO ₄ 0,2	250	⁴	180	98 ²	DAS <i>et al.</i> (1997)
Laterita	H ₂ SO ₄ 18,1	250	⁴	90	93 ²	JOHNSON <i>et al.</i> (2005a)
Laterita	H ₂ SO ₄ 17,6	250	1/0,4	20	90 ²	GEORGIOU e PAPANGELAKIS (1998)
Lamas galvânicas	H ₂ SO ₄ 1,0	25	1/5	60	98 ²	SILVA <i>et al.</i> (2005b)
Catalisadores	H ₂ SO ₄ 7,1	80	1/12	300	99 ²	AL MANSI e MONEM (2002)
Catalisadores	H ₂ SO ₄ 7,1	85	1/20	150	94 ²	AAL e RASHAD (2004)
Cinzas	H ₂ SO ₄ 1,0	30	1/5	120	60 ²	TSAI e TSAI (1998)

Legenda: 1. Extração de cromo;

2. Extração de níquel;

3. Adição de HClO₄ como agente oxidante (HClO₄/cromita = 1/2);

4. Fator não informado no trabalho.

3.3.5 Lixiviação de resíduos sólidos gerados na produção do aço primário

No Estado de Minas Gerais, segundo a FEAM (2003), foram gerados cerca de 40 mil t de resíduos sólidos no controle de emissão de gases de fornos elétricos a arco, na produção do aço primário, durante um período de 12 meses. Tais resíduos são classificados como resíduos perigosos devido à presença de metais pesados como zinco e chumbo (ABNT 10.004, 2004; USEPA - U. S. Environmental Protection Agency, 1981).

Segundo SOFILIC *et al.* (2004), a composição química desses materiais depende de fatores como a qualidade da sucata processada, tipo de aço produzido e características tecnológicas do processo. Na Tabela 3.9 é apresentada a composição química dos resíduos gerados em indústrias localizadas em seis países. Verifica-se a presença de ferro (26 - 41 %) e zinco (8 - 33 %) nesses materiais, além de outros metais pesados como chumbo e cromo. O teor elevado de zinco pode ser explicado pelo nível de utilização de sucatas galvanizadas no forno elétrico a arco. No Brasil, de acordo com MORAES *et al.* (2002), poucos tipos de aços são galvanizados e, assim, a sucata contribui com menores teores de zinco para a composição do resíduo gerado no processo.

Tabela 3.9 – Composição química (% m/m) de resíduos sólidos gerados no controle de emissão de gases de fornos elétricos a arco, na produção do aço primário.

País	Fe	Zn	Ca	Pb	Cr	Referência bibliográfica
Brasil	37,1	12,2	2,2	1,7	0,2	DUTRA <i>et al.</i> (2006)
Croácia	41,1	8,1	4,1	2,1	0,2	SOFILIC <i>et al.</i> (2004)
França	26,0	22,8	4,4	1,4	0,9	LECLERC <i>et al.</i> (2002)
Luxemburgo	27,8	20,9	4,3	2,7	0,8	HAVLIK <i>et al.</i> (2005)
Cingapura	32,0	24,8	4,1	1,8	0,4	YOUCAI e STANFORTH (2000)
Turquia	26,0	33,0	2,9	3,1	0,3	ORHAN (2005)

Segundo BENQUERER (2000), cerca de 15 a 20 kg de resíduos são gerados por tonelada de aço produzido no forno elétrico a arco, durante a operação do sistema de controle de emissão de gases. As principais aplicações desses resíduos são a incorporação como elemento substituinte em componentes da construção civil; aplicação como aditivo na produção de cerâmica; pelletização para complementação da carga de fornos e convertedores; e, ainda, aglomeração para substituição da sucata. De acordo com SOBRINHO e TENÓRIO (2000b),

os processos pirometalúrgicos ou hidrometalúrgicos podem ser utilizados para a recuperação dos valores metálicos presentes nesse resíduo.

A hidrometalurgia é aplicada como alternativa de tratamento, principalmente, visando recuperar zinco e chumbo, tendo em vista o valor agregado e potencial de contaminação ambiental. DUTRA *et al.* (2006), por exemplo, investigaram a lixiviação alcalina na extração de zinco, utilizando-se solução de NaOH como agente lixiviante, com concentração de 7,5 a 20 % v/v (2 a 6 mol/L) e relação S/L igual a 1/10 g/mL. A temperatura do processo variou de 25 a 90°C e o tempo permaneceu constante em 240 min. Os resultados obtidos mostraram que o aumento na concentração de NaOH e temperatura favorecem a extração de zinco e cerca de 74 % deste metal pode ser extraído do material quando lixiviado a 90°C com solução de NaOH 20 % v/v. Considerando-se a estabilidade da espécie franklinita ($ZnFe_2O_4$), os autores avaliaram, ainda, a lixiviação alcalina em autoclave com uso de ultra-som. Porém, os resultados obtidos mostraram que a extração de zinco foi inferior àquela obtida na lixiviação convencional.

HAVLIK *et al.* (2005) avaliaram a lixiviação ácida na extração de zinco e ferro utilizando-se solução de H_2SO_4 4 % v/v (0,4 mol/L) como agente lixiviante. Os testes foram realizados em temperatura variando entre 20 e 80°C e pressão atmosférica. Os resultados obtidos mostraram um percentual de extração elevado para o zinco. Cerca de 67 % de zinco foram extraídos quando o resíduo é lixiviado a 80°C por 60 min e relação H_2SO_4 /resíduo igual a 1,2. Com relação ao percentual de extração de ferro, o aumento de temperatura favoreceu a sua extração, apesar do percentual máximo de extração não ultrapassar 10 %.

ORHAN (2005) avaliou a lixiviação alcalina na extração de zinco e chumbo, utilizando-se NaOH como agente lixiviante, com concentração de 7,5 a 35 % v/v (2 a 12 mol/L). A relação S/L e a temperatura foram mantidas constantes em 1/5 g/mL e 70°C, respectivamente. Os resultados obtidos mostraram que a extração de zinco aumenta com a concentração do agente lixiviante até a solução de NaOH 30 % v/v (10 mol/L), na qual cerca de 63 % de zinco foram extraídos em 120 min. A diminuição do percentual de extração quando lixiviado com solução de NaOH 35 % v/v (12 mol/L) foi justificada pelo aumento de viscosidade da solução e conseqüente redução da difusão iônica. A fim de avaliar a influência da temperatura no processo, o autor realizou testes na faixa de temperatura de 25 a 95°C e os resultados obtidos mostraram que o aumento de temperatura favoreceu a extração dos metais de interesse. Cerca de 85 % de zinco e cerca de 90 % de chumbo foram extraídos do material quando lixiviado a 95°C com solução de NaOH 30 % v/v (10 mol/L), durante 120 min.

LECLERC *et al.* (2002) avaliaram a lixiviação de zinco e chumbo, utilizando-se solução de hidrogenonitriлотriacetato de sódio ($\text{Na}_2\text{HN}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_3$) como agente lixiviante. Os testes de lixiviação foram realizados na faixa de temperatura de 20 a 110°C durante 60 min. Os resultados obtidos mostraram que a 110°C cerca de 60 % de zinco e 60 % de chumbo foram extraídos do material. No entanto, a seletividade do processo não foi verificada, uma vez que uma quantidade significativa de ferro também foi extraída (aproximadamente 20 %).

YOUCAI e STANFORTH (2000) avaliaram a lixiviação de zinco e chumbo por meio de duas etapas: (1) lixiviação com solução de NaOH; e (2) fusão com NaOH sólido e lixiviação com solução de NaOH. Os resultados obtidos mostraram que cerca de 38 % de zinco e 65 % de chumbo podem ser extraídos pela lixiviação direta com solução de NaOH 17 % v/v (5 mol/L) a 25°C. O baixo percentual de extração de zinco foi explicado pela difícil dissolução da espécie mineral ZnFe_2O_4 . Assim, visando aumentar a recuperação de zinco pela decomposição térmica dessa espécie, os autores fundiram o resíduo com NaOH sólido em cadinho de alumínio a 350°C por 1 hora e, em seguida, lixiviaram o produto da fusão com solução de NaOH 17 % v/v a 25°C. Os resultados obtidos nessa etapa mostraram que a lixiviação de chumbo diminuiu para cerca de 30 %, enquanto a lixiviação de zinco aumentou para cerca de 65 %.

Uma vez apresentada a lixiviação, operação integrante da rota hidrometalúrgica proposta como alternativa de tratamento da lama fina gerada na lavagem de gases do convertedor AOD-L, apresenta-se a metodologia utilizada na caracterização e lixiviação desse material.

4. Metodologia

Neste capítulo, a seção 4.1 apresenta os procedimentos utilizados nas etapas de coleta e preparação de amostras, e a seção 4.2 os procedimentos adotados na caracterização da lama fina (LF). A seção 4.3 apresenta os procedimentos adotados na lixiviação da LF e, na seção 4.4, os materiais e reagentes utilizados nesta pesquisa são listados.

4.1 Coleta e preparação das amostras

O objetivo desta etapa consiste na obtenção de amostras representativas da LF, ou seja, parcelas de resíduo que, quando analisadas, apresentem características e propriedades semelhantes ou representativas ao volume total gerado na ACESITA S/A. Dessa forma, amostras de LF foram coletadas no filtro a vácuo durante a operação do lavador de gases do conversor AOD-L. Na etapa de coleta, alíquotas foram retiradas da correia transportadora, utilizando-se um amostrador (tipo Trier), como determina a norma ABNT 10.007 (2004), que dispõe sobre os procedimentos de amostragem de resíduos sólidos.

Após a coleta, as amostras foram devidamente acondicionadas e destinadas ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos (LDP), do Departamento de Engenharia Química (DEQ), da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), para a preparação do material. Inicialmente, as amostras foram secadas em estufa a 60°C por cerca de 24 h, homogeneizadas e submetidas ao quarteamento em Quarteador marca Quantachrome Siewing Rifler (modelo SRR5). Assim, as amostras foram divididas em oito partes iguais, sendo tomadas quatro partes opostas entre si para a constituição da amostra primária. O quarteamento foi repetido com estas amostras até a obtenção de amostras finais com a massa desejada de resíduo. As amostras finais foram devidamente acondicionadas e armazenadas em local adequado antes de serem caracterizadas e utilizadas nos ensaios de lixiviação.

4.2 Caracterização das amostras

A viabilidade do tratamento da LF está relacionada às características desse material.

4.2.1 Teor de umidade

O teor de umidade pode representar custos significativos de transporte e secagem e, assim, comprometer a viabilidade do tratamento do resíduo. Nesta pesquisa, a secagem por evaporação foi utilizada para determinar o teor de umidade das amostras de LF. O procedimento

experimental adotado para avaliar a perda em massa de água do material foi: (1) Pesou-se aproximadamente 10 g da amostra; (2) Secou-se o material em estufa a 60°C por cerca de 24 h; e (3) Determinou-se a massa final da amostra.

Após a realização desse procedimento, o teor de umidade U foi obtido pela Equação 4.1, sendo m_0 a massa inicial da amostra e m_1 a massa da amostra após a secagem.

$$U = 100 \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \quad (4.1)$$

Para a caracterização quanto ao teor de umidade, seis amostras de LF foram analisadas. Os resultados obtidos nessa etapa foram expressos pelo teor de umidade médio, em porcentagem por massa (% m/m).

4.2.2 Distribuição granulométrica

A eficiência da lixiviação também é influenciada pela granulometria da LF, uma vez que o tamanho de partículas pode favorecer a liberação das espécies de interesse contidas no material. Nesta pesquisa, o método utilizado para determinar a distribuição granulométrica das amostras foi a difração a laser, em Granulômetro marca CILAS (modelo 1064). A análise, realizada no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da UFMG, permite determinar os diâmetros característicos das partículas que constituem o material. Visando minimizar a aglomeração de partículas e obter dados representativos, os seguintes ensaios foram realizados (em triplicata):

- Ensaio 1: realização de tratamento preliminar da amostra com ultra-som por cerca de 5 min;
- Ensaio 2: realização de tratamento preliminar da amostra com ultra-som por cerca de 5 min e adição do agente dispersante silicato de sódio (Na_2OSiO_2), com concentração de 1 % v/v;
- Ensaio 3: realização de tratamento preliminar da amostra com ultra-som por cerca de 5 min e adição do agente dispersante hexametáfosfato de sódio (NaPO_3)₆, com concentração de 0,05 % v/v.

Os resultados obtidos foram expressos pela média dos diâmetros percentuais acumulados (D_{10} , D_{50} e D_{90}) e diâmetro médio de partículas (D_M), em μm . O D_M é um parâmetro estatísti-

co obtido a partir da Equação 4.2, sendo C_i o valor cumulativo para o diâmetro i e D_i o valor do diâmetro i , em μm .

$$D_M = \sum_i \left[(C_i - C_{i-1}) \left(\frac{D_i + D_{i-1}}{2} \right) \right] \quad (4.2)$$

4.2.3 Composição mineralógica

A eficiência da lixiviação depende da composição mineralógica da LF. A estabilidade das fases minerais cristalinas presentes no resíduo determina as condições operacionais necessárias à dissolução do material. Nesta pesquisa, os métodos utilizados para determinar a composição mineralógica foram: Difração de Raios-X (DRX), em Difratorômetro de Raios-X marca Philips (modelo PW 1710) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS), em Microscópio de Varredura marca JEOL (modelo JSM 5410). As análises por DRX, realizadas no DEMET, permitem identificar as principais fases cristalinas constituintes do material e, então, definir as condições de dissolução das fases de interesse por meio de solvente adequado. As análises por MEV/EDS, por sua vez, realizadas no Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) da UFMG, permitem visualizar a forma e determinar a composição química de partículas específicas, a fim de conhecer os elementos associados; e, ainda, visualizar tamanho e distribuição de poros na superfície das partículas.

4.2.4 Composição química

A composição química da LF é fundamental para o conhecimento do material e importante no estudo de viabilidade econômica da rota hidrometalúrgica proposta. Nesta pesquisa, os métodos utilizados para determinar a composição química foram: Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), em Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X marca Philips (modelo PW 2400) e Espectrometria de Absorção Atômica (EAA), em Espectrômetro de Absorção Atômica marca GBC (modelo 932 plus). As análises por FRX, realizadas no DEMIN, são qualitativas (ou semi-quantitativas) e permitem apenas identificar os elementos químicos presentes no material. As análises por EAA, realizadas no LDP, são quantitativas e permitem determinar a concentração dos elementos metálicos identificados no método qualitativo. A realização de análises por EAA requer a dissolução do material. Dessa forma, ensaios de dissolução (ou abertura química) foram realizados com solução de água régia (1 HNO_3 : 3 HCl) e solução de H_2SO_4 50 % v/v (em triplicata). O procedimento experimental adotado na dissolução das amostras foi:

1. Pesou-se aproximadamente 1 g da amostra;
2. Preparou-se 50 mL da solução de dissolução;
3. Adicionou-se a amostra à solução e homogeneizou-se;
4. Aqueceu-se a mistura a 150°C por cerca de 6 h;
5. Esfriou-se, diluiu-se com água destilada e filtrou-se a solução a vácuo, em papel de filtro de porosidade igual a 2 µm;
6. Transferiu-se o filtrado para balão volumétrico, sendo o volume completado com água destilada.

Após a realização desse procedimento, o filtrado foi adequadamente diluído e, então, analisado por EAA. Os resultados obtidos foram expressos pelo teor médio dos elementos analisados, em % m/m. Uma vez definida a solução de dissolução, trinta amostras de LF, coletadas no período de agosto de 2005 a agosto de 2006, também foram analisadas por EAA. O objetivo dessas análises foi investigar a variação do teor de ferro, cromo e níquel no resíduo, durante o período de 1 ano de operação do convertedor AOD-L.

4.2.5 Periculosidade

Para o gerenciamento adequado da LF é necessário avaliar a periculosidade do material. O procedimento regulamentado para a classificação de resíduos sólidos como perigosos (classe I) ou não perigosos (classe II) é estabelecido na norma ABNT 10.005 (2004), que fixa os requisitos para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos.

O ensaio de lixiviação de resíduos sólidos permite determinar a capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no material, por meio da dissolução em meio extrator. Para a realização do ensaio, faz-se necessário uma caracterização preliminar do resíduo visando determinar o tamanho de partículas e a solução de extração. Segundo a norma, a amostra do resíduo deve passar em peneira de malha de 9,5 mm e, caso contrário, ser triturada até que atenda a este requisito. Para a definição da solução de extração, o seguinte procedimento experimental foi realizado:

1. Pesou-se aproximadamente 5 g da amostra;
2. Adicionou-se 96,5 mL de água deionizada;
3. Agitou-se a solução por 5 min utilizando-se um agitador magnético;
4. Mediu-se o pH da solução.

Se o pH obtido for igual ou inferior a 5, utiliza-se a solução de extração 1, composta por 5,7 mL de ácido acético glacial HOAc, 64,3 mL de hidróxido de sódio NaOH 1 N e 930 mL de água deionizada. Se o pH da solução for superior a 5, o seguinte procedimento experimental deverá ser realizado:

1. Adicionar 3,5 mL de HCl 1 N;
2. Homogeneizar a solução;
3. Aquecer a solução a 50°C por 10 min;
4. Resfriar a solução e medir o pH.

Se o pH obtido for igual ou inferior a 5, a solução de extração 1 é utilizada no ensaio. Por outro lado, se o pH da solução continuar superior a 5, utiliza-se a solução de extração 2, composta por 5,7 mL de HOAc e 994,3 mL de água deionizada. Uma vez definida a solução de extração, realizou-se o ensaio de lixiviação e o procedimento experimental adotado, descrito na norma ABNT 10.005 (2004), foi:

1. Pesou-se 10 g da amostra;
2. Adicionou-se uma quantidade de solução de extração 1 ou 2 igual a 20 vezes a massa utilizada no ensaio;
3. Agitou-se a solução durante 18 h em agitador de frascos com rotação igual a (30 ± 2) rpm, a 25°C;
4. Filtrou-se a solução a vácuo, em papel de filtro de porosidade igual a 0,8 µm;
5. Mediu-se o pH do filtrado (extrato lixiviado);
6. Analisou-se a concentração do parâmetro de interesse.

Para avaliar a periculosidade da LF, realizou-se a análise da concentração de cromo total no extrato lixiviado por EAA, sendo o resultado comparado ao valor máximo estabelecido para o metal (5 mg/L), conforme Anexo F da norma ABNT 10.004 (2004). Nos ensaios de lixiviação no agitador de frascos (tipo mesa de rolos), ensaio realizado no DEMET, ocorre uma rotação completa (360°) dos frascos. Os resultados obtidos foram expressos pela concentração média de cromo total no extrato lixiviado, em mg/L, e a respectiva classificação do resíduo.

4.3 Lixiviação das amostras

O percentual de extração de cromo e níquel depende da eficiência da lixiviação. A lixiviação das amostras de LF foi avaliada em condições operacionais distintas, denominadas Lixiviação L1 e Lixiviação L2. Na L1, o material foi lixiviado objetivando-se apenas uma redução no teor

de ferro presente na amostra, com conseqüente concentração de cromo e níquel no sólido. Na L2, ao contrário, procedeu-se a lixiviação da LF visando a dissolução máxima das espécies de cromo e níquel.

4.3.1 Lixiviação L1

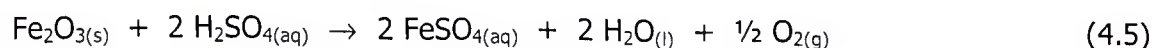
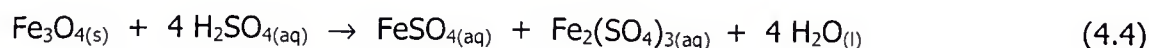
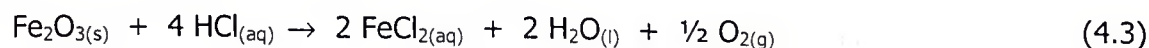
A Lixiviação L1 foi realizada para a remoção preferencial de ferro visando concentrar o resíduo com relação ao cromo e níquel. Nesta pesquisa, o ferro não representa um elemento de interesse, mas a impureza que dificulta a separação do cromo e níquel na operação subsequente, a precipitação. Dessa forma, a eficiência da L1 está associada à seletividade do processo, ou seja, a capacidade de extrair o ferro em detrimento aos metais de interesse.

A L1 foi realizada em condições ácidas e os reagentes utilizados foram o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico, definidos pelo poder de dissolução do ferro (WEAST e SELBY, 1968). Os fatores operacionais investigados na L1 e os respectivos níveis adotados em cada fator são apresentados na Tabela 4.1, sendo que os fatores velocidade de agitação e relação sólido/líquido (S/L) foram mantidos constantes em 420 rpm e 1/30 g/mL, respectivamente.

Tabela 4.1 – Fatores operacionais e os respectivos níveis investigados na Lixiviação L1.

Fatores	Níveis	
Agente lixiviante	H ₂ SO ₄	HCl
Concentração de ácido (% v/v)	3 - 6 - 12	
Temperatura (°C)	25 - 40 - 55 - 70	

Os níveis de temperatura adotados foram definidos de modo a minimizar a extração do cromo e níquel presentes na LF. Com o mesmo objetivo, os níveis de concentração dos agentes lixiviantes foram estabelecidos a partir de balanços de massa, considerando-se a estequiometria de equações químicas de dissolução de espécies contendo ferro, conforme as Equações 4.3 a 4.5 (HABASHI, 1993; GEORGIU e PAPANGELAKIS, 1998).



Para o desenvolvimento da L1, o aparato experimental apresentado na Figura 4.2 foi utilizado. Utilizou-se um reator fechado (capacidade de 1 L) agitado mecanicamente por hélice de vidro (tipo marina) e aquecido em banho-maria. O reator tem 16 cm de altura e 10 cm de diâmetro. Em todos os ensaios, a hélice foi mantida a 3 cm do fundo do reator. Esse aparato permitiu a adição de amostra no reator e a amostragem do licor durante os ensaios.

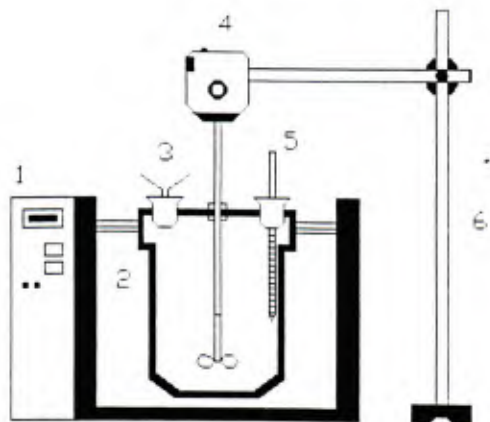


Figura 4.2 - Aparato experimental utilizado na Lixiviação L1: 1. Banho-maria; 2. Reator; 3. Adição de amostra; 4. Agitador mecânico; 5. Amostrador/termômetro; 6. Suporte.

O seguinte procedimento experimental foi adotado para a realização dos ensaios na L1:

1. Pesou-se aproximadamente 5 g da amostra;
2. Preparou-se 150 mL da solução do agente lixiviante e adicionou-se ao reator;
3. Fechou-se o reator, ajustou-se ao banho-maria e instalou-se o agitador mecânico;
4. Aqueceu-se a solução até a temperatura definida para o ensaio;
5. Adicionou-se a amostra ao reator;
6. Ajustou-se a velocidade de rotação da hélice.

Para a determinação do tempo de realização dos ensaios na Lixiviação L1, alíquotas de 10 mL foram coletadas após 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min, filtradas à vácuo em papel de filtro de porosidade igual a 2 μm , adequadamente diluídas e, então, analisadas por EAA. A fim de manter constante a relação S/L, adicionou-se ao reator após cada amostragem, 10 mL da solução utilizada no ensaio. Uma vez determinado o tempo operacional da L1, apenas uma alíquota de 10 mL foi coletada ao final dos ensaios. Para avaliar possíveis perdas de vapor de água, determinou-se o volume do licor de lixiviação após a realização dos ensaios. Os resultados obtidos na L1 foram expressos pela concentração da solução lixiviante com relação aos metais ferro, cromo e níquel, em g/L; percentual de extração de fer-

ro, cromo e níquel, em % m/m; e relação de extração ferro/(cromo + níquel), ferro/cromo e ferro/níquel. Além disso, avaliou-se a seletividade do processo com base em fatores de separação ferro/(cromo + níquel), ferro/cromo e ferro/níquel.

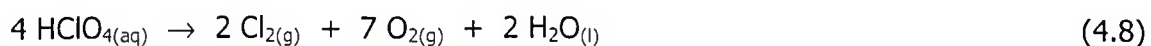
Um planejamento experimental foi realizado para avaliar o efeito dos fatores operacionais na dissolução dos metais ferro, cromo e níquel. Assim, 12 ensaios aleatórios com réplicas foram realizados para cada agente lixiviante, número de ensaios definido pela realização de todas possíveis combinações dos níveis dos fatores investigados. Com a realização do planejamento experimental, pretendeu-se determinar os fatores operacionais e níveis que possuem maior influência sobre a dissolução dos metais e seletividade do processo. Os resultados foram discutidos pela análise de variância e análise de regressão do percentual médio de extração de ferro, cromo e níquel, utilizando-se o programa computacional *Minitab*[®] (versão 13.1).

Para maior compreensão dos sistemas aquosos pertinentes à Lixiviação L1, realizou-se uma análise da estabilidade termodinâmica de óxidos de ferro, cromo e níquel identificados na LF por meio de diagramas Eh x pH. Os diagramas foram obtidos pelo programa computacional *HSC Chemistry*[®] (versão 4.0).

4.3.2 Lixiviação L2

A Lixiviação L2 foi realizada visando a extração do cromo e níquel presentes ou na LF ou no resíduo obtido na Lixiviação L1. Tendo em vista a estabilidade da estrutura cristalina da cromita, a Lixiviação L2 foi realizada em temperatura relativamente elevada e em pressão atmosférica.

A L2 foi realizada com ácido sulfúrico concentrado, reagente definido pelo poder de dissolução da cromita (SCOTT, 1944; VARDAR *et al.*, 1994; GEVECI *et al.*, 2002). Segundo GUPTA e MUKHERJEE (1990), a ação oxidante do H₂SO₄ em temperaturas elevadas deve-se à liberação de oxigênio resultante das reações de decomposição, conforme as Equações 4.6 e 4.7. O ácido perclórico foi utilizado como agente oxidante. Este reagente possui alto potencial de oxidação em meio ácido e, quando aquecido, decompõe-se conforme a Equação 4.8.



Os fatores operacionais investigados e os respectivos níveis adotados nos ensaios são apresentados na Tabela 4.3. Os ensaios de lixiviação foram realizados a 140°C. Os fatores velocidade de agitação, tempo e relação S/L também foram mantidos constantes em 420 rpm, 2 h e 1/30 g/mL, respectivamente. Os níveis da relação HClO₄/LF (razão do volume de HClO₄ em mL pela massa de LF em g) foram definidos de acordo com resultados encontrados na literatura (VARDAR *et al.*, 1994; GEVECI *et al.*, 2002), e resultados obtidos nos ensaios de dissolução da LF realizados nesta pesquisa.

Tabela 4.3 – Fatores operacionais e os respectivos níveis investigados na Lixiviação L2.

Fator	Níveis
Concentração de ácido (% v/v)	60 - 65
Relação HClO ₄ /LF (mL/g)	0 - 4

Para a realização desses ensaios o aparato experimental apresentado na Figura 4.3 foi utilizado. Utilizou-se um reator fechado (capacidade de 1 L), agitado mecanicamente por hélice de vidro (tipo marina) e aquecido em chapa elétrica. O reator tem 16 cm de altura e 10 cm de diâmetro. Em todos os ensaios, a hélice foi mantida a 3 cm do fundo do reator. Um condensador de refluxo foi instalado no reator para evitar perdas de vapores de água e, com isso, minimizar variações na concentração da solução lixiviante. Além disso, para minimizar as perdas de calor, o reator foi revestido com lã de vidro. O aparato experimental permitiu a adição de amostra no reator e o monitoramento da temperatura da solução.

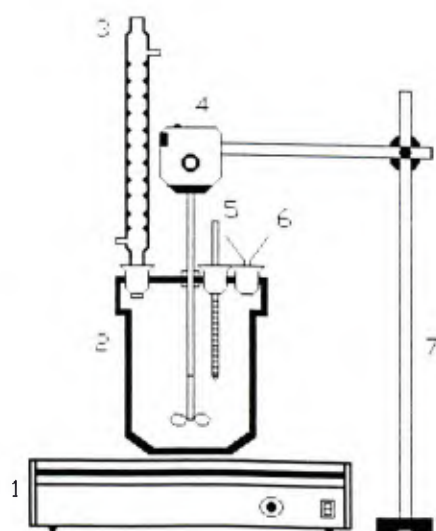


Figura 4.3 - Aparato experimental utilizado na Lixiviação L2: 1. Chapa elétrica; 2. Reator; 3. Condensador; 4. Agitador mecânico; 5. Amostrador/termômetro; 6. Adição de amostra; 7. Suporte.

O seguinte procedimento experimental foi adotado para a realização dos ensaios na L2:

1. Pesou-se aproximadamente 5 g da amostra;
2. Preparou-se 150 mL da solução lixiviante e adicionou-se ao reator;
3. Fechou-se o reator e ajustou-se à chapa elétrica;
4. Instalou-se o agitador mecânico e o condensador de refluxo no reator;
5. Aqueceu-se a solução até a temperatura definida para o ensaio;
6. Adicionou-se a amostra ao reator;
7. Ajustou-se a velocidade de rotação da hélice.

Apenas uma alíquota de 10 mL foi coletada ao final dos ensaios. Esta alíquota foi filtrada a vácuo em filtro de porosidade igual a 2 μm , adequadamente diluída e, então, analisada por EAA. Para avaliar possíveis perdas de vapor de água, determinou-se o volume da solução lixiviante após a realização dos ensaios. Na L2 foram realizados 4 ensaios aleatórios com réplicas. Os resultados obtidos na Lixiviação L2 foram expressos pelo percentual de extração de ferro, cromo e níquel, em % m/m. Além disso, avaliou-se a seletividade do processo com base em fatores de separação ferro/(cromo + níquel), ferro/cromo e ferro/níquel. Em função do pequeno número de ensaios realizados nessa operação, a análise estatística dos resultados obtidos não foi realizada.

Para maior compreensão dos sistemas aquosos pertinentes à Lixiviação L2, realizou-se uma análise da estabilidade termodinâmica da cromita por meio de diagramas Eh x pH. Os diagramas foram obtidos pelo programa computacional *HSC Chemistry*[®] (versão 4.0).

4.4 Materiais e reagentes

Os materiais e reagentes utilizados nas etapas de preparação, caracterização e lixiviação da LF são listados a seguir.

4.4.1 Materiais

- Agitador mecânico, marca Fisatom (modelo 713D);
- Hélice de vidro, tipo marina;
- Agitador magnético, marca Fanem (modelo 258);
- Agitador de frascos, marca Nova Técnica (modelo Dubnoff);
- Mesa de rolos;
- Balança digital, marca Ohaus (modelo Adventure);

- Termômetro de mercúrio, marca Incoteam (150 e 250°C);
- Medidor de pH e potencial redox, marca Metrohm (modelo 713);
- Chapa elétrica, marca Nova Ética (modelo 208);
- Banho-maria com termostado, marca Quimis (modelo 215/D1);
- Estufa, marca Fanem (modelo 320SE);
- Forno mufla, marca Ero Electronic;
- Capela, marca Quimis;
- Compressor aspirador, marca Fanem (modelo Dia-pump);
- Peneira Tyler (9.5 mm);
- Reator com tampa, marca Pirex (1 L);
- Balão volumétrico, marca Pirex (100 e 500 mL);
- Béquer, marca Pirex (100, 250 e 400 mL);
- Proveta, marca Pirex (10, 50 e 100 mL);
- Pipetas graduadas;
- Kitasato, marca Pirex (500 mL);
- Funil de Büchner e funil de vidro;
- Condensador de refluxo, marca Vidrolabor;
- Cadinho de platina;
- Papel de filtro, marca Nalgon (3552) e marca Quanty (faixa preta).

4.4.2 Reagentes

- Ácido sulfúrico 95 - 98 % P.A., marca Synth;
- Ácido clorídrico 36,5 - 38 % P.A., marca Synth;
- Ácido perclórico 70 % P.A., marca Nuclear;
- Ácido nítrico 65 % P.A., marca Vetec;
- Ácido fluorídrico 40 % P.A., marca Merck;
- Ácido acético glacial P.A., marca Synth;
- Hidróxido de sódio P.A., marca Synth;
- Solução tampão pH 4 e 7, marca Merck;
- Ferro metálico P.A., marca Vetec;
- Padrões analíticos (níquel, cromo, cálcio, magnésio e manganês), marca Vetec;
- Água destilada;
- Água deionizada.

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos na caracterização da LF (seção 5.1) e nas duas operações de lixiviação investigadas: Lixiviação L1 e Lixiviação L2 (seção 5.2).

5.1 Caracterização das amostras

Os resultados obtidos na determinação do teor de umidade, granulometria, composição mineralógica, composição química e periculosidade da LF são apresentados a seguir.

5.1.1 Teor de umidade

As seis amostras de LF caracterizadas quanto ao teor de umidade foram coletadas em agosto e setembro de 2005. Os resultados obtidos pelo método de secagem encontram-se apresentados na Tabela 5.1. Verifica-se que o teor de umidade médio das amostras, calculado considerando-se um intervalo de 95 % de confiança, é de $(33 \pm 2) \% \text{ m/m}$.

Tabela 5.1 – Teor de umidade U da lama fina.

Amostra	% m/m
1	33,33
2	34,65
3	33,66
4	31,68
5	32,00
6	31,68

O teor de umidade médio obtido nesta pesquisa está próximo ao obtido por CORREA e VILLEGAS (2004), ou seja, U compreendido entre 35 e 45 % m/m. O teor de umidade está associado às condições operacionais do sistema de lavagem de gases do convertedor AOD-L (espessamento, filtração, etc), e condições climáticas no período de amostragem. Apesar da importância da etapa de secagem no tratamento da LF, essa operação não será investigada.

5.1.2 Distribuição granulométrica

As amostras de LF caracterizadas pela distribuição granulométrica foram coletadas em setembro de 2005. Os resultados obtidos nos ensaios realizados no granulômetro a laser são

apresentados nas Figuras 5.1 a 5.3 e resumidos na Tabela 5.2. Verifica-se que o Ensaio 3 (tratamento preliminar da amostra com ultra-som e adição de $(\text{NaPO}_3)_6$ 0,05 % v/v) resultou no menor diâmetro médio D_M (1,04 μm) e menor D_{50} (0,57 μm). Neste ensaio, 90 % das partículas possuem diâmetro inferior a 2,63 μm e 10 % das partículas diâmetro inferior a 0,12 μm . Pela Tabela 5.2 pode-se observar, ainda, que a utilização combinada do tratamento preliminar com ultra-som e uso de agentes dispersantes (Ensaio 2 e 3) resulta em menores diâmetros percentuais acumulados e diâmetro médio de partículas. Isto pode ser atribuído à minimização do fenômeno de aglomeração magnética de espécies presentes na LF como, por exemplo, a magnetita, espécie esta identificada nesse material na análise mineralógica, como será apresentado mais adiante.

Tabela 5.2 – Diâmetros percentuais acumulados e diâmetro médio de partículas da lama fina (método granulometria a laser).

Ensaio	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	D_M (μm)
1	0,26 \pm 0,07	1,97 \pm 0,03	5,15 \pm 0,09	2,38 \pm 0,07
2	0,26 \pm 0,07	0,97 \pm 0,02	3,37 \pm 0,06	1,41 \pm 0,04
3	0,12 \pm 0,01	0,57 \pm 0,03	2,63 \pm 0,02	1,04 \pm 0,02

O diâmetro médio de partículas obtido nesta pesquisa pode ser comparado ao valor obtido por CORREA e VILLEGAS (2004), ou seja, D_M igual a 1,2 μm . A diferença entre os valores, apesar de insignificante, pode estar associada às diferentes condições experimentais adotadas como tempo de tratamento ultra-sônico e/ou concentração do agente dispersante utilizado no ensaio, e, ainda, teor de magnetita na amostra de LF analisada.

Portanto, considerando-se o diâmetro ultrafino das partículas que constituem a LF, a aplicação de métodos de aglomeração ou concentração de minerais por separação gravimétrica no tratamento desse resíduo pode ser inviável tecnicamente, como já evidenciado pela ABC TECNOLOGIA (2002) e no estudo de GELDENHIUS (2002), respectivamente. Entretanto, essa característica granulométrica do material é interessante para a aplicação da hidrometalurgia como alternativa de tratamento, uma vez que o tamanho de partículas pode favorecer a taxa de lixiviação dos metais de interesse na etapa inicial da rota. A estabilidade cristalina das partículas constituintes da LF, contudo, pode limitar a solubilização dos metais de interesse no meio aquoso.

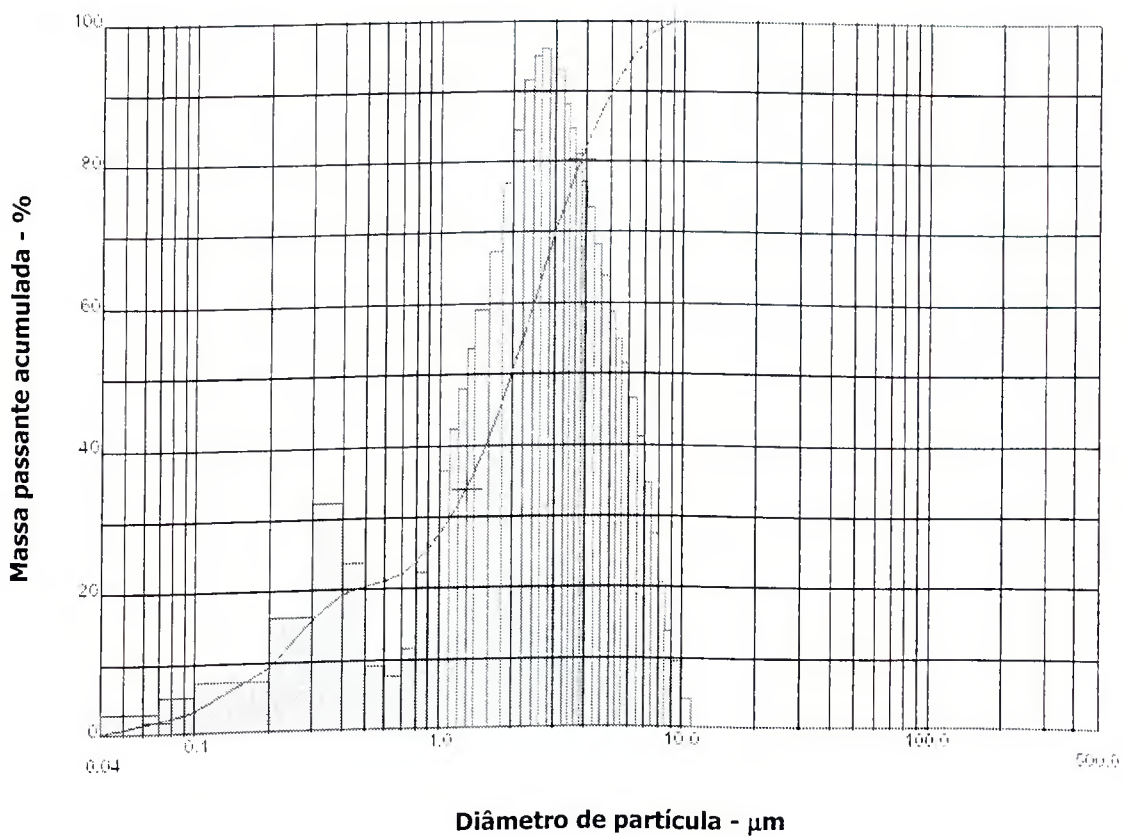
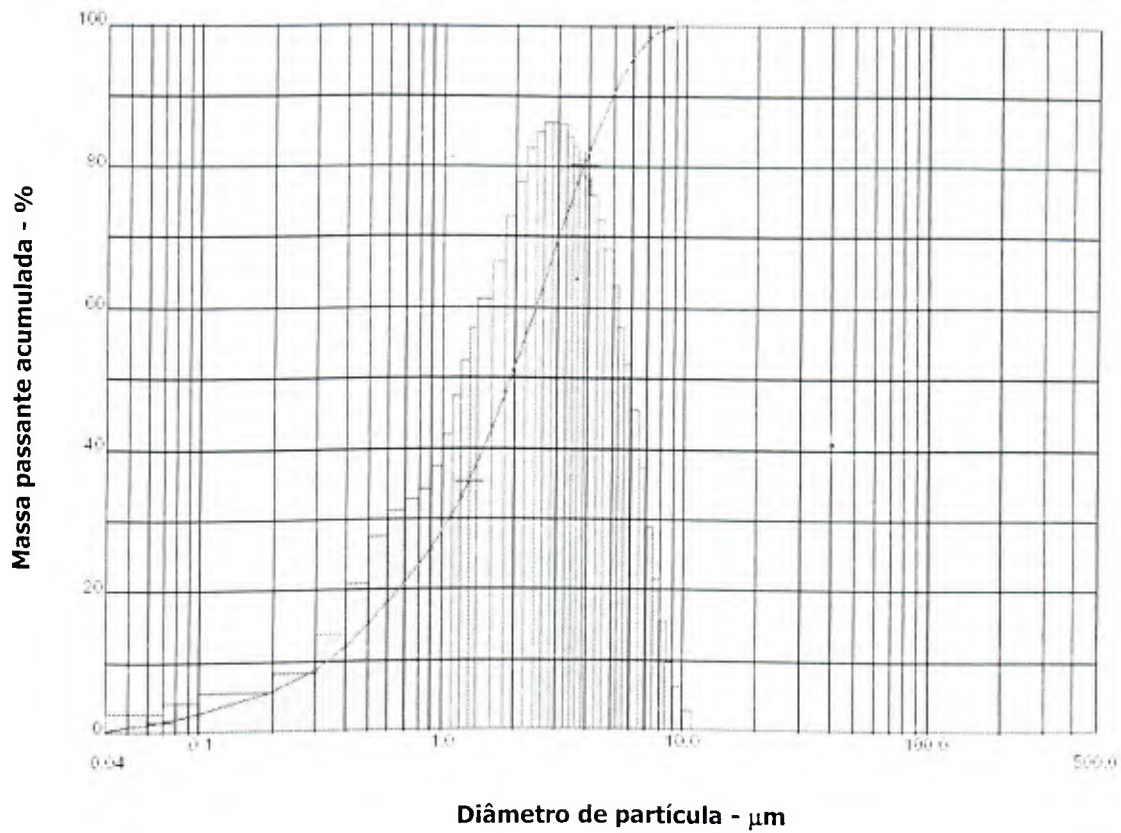


Figura 5.1 – Resultados obtidos no Ensaio 1 (ultra-som).

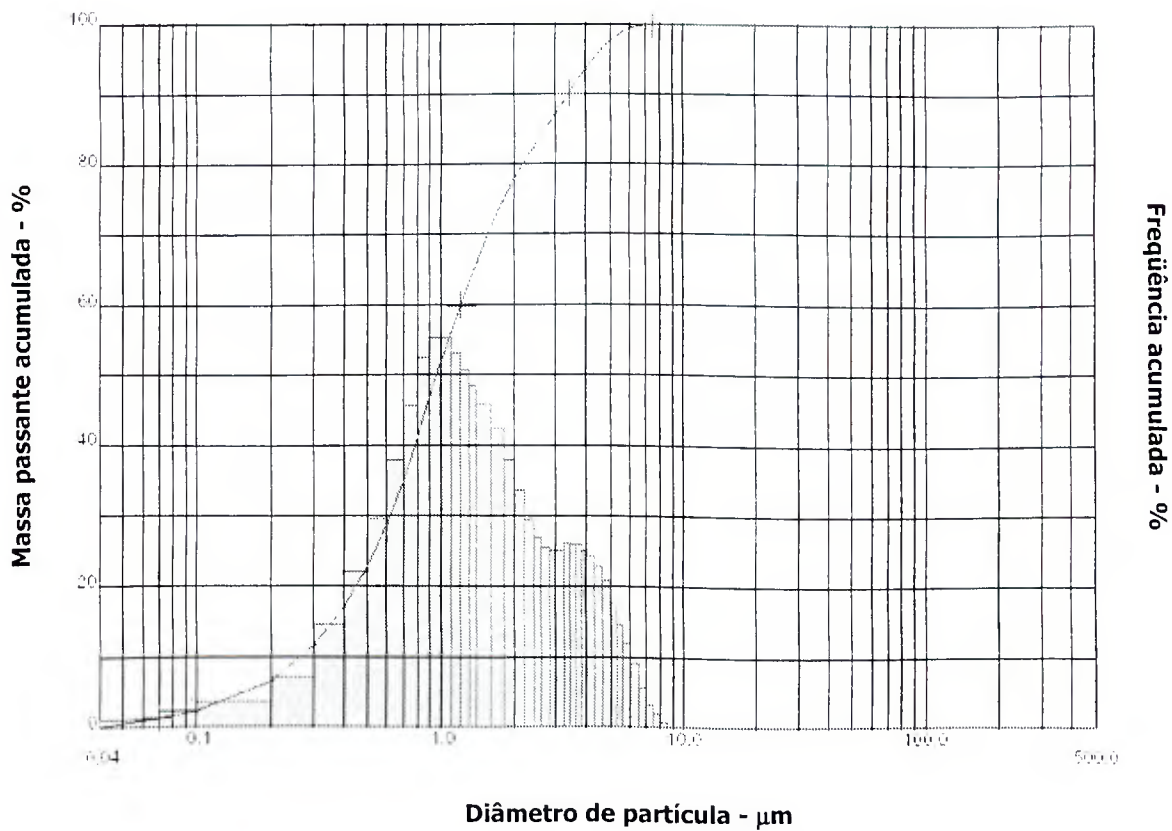
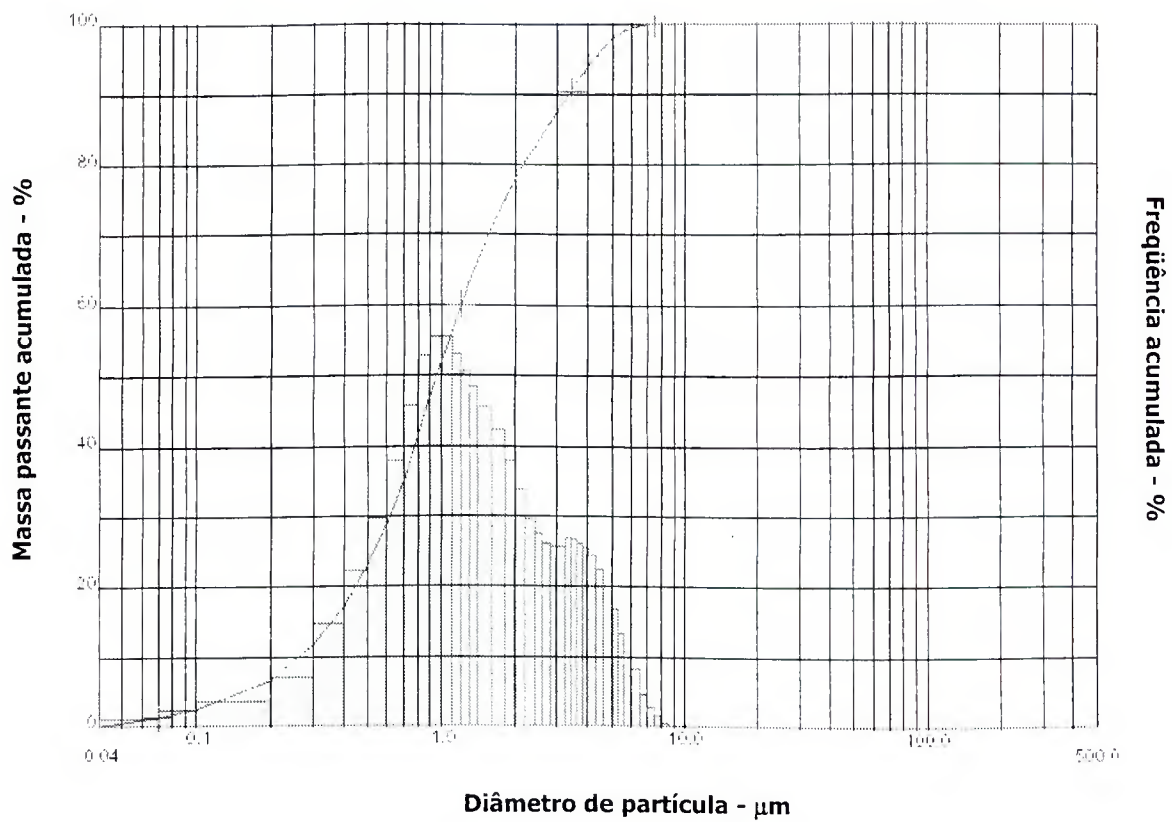


Figura 5.2 – Resultados obtidos no Ensaio 2 (ultra-som + silicato de sódio 1 % v/v.).

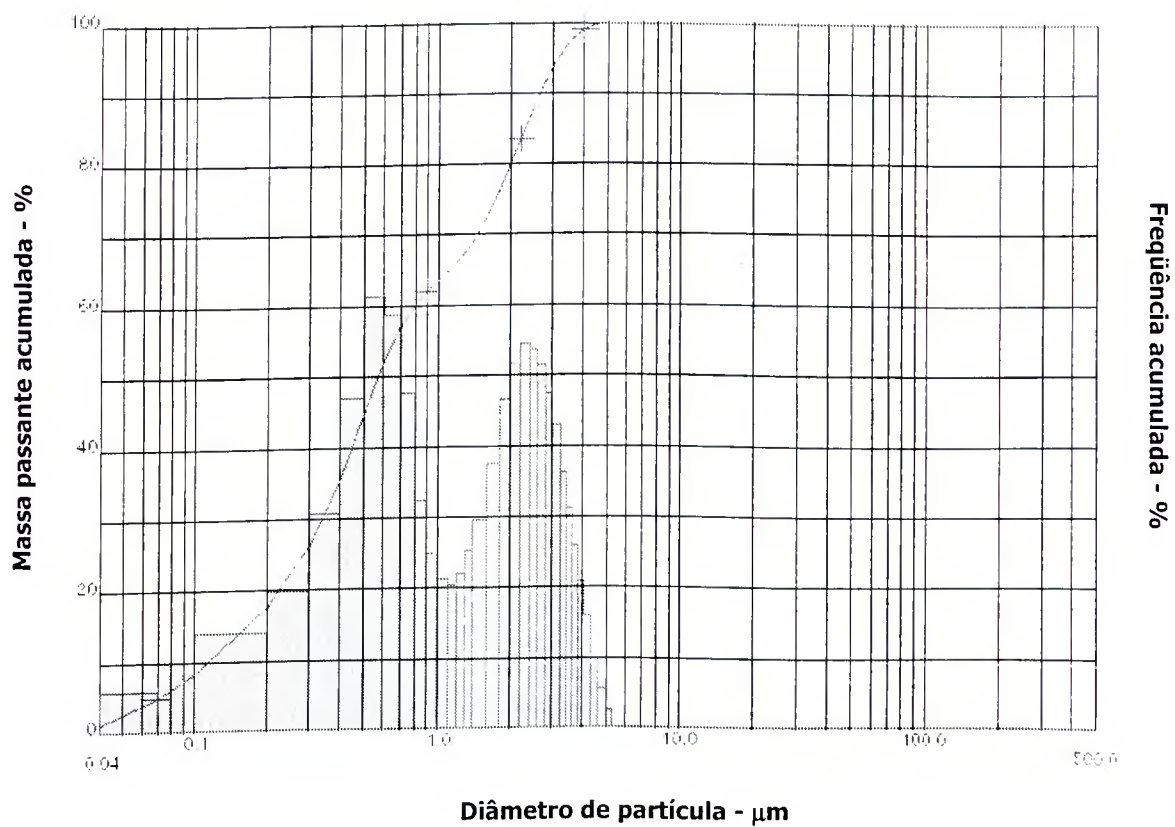
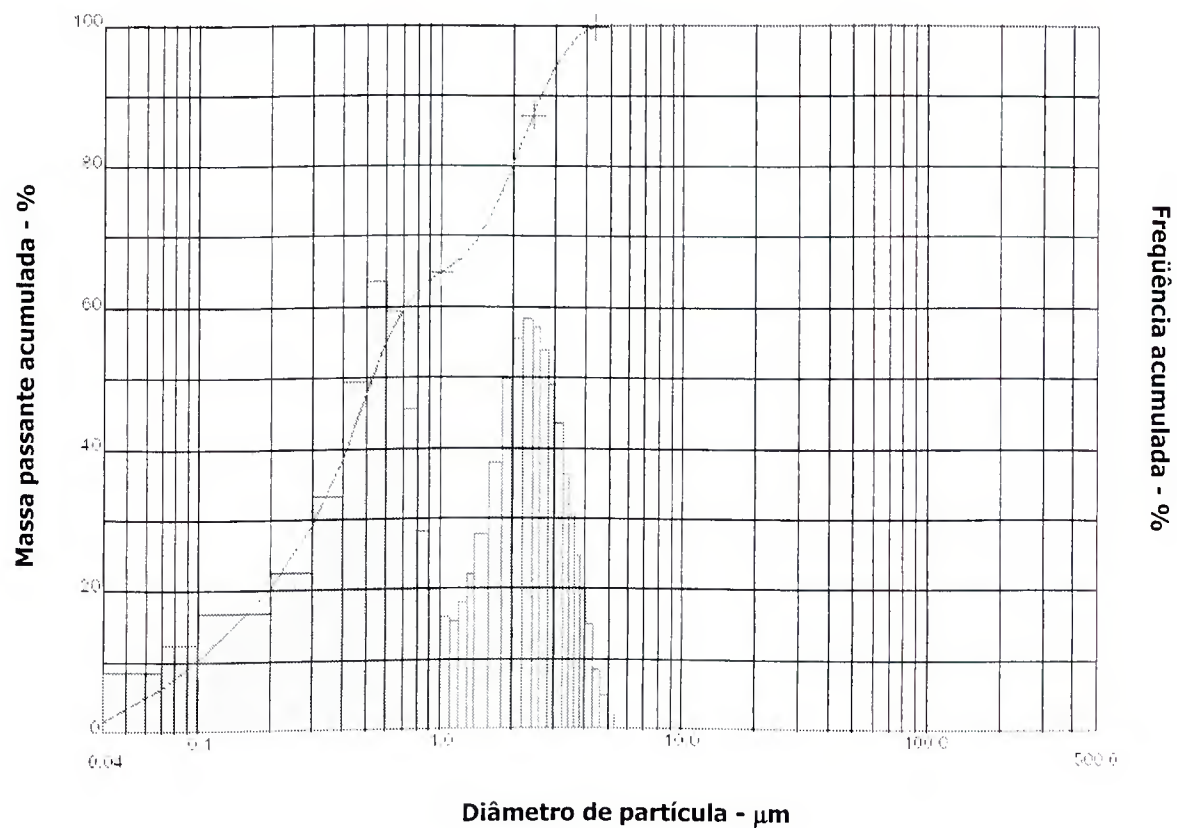


Figura 5.3 – Resultados obtidos no Ensaio 3 (ultra-som + hexametáfosfato de sódio 0,05 % v/v).

5.1.3 Composição mineralógica

A amostra de LF caracterizada quanto à composição mineralógica foi coletada em setembro de 2005. Na Figura 5.4 são apresentados os resultados obtidos pelo método DRX, sendo as principais fases cristalinas identificadas no material a cromita (FeCr_2O_4); magnetita contendo cromo ($\text{Cr-Fe}_3\text{O}_4$); hematita (Fe_2O_3); e calcita (CaCO_3). Tais fases também foram identificadas por CORREA (2003). Os resultados obtidos por DRX permitem concluir, ainda, que a amostra analisada é composta por sólidos cristalinos, possui quantidade significativa de ferro e apresenta óxidos com a estrutura dos espinélios entre os seus constituintes, como a cromita e a magnetita contendo cromo.

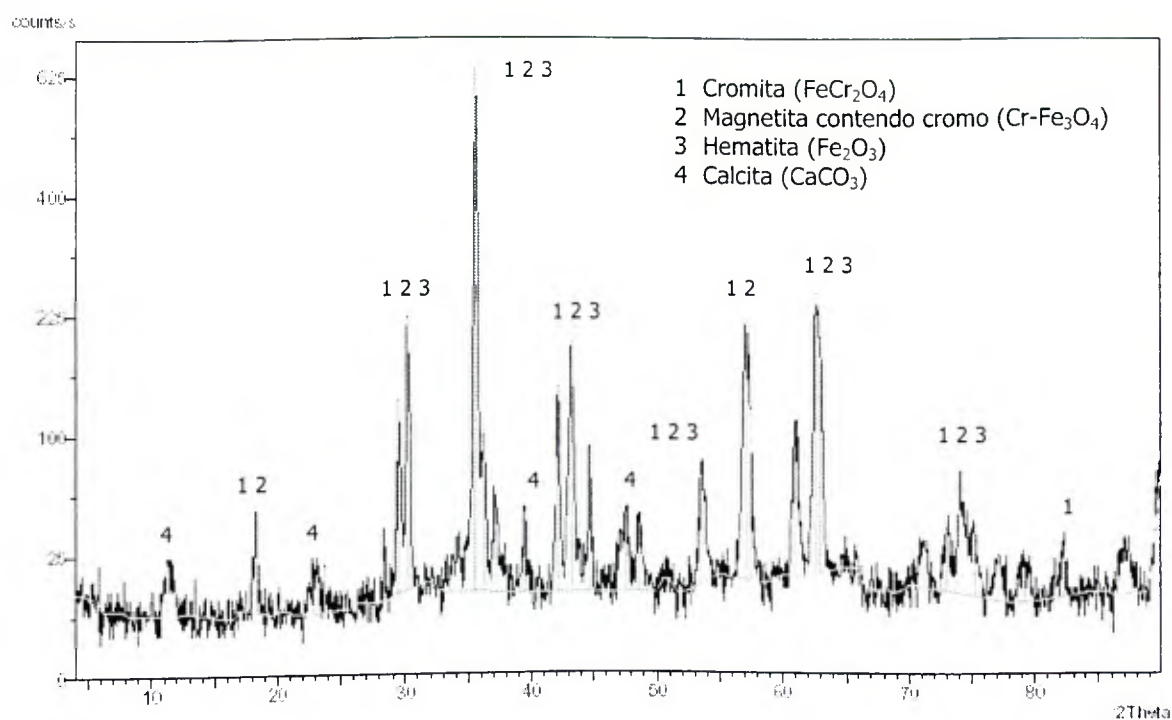


Figura 5.4 – Difratograma de Raios-X da lama fina: principais fases cristalinas presentes.

Segundo DANA e HURLBUT (1971), os espinélios possuem forma geral XY_2O_4 , sendo X o metal divalente e Y o trivalente. Sob o aspecto cristalográfico, os espinélios apresentam cristais isométricos associados na forma octaédrica. A cromita, por exemplo, fase identificada na LF, é um mineral classificado como espinélio que apresenta estrutura cristalina estável e, portanto, de difícil dissolução. Além disso, é possível que a detecção de fases cristalinas por DRX como a cromita de níquel (NiCr_2O_4) e/ou trevorita (NiFe_2O_4), também classificadas como espinélios, tenha sido mascarada, devido ao baixo teor de níquel na amostra analisada e semelhanças entre os picos representados no difratograma para essas espécies e para a

cromita e magnetita contendo cromo. Dessa forma, não foi possível identificar os elementos associados ao níquel por DRX, identificação esta realizada pelo método MEV/EDS.

A Figura 5.5 apresenta micrografias da LF enquanto a Tabela 5.3 a composição elemental de partículas selecionadas. Verifica-se a presença de níquel em partículas muito finas (em geral, diâmetro igual ou inferior a $1\ \mu\text{m}$) possivelmente sob a forma metálica (partícula 1) ou associado, preferencialmente, aos elementos ferro e oxigênio (partículas 2). De maneira geral, o método MEV/EDS revelou que as partículas constituintes da amostra analisada são compostas, principalmente, pelos elementos Fe e Cr (em ordem decrescente), sendo que os elementos Ca, Mg, Mn, Si e Ni também foram identificados na amostra (partículas 3, 5 e 6). Verificou-se, também, que o oxigênio está praticamente distribuído em todas as partículas analisadas por EDS, o que sugere a presença de estruturas oxidadas na amostra analisada.

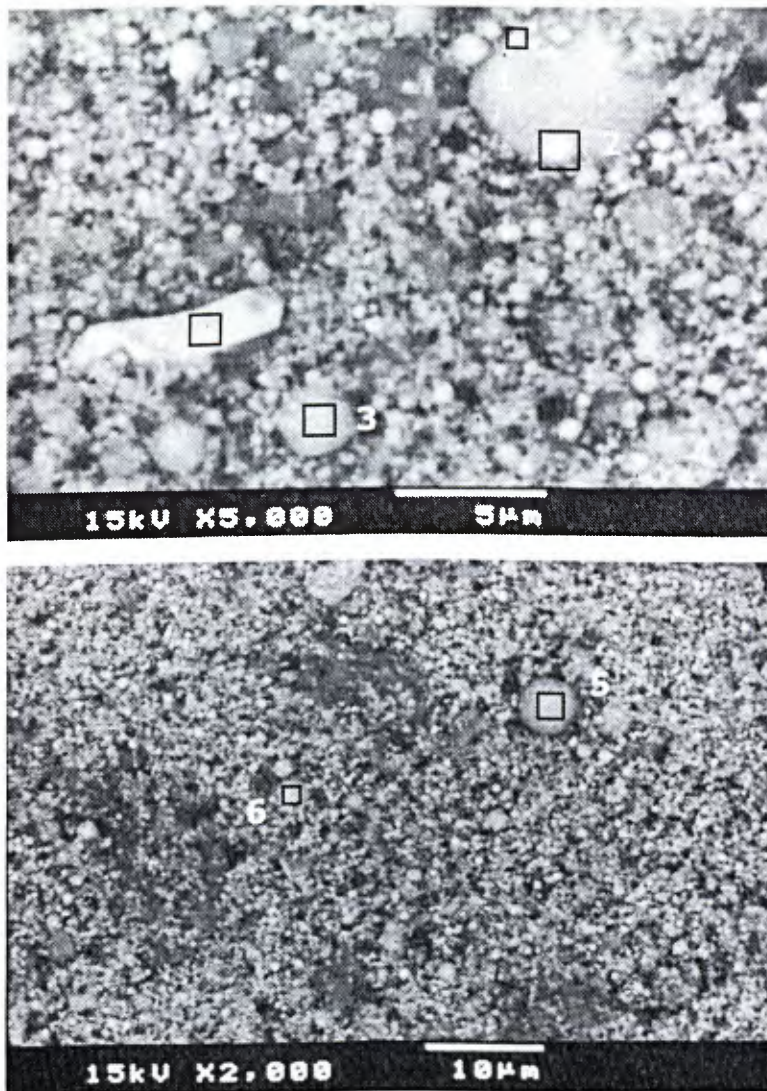


Figura 5.5 - Micrografias da lama fina obtidas por MEV e partículas analisadas por EDS.

Tabela 5.3 - Composição química elementar de partículas identificadas na lama fina (MEV/EDS).

Partícula	Elemento (% m/m)							
	Fe	Cr	Ni	Ca	Mg	Mn	Si	O
1	0,6	0,4	88,4	0,4	-	-	0,3	7,5
2	17,12	1,08	50,89	0,75	3,98	0,58	0,37	25,23
3	32,14	11,42	0,98	10,36	2,91	1,72	1,25	24,87
4	17,91	49,43	-	0,89	0,13	0,18	0,22	31,25
5	42,95	12,01	2,29	7,61	1,61	1,99	1,04	30,50
6	52,93	12,82	1,99	4,55	0,21	0,46	0,62	30,41
7	22,86	45,06	-	0,46	-	0,48	0,10	31,05
8	30,62	2,04	0,78	39,09	1,11	-	0,26	26,11
9	8,25	1,01	-	36,81	26,54	0,93	2,69	23,40

Pelas Figuras 5.5 e 5.6 verifica-se que as partículas constituintes da LF possuem formato esférico homogêneo, entretanto, identificou-se no material a presença de partículas de formatos irregulares (partículas 4 e 7). A presença de partículas esféricas está possivelmente associada ao mecanismo de formação de materiais particulados no convertedor AOD-L, ou seja, ejeção de gotículas de metais na atmosfera deste, causada pelo impacto do jato de oxigênio na superfície do metal líquido. Com relação às partículas de formatos irregulares, estas são possíveis fragmentos de matérias-primas utilizadas no processo, diretamente captadas pelo exaustor do convertedor AOD-L. A Tabela 5.3 apresenta a análise química dessas partículas e verifica-se que tais fragmentos são, possivelmente, cromita ou ligas Fe-Cr.

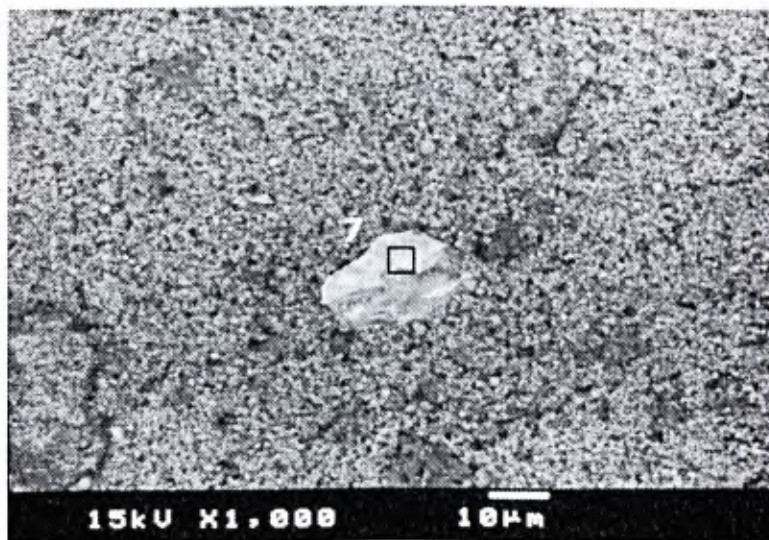


Figura 5.6 - Micrografia da lama fina obtida por MEV e partícula analisada por EDS.

Por MEV/EDS (Figura 5.7 e Tabela 5.3) verificou-se, ainda, que o cálcio está presente na amostra analisada em dois tipos principais de partículas: (1) em associação aos elementos ferro e oxigênio (partícula 8), o que pode sugerir a presença de óxidos de ferro e cálcio no material; e (2) em associação aos elementos magnésio e oxigênio (partícula 9), o que pode sugerir a presença de óxidos de cálcio e magnésio no material. Neste tipo de partícula, em geral, cálcio e magnésio estão presentes em quantidades significativas. Por fim, tendo em vista a presença de silício em partículas constituintes da LF, metal insolúvel em meio sulfúrico e meio clorídrico, é importante comentar que os metais associados a esse elemento não serão recuperados. Algumas partículas contendo ferro, cromo, níquel e silício foram identificadas por MEV/EDS.

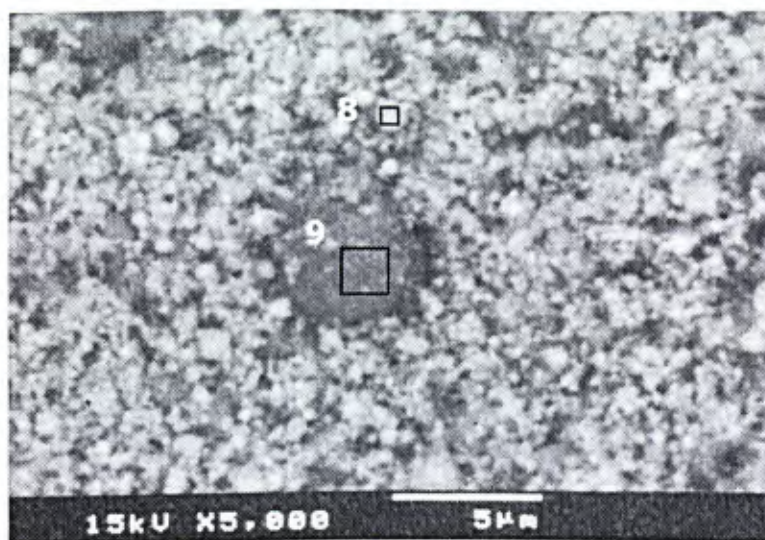


Figura 5.7 - Micrografia da lama fina obtida por MEV e partículas analisadas por EDS.

5.1.4 Composição química

A amostra de LF caracterizada quanto à composição química foi coletada em setembro de 2005. Os resultados obtidos pelo método FRX são apresentados na Tabela 5.4 e Anexo A (Figura A1). Verifica-se que os elementos identificados em maior quantidade no material (picos de alta intensidade) são ferro e oxigênio. O cromo apresenta um pico de intensidade média e, portanto, está presente na LF em quantidade inferior ao ferro. Já o níquel apresenta um pico de baixa intensidade e está presente em pequenas quantidades. Os resultados obtidos por FRX indicam, ainda, a ausência de quantidades detectáveis de metais pesados como zinco, chumbo e cádmio no material. A ausência desses elementos pode ser atribuída à qualidade da sucata de aço inoxidável utilizada no processo.

Tabela 5.4 – Composição química da lama fina: intensidade do pico de detecção (método FRX).

Alta
Fe, O
Média
Cr
Baixa
Ca, Mg, Mn, Ni, Si
Traços
P, S, Cu, Na, Mo, Al, Co, K, V, Cl

O teor dos principais elementos metálicos identificados por FRX foi determinado pelo método EAA (em triplicata), com exceção do teor de silício, determinado por diferença de massas, conforme metodologia descrita no Anexo B. Os resultados obtidos nas análises são apresentados na Tabela 5.5. Verifica-se que a amostra de LF é composta, principalmente, por Fe ($33,9 \pm 1,6$ % m/m); Cr ($10,2 \pm 0,8$ % m/m) e Ca ($7,0 \pm 0,6$ % m/m). Apesar do teor reduzido de Ni ($1,4 \pm 0,1$ % m/m), as amostras analisadas possuem um teor próximo ao teor médio de reservas nacionais de níquel ($1,6$ % m/m) (DNPM, 2005).

Tabela 5.5 – Composição química elementar da lama fina (método EAA).

Elemento	% m/m
Fe	$33,9 \pm 1,6$
Cr	$10,2 \pm 0,9$
Ca	$7,0 \pm 0,8$
Mg	$3,7 \pm 0,6$
Mn	$1,7 \pm 0,4$
Si	$1,7 \pm 0,1$
Ni	$1,4 \pm 0,1$

Para avaliar a variação anual da composição química da LF, 30 amostras foram analisadas. Os diagramas de frequência do teor de ferro, cromo e níquel são apresentados na Figura 5.8. As frequências relativas foram obtidas dividindo-se a frequência observada nos intervalos de classe pelo número total de observações. O número de intervalos foi definido pela raiz quadrada de 30, como determina MONTGOMERY e RUNGER (2003). Assim, verifica-se que

cerca de 80 % das amostras possuem teor de ferro entre 27 e 39 % m/m (Figura 5.8a), e cerca de 60 % das amostras possuem teor de cromo entre 8,5 e 10,5 % m/m (Figura 5.8b).

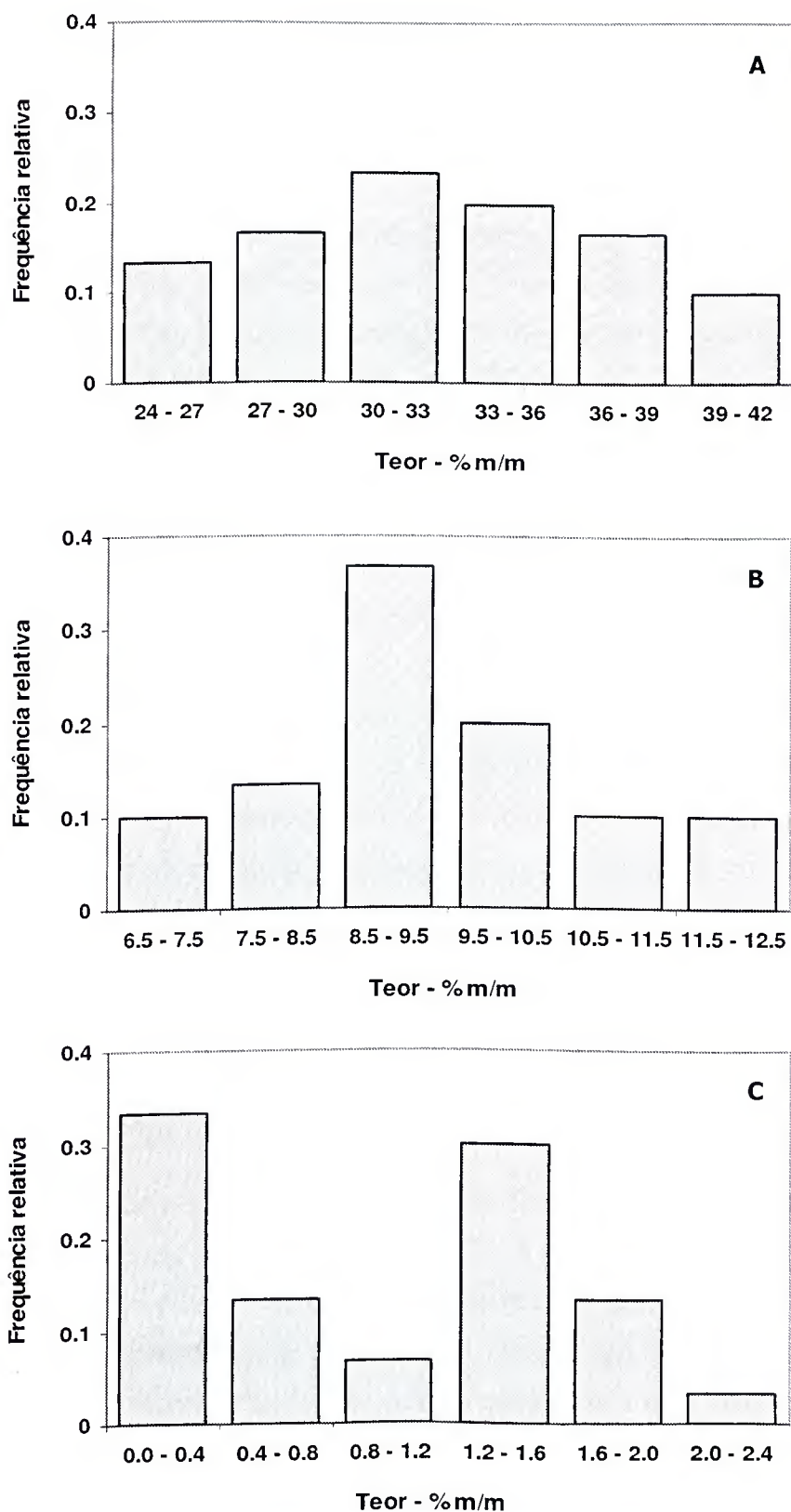


Figura 5.8 – Diagrama de frequência do teor de (A) ferro, (B) cromo e (C) níquel na lama fina.

Pela Figura 5.8c, verifica-se que o teor de níquel está distribuído, principalmente, no primeiro e quarto intervalos de classe, sendo 33 % das amostras com teor inferior a 0,4 % m/m e 30 % das amostras com teor entre 1,2 e 1,6 % m/m, respectivamente. O teor de níquel na LF depende do tipo de aço inoxidável produzido, visto que este metal é utilizado apenas na produção de materiais contendo cromo e níquel. Assim, a distribuição que descreve a variação anual do teor de níquel está fortemente associada ao mercado e demanda por tais materiais.

De acordo com os diagramas de frequência apresentados na Figura 5.8 é possível obter uma idéia aproximada da distribuição dos teores de ferro, cromo e níquel na LF. Pela Figura 5.8a e 5.8b, por exemplo, verifica-se que a distribuição do teor de ferro e cromo, respectivamente, é aproximadamente simétrica (unimodal), com frequências relativas aproximadamente iguais nas extremidades. Já a distribuição do teor de níquel (Figura 5.8c) é assimétrica (bimodal), sendo as frequências relativas diferentes nas extremidades.

Devido ao número reduzido de amostras analisadas, os diagramas obtidos nesta pesquisa não podem ser utilizados como indicadores da distribuição geral da população da qual as amostras foram retiradas. Caso o tamanho da amostra fosse grande ($n > 100$), a distribuição do teor de ferro, cromo e níquel na LF poderia ser melhor aproximada por uma distribuição normal - simetria em torno da média (pico da distribuição) e maior frequência de observações em torno dessa. Mesmo assim, o teste de normalidade foi realizado, utilizando-se o *Minitab*[®]. O teste de Anderson-Darling (modelo empírico de distribuição cumulativa) foi utilizado para avaliar se a curva de probabilidade normal pode ser ajustada aos pontos representados no diagrama, pontos estes que representam frequências cumulativas calculadas por $(j - 0,5)/n$, sendo j o número da observação e n o número total de observações. Dessa forma, o teste de Anderson-Darling (teste de normalidade) avalia se os dados podem ser representados por uma distribuição normal, considerada a hipótese nula (H_0) do teste.

A Figura 5.9 apresenta os resultados obtidos no teste de normalidade para o teor de ferro, sendo o nível de significância (α) adotado igual a 0,05. A estatística de regressão (A^2) é utilizada na determinação do p-valor. Pela Figura 5.9, verifica-se que os pontos representados no diagrama estão aproximadamente distribuídos ao longo de uma linha reta, sendo o p-valor (0,988) maior que α . Portanto, H_0 não deve ser rejeitada a esse nível de significância, ou seja, não há evidências suficientes para concluir que os dados não são normalmente distribuídos. Logo, a distribuição do teor de ferro nas amostras de LF analisadas no período de 12 meses é igual a (33 ± 9) % m/m, considerando-se um intervalo de 95 % de confiança.

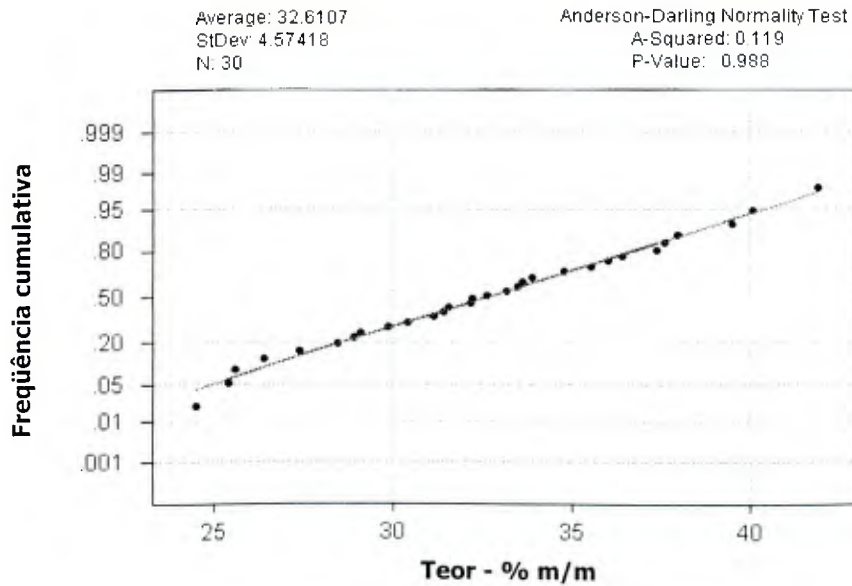


Figura 5.9 – Gráfico de probabilidade normal para o teor de ferro na lama fina.

Na Figura 5.10 são apresentados os resultados obtidos no teste de normalidade para a distribuição do teor de cromo. O exame visual dos dados revela que os pontos estão aproximadamente distribuídos ao longo de uma linha reta, sendo o p-valor (0,444) maior que α . Portanto, H_0 não deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir que os dados não são normalmente distribuídos. Logo, a distribuição do teor de cromo é aproximadamente normal, sendo o teor médio igual a (9 ± 3) % m/m, considerando-se um intervalo de 95 % de confiança.

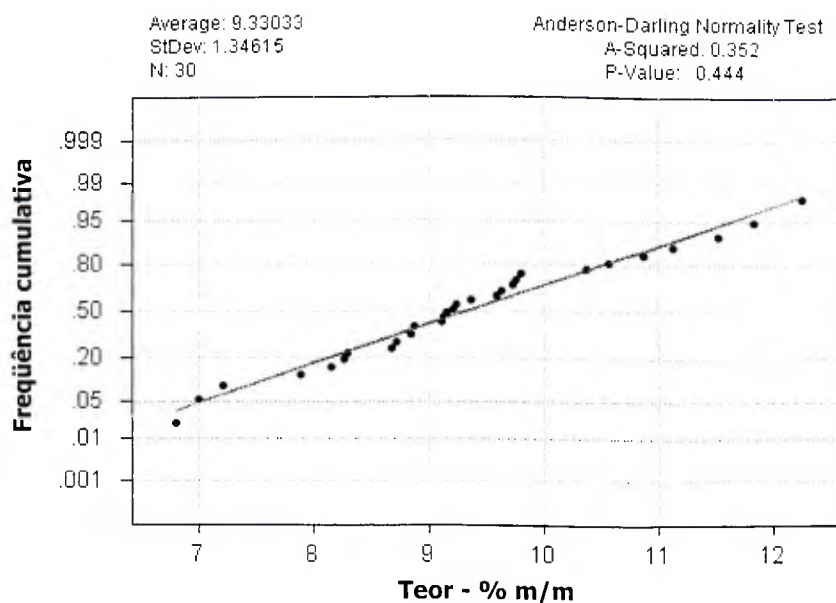


Figura 5.10 – Gráfico de probabilidade normal para o teor de cromo na lama fina.

Os resultados obtidos para a distribuição anual do teor de níquel na LF são apresentados na Figura 5.11. O exame visual dos dados revela que os pontos não estão aproximadamente distribuídos ao longo de uma linha reta, sendo o p-valor (0,023) menor que α . Portanto, H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir que os dados são normalmente distribuídos. Então, a distribuição do teor de níquel nas amostras de LF analisadas no período de 12 meses não é aproximadamente normal, sendo o teor médio igual a 1,0 % m/m e o desvio padrão igual a 0,6 % m/m.

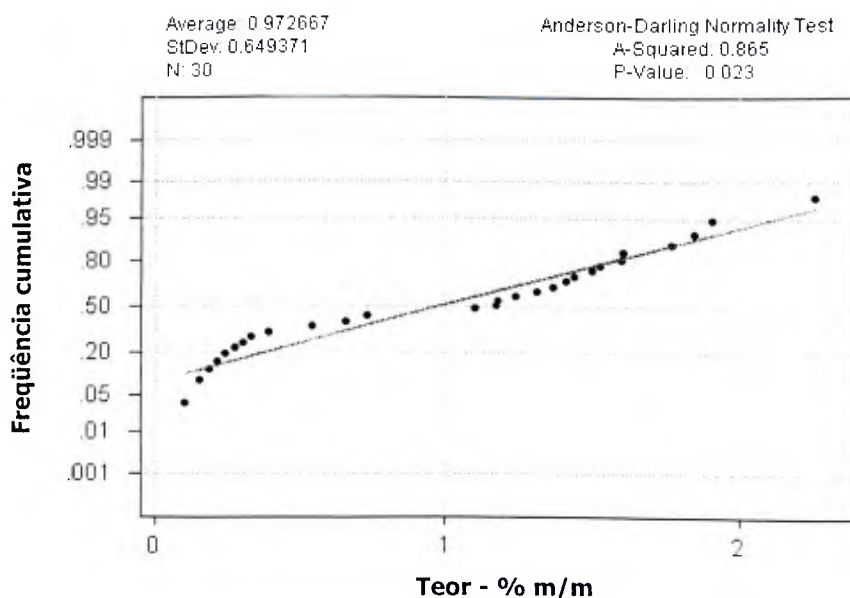


Figura 5.11 – Gráfico de probabilidade normal para o teor de níquel na lama fina.

Uma vez determinado o padrão anual de variação do teor de níquel na LF e verificado que a distribuição dos dados não é compatível com a distribuição normal, uma relação entre o teor de níquel e os teores de ferro e cromo foi investigada. A relação entre o teor de tais elementos encontra-se apresentada na Figura 5.12. Para isso, o teor de níquel foi ordenado de forma crescente, ou seja, a amostra 1 contém o menor teor de níquel (0,1 % m/m), enquanto a amostra 30 contém o maior teor (2,3 % m/m). Pela Figura 5.12, verificam-se semelhanças no comportamento das curvas Cr/Ni e Fe/Ni, o que indica que o teor de níquel na LF está possivelmente associado aos teores de ferro e cromo, ou seja, a composição química da LF depende das matérias-primas consumidas no processo.

A variabilidade do teor de níquel na LF deve ser melhor investigada e avaliada considerando-se as oscilações do mercado, produtividade industrial e eficiência do processo de refino do aço inoxidável no convertedor AOD-L. Além disso, em função do número reduzido de amos-

tras analisadas e incertezas acerca da representatividade estatística das amostras coletadas na ACESITA S/A, a variação anual do teor de ferro, cromo e níquel na LF também deve ser avaliada por dados obtidos no gerenciamento do resíduo e controle de processos da planta industrial. A avaliação da distribuição que representa a variabilidade anual dos teores metálicos na LF pode ser útil em estudo futuro de avaliação econômica da rota hidrometalúrgica proposta nesta pesquisa.

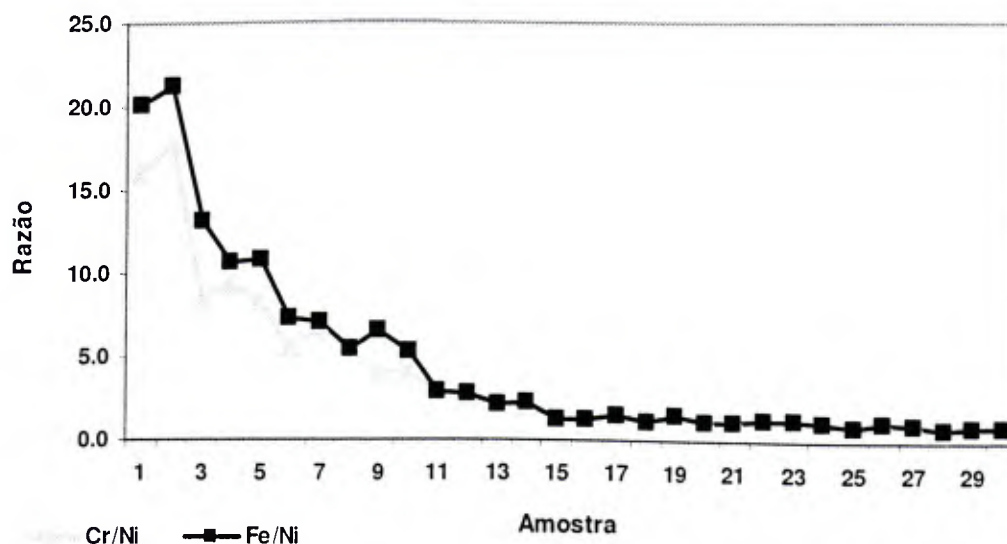


Figura 5.12 – Relação entre os teores de níquel e teores de ferro e cromo na lama fina.

5.1.4.1 Ensaios de dissolução das amostras

Para determinar a composição química da LF pelo método EAA é necessário dissolver as amostras em solução apropriada. Os experimentos exploratórios permitiram estabelecer as condições de dissolução desse material.

Na Tabela 5.6 são apresentados os resultados obtidos na determinação do teor de ferro, cromo e níquel na LF, utilizando-se água régia e solução de H_2SO_4 50 % v/v, e, também, o percentual de dissolução do material. Verifica-se que o percentual de dissolução (massa do sólido filtrado/massa inicial da amostra) utilizando-se a água régia é baixo (cerca de 57 % m/m), ou seja, essa solução não permite a dissolução eficiente do resíduo. Além disso, quantidade significativa de ferro e cromo permaneceu no sólido filtrado após a dissolução (vide Anexo A - Figura A2). Pela Tabela 5.6, verifica-se, ainda, que a dissolução das amostras utilizando-se a solução de H_2SO_4 50 % v/v é mais eficiente, embora a dissolução do resíduo ainda não seja completa (cerca de 92 % m/m). Como apresentado no Anexo A (Figura A3),

ferro e cromo permaneceram no sólido filtrado após a dissolução das amostras. Para identificar as fases cristalinas não dissolvidas, determinou-se a composição mineralógica do sólido filtrado, quando se utilizou a solução de H_2SO_4 50 % v/v. Os resultados obtidos pelo método DRX são apresentados na Figura 5.13, sendo as principais fases identificadas no material a cromita (FeCr_2O_4) e o quartzo (SiO_2). Tal resultado confirma a presença de ferro, cromo e, principalmente, sílica no sólido filtrado após a dissolução da LF com H_2SO_4 50 % v/v, resultado também obtido por FRX, conforme Anexo A (Figura A3). Os resultados obtidos por DRX indicam, ainda, que o cromo encontra-se na estrutura da cromita. Esta espécie possui rede cristalina estável, mas que pode ser decomposta pela combinação de ácido sulfúrico concentrado com ácido perclórico (SCOTT, 1944; VARDAR *et al.*, 1994; GEVECI *et al.*, 2002).

Tabela 5.6 – Teor médio de ferro, cromo e níquel em amostras de lama fina, obtido após a dissolução com solução de água régia e solução de H_2SO_4 50 % v/v (método EAA).

Solução	Fe (% m/m)	Cr (% m/m)	Ni (% m/m)	Dissolução (% m/m)
Água régia	24,9 ± 3,4	3,1 ± 1,3	1,2 ± 0,1	57 ± 2
H_2SO_4 50 % v/v	30,1 ± 3,0	6,6 ± 1,0	1,4 ± 0,1	92 ± 1

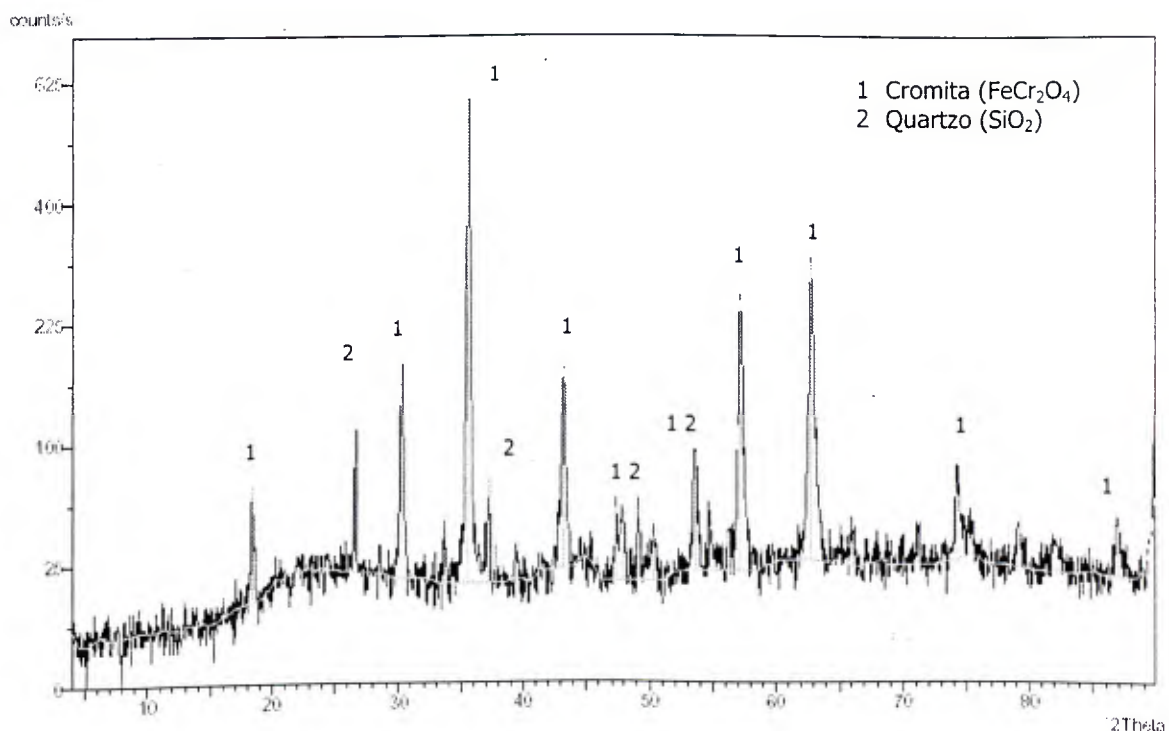


Figura 5.13 – Difratograma de Raios-X do sólido filtrado após a dissolução de amostras de lama fina com solução de H_2SO_4 50 % v/v: principais fases cristalinas presentes.

Na Figura 5.14 é apresentada a variação do teor médio de ferro, cromo e níquel na LF após a dissolução de amostras com solução de H₂SO₄ 50 % v/v e HClO₄ 70 % v/v, considerando-se um intervalo de 95 % de confiança. O HClO₄ foi adicionado em relações HClO₄/LF (volume de HClO₄ por massa de LF) iguais a 0, 2 e 4 mL/g. Embora os valores sejam equivalentes do ponto de vista estatístico, verifica-se que a dissolução média de cromo aumenta quando são utilizadas maiores relações HClO₄/LF, sendo o maior teor médio (10 ± 1) % m/m obtido em relação HClO₄/LF igual a 4. Assim, a adição do HClO₄ possivelmente favorece a dissolução da cromita. Verifica-se, ainda, que o maior teor médio de ferro (34 ± 2) % m/m também foi obtido em relação HClO₄/LF = 4, e que a dissolução do níquel é pouco influenciada pela relação HClO₄/LF. Os resultados apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.6 mostram que as fases minerais contendo níquel podem ser completamente solubilizadas com solução de H₂SO₄ 50 % v/v. O desvio do teor médio obtido nesses ensaios está possivelmente relacionado aos diferentes teores dos metais nas amostras de LF.

Para avaliar a completa dissolução do ferro, cromo e níquel presentes na LF, realizou-se uma análise química do sólido filtrado após a dissolução de amostra com solução de H₂SO₄ 50 % v/v e HClO₄ 70 % v/v (relação HClO₄/LF = 4), pelo método FRX. Como apresentado no Anexo A (Figura A4), apenas traços de ferro, cromo e níquel foram identificados no sólido, sendo a sílica o principal componente. Sendo a sílica insolúvel em meio sulfúrico (WEAST e SELBY, 1968), os elementos ferro, cromo e níquel identificados podem estar associados em silicatos insolúveis. Nesta pesquisa, a dissolução do material com solução de H₂SO₄ 50 % v/v e em relação HClO₄/LF igual a 4, a 150°C, por 6 h, foi adotada como procedimento padrão e, neste caso, o percentual de dissolução é de aproximadamente 99 % m/m.

Segundo VARDAR (1994), a dissolução da cromita com H₂SO₄ concentrado e HClO₄ em altas temperaturas pode ser explicada pela oxidação do cromo (III). Entretanto, devido à baixa concentração de cromo (VI) na solução final, o autor acredita que estas espécies reagem com os íons sulfato (SO₄²⁻) presentes na solução, sendo reduzidos novamente para o estado trivalente, formando-se sulfato de cromo (III) (Cr₂(SO₄)₃). Porém, a redução das espécies de cromo (VI) para cromo (III) ocorre da seguinte maneira: os íons cromato (CrO₄²⁻) reagem com o íon ferroso (Fe²⁺), na presença de ácido mineral, conforme a equação $CrO_4^{2-} + 3Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3Fe^{3+} + 4H_2O$ (VOGEL, 1981). Nesta pesquisa, o filtrado obtido após a dissolução da LF com H₂SO₄ 50 % v/v apresentou coloração verde-clara que representa a cor característica do Cr₂(SO₄)₃, em solução. Já o filtrado obtido após a dissolução com solução de H₂SO₄ 50 % v/v e HClO₄ 70 % v/v (relação HClO₄/LF = 4) apresentou coloração amarelo-escura, que representa a cor característica do íon cromato em solução.

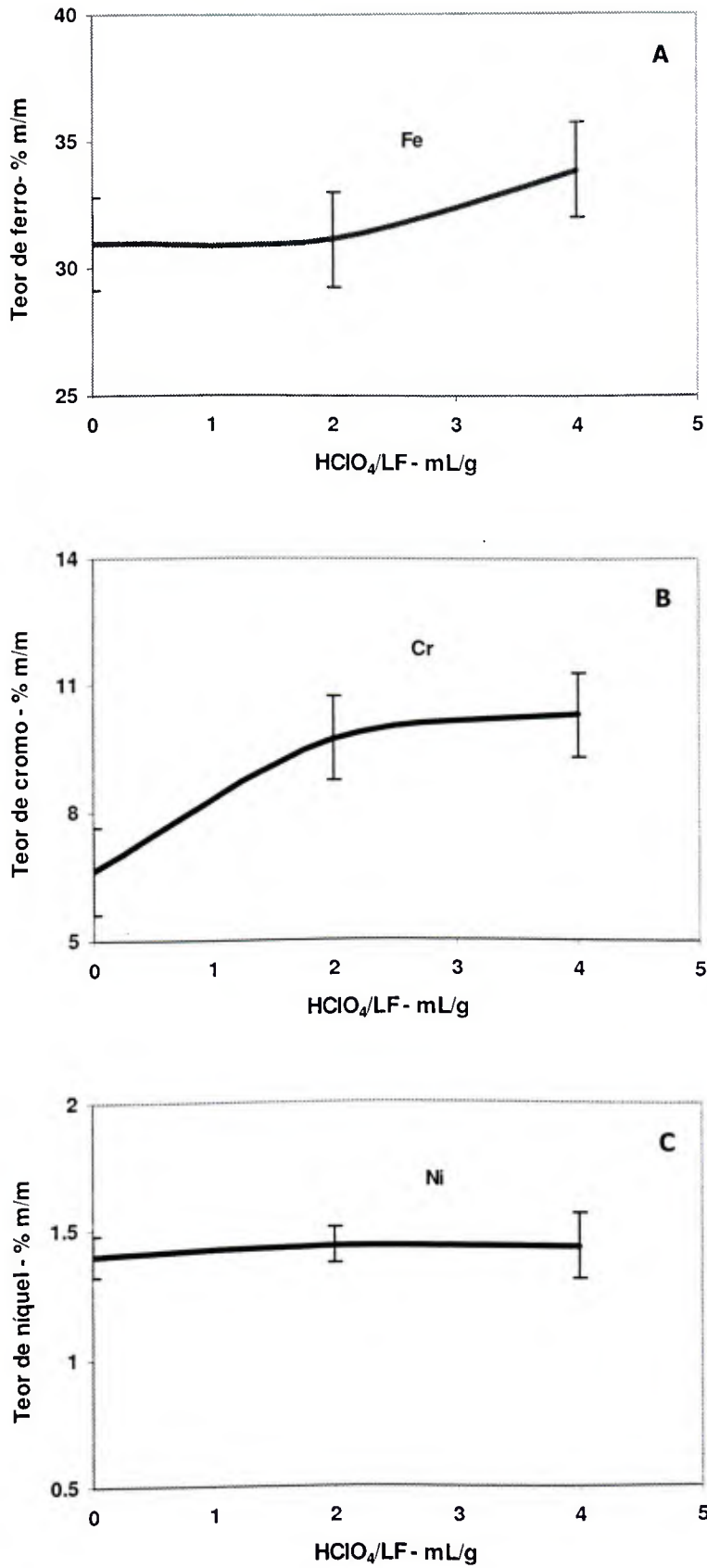


Figura 5.14 - Variação do teor médio de (A) ferro, (B) cromo e (C) níquel na lama fina após a dissolução de amostra com solução de H₂SO₄ 50 % v/v e HClO₄ 70 % v/v.

5.1.5 Periculosidade

As amostras de LF caracterizadas quanto à periculosidade foram coletadas em setembro de 2005. Na caracterização preliminar do resíduo, verificou-se que as partículas constituintes das amostras possuem diâmetro inferior a 9,5 mm e que a solução de extração 2 (pH = 2,88 ± 0,05) deve ser utilizada nos ensaios de lixiviação.

O resultado obtido nos ensaios é apresentado na Tabela 5.7. Verifica-se que a concentração média de cromo total no extrato lixiviado é superior ao limite regulamentado (5,0 mg/L), sendo o pH do extrato igual a 4,7 ± 0,3. Assim, o ensaio realizado em mesa de rolos apresenta capacidade de transferência do cromo presente no resíduo para o meio extrator. Dessa forma, conclui-se que a LF deve ser caracterizada como tóxica e, portanto, classificada como resíduo sólido perigoso (classe I). Além disso, pelos resultados obtidos nos ensaios de dissolução das amostras, conclui-se, ainda, que o cromo solubilizado na solução de extração utilizada no ensaio de lixiviação não está associado à cromita.

Tabela 5.7 – Concentração de cromo total no extrato lixiviado (método EAA) e valor regulamentado.

[Cr]_T (extrato lixiviado) - mg/L	[Cr]_T (valor regulamentado) - mg/L
13,8 ± 4,4	5,0

Portanto, a LF é um resíduo tóxico e se gerenciado de forma inadequada pode apresentar riscos ao meio ambiente e à saúde pública. Para a disposição final desse resíduo, a realização de tratamento preliminar visando minimizar a mobilidade do cromo é aconselhável. Entretanto, a disposição da LF em aterros não representa a alternativa ideal para a destinação desse material.

5.2 Lixiviação das amostras

A amostra de LF utilizada nos ensaios de lixiviação foi coletada em setembro de 2005. Na seção 5.2.1, os resultados da Lixiviação L1 visando a remoção preferencial de ferro são discutidos em três etapas: (1) inicialmente, os comportamentos experimentais são identificados e analisados de forma qualitativa; (2) em seguida, realizou-se uma análise termodinâmica dos sistemas por meio de diagramas Eh x pH; e, (3) finalmente, uma abordagem estatística é utilizada para avaliar os efeitos dos fatores operacionais investigados. Na seção 5.2.2, são discutidos os resultados obtidos na Lixiviação L2, que visa a extração de cromo e níquel.

5.2.1 Lixiviação L1

Inicialmente, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação da LF para a determinação do tempo de processo. Curvas de lixiviação transiente para os metais ferro, cromo e níquel, obtidas nos níveis intermediários dos fatores investigados (temperatura = 55°C e concentração do agente lixiviante = 6 % v/v) são apresentadas nas Figuras 5.15 e 5.16, para os sistemas com H₂SO₄ e HCl como agentes lixiviantes, respectivamente. Os ensaios foram realizados com réplica e os desvios padrões para cada ponto experimental também são apresentados. Para ambos os sistemas, verifica-se que Fe e Ni foram extraídos em maior extensão (entre 40 e 50 % m/m), sendo o sistema clorídrico relativamente mais seletivo que o sulfúrico em relação ao ferro. Em ambos os sistemas, a extração de Cr foi comparativamente menor, situando-se abaixo de 10 % m/m. Verifica-se, também para ambos os sistemas, que o máximo percentual de extração de Fe e Ni foi obtido em aproximadamente 40-60 min, enquanto que o máximo percentual de extração de Cr foi obtido em aproximadamente 30 min. No sistema com H₂SO₄ como agente lixiviante, o percentual de extração de Ni ultrapassou ligeiramente o percentual de extração de Fe após 30 min de lixiviação, no entanto, estas curvas são praticamente equivalentes do ponto de vista estatístico. Assim, pelas curvas apresentadas nas Figuras 5.15 e 5.16, adotou-se o tempo de 60 min para a realização dos ensaios de Lixiviação L1, uma vez que se pretende, nesta etapa do trabalho, maximizar a extração de Fe em detrimento das extrações dos metais Cr e Ni.

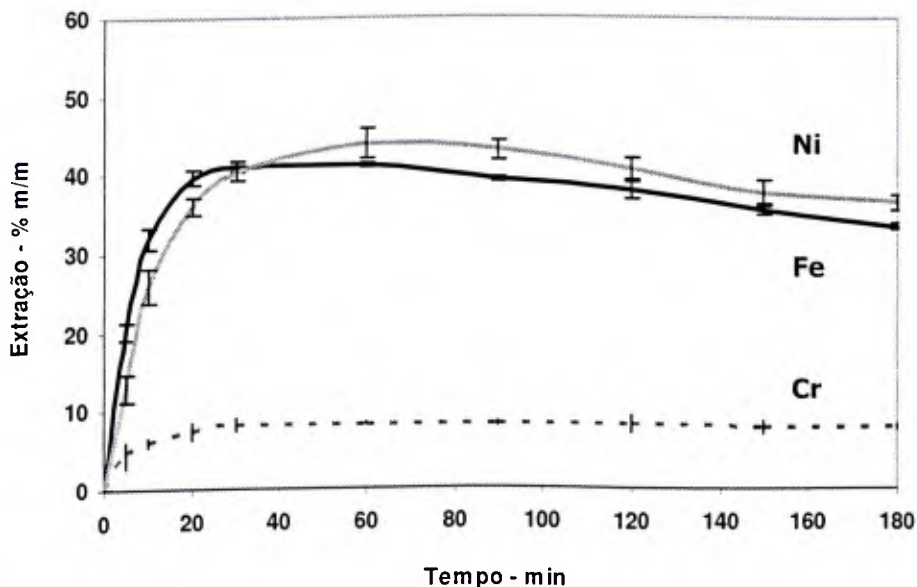


Figura 5.15 – Variação do percentual de extração de ferro, cromo e níquel com solução de H₂SO₄ 6 % v/v e temperatura de 55°C, em função do tempo.

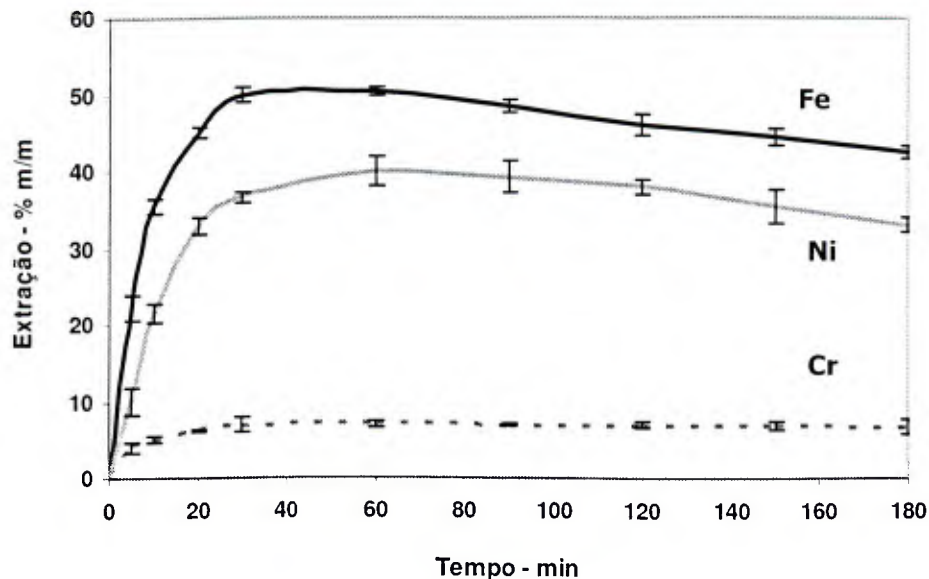


Figura 5.16 – Variação do percentual de extração de ferro, cromo e níquel com solução de HCl 6 % v/v e temperatura de 55°C, em função do tempo.

A seguir, são apresentados os resultados da lixiviação de ferro, cromo e níquel nas condições operacionais dos ensaios de Lixiviação L1, sendo os fatores relação S/L, tempo e velocidade de agitação mantidos constantes em 1/30 g/mL, 1 h e 420 rpm, respectivamente. Os seguintes fatores foram estudados: tipo de agente lixiviante (H_2SO_4 e HCl), concentração de ácido (3, 6 e 12 % v/v) e temperatura (25, 40, 55 e 70°C). As curvas do percentual de extração de ferro, cromo e níquel com H_2SO_4 são apresentadas nas Figuras 5.17a, 5.17b e 5.17c, respectivamente, enquanto que as curvas do percentual de extração de ferro, cromo e níquel com HCl são apresentadas nas Figuras 5.18a, 5.18b e 5.18c, respectivamente. Estes resultados também são apresentados no Anexo C, incluindo os desvios padrões experimentais. Para os dois sistemas estudados, verificou-se que tanto o aumento na temperatura quanto na concentração de ácido favoreceram as taxas de solubilização dos metais. Ambos os fatores afetam diretamente na reação de lixiviação e seus efeitos são discutidos nas seções 5.2.1.1 e 5.2.1.2. De uma maneira geral, a temperatura interfere positivamente na cinética da reação de lixiviação de óxidos metálicos presentes na LF e que são solúveis nas condições dos ensaios, como a hematita e/ou magnetita, por exemplo. De acordo com GUPTA e MUKHERJEE (1990), as constantes cinéticas das reações de lixiviação são normalmente descritas como funções de Arrhenius, logo estas variam exponencialmente com a temperatura. Com relação à concentração de ácido, quanto maior a quantidade de reagente presente no meio reacional, maior será a taxa de reação e, com isso, maior será a dissolução do material, como se verifica nas reações 4.3 a 4.5.

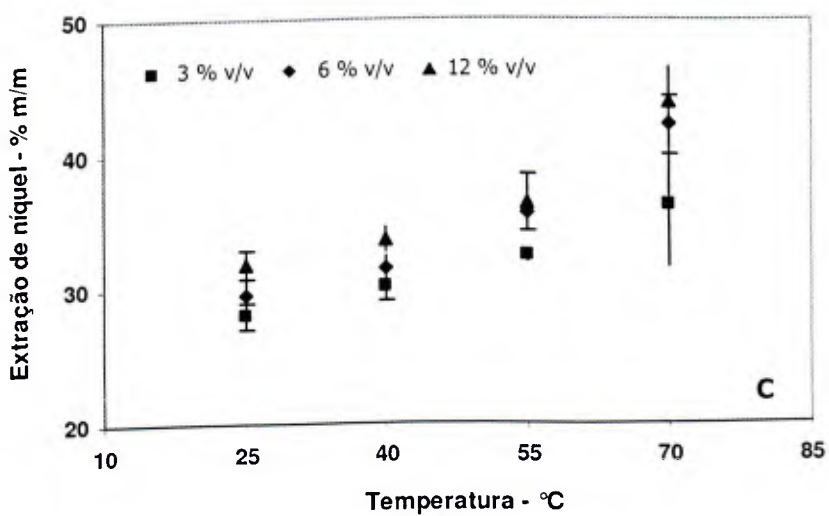
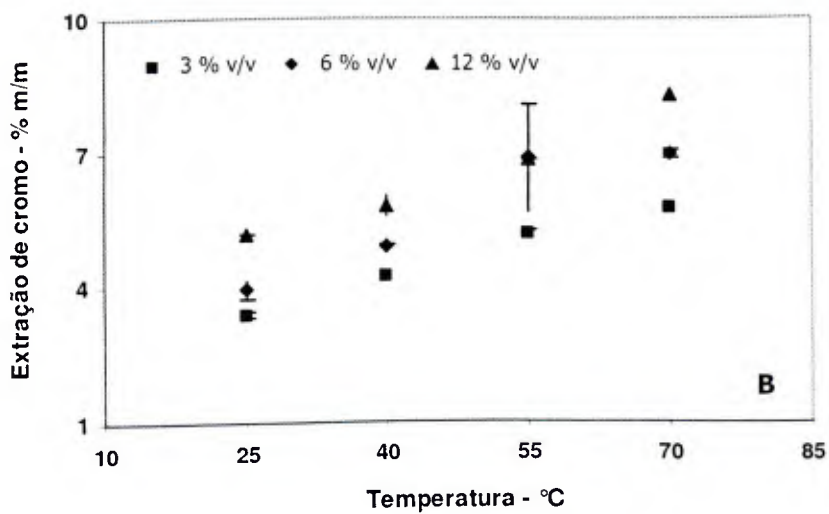
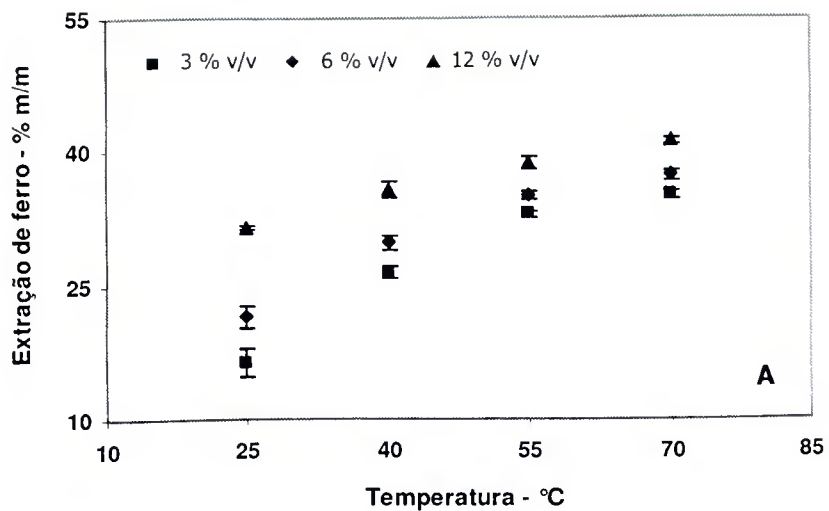


Figura 5.17 – Variação do percentual médio de extração de (A) ferro, (B) cromo e (C) níquel com solução de H_2SO_4 em função da temperatura e concentração de ácido.

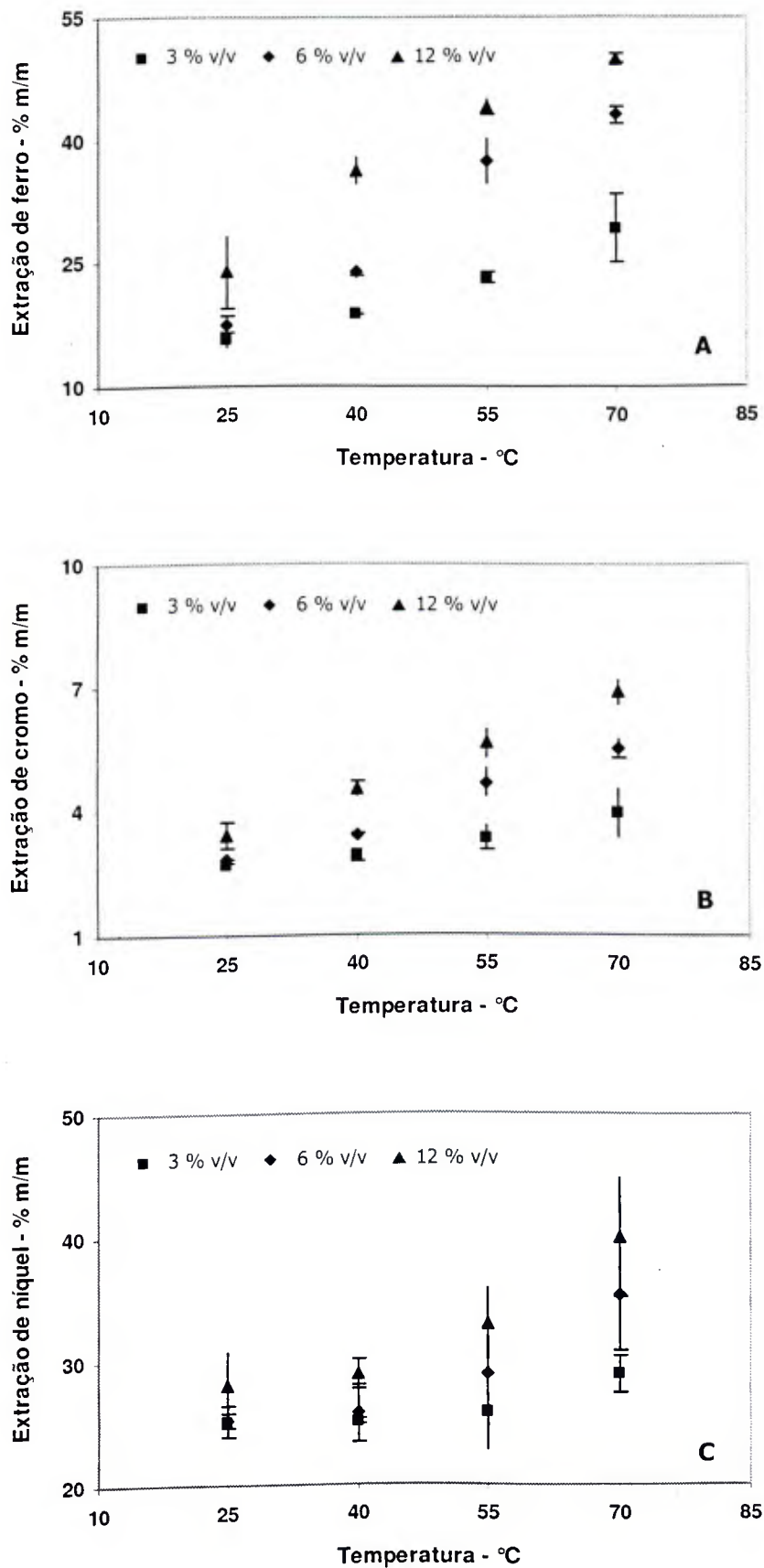


Figura 5.18 – Variação do percentual médio de extração de (A) ferro, (B) cromo e (C) níquel com solução de HCl em função da temperatura e concentração de ácido.

Ambos os comportamentos obtidos (ou seja, aumento de temperatura e concentração de ácido favorece as taxas de solubilização dos metais) eram esperados, sendo estes, porém, limitados pela quantidade de espécies solúveis ao meio reacional. No caso da LF, a expectativa de dissolução da cromita nas condições da L1 é pequena, ao contrário da hematita, magnetita e calcita, por exemplo, dentre outras possíveis espécies metálicas presentes na LF em menores quantidades.

Para ilustrar o efeito da temperatura na lixiviação da LF, os seguintes aumentos percentuais foram observados na extração dos metais quando a temperatura foi aumentada de 25 para 70°C, utilizando-se solução de H₂SO₄ 6 % v/v (vide Figura 5.17): de 21,43 para 37,29 % de ferro (74 %), de 3,96 para 6,98 % de cromo (76 %), e de 29,64 para 42,14 % de níquel (42 %). Quando se utilizou solução de HCl 6 % v/v (vide Figura 5.18), o aumento na temperatura de 25 para 70°C acarretou no aumento de extração de 17,47 para 43,01 % de ferro (146 %), de 2,85 para 5,54 % de cromo (94 %) e de 25,21 para 35,42 % de níquel (40 %). Da mesma forma, para ilustrar o efeito da concentração de ácido, os seguintes aumentos percentuais foram observados na extração dos metais a 55°C quando a concentração de ácido foi aumentada de 3 para 12 % v/v de H₂SO₄ (vide Figura 5.17): de 33,00 para 38,67 % de ferro (17 %), de 5,21 para 6,84 % de cromo (31 %), e de 32,43 para 36,34 % de níquel (12 %). Quando a concentração de HCl foi aumentada de 3 para 12 % v/v (vide Figura 5.18), o aumento no percentual de extração dos metais a 55°C foi de 23,31 para 43,93 % de ferro (88 %), de 3,34 para 5,64 % de cromo (69 %) e de 25,81 para 33,06 % de níquel (28 %).

De acordo com esses resultados, verifica-se que a temperatura e concentração de ácido afetaram mais significativamente no aumento percentual de extração dos metais para o sistema clorídrico que o sulfúrico. Verifica-se, também, que os maiores percentuais de extração de ferro foram obtidos utilizando-se HCl, enquanto que os maiores percentuais de extração de cromo e níquel foram obtidos utilizando-se H₂SO₄. Tal comportamento é analisado a seguir utilizando-se uma abordagem termodinâmica por meio de diagramas Eh x pH.

5.2.1.1 Análise termodinâmica da Lixiviação L1

As condições de dissolução de ferro, cromo e níquel nos sistemas sulfúrico e clorídrico foram avaliadas por meio de diagramas Eh x pH, obtidos pelo *HSC Chemistry*[®]. Os objetivos dessa análise são avaliar a influência da temperatura e concentração de ácido na solubilização dessas espécies, bem como identificar as possíveis espécies aquosas presentes nos sistemas. Além da estabilidade de óxidos metálicos, a estabilidade de íons metálicos, metais, hidróxi-

dos metálicos, hidroxí-complexos metálicos, complexos metálicos e cloretos e sulfatos metálicos foram investigadas na simulação, realizada considerando-se o sistema ideal (ou seja, o coeficiente de atividade é constante e igual a 1). Porém, é importante ressaltar que devido às interações iônicas, o desvio da idealidade dos sistemas investigados pode ser significativo.

5.2.1.1.1 Dissolução de ferro

A estabilidade da hematita e magnetita, espécies minerais identificadas na LF (seção 5.1.3), foi investigada. Os diagramas Eh x pH obtidos para o sistema Fe – SO₄ – H₂O a 25 e 70°C são apresentados na Figura 5.19, sendo a concentração de ferro igual a 0,03 M e a concentração de sulfato igual a aproximadamente 0,3 e 1,3 M, concentrações equivalentes à solução de H₂SO₄ 3 e 12 % v/v, respectivamente. Pela Figura 5.19a, verifica-se que a dissolução dos óxidos resulta na formação das espécies Fe²⁺_(aq) e Fe³⁺_(aq), esta em condições mais ácidas e maior valor de Eh. Se a concentração de sulfato é elevada (Figura 5.19b), os complexos FeSO₄⁺_(aq) e FeHSO₄²⁺_(aq) são estáveis em condições mais ácidas e maior valor de Eh. A variação da concentração dos íons sulfato e bisulfato em função do pH da solução é apresentada nas Figuras D1 e D2 (Anexo D), e pelo comportamento das respectivas curvas é possível justificar a região de predominância dos complexos identificados na simulação. Verifica-se, a 70°C (Figuras 5.19c e 5.19d), que a região de solubilidade desses complexos e também dos íons metálicos é menor, o que foi evidenciado pela diminuição do pH de dissolução da hematita e magnetita. Como o pH do licor sulfúrico está compreendido entre aproximadamente 0,0 e 0,7 e o Eh entre aproximadamente 0,62 e 0,65 V, os óxidos dissolvem-se, sendo a espécie Fe²⁺_(aq) predominante no sistema. A estabilidade da hematita e magnetita também foi investigada em meio clorídrico. Os diagramas obtidos para o sistema Fe – Cl – H₂O a 25 e 70°C são apresentados na Figura 5.20, sendo a concentração de cloreto na solução igual a aproximadamente 0,8 e 3,5 M, concentrações equivalentes à solução de HCl 3 e 12 % v/v, respectivamente. Pela Figura 5.20a, verifica-se que a dissolução dos óxidos resulta na formação das espécies Fe²⁺_(aq) e FeCl₂⁺_(aq). Se concentração de cloreto é elevada (Figura 5.20b), o complexo FeCl⁺_(aq) é estável no sistema. Verifica-se, a 70°C (Figuras 5.20c e 5.20d), que a região de solubilidade dos complexos e dos íons metálicos é menor, o que foi evidenciado pela diminuição do pH de dissolução dos óxidos. Como o pH do licor clorídrico está compreendido entre aproximadamente 0,1 e 1,2 e o Eh entre aproximadamente 0,61 e 0,64 V, os óxidos dissolvem-se, sendo o complexo aquoso FeCl₂⁺ predominante no sistema.

Em função de interações iônicas, verificou-se uma diminuição do percentual de extração de ferro após 60 min de lixiviação a 55°C, tanto com solução de H₂SO₄ 6 % v/v (Figura 5.15)

quanto com solução de HCl 6 % v/v (Figura 5.16). Como em condições ideais esse metal é estável no sistema como espécie aquosa, essa diminuição do percentual de extração poderia ser justificada pela co-precipitação de ferro com outras espécies insolúveis presentes no meio aquoso. Porém, após uma avaliação da estabilidade termodinâmica de metais como cálcio, magnésio, manganês, cromo e níquel nos sistemas pertinentes, verificou-se que tal hipótese não se confirma. Dessa forma, a justificativa para a diminuição do percentual de extração de ferro nos sistemas sulfúrico e clorídrico deve ser melhor investigada.

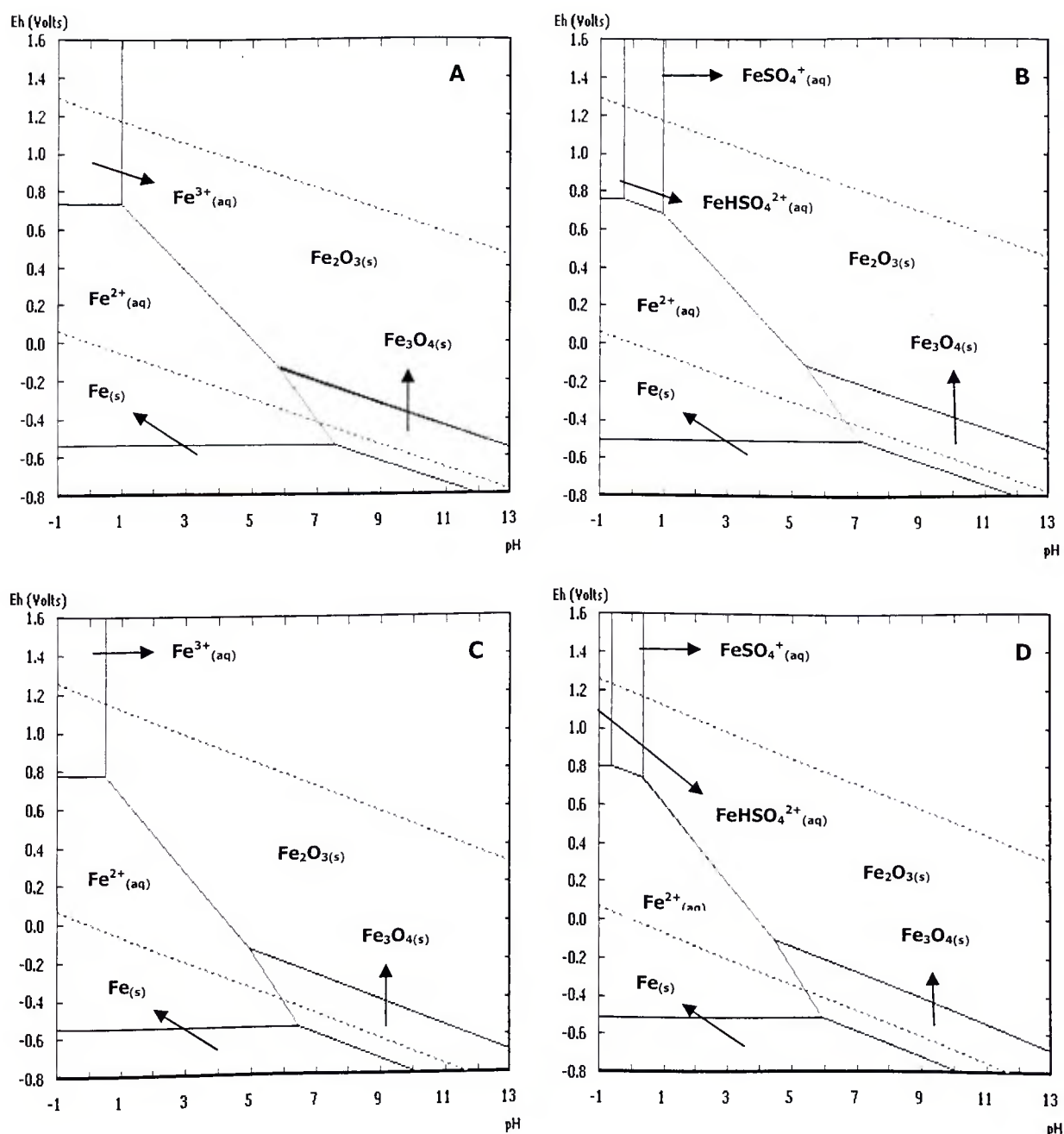


Figura 5.19 – Sistema Fe – SO₄ – H₂O, [Fe] = 0,03 M

A. 25°C, [SO₄] = 0,3 M; B. 25°C, [SO₄] = 1,3 M; C. 70°C, [SO₄] = 0,3 M; D. 70°C, [SO₄] = 1,3 M.

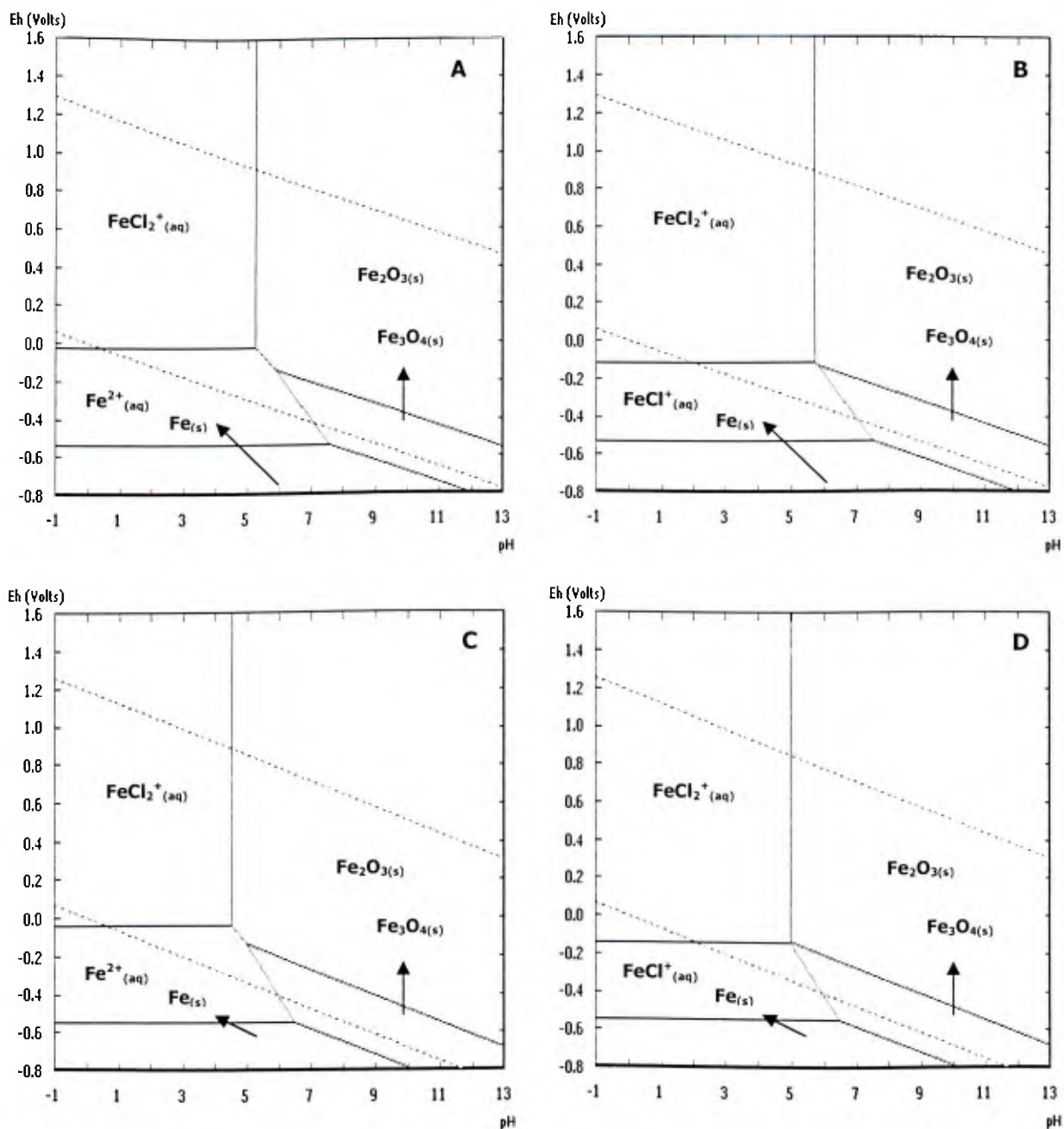


Figura 5.20 – Sistema Fe – Cl – H₂O, [Fe] = 0,03 M

A. 25°C, [Cl] = 0,8 M; B. 25°C, [Cl] = 3,5 M; C. 70°C, [Cl] = 0,8 M; D. 70°C, [Cl] = 3,5 M.

Na Tabela 5.8 são apresentadas as condições de dissolução da hematita e magnetita em meio sulfúrico e clorídrico, obtidas a partir da análise termodinâmica realizada nesta pesquisa. Em ambos os sistemas, verifica-se que o pH de dissolução dos óxidos é menor a 70°C, o que pode indicar a influência da temperatura na solubilização do ferro presente na LF. Verifica-se, ainda, que a maior concentração de cloreto na solução aumenta a solubilidade do ferro, o que foi evidenciado pelo aumento do pH de dissolução da hematita e magnetita. Além disso, o pH de dissolução da hematita é maior no meio clorídrico que no sulfúrico. As-

sim, em um sistema real onde as interações iônicas modificam as relações de equilíbrio no sistema, e com base no pH do licor sulfúrico (pH \approx 0,0 - 0,7) e teor real de hematita na LF (valor não determinado nesta pesquisa), é possível que a dissolução desse óxido não seja completa no sistema sulfúrico, o que pode justificar os maiores percentuais de extração de ferro obtidos utilizando-se solução de HCl.

Tabela 5.8 – pH de dissolução de óxidos de ferro em meio sulfúrico ou clorídrico ($[Fe]_T = 0,03$ M).

Meio sulfúrico				
Espécie	25°C		70°C	
	0,3 M	1,3 M	0,3 M	1,3 M
Fe ₂ O _{3(s)}	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 0,5 ¹	< 0,3 ¹
	1,0 - 5,8	1,0 - 5,4	0,5 - 5,0	0,3 - 4,5
Fe ₃ O _{4(s)}	5,8 - 7,1 ²	5,4 - 6,7 ²	5,0 - 5,9 ²	4,4 - 5,3 ²
Meio clorídrico				
Espécie	25°C		70°C	
	0,8 M	3,5 M	0,8 M	3,5 M
Fe ₂ O _{3(s)}	< 5,2	< 5,7	< 4,5	< 5,0
	5,2 - 6,0 ²	5,7 - 5,9 ²	4,5 - 5,0 ²	< 5,0 ²
Fe ₃ O _{4(s)}	5,9 - 7,1 ²	5,9 - 7,1 ²	5,0 - 6,0 ²	5,0 - 6,0 ²

Legenda: 1. Alto valor de Eh; 2. Baixo valor de Eh.

A seguir, avaliou-se as condições de dissolução de cromo nos sistemas sulfúrico e clorídrico.

5.2.1.1.2 Dissolução de cromo

Como apresentado anteriormente, a dissolução do cromo presente na LF é ineficiente nas condições operacionais da Lixiviação L1, independentemente do agente lixiviante adotado, e a principal razão para isso refere-se à estabilidade cristalina da cromita, espinélio insolúvel em meio sulfúrico e clorídrico, em baixas temperaturas. Assim, o cromo solubilizado nos ensaios possivelmente está associado à magnetita ou, então, associado ao oxigênio sob a forma de óxido de cromo (seção 5.1.3). Na Figura 5.21 são apresentados os diagramas obtidos para o sistema Cr – SO₄ – H₂O a 25 e 70°C, sendo a concentração de cromo igual a 0,01 M e a concentração de sulfato igual a aproximadamente 0,3 e 1,3 M. Pelas figuras, verifica-se que a dissolução do óxido de cromo (III), em meio ácido, resulta na formação da espécie CrOH²⁺_(aq), e Cr₂O₇²⁻_(aq) e HCrO₄⁻_(aq) em maior valor de Eh. Verifica-se, a 70°C (Figuras 5.21c e

5.21d), que a região de solubilidade dessas espécies é menor, o que foi evidenciado pela diminuição do pH de dissolução do óxido. Como o pH do licor sulfúrico está compreendido entre aproximadamente 0,0 e 0,7 e o Eh entre aproximadamente 0,62 e 0,65 V, o óxido de cromo dissolve-se, sendo a espécie $\text{CrOH}^{2+}_{(aq)}$ predominante no sistema.

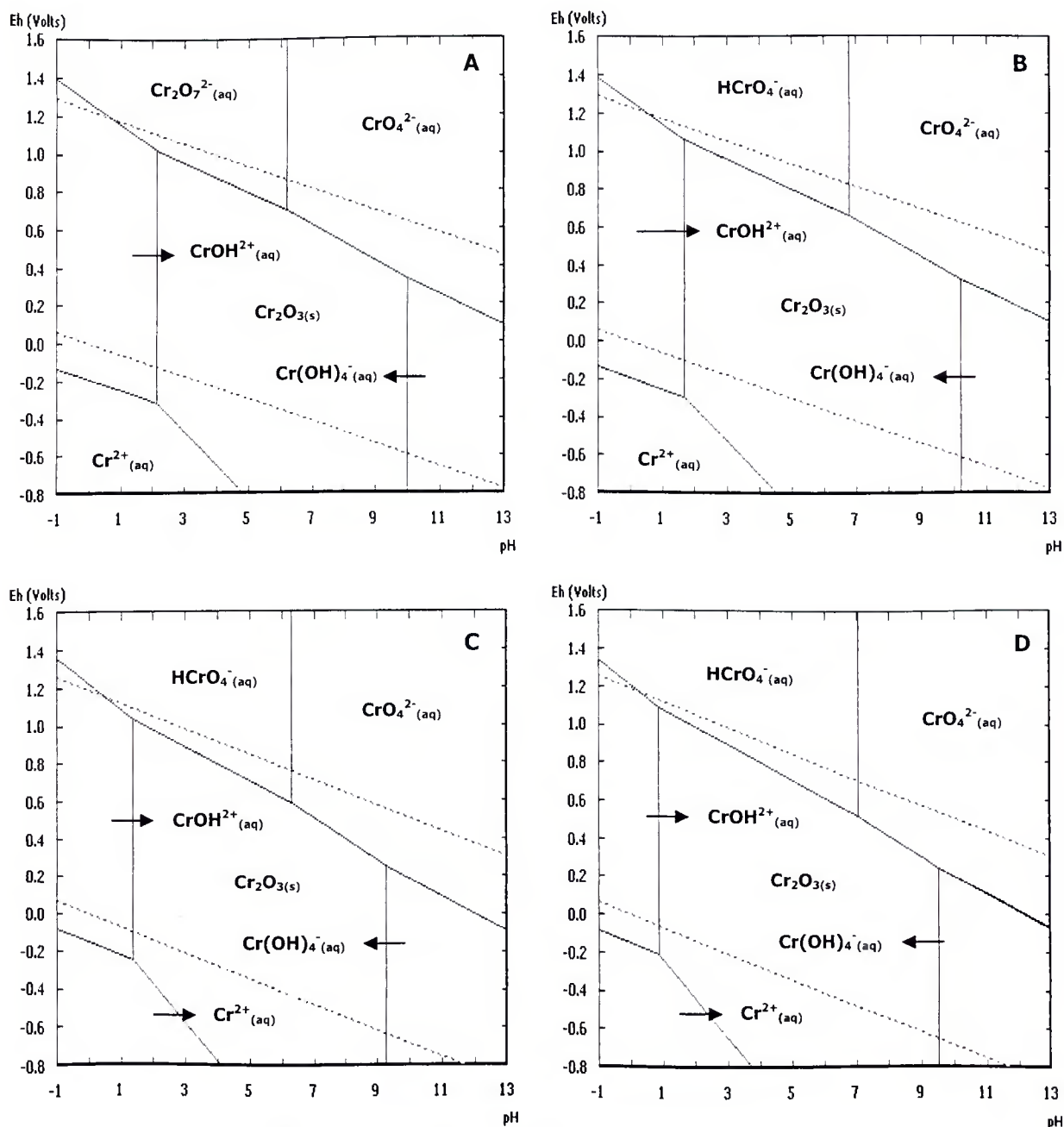


Figura 5.21 – Sistema Cr – SO_4 – H_2O , $[\text{Cr}] = 0,01 \text{ M}$

A. 25°C , $[\text{SO}_4] = 0,3 \text{ M}$; B. 25°C , $[\text{SO}_4] = 1,3 \text{ M}$; C. 70°C , $[\text{SO}_4] = 0,3 \text{ M}$; D. 70°C , $[\text{SO}_4] = 1,3 \text{ M}$.

A estabilidade do óxido de cromo (III) também foi investigada em meio clorídrico. Na Figura 5.22 são apresentados os diagramas obtidos para o sistema Cr – Cl – H_2O a 25 e 70°C , sen-

do a concentração de cloreto na solução igual a 0,8 e 3,5 M. Pelas figuras, verifica-se a formação do complexo $\text{CrCl}_2^+(\text{aq})$. A 70°C (Figura 5.22c e 5.22d), verifica-se que a região de solubilidade dessa espécie é menor, o que foi evidenciado pela diminuição do pH de dissolução do óxido de cromo (III). Como o pH do licor clorídrico está compreendido entre aproximadamente 0,1 e 1,2 e o Eh entre aproximadamente 0,61 e 0,64 V, o óxido de cromo (III) dissolve-se, sendo o complexo $\text{CrCl}_2^+(\text{aq})$ predominante no sistema. Pelas Figuras 5.15 e 5.16, verifica-se que não há uma diminuição do percentual de extração de cromo nos ensaios.

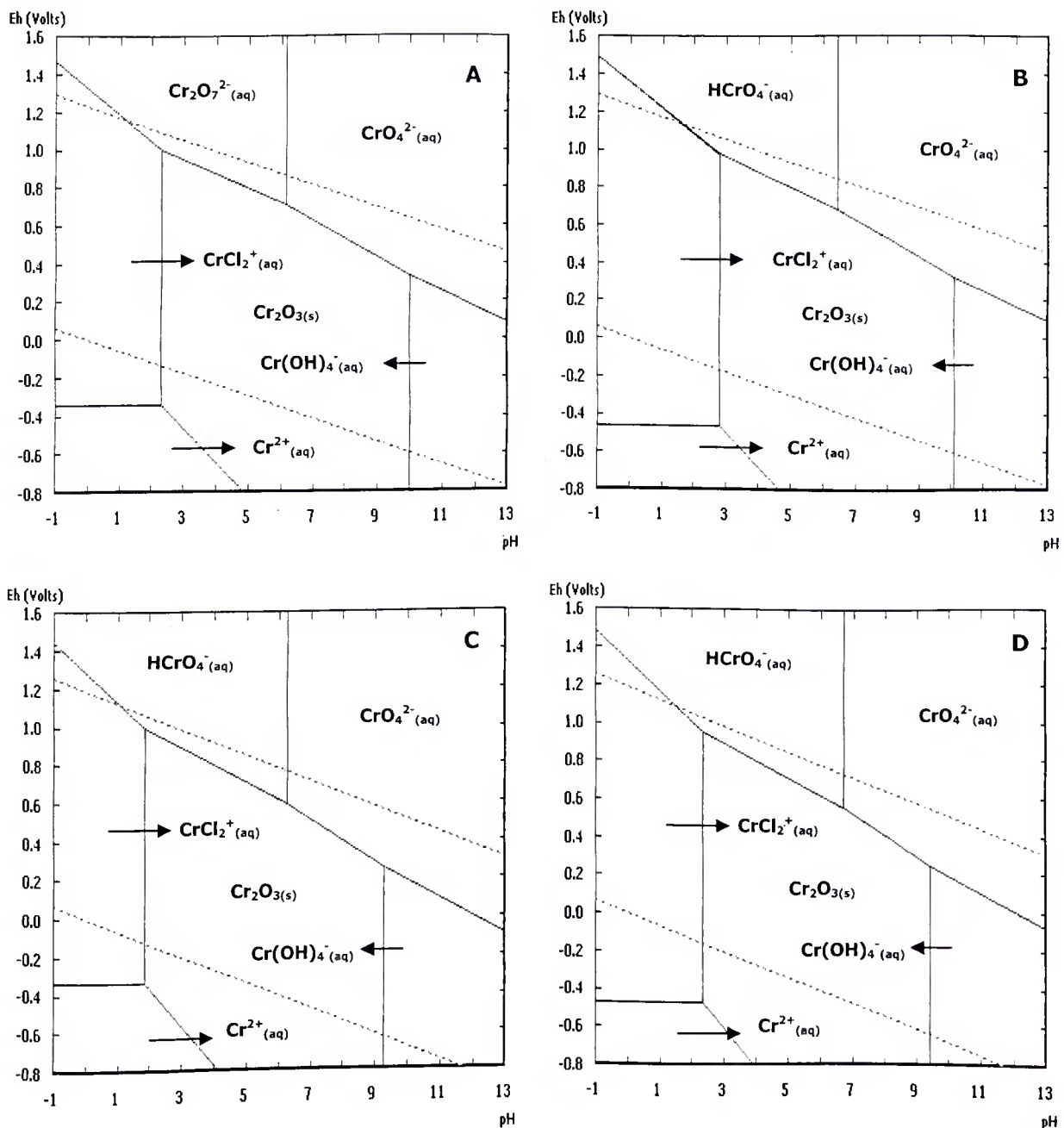


Figura 5.22 – Sistema Cr – Cl – H₂O, [Cr] = 0,01 M

A. 25°C, [Cl] = 0,8 M; B. 25°C, [Cl] = 3,5 M; C. 70°C, [Cl] = 0,8 M; D. 70°C, [Cl] = 3,5 M.

Na Tabela 5.9 são apresentadas as condições de dissolução do óxido de cromo (III) em meio sulfúrico e clorídrico, obtidas a partir da análise termodinâmica realizada nesta pesquisa. Em ambos os sistemas, verifica-se que o pH de dissolução do óxido é menor a 70°C, o que pode indicar a influência da temperatura na solubilização do cromo presente na LF. Além disso, quanto maior a concentração de cloreto na solução, maior a solubilidade do cromo, o que foi evidenciado pelo aumento do pH de dissolução do óxido. Como os complexos de cromo com sulfato não são estáveis, a solubilidade do cromo no sistema sulfúrico é pouco modificada, o que foi evidenciado pela ligeira diminuição do pH de dissolução do óxido de cromo (III).

Tabela 5.9 – pH de dissolução de óxido de cromo em meio sulfúrico ou clorídrico ($[Cr]_T = 0,01 \text{ M}$).

Meio sulfúrico				
Espécie	25°C		70°C	
	0,3 M	1,3 M	0,3 M	1,3 M
$Cr_2O_{3(s)}$	< 2,1	< 1,8	< 1,2	< 0,9
Meio clorídrico				
Espécie	25°C		70°C	
	0,8 M	3,5 M	0,8 M	3,5 M
$Cr_2O_{3(s)}$	< 2,2	< 2,8	< 1,8	< 2,4

A seguir, avaliou-se as condições de dissolução de níquel nos sistemas sulfúrico e clorídrico.

5.2.1.1.3 Dissolução de níquel

Por DRX, fases cristalinas contendo níquel não foram identificadas na amostra de LF analisada. Por MEV/EDS verificou-se que o níquel encontra-se sob a forma metálica ou associado, preferencialmente, ao ferro e oxigênio (seção 5.1.3). Assim, o níquel solubilizado nos ensaios possivelmente está na forma metálica ou associado ao oxigênio sob a forma de óxido de níquel, pois quando em associação ao ferro, esse metal pode ser insolúvel nas condições investigadas. Na Figura 5.23 são apresentados os diagramas obtidos para o sistema Ni – SO_4 – H_2O a 25 e 70°C, sendo a concentração de níquel igual a 0,001 M e a concentração de sulfato igual a aproximadamente 0,3 e 1,3 M. Pela Figura 5.23a, verifica-se que a dissolução do Ni metálico e óxido de níquel resulta na formação da espécie $Ni^{2+}_{(aq)}$. Se a concentração de sulfato é elevada (Figura 5.23b), há a formação do complexo $NiHSO_4^+_{(aq)}$. A 70°C (Figuras 5.23c e 5.23d), verifica-se que a região de solubilidade do níquel na solução é menor, o que

foi evidenciado pela diminuição do pH de dissolução do óxido. Como o pH do licor sulfúrico está compreendido entre aproximadamente 0,0 e 0,7 e o Eh entre 0,62 e 0,65 V, o metal e o óxido dissolvem-se, sendo as espécies $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{NiHSO}_4^+_{(\text{aq})}$ predominantes no sistema.

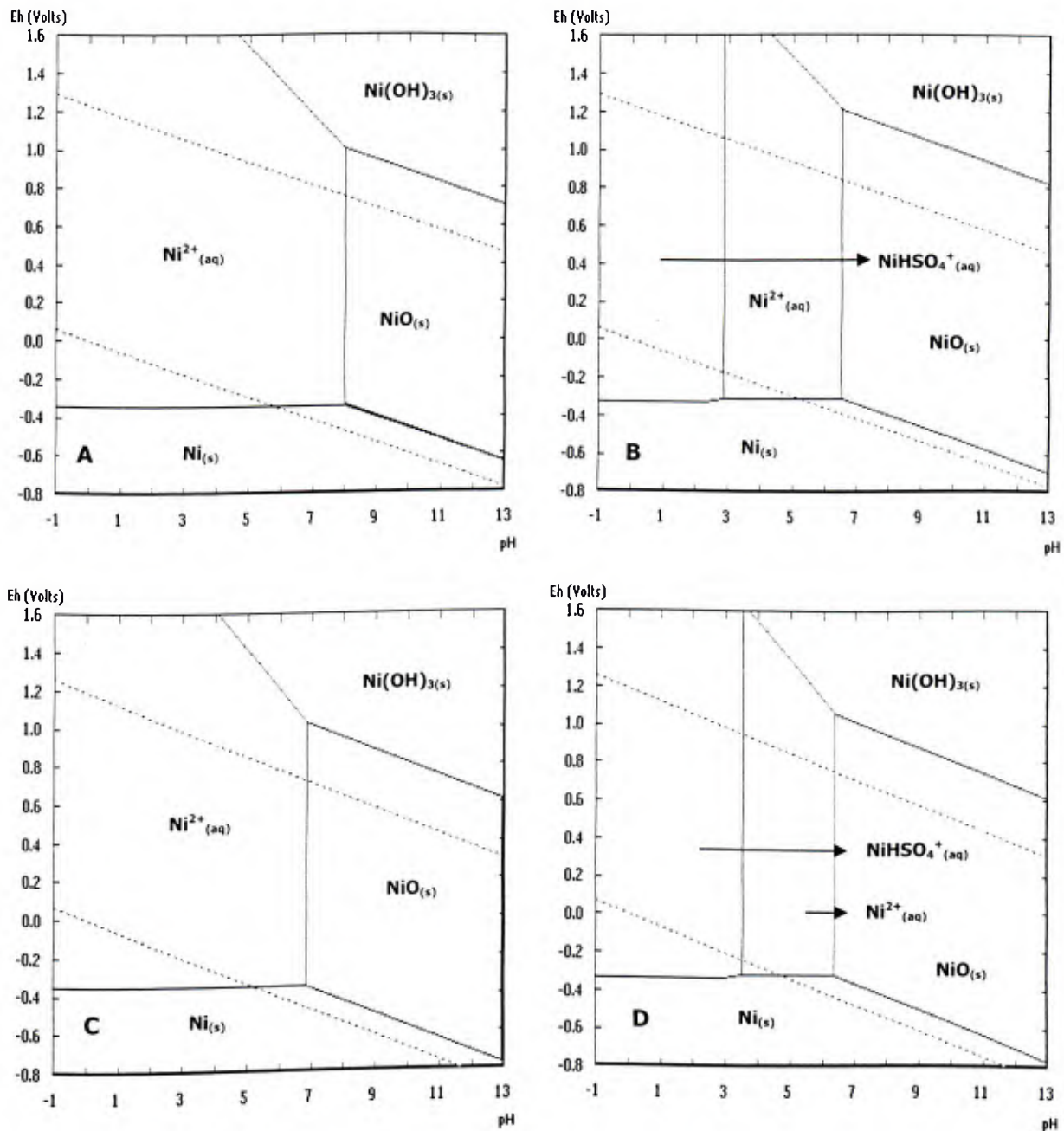


Figura 5.23 – Sistema Ni – SO_4 – H_2O , $[\text{Ni}] = 0,001 \text{ M}$

A. 25°C, $[\text{SO}_4] = 0,3 \text{ M}$; B. 25°C, $[\text{SO}_4] = 1,3 \text{ M}$; C. 70°C, $[\text{SO}_4] = 0,3 \text{ M}$; D. 70°C, $[\text{SO}_4] = 1,3 \text{ M}$.

A estabilidade do níquel metálico e óxido de níquel também foi investigada em meio clorídrico. Na Figura 5.24 são apresentados os diagramas obtidos para o sistema Ni – Cl – H_2O a 25 e 70°C, sendo a concentração de cloreto na solução igual a aproximadamente 0,8 e 3,5 M.

Pela Figura 5.24a, verifica-se que a dissolução do metal e do óxido resulta na formação da espécie $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$. Quando a concentração de cloreto é elevada (Figura 5.24b), o complexo $\text{NiCl}^+_{(\text{aq})}$ é estável no sistema. A 70°C (Figuras 5.24c e 5.24d), verifica-se que a região de solubilidade do níquel na solução é menor, o que foi evidenciado pela diminuição do pH de dissolução do óxido de níquel. Como o pH do licor clorídrico está compreendido entre aproximadamente 0,1 e 1,2 e o Eh entre aproximadamente 0,61 e 0,64 V, o metal e o óxido de níquel dissolvem-se, sendo as espécies $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{NiCl}^+_{(\text{aq})}$ predominantes no sistema.

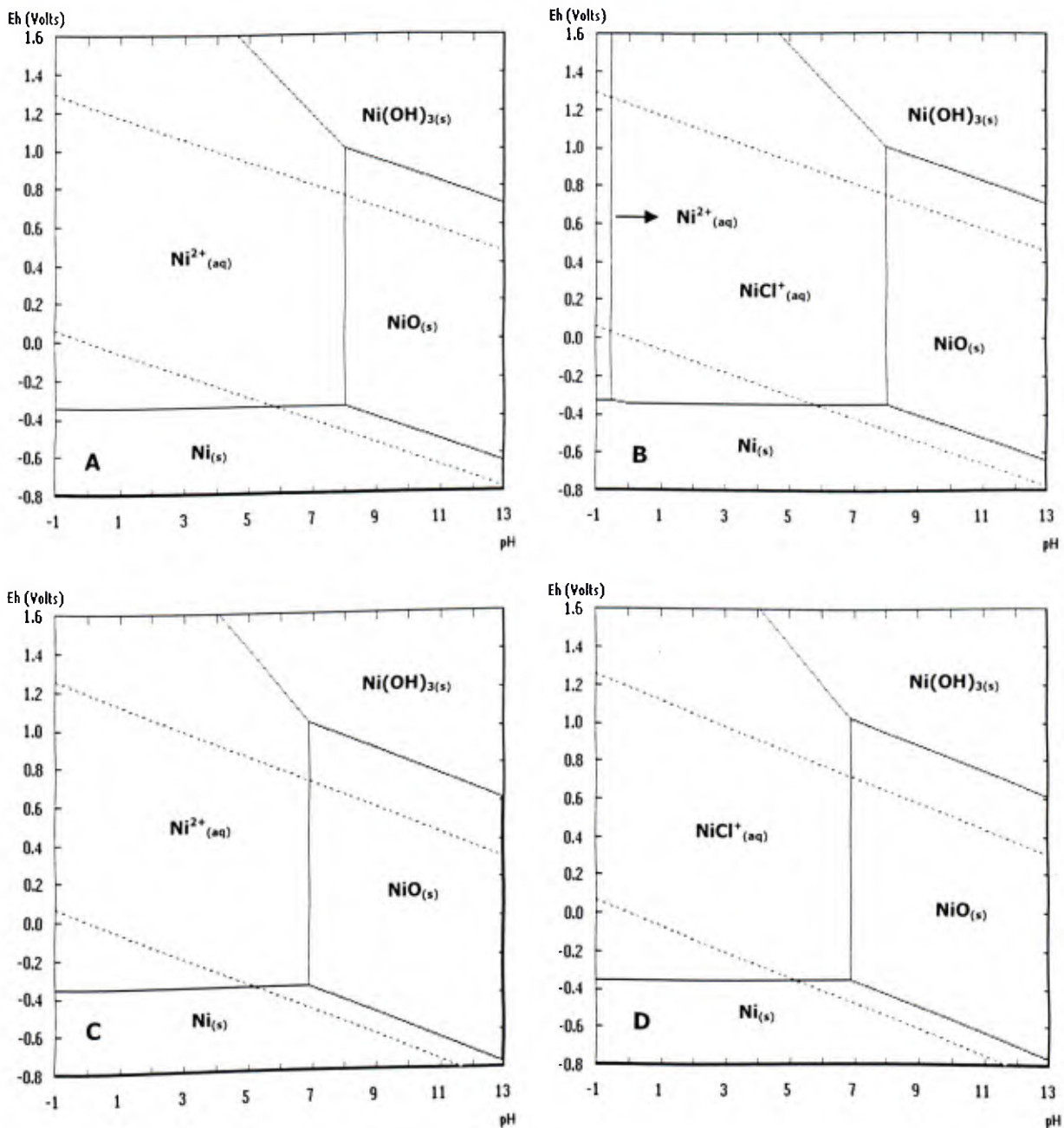


Figura 5.24 – Sistema Ni – Cl – H₂O, [Ni] = 0,001 M

A. 25°C, [Cl] = 0,8 M; B. 25°C, [Cl] = 3,5 M; C. 70°C, [Cl] = 0,8 M; D. 70°C, [Cl] = 3,5 M.

Em função de interações iônicas, verificou-se uma diminuição do percentual de extração de níquel após 60 min de lixiviação a 55°C, tanto com solução de H₂SO₄ 6 % v/v (Figura 5.15) quanto com solução de HCl 6 % v/v (Figura 5.16). Como em condições ideais esse metal é estável no sistema como espécie aquosa, essa diminuição do percentual de extração poderia ser justificada pela co-precipitação com espécies insolúveis, porém, tal hipótese não se confirma. Dessa forma, a justificativa para a diminuição do percentual de extração de níquel nos sistemas sulfúrico e clorídrico deve ser melhor investigada.

Na Tabela 5.10 são apresentadas as condições de dissolução do óxido de níquel em meio sulfúrico e clorídrico, obtidas a partir da análise termodinâmica realizada nesta pesquisa. Em ambos os sistemas, verifica-se que o pH de dissolução dos óxidos é menor a 70°C, o que pode indicar a influência da temperatura na solubilização do níquel presente na LF. Verifica-se, ainda, que a maior concentração de sulfato ou cloreto na solução diminui a solubilidade do níquel, o que foi evidenciado pela ligeira diminuição do pH de dissolução do óxido.

Tabela 5.10 – pH de dissolução de óxido de níquel em meio sulfúrico ou clorídrico ($[Ni]_T = 0,001 \text{ M}$).

Meio sulfúrico				
Espécie	25°C		70°C	
	0,3 M	1,3 M	0,3 M	1,3 M
NiO _(s)	< 8,0	< 6,5	< 6,8	< 6,3
Meio clorídrico				
Espécie	25°C		70°C	
	0,8 M	3,5 M	0,8 M	3,5 M
NiO _(s)	< 8,0	< 7,7	< 6,9	< 6,6

Diante dos resultados apresentados na análise termodinâmica da Lixiviação L1, conclui-se que a temperatura e concentração de ácido influenciam a solubilização de ferro, cromo e níquel nos sistemas sulfúrico e clorídrico. A seguir, a influência da temperatura e concentração de ácido na solubilização dos metais foi investigada sob o ponto de vista estatístico.

5.2.1.2 Análise estatística da Lixiviação L1

Os resultados obtidos na Lixiviação L1 foram avaliados por meio de análise de variância e análise de regressão, utilizando-se o *Minitab*[®]. Os objetivos dessas análises são: (1) avaliar a significância e magnitude dos efeitos individuais e combinados dos fatores operacionais in-

vestigados (tipo de ácido, concentração de ácido e temperatura); e (2) definir modelos empíricos de dissolução para os metais em função desses fatores. Os resultados obtidos para a dissolução de ferro em meio sulfúrico e meio clorídrico são apresentados detalhadamente, enquanto que, para a dissolução de cromo e níquel, os resultados obtidos são apresentados de forma simplificada.

5.2.1.2.1 Dissolução de ferro

A análise de variância foi utilizada para testar as hipóteses de ausência de efeitos principais dos fatores temperatura e concentração de ácido, e efeito da interação entre eles, sobre o percentual médio de extração de ferro, para cada agente lixiviante. No caso da presença de efeitos, a influência dos fatores (variáveis independentes) no percentual médio de extração (variável dependente) deve ser considerada.

Considerando-se τ o fator temperatura e γ o fator concentração de ácido, com os índices correspondendo aos respectivos níveis adotados nos ensaios da Lixiviação L1 ($i = 25, 40, 55$ e 70°C ; e $j = 3, 6$ e $12\% \text{ v/v}$), as seguintes hipóteses nulas (H_0) e alternativas (H_1) foram estabelecidas:

- Efeito principal do fator temperatura:

$$H_0: \tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = \tau_4 = 0;$$

$$H_1: \tau_i \neq 0, \text{ para pelo menos um nível operacional.}$$

- Efeito principal do fator concentração de ácido:

$$H_0: \gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = 0;$$

$$H_1: \gamma_j \neq 0, \text{ para pelo menos um nível operacional.}$$

- Efeito da interação entre os fatores temperatura e concentração de ácido:

$$H_0: (\tau\gamma)_{ij} = 0;$$

$$H_1: (\tau\gamma)_{ij} \neq 0, \text{ para pelo menos uma interação.}$$

De acordo com MONTGOMERY e RUNGER (2003), a análise de variância testa essas hipóteses pela decomposição da variabilidade total dos dados em partes componentes. A variabilidade total é avaliada pela soma quadrática (SQ) total das observações, que é composta pela SQ dos fatores individuais (temperatura e concentração de ácido), pela SQ devido à intera-

ção entre os fatores e pela SQ devido ao erro. Os graus de liberdade (GL) são calculados por: $(a - 1)$ para o fator temperatura, sendo a o número de níveis; $(b - 1)$ para o fator concentração, sendo b o número de níveis; $(a - 1)(b - 1)$ para a interação; $ab(r - 1)$ para o erro, sendo r o número de réplicas realizadas em cada ensaio; e $(abr - 1)$ para o total de observações. As médias quadráticas (MQ) para os fatores temperatura e concentração de ácido, interação entre eles e erro são obtidas pela divisão da SQ correspondente pelo número correspondente de GL. Para testar o fato dos efeitos dos fatores e interação ser iguais à zero (H_0), usa-se a razão F_0 (divisão da MQ correspondente pela MQ do erro). Dessa forma, H_0 será rejeitada com nível de significância α , se $F_0 > f_{(\alpha, a-1, ab(r-1))}$, valor tabelado da distribuição F. O p-valor é utilizado no teste de hipóteses para avaliar a probabilidade de se cometer o erro tipo I, isto é, rejeitar H_0 quando esta for verdadeira. Dessa forma, se o p-valor é menor que α , rejeita-se H_0 . O nível de significância adotado nos testes realizados nesta pesquisa é igual a 0,05.

Para a verificação da adequação dos resultados obtidos na L1, procede-se à análise dos resíduos, apresentada no Anexo E. Pelas Figuras E.1 a E.4, verifica-se que a distribuição dos resíduos do percentual médio de extração de ferro é aproximadamente normal com média zero e variância σ^2 , independentemente do agente lixiviante. Assim, um modelo estatístico pode ser adequado para descrever os resultados obtidos nessa operação.

Nas Tabelas 5.11 e 5.12 são apresentadas a análise de variância do percentual médio de extração de ferro com solução de H_2SO_4 e solução de HCl, respectivamente, sem a exclusão de *outliers* (observações atípicas do restante dos dados). Para o H_2SO_4 (Tabela 5.11), verifica-se que os efeitos principais dos fatores temperatura e concentração afetam o percentual médio de extração de ferro, visto que 430,98 e 282,35 são maiores que $f_{0,05, 3, 12} = 3,49$ e $f_{0,05, 2, 12} = 3,89$, respectivamente. Além disso, como $16,84 > f_{0,05, 6, 12} = 3,00$, há indicação de interação entre os fatores. Pelo p-valor, verifica-se que este é menor que α nas três fontes de variação e, portanto, não há a probabilidade de se cometer o erro tipo I. Então, H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir acerca da ausência de efeitos principais dos fatores, e da interação entre eles, sobre o percentual médio de extração de ferro em meio sulfúrico.

Para o HCl (Tabela 5.12), a mesma conclusão foi obtida, ou seja, os efeitos principais dos fatores temperatura e concentração de ácido e interação entre eles também afetam o percentual médio de extração de ferro em meio clorídrico.

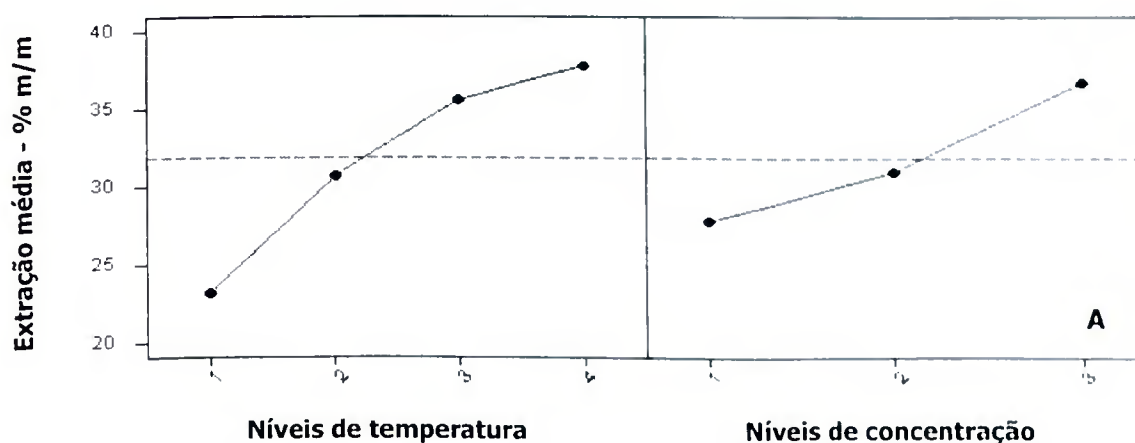
Tabela 5.11 - Análise de variância: percentual de extração de ferro em meio sulfúrico.

Fonte	GL	SQ	MQ	F _o	p-valor
Temperatura	3	766,13	255,38	430,98	0,000
Concentração	2	334,62	167,31	282,35	0,000
Interação	6	59,88	9,98	16,84	0,000
Erro	12	7,11	0,59	-	-
Total	23	1167,74	-	-	-

Tabela 5.12 – Análise de variância: percentual de extração de ferro em meio clorídrico.

Fonte	GL	SQ	MQ	F _o	p-valor
Temperatura	3	1642,52	547,51	128,22	0,000
Concentração	2	1126,90	563,45	131,95	0,000
Interação	6	162,35	27,06	6,34	0,003
Erro	12	51,24	4,27	-	-
Total	23	2983,01	-	-	-

Nas Figuras 5.25a e 5.25b são apresentados os efeitos principais dos fatores em meio sulfúrico e clorídrico, respectivamente. A linha pontilhada representa a média total do percentual de extração, enquanto os pontos representam a média do percentual de extração em cada nível investigado. Verifica-se o aumento da dissolução de ferro à medida que os níveis dos fatores são elevados. Para o H₂SO₄ (Figura 5.25a), tem-se uma diferença entre a magnitude dos efeitos principais, sendo o efeito da temperatura maior que o efeito da concentração ácida. Para o meio clorídrico (Figura 5.25b), no entanto, não há uma diferença significativa entre a magnitude dos efeitos principais, embora o efeito da temperatura seja ligeiramente maior que o efeito da concentração.



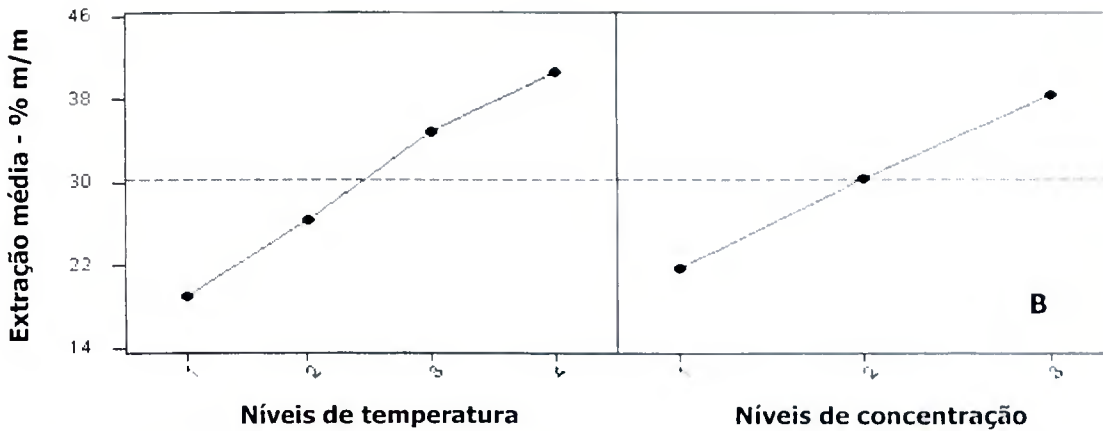


Figura 5.25 – Efeitos principais dos fatores temperatura e concentração de ácido sobre o percentual médio de extração de ferro com solução de (A) H_2SO_4 e (B) HCl.

Nas Figuras 5.26 e 5.27 são apresentados os efeitos da interação entre os fatores temperatura e concentração de ácido. Para o H_2SO_4 (Figura 5.26), o aumento da média do percentual de extração de ferro quando o nível de concentração se eleva depende do nível de temperatura. Observa-se que o aumento da média é maior no menor nível de temperatura. Verifica-se, ainda, que a influência da concentração ácida sobre a média do percentual de extração é reduzida a 55 e 70°C, resultado este apresentado na Figura 5.17a.

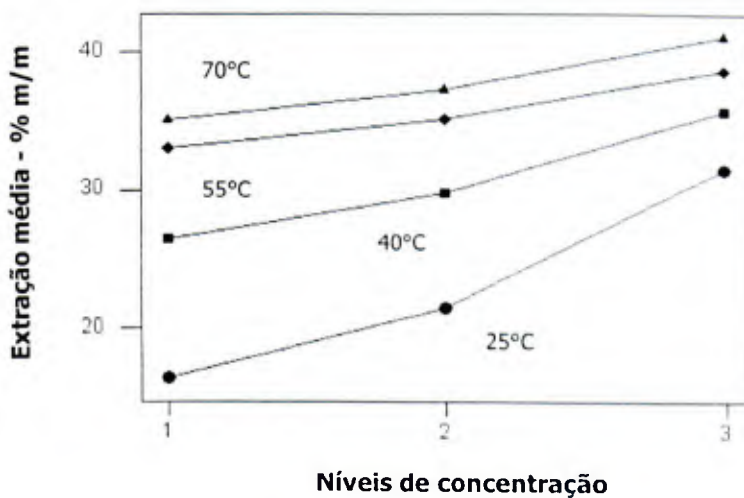


Figura 5.26 – Interação entre os fatores temperatura e concentração de ácido sobre o percentual médio de extração de ferro com solução de H_2SO_4 .

Para o HCl (Figura 5.27), também se verifica a interação entre os fatores. Observa-se que o aumento da média do percentual de extração de ferro é maior no maior nível de temperatura, comportamento este inverso ao observado no sistema sulfúrico. Verifica-se, ainda, que a

influência da concentração de ácido sobre a média do percentual de extração de ferro é reduzida a 25°C, resultado este apresentado na Figura 5.18a.

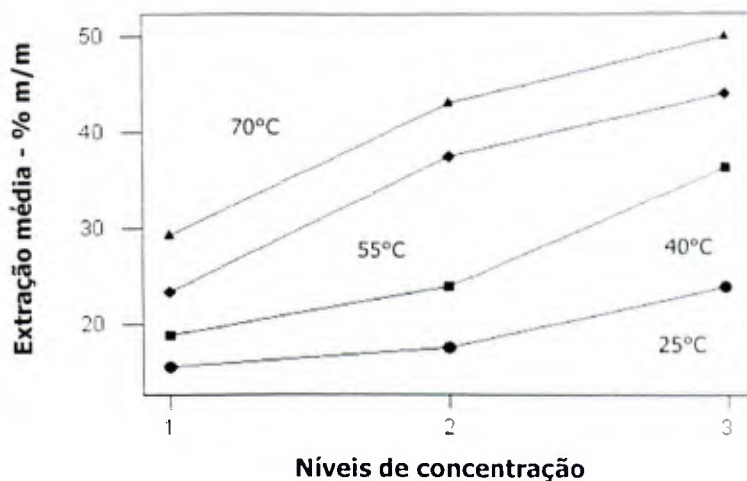


Figura 5.27 – Interação entre os fatores temperatura e concentração de ácido sobre o percentual médio de extração de ferro com solução de HCl.

Após avaliar a significância e magnitude dos fatores temperatura e concentração de ácido, a análise de regressão foi utilizada para modelar a relação entre esses fatores, interação entre eles e o percentual médio de extração de ferro. O modelo de regressão linear múltipla com os três regressores ($Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \epsilon$, sendo Y o valor estimado; β_0 a interseção do plano tridimensional ao eixo Y ; β_1 , β_2 e β_3 os coeficientes de regressão; x_1 a temperatura; x_2 a concentração de ácido; x_3 a interação entre os fatores ($x_3 = x_1x_2$); e ϵ o termo do erro aleatório) foi investigado. Para estimar os parâmetros da regressão e os respectivos desvios padrões, úteis na estimativa de intervalos de confiança de $100(1 - \alpha) \%$ para os parâmetros, as seguintes hipóteses nula (H_0) e alternativa (H_1) foram estabelecidas:

$$H_0: \beta_i = 0, \text{ sendo } i = 0, 1, 2 \text{ ou } 3;$$

$$H_1: \beta_i \neq 0;$$

Segundo MONTGOMERY e RUNGER (2003), para testar essas hipóteses, após a suposição de que os termos do erro aleatório sejam normal e independentemente distribuídos com média zero e variância σ^2 , usa-se a estatística T_0 . Dessa forma, a hipótese nula do teste será rejeitada com nível de significância α se $|T_0| > t_{\alpha/2, n-2}$, valor tabelado da distribuição t , sendo n o número total de observações. O p -valor foi utilizado para avaliar se existe a probabilidade de se cometer o erro tipo I. Assim, se o p -valor é menor que α , rejeita-se H_0 , ou seja, no mínimo um dos regressores do modelo contribui significativamente para explicar a variabilidade

na variável dependente Y. O nível de significância adotado nos testes realizados nesta pesquisa é igual a 0,05. Para avaliar a significância da análise de regressão, a análise de variância foi utilizada. A seguinte hipótese nula (H_0) e alternativa (H_1) foi estabelecida:

$$H_0: \beta_0 = \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0;$$

$$H_1: \beta_i \neq 0, \text{ para pelo menos um } i.$$

De acordo com MONTGOMERY e RUNGER (2003), a análise de variância testa essas hipóteses pela decomposição da variabilidade total na variável dependente Y em partes componentes. Essa variabilidade é avaliada pela SQ total corrigida de Y, composta pela SQ da regressão e SQ dos erros. Os graus de liberdade (GL) são calculados por: $(n - 1)$ para a SQ total; k para a SQ da regressão, sendo k o número de regressores do modelo; e $(n - k - 1)$ para a SQ dos erros. Para testar o fato dos parâmetros serem iguais à zero (H_0), usa-se a razão F_0 (divisão da MQ da regressão pela MQ dos erros). Assim, H_0 será rejeitada com nível de significância α se $F_0 > f_{\alpha, k, n-p}$, valor tabelado da distribuição F. O p-valor é utilizado para avaliar a probabilidade de se cometer o erro tipo I. Assim, se o p-valor é menor que α , rejeita-se H_0 . Para a verificação da adequação da relação entre os fatores e interação entre eles, sobre o percentual médio de extração de ferro, procede-se à análise dos resíduos. Além dessa análise, o coeficiente de determinação múltipla R^2 (divisão da SQ da regressão pela SQ total) pode ser utilizado para julgar a adequação do modelo. O valor de R^2 ($0 \leq R^2 \leq 1$) indica a quantidade de variabilidade nos dados explicada ou considerada pelo modelo de regressão linear.

Para a realização da análise de regressão, os fatores temperatura (x_1) e concentração de ácido (x_2) foram adimensionalizados, segundo as Equações 5.1 e 5.2 (BLANCO *et al.*, 1999), sendo T e C os níveis de temperatura e concentração, respectivamente; T^+ e C^+ o maior nível de temperatura e concentração, respectivamente; e T^- e C^- o menor nível de temperatura e concentração, respectivamente.

$$x_1 = \frac{T - T_M}{\Delta T} \quad T_M = \frac{T^+ + T^-}{2} \quad \Delta T = \frac{T^+ - T^-}{2} \quad (5.1)$$

$$x_2 = \frac{C - C_M}{\Delta C} \quad C_M = \frac{C^+ + C^-}{2} \quad \Delta C = \frac{C^+ - C^-}{2} \quad (5.2)$$

O Anexo F apresenta a análise residual dos modelos de regressão. Pelas Figuras F.1 a F.4, verifica-se que a distribuição dos resíduos do modelo definido para a dissolução de ferro é

aproximadamente normal com média zero e variância σ^2 , independentemente do agente lixiviante. Assim, o modelo de regressão linear pode ser adequado para descrever os resultados obtidos na L1. Nas Tabelas 5.13 e 5.14 são apresentadas a análise de regressão do percentual médio de extração de ferro (Y) utilizando-se solução de H_2SO_4 , e análise de variância da regressão linear, respectivamente, sem a exclusão de *outliers*. O parâmetro S estima a variância de Y após a definição da relação linear e R^2 ajustado incorpora alterações no modelo como inclusão de regressores ou redução do tamanho da amostra. Pela Tabela 5.13, verifica-se que R^2 é igual a 0,948, isto é, 94,8 % da variabilidade em Y pode ser explicada quando os três regressores são usados. Os regressores x_1 , x_2 e x_3 contribuem para explicar a variabilidade em Y, visto que $|14,82|$, $|10,53|$ e $|-4,05|$ são maiores que $t_{0,025, 22} = 2,074$. Além disso, o p-valor é menor que α . Assim, H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir que os parâmetros do modelo não representam uma relação estatística significativa entre os fatores temperatura e concentração, interação entre eles e o percentual médio de extração de ferro, em meio sulfúrico. Na avaliação da significância da regressão linear (Tabela 5.14), verifica-se que 122,35 é maior que $f_{0,05, 3, 20} = 3,10$ e o p-valor é menor que α . Assim, H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir que os parâmetros do modelo sejam iguais à zero.

Tabela 5.13 – Análise de regressão: percentual de extração de ferro em meio sulfúrico.

Equação de regressão: $Y = 32,30 + 7,12x_1 + 4,49x_2 - 2,32x_3$				
S = 1,74 $R^2 = 0,948$ R^2 ajustado = 94,1 %				
Preditor	Coefficiente	Desvio padrão	T_0	p-valor
Constante	32,30	0,36	90,31	0,000
x_1	7,12	0,48	14,82	0,000
x_2	4,49	0,43	10,53	0,000
x_3	-2,32	0,57	-4,05	0,001

Tabela 5.14 – Análise de variância da regressão: percentual de extração de ferro em meio sulfúrico.

Fonte	GL	SQ	MQ	F_0	p-valor
Regressão	3	1107,40	369,13	122,35	0,000
Erro	20	60,34	3,02	-	-
Total	23	1167,74	-	-	-

Nas Tabelas 5.15 e 5.16 são apresentadas a análise de regressão do percentual médio de extração de ferro (Y) utilizando-se solução de HCl, e análise de variância da regressão linear, respectivamente, sem a exclusão de *outliers*. Pela Tabela 5.15, verifica-se que 92,8 % da variabilidade em Y pode ser explicada quando os três regressores são usados. Os regressores x_1 , x_2 e x_3 contribuem para explicar a variabilidade, uma vez que o p-valor é menor que α . Assim, H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir que os parâmetros do modelo não representam uma relação estatística significativa entre os fatores, interação entre eles e o percentual médio de extração de ferro, em meio clorídrico. Pela Tabela 5.16, verifica-se que o p-valor é menor que α . Dessa forma, H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir que os parâmetros sejam iguais à zero.

Tabela 5.15 – Análise de regressão: percentual de extração de ferro em meio clorídrico.

Equação de regressão: $Y = 31,11 + 11,36x_1 + 8,06x_2 + 2,53x_3$				
S = 3,27 $R^2 = 0,928$ R^2 ajustado = 91,8 %				
Preditor	Coefficiente	Desvio padrão	T_0	p-valor
Constante	31,11	0,67	46,23	0,000
x_1	11,36	0,90	12,57	0,000
x_2	8,06	0,80	10,04	0,000
x_3	2,53	1,08	2,35	0,029

Tabela 5.16 – Análise de variância da regressão: percentual de extração de ferro em meio clorídrico.

Fonte	GL	SQ	MQ	F_0	p-valor
Regressão	3	2769,34	923,11	86,40	0,000
Erro	20	213,67	10,68	-	-
Total	23	2983,01	-	-	-

De acordo com esses resultados, os modelos de regressão linear com três regressores definidos nesta pesquisa são adequados para representar a relação entre os fatores temperatura e concentração de ácido, interação entre eles e o percentual médio de extração de ferro (Y) em meio sulfúrico e meio clorídrico. Logo, os modelos podem ser utilizados para prever futuras observações em ensaios de lixiviação da LF. A seguir, os resultados obtidos na análise estatística da dissolução de cromo em meio sulfúrico e meio clorídrico são apresentados.

5.2.1.2.2 Dissolução de cromo

Pelas Figuras E.5 a E.8 (Anexo E), verifica-se que a distribuição dos resíduos do percentual médio de extração de cromo não é aproximadamente normal em meio sulfúrico, mas é aproximadamente normal com média zero e variância σ^2 em meio clorídrico. Nas Tabelas 5.17 e 5.18 são apresentadas a análise de variância do percentual médio de extração de cromo, sem a exclusão de *outliers*. Para o H_2SO_4 (Tabela 5.17), verifica-se que os efeitos principais afetam o percentual médio de extração, e não há indicação de interação entre os fatores. Assim, para os efeitos principais, H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir acerca da ausência de efeitos principais dos fatores sobre o percentual médio de extração de cromo, em meio sulfúrico. Para o efeito da interação, H_0 não deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, há evidências suficientes para concluir acerca da ausência de efeitos da interação sobre o percentual médio de extração, em meio sulfúrico. Para o HCl (Tabela 5.18), verifica-se que os efeitos principais dos fatores e interação afetam o percentual médio de extração de cromo. Assim, H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir acerca da ausência de efeitos principais dos fatores, e efeito da interação entre eles, sobre o percentual médio de extração de cromo, em meio clorídrico.

Tabela 5.17 – Análise de variância: percentual de extração de cromo em meio sulfúrico.

Fonte	GL	SQ	MQ	F ₀	p-valor
Temperatura	3	29,29	9,76	76,94	0,000
Concentração	2	14,33	7,16	56,45	0,000
Interação	6	1,71	0,29	2,25	0,110
Erro	12	1,52	0,13	-	-
Total	23	46,85	-	-	-

Tabela 5.18 – Análise de variância: percentual de extração de cromo em meio clorídrico.

Fonte	GL	SQ	MQ	F ₀	p-valor
Temperatura	3	21,05	7,02	89,31	0,000
Concentração	2	14,53	7,26	92,47	0,000
Interação	6	2,87	0,48	6,08	0,004
Erro	12	0,94	0,08	-	-
Total	23	39,39	-	-	-

Nas Figuras 5.28a e 5.28b são apresentados os efeitos principais dos fatores em meio sulfúrico e meio clorídrico, respectivamente. Verifica-se o aumento da dissolução de cromo à medida que os níveis dos fatores são elevados. Em ambos os sistemas, não há uma diferença significativa entre a magnitude dos efeitos principais, no entanto, o efeito da temperatura é ligeiramente maior que o efeito da concentração de ácido. Devido à interação entre os fatores em meio clorídrico, o aumento da média do percentual de extração de cromo quando o nível de concentração é elevado depende do nível de temperatura adotado. Pela Figura 5.18b, por exemplo, verifica-se que a influência da concentração de ácido sobre a média do percentual de extração de cromo é reduzida a 25°C.

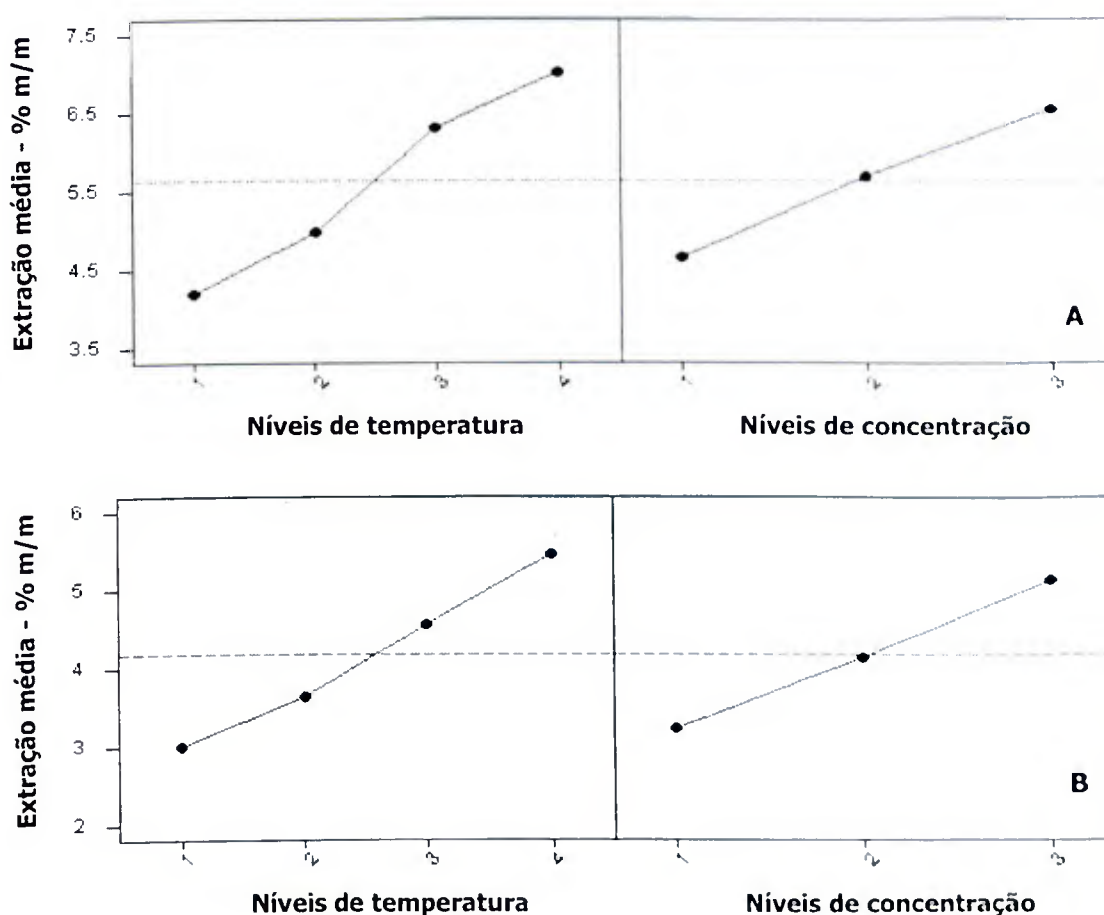


Figura 5.28 – Efeitos principais dos fatores temperatura e concentração de ácido sobre o percentual médio de extração de cromo com solução de (A) H₂SO₄ e (B) HCl.

Pelas Figuras F.5 e F.6 (Anexo F), verifica-se que a distribuição dos resíduos do modelo de regressão para a dissolução de cromo, utilizando-se solução de H₂SO₄, não é aproximadamente normal. Pelas Figuras F.9 e F.10, verifica-se que a distribuição dos resíduos do modelo de regressão para a dissolução de cromo, utilizando-se solução de HCl, é aproximadamen-

te normal com média zero e variância σ^2 . Logo, no que se refere à dissolução de cromo, o modelo de regressão linear pode ser adequado para descrever os resultados obtidos na L1, apenas nos ensaios realizados em meio clorídrico.

Nas Tabelas 5.19 e 5.20 são apresentadas a análise de regressão do percentual médio de extração de cromo, utilizando-se solução de H_2SO_4 , e análise de variância da regressão linear, respectivamente, sem a exclusão de *outliers*. Pela Tabela 5.19, verifica-se que os regressores x_1 e x_2 contribuem para explicar a variabilidade no percentual médio de extração de cromo (Y'), enquanto que o regressor x_3 não contribui para explicar a variabilidade em Y' . Assim, contrariamente aos efeitos dos fatores principais, H_0 não deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido para a interação entre os fatores, ou seja, há evidências suficientes para concluir que o coeficiente de regressão correspondente ao regressor x_3 não representa uma relação estatística significativa entre a interação e o percentual médio de extração de cromo, em meio sulfúrico. Com relação à significância da regressão (Tabela 5.20), verifica-se que também H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido.

Tabela 5.19 – Análise de regressão: percentual de extração de cromo em meio sulfúrico.

Equação de regressão: $Y' = 5,72 + 1,49x_1 + 0,90x_2 + 0,14x_3$				
S = 0,46 R² = 0,908 R² ajustado = 89,5 %				
Preditor	Coefficiente	Desvio padrão	T₀	p-valor
Constante	5,72	0,10	60,00	0,000
x_1	1,49	0,13	11,62	0,000
x_2	0,90	0,11	7,94	0,000
x_3	0,14	0,15	0,90	0,380

Tabela 5.20 – Análise de variância da regressão: percentual de extração de cromo em meio sulfúrico.

Fonte	GL	SQ	MQ	F₀	p-valor
Regressão	3	42,56	14,19	66,13	0,000
Erro	20	4,29	0,22	-	-
Total	23	46,85	-	-	-

De acordo com esses resultados, o modelo de regressão linear com três regressores não é adequado para representar a dissolução de cromo em meio sulfúrico, tendo em vista a não

normalidade dos resíduos. Uma vez determinada a ausência do efeito da interação entre os fatores sobre o percentual médio de extração de cromo (vide Tabela 5.17), e verificado que o regressor x_3 não contribui para explicar a variabilidade em Y' (vide Tabela 5.19), esse regressor foi removido do modelo a fim de ajustar a relação linear.

Pelas Figuras F.7 e F.8 (Anexo F), verifica-se que a distribuição dos resíduos do modelo de regressão linear com dois regressores, utilizando-se solução de H_2SO_4 , não é aproximadamente normal. Logo, o modelo continua inadequado para descrever os resultados obtidos na L1. Nas Tabelas 5.21 e 5.22 são apresentadas a análise de regressão do percentual médio de extração de cromo em meio sulfúrico, e análise de variância da regressão linear com dois regressores, respectivamente, sem a exclusão de *outliers*. Pela Tabela 5.21, verifica-se que os regressores x_1 e x_2 contribuem para explicar a variabilidade em Y' . Pela Tabela 5.22, verifica-se que H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir que os parâmetros do modelo sejam iguais à zero.

Tabela 5.21 – Análise de regressão: percentual de extração de cromo em meio sulfúrico.

Equação de regressão: $Y' = 5,72 + 1,47x_1 + 0,90x_2$				
$S = 0,46$ $R^2 = 0,905$ R^2 ajustado = 89,6 %				
Preditor	Coefficiente	Desvio padrão	T_0	p-valor
Constante	5,72	0,09	60,28	0,000
x_1	1,47	0,13	11,65	0,000
x_2	0,90	0,11	7,97	0,000

Tabela 5.22 – Análise de variância da regressão: percentual de extração de cromo em meio sulfúrico.

Fonte	GL	SQ	MQ	F_0	p-valor
Regressão	2	42,39	21,19	99,71	0,000
Erro	21	4,46	0,21	-	-
Total	23	46,85	-	-	-

O modelo de regressão linear com dois regressores também não pode ser utilizado para prever futuras observações para Y' , tendo em vista a não normalidade dos resíduos. Em função da falta de ajuste dos dados ao modelo de regressão proposto nesta pesquisa, a relação entre os fatores temperatura e concentração de ácido, interação entre eles e o percentual médio de extração de cromo, em meio sulfúrico, deve ser investigado por outros modelos

estatísticos, como o modelo de regressão quadrática e o modelo de regressão polinomial. Além disso, pode ser interessante identificar *outliers* e repetir os ensaios referentes aos dados atípicos.

Nas Tabelas 5.23 e 5.24 são apresentadas a análise de regressão do percentual médio de extração de cromo em meio clorídrico, e análise de variância da regressão linear, respectivamente, sem a exclusão de *outliers*. Pela Tabela 5.23, verifica-se que 94,9 % da variabilidade no percentual médio de extração de cromo pode ser explicada quando os regressores x_1 , x_2 e x_3 são usados. Logo, os regressores x_1 , x_2 e x_3 contribuem para explicar a variabilidade em Y' , logo H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido. Pela Tabela 5.24, verifica-se que não há evidências suficientes para concluir que os parâmetros do modelo de regressão sejam iguais à zero.

Tabela 5.23 - Análise de regressão: percentual de extração de cromo em meio clorídrico.

Equação de regressão: $Y' = 4,26 + 1,31x_1 + 0,92x_2 + 0,50x_3$				
S = 0,32 R ² = 0,949 R ² ajustado = 94,2 %				
Preditor	Coefficiente	Desvio padrão	T ₀	p-valor
Constante	4,26	0,07	65,39	0,000
x_1	1,31	0,09	14,96	0,000
x_2	0,92	0,08	11,89	0,000
x_3	0,50	0,10	4,80	0,000

Tabela 5.24 – Análise de variância da regressão: percentual de extração de cromo em meio clorídrico.

Fonte	GL	SQ	MQ	F ₀	p-valor
Regressão	3	37,38	12,46	124,40	0,000
Erro	20	2,00	0,100	-	-
Total	23	39,39	-	-	-

De acordo com esses resultados, o modelo de regressão linear com três regressores definido para a dissolução de cromo em meio clorídrico é adequado para estimar o percentual médio de extração de cromo (Y'). Logo, o modelo pode ser utilizado para prever futuras observações em ensaios de lixiviação da LF. A seguir, os resultados obtidos na análise estatística da dissolução de níquel em meio sulfúrico e meio clorídrico são apresentados.

5.2.1.2.3 Dissolução de níquel

Pelas Figuras E.9 a E.12 (Anexo E), verifica-se que a distribuição dos resíduos do percentual médio de extração de níquel, em meio sulfúrico e meio clorídrico, é aproximadamente normal com média zero e variância σ^2 . Portanto, o modelo linear pode ser adequado para descrever os resultados obtidos na Lixiviação L1.

Nas Tabelas 5.25 e 5.26 são apresentadas a análise de variância do percentual médio de extração de níquel, sem a exclusão de *outliers*. Para o H_2SO_4 (Tabela 5.25), verifica-se que os efeitos principais dos fatores afetam o percentual médio de extração, e não há indicação de interação entre os fatores. Dessa forma, para os efeitos principais, H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir acerca da ausência de efeitos principais dos fatores temperatura e concentração, sobre o percentual médio de extração de níquel, em meio sulfúrico. Para o efeito da interação, verifica-se que H_0 não deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, há evidências suficientes para concluir acerca da ausência de efeitos da interação entre os fatores, sobre o percentual médio de extração de níquel, em meio sulfúrico.

Tabela 5.25 – Análise de variância: percentual de extração de níquel em meio sulfúrico.

Fonte	GL	SQ	MQ	F_0	p-valor
Temperatura	3	405,62	135,21	39,22	0,000
Concentração	2	91,80	45,90	13,31	0,001
Interação	6	18,51	3,09	0,89	0,529
Erro	12	41,37	3,45	-	-
Total	23	557,30	-	-	-

Para o HCl (Tabela 5.26), verifica-se que os efeitos principais dos fatores temperatura e concentração de ácido também afetam o percentual médio de extração de níquel. Assim, H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir acerca da ausência de efeitos principais dos fatores, sobre o percentual médio de extração de níquel, em meio clorídrico. Para a interação, verifica-se que H_0 não deve ser rejeitada ao nível de significância, ou seja, há evidências suficientes para concluir acerca da ausência de efeitos da interação entre os fatores, sobre o percentual médio de extração de níquel, em meio clorídrico.

Tabela 5.26 – Análise de variância: percentual de extração de níquel em meio clorídrico.

Fonte	GL	SQ	MQ	F ₀	p-valor
Temperatura	3	284,84	94,95	11,83	0,001
Concentração	2	157,72	78,86	9,83	0,003
Interação	6	44,97	7,50	0,93	0,506
Erro	12	96,32	8,03	-	-
Total	23	583,85	-	-	-

Nas Figuras 5.29a e 5.29b são apresentados os efeitos principais dos fatores em meio sulfúrico e meio clorídrico, respectivamente. Em ambos os sistemas, verifica-se o aumento da dissolução de níquel à medida que os níveis dos fatores são elevados. Para o H₂SO₄ (Figura 5.29a), verifica-se que há uma diferença entre a magnitude dos efeitos principais, sendo o efeito da temperatura maior que o efeito da concentração. Para o HCl (Figura 5.29b), verifica-se que não há uma diferença significativa entre a magnitude dos efeitos principais.

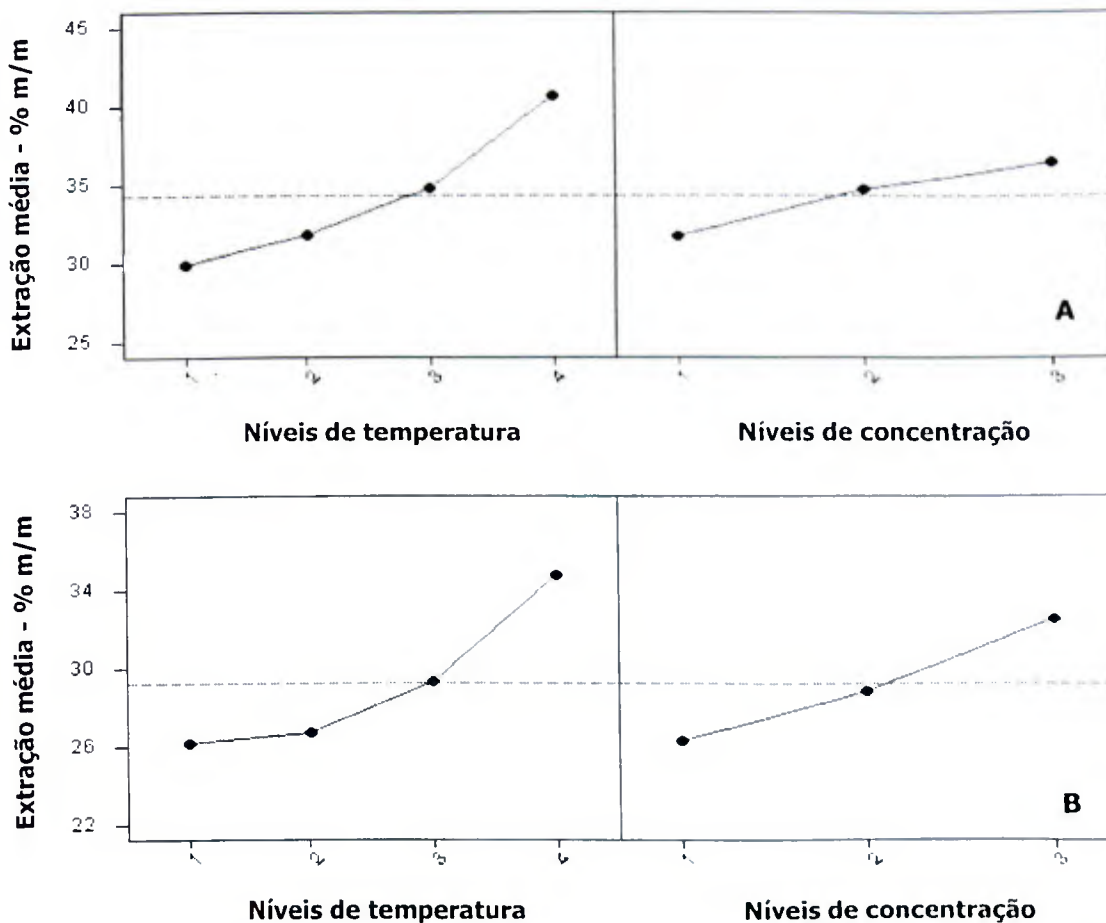


Figura 5.29 – Efeitos principais dos fatores temperatura e concentração de ácido sobre o percentual médio de extração de níquel com solução de (A) H₂SO₄ e (B) HCl.

Pelas Figuras F.11 a F.14 (Anexo F), verifica-se que a distribuição dos resíduos do modelo de regressão para a dissolução de níquel é aproximadamente normal com média zero e variância σ^2 , independentemente do agente lixiviante. Assim, o modelo pode ser adequado para descrever os resultados obtidos na L1. Nas Tabelas 5.27 e 5.28 são apresentadas a análise de regressão do percentual médio de extração de níquel em meio sulfúrico, e análise de variância da regressão linear, respectivamente, sem a exclusão de *outliers*. Pela Tabela 5.27, verifica-se que os regressores x_1 e x_2 contribuem para explicar a variabilidade no percentual médio de extração de níquel (Y''), enquanto que o regressor x_3 , por sua vez, não contribui para explicar a variabilidade em Y'' . Assim, ao contrário dos efeitos individuais, H_0 não deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido para o regressor x_3 , ou seja, há evidências suficientes para concluir que este não representa uma relação estatística significativa entre a interação entre os fatores e o percentual médio de extração de níquel, em meio sulfúrico. Pela Tabela 5.28, verifica-se que H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir que os parâmetros do modelo de regressão sejam iguais à zero.

Tabela 5.27 – Análise de regressão: percentual de extração de níquel em meio sulfúrico.

Equação de regressão: $Y'' = 34,53 + 5,43x_1 + 2,22x_2 + 0,75x_3$				
S = 2,12 R² = 0,839 R² ajustado = 81,5 %				
Preditor	Coefficiente	Desvio padrão	T₀	p-valor
Constante	34,53	0,44	79,17	0,000
x_1	5,43	0,59	9,28	0,000
x_2	2,22	0,52	4,26	0,000
x_3	0,75	0,70	1,07	0,297

Tabela 5.28 – Análise de variância da regressão: percentual de extração de níquel em meio sulfúrico.

Fonte	GL	SQ	MQ	F₀	p-valor
Regressão	3	467,54	155,85	34,73	0,000
Erro	20	89,76	4,49	-	-
Total	23	557,30	-	-	-

Apesar dos resíduos do modelo de regressão serem independentes e apresentarem distribuição normal, R^2 indica que somente 83,9 % da variabilidade em Y'' , em meio sulfúrico, pode

ser explicada quando os três regressores são usados. Uma vez determinada a ausência do efeito da interação (vide Tabela 5.25), e verificado que o regressor x_3 não contribui para explicar a variabilidade em Y'' , tal regressor foi removido do modelo. Pelas Figuras F.15 e F.16, verifica-se que a distribuição dos resíduos do modelo de regressão linear com dois regressores (x_1 e x_2), utilizando-se solução de H_2SO_4 , é aproximadamente normal com média zero e variância σ^2 . Logo, o modelo de regressão pode ser adequado para descrever as observações. Nas Tabelas 5.29 e 5.30 são apresentadas a análise de regressão do percentual médio de extração de níquel em meio sulfúrico, e análise de variância da regressão linear com dois regressores, respectivamente, sem a exclusão de *outliers*. Pela Tabela 5.29, verifica-se que os regressores x_1 e x_2 contribuem para explicar a variabilidade em Y' e, assim, H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido. Pela Tabela 5.30, também verifica-se que H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir que os parâmetros do modelo sejam iguais à zero.

Tabela 5.29 – Análise de regressão: percentual de extração de níquel em meio sulfúrico.

Equação de regressão: $Y'' = 34,53 + 5,35x_1 + 2,22x_2$				
S = 2,13 R² = 0,830 R² ajustado = 81,3 %				
Preditor	Coefficiente	Desvio padrão	T₀	p-valor
Constante	34,53	0,44	78,89	0,000
x_1	5,35	0,58	9,18	0,000
x_2	2,22	0,52	4,24	0,000

Tabela 5.30 – Análise de variância da regressão: percentual de extração de níquel em meio sulfúrico.

Fonte	GL	SQ	MQ	F₀	p-valor
Regressão	2	462,39	231,20	51,15	0,000
Erro	21	94,91	4,52	-	-
Total	23	557,30	-	-	-

De acordo com esses resultados, o modelo de regressão linear com dois regressores, definido para o H_2SO_4 , não deve ser utilizado para estimar o percentual médio de extração de níquel, em ensaios de lixiviação da LF. Pelo valor de R^2 , verifica-se que a qualidade do ajuste dos dados não é garantida e, assim, o ajuste deve ser investigado por outros modelos estatísticos.

Nas Tabelas 5.31 e 5.32 são apresentadas a análise de regressão do percentual médio de extração de níquel em meio clorídrico, e análise de variância da regressão linear, respectivamente, sem a exclusão de *outliers*. Pela Tabela 5.31, verifica-se que os três regressores contribuem para explicar a variabilidade em Y'' . Assim, H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir que os parâmetros do modelo não representam uma relação estatística significativa entre os fatores, interação entre eles e o percentual médio de extração de níquel, em meio clorídrico. Pela Tabela 5.32, verifica-se que H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir que os parâmetros do modelo sejam iguais à zero.

Tabela 5.31 – Análise de regressão: percentual de extração de níquel em meio clorídrico.

Equação de regressão: $Y'' = 29,55 + 4,51x_1 + 3,07x_2 + 1,88x_3$				
$S = 2,72$ $R^2 = 0,746$ R^2 ajustado = 70,8 %				
Preditor	Coefficiente	Desvio padrão	T_0	p-valor
Constante	29,55	0,56	52,75	0,000
x_1	4,51	0,75	6,00	0,000
x_2	3,07	0,67	4,60	0,000
x_3	1,88	0,90	2,10	0,049

Tabela 5.32 – Análise de variância da regressão: percentual de extração de níquel em meio clorídrico.

Fonte	GL	SQ	MQ	F_0	p-valor
Regressão	3	435,82	145,27	19,63	0,000
Erro	20	148,03	7,40	-	-
Total	23	583,85	-	-	-

Apesar dos resíduos do modelo de regressão linear serem normais e independentemente distribuídos, R^2 indica que somente 74,6 % da variabilidade em Y'' pode ser explicada quando os três regressores são usados. Tendo em vista a elevada probabilidade do regressor x_3 não contribuir para explicar a variabilidade em Y'' (p-valor obtido para a interação aproximadamente igual a α), e ausência do efeito da interação entre os fatores (vide Tabela 5.26), a remoção do regressor x_3 foi investigada. Pelas Figuras F.17 e F.18, verifica-se que a distribuição dos resíduos do modelo de regressão linear com dois regressores (x_1 e x_2), utilizando-se solução de HCl, é aproximadamente normal com média zero e variância σ^2 . Logo, o modelo

pode ser adequado para descrever as observações. Nas Tabelas 5.33 e 5.34 são apresentadas a análise de regressão do percentual médio de extração de níquel em meio clorídrico, e análise de variância da regressão linear com dois regressores, respectivamente, sem a exclusão de *outliers*. Pela Tabela 5.33, verifica-se que os regressores x_1 e x_2 contribuem para explicar a variabilidade em Y' . Assim, H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir que os parâmetros do modelo não representam uma relação estatística significativa entre os fatores e o percentual médio de extração de níquel, em meio clorídrico. Pela Tabela 5.34, verifica-se que H_0 deve ser rejeitada ao nível de significância estabelecido, ou seja, não há evidências suficientes para concluir que os parâmetros do modelo de regressão sejam iguais à zero.

Tabela 5.33 – Análise de regressão: percentual de extração de níquel em meio clorídrico.

Equação de regressão: $Y'' = 29,55 + 4,31x_1 + 3,07x_2$				
S = 2,93 R² = 0,691 R² ajustado = 66,1 %				
Preditor	Coefficiente	Desvio padrão	T₀	p-valor
Constante	29,55	0,60	48,93	0,000
x_1	4,31	0,80	5,35	0,000
x_2	3,07	0,72	4,27	0,000

Tabela 5.34 – Análise de variância da regressão: percentual de extração de níquel em meio clorídrico.

Fonte	GL	SQ	MQ	F₀	p-valor
Regressão	2	403,21	201,60	23,44	0,000
Erro	21	180,64	8,60	-	-
Total	23	583,85	-	-	-

De acordo com esses resultados, o modelo de regressão linear com dois regressores, definido para o HCl, não pode ser utilizado para estimar o percentual médio de extração de níquel, em ensaios de lixiviação da LF. Pelo valor de R^2 , verifica-se que a qualidade do ajuste dos dados não é garantida e, assim, o ajuste deve ser investigado por outros modelos estatísticos.

Por fim, na Tabela 5.35 é apresentado um resumo da análise estatística da Lixiviação L1. Os efeitos principais dos fatores temperatura (τ) e concentração de ácido (γ), e efeito da intera-

ção entre eles ($\tau\gamma$), sobre o percentual de dissolução de ferro, cromo e níquel em meio sulfúrico e meio clorídrico são indicados. A adequação da variabilidade dos dados é indicada pelo teste de normalidade dos resíduos. Os parâmetros do modelo de regressão linear foram calculados considerando-se um intervalo de 95 % de confiança. A adequação dos resultados ao modelo de regressão é indicada pelo R^2 e teste de normalidade dos resíduos.

Pela Tabela 5.35, os principais resultados obtidos na análise estatística da Lixiviação L1 foram:

- Ausência do efeito da interação entre os fatores temperatura e concentração de ácido sobre o percentual de extração de cromo em meio sulfúrico;
- Ausência do efeito da interação entre os fatores sobre o percentual de extração de níquel em meio sulfúrico e meio clorídrico;
- Os resíduos do percentual de extração de cromo em meio sulfúrico não estão distribuídos normalmente e, assim, os dados obtidos na L1 não podem ser ajustados por modelo estatístico. Logo, o modelo de regressão obtido para a dissolução de cromo em meio sulfúrico não é adequado devido à não normalidade dos resíduos;
- Os modelos obtidos para a dissolução de níquel em meio sulfúrico e em meio clorídrico não são adequados para representar a relação entre os fatores, interação entre eles e o percentual de extração desse metal, devido ao baixo valor de R^2 (falta de ajuste dos dados).

Assim, após avaliar os resultados obtidos na Lixiviação L1 sob o ponto de vista estatístico, a seletividade dessa operação é abordada.

Tabela 5.35 – Análise estatística da Lixiviação L1: dissolução de ferro, cromo e níquel em meio sulfúrico e meio clorídrico.

Solução	Efeitos	Resíduos	Modelo de regressão linear	R ²	Resíduos
Dissolução de ferro Y - % m/m					
H ₂ SO ₄	τ	Normais	$Y = (32,3 \pm 0,7) + (7,1 \pm 1,0)x_1 + (4,5 \pm 0,9)x_2 - (2,3 \pm 1,1)x_3$	94,8 %	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 1,6$ Independentes
	γ	$\mu = 0 / \sigma^2 = 0,6$ Independentes			
	τγ	Normais			
HCl	τ	Normais	$Y = (31,1 \pm 1,3) + (11,4 \pm 1,8)x_1 + (8,1 \pm 1,6)x_2 + (2,5 \pm 2,2)x_3$	92,8 %	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 3,0$ Independentes
	γ	$\mu = 0 / \sigma^2 = 1,5$ Independentes			
	τγ	Normais			
Dissolução de cromo Y' - % m/m					
H ₂ SO ₄	τ	Não normais	$Y' = (5,7 \pm 0,2) + (1,5 \pm 0,3)x_1 + (0,9 \pm 0,2)x_2$	90,5 %	Não normais Dependentes
	γ	Dependentes			
	τγ	Normais			
HCl	τ	Normais	$Y' = (4,3 \pm 0,1) + (1,3 \pm 0,2)x_1 + (0,9 \pm 0,2)x_2 + (0,5 \pm 0,2)x_3$	94,9 %	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 0,3$ Independentes
	γ	$\mu = 0 / \sigma^2 = 0,2$ Independentes			
	τγ	Normais			
Dissolução de níquel Y'' - % m/m					
H ₂ SO ₄	τ	Normais	$Y'' = (34,5 \pm 0,9) + (5,4 \pm 1,2)x_1 + (2,2 \pm 1,0)x_2$	83,0 %	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 2,0$ Independentes
	γ	$\mu = 0 / \sigma^2 = 0,2$ Independentes			
	τγ	Normais			
HCl	τ	Normais	$Y'' = (29,6 \pm 1,2) + (4,3 \pm 1,6)x_1 + (3,1 \pm 1,4)x_2$	69,1 %	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 2,8$ Independentes
	γ	$\mu = 0 / \sigma^2 = 2,0$ Independentes			
	τγ	Normais			

5.2.1.3 Seletividade da Lixiviação L1

A eficiência da L1 está associada à seletividade da operação em favor do ferro e em detrimento aos metais de interesse cromo e níquel. As relações de extração ferro/(cromo + níquel), ferro/cromo e ferro/níquel, obtidas em ensaios utilizando-se solução de H₂SO₄ (ensaios 1 a 12) e solução de HCl (ensaios 13 a 24) são apresentadas na Tabela C.2 (Anexo C), incluindo os respectivos desvios padrões. Verifica-se que as maiores relações de extração foram obtidas ao se utilizar solução de HCl como agente lixiviante. Isto pode ser atribuído aos maiores percentuais de extração de ferro com solução de HCl, associado aos maiores percentuais de extração de cromo e níquel com solução de H₂SO₄ (vide Tabela C.1), como anteriormente mencionado.

Apesar das relações de extração serem comumente utilizadas na avaliação da seletividade de processos de lixiviação, a seletividade da L1 foi discutida neste trabalho utilizando-se os fatores de separação (β) para ferro/(cromo + níquel), ferro/cromo e ferro/níquel, definidos a partir das Equações 5.3, 5.4 e 5.5, respectivamente, sendo $m_{i,aq}$ a massa do metal i na solução aquosa (fração de massa dissolvida) e $m_{i,res}$ a massa do metal i no resíduo obtido após a lixiviação (fração de massa não dissolvida). Dessa forma, se o fator de separação for menor que 1, a seletividade do processo é desfavorável, sendo esta melhor quanto maior que 1 for o valor de β .

$$\beta_{Fe/Cr} = \frac{m_{Fe,aq}/m_{Fe,res}}{m_{Cr,aq}/m_{Cr,res}} \quad (5.3)$$

$$\beta_{Fe/Ni} = \frac{m_{Fe,aq}/m_{Fe,res}}{m_{Ni,aq}/m_{Ni,res}} \quad (5.4)$$

$$\beta_{Fe/Cr+Ni} = \frac{m_{Fe,aq}/m_{Fe,res}}{\left(m_{Cr,aq} + m_{Ni,aq}\right) / \left(m_{Cr,res} + m_{Ni,res}\right)} \quad (5.5)$$

Os fatores de separação ferro/(cromo + níquel), ferro/cromo e ferro/níquel em meio sulfúrico (ensaios 1 a 12) e meio clorídrico (ensaios 13 a 24) são apresentados na Tabela C.3 (Anexo C), incluindo os respectivos desvios padrões. Verifica-se novamente que os ensaios com solução de HCl como agente lixiviante apresentaram maior seletividade, o que é resultado da maior dissolução de ferro com solução de HCl, e maior dissolução de cromo e níquel

com solução de H_2SO_4 (vide Tabela C.1), como já mencionado. Pela Tabela C.3, verifica-se que os maiores fatores de separação $\text{Fe}/(\text{Cr} + \text{Ni})$ e Fe/Ni foram obtidos no ensaio 21, realizado a 55°C com solução de HCl 12 % v/v, sendo o maior fator de separação Fe/Cr obtido no ensaio 24, realizado a 70°C com solução de HCl 12 % v/v.

A variação do fator de separação ferro/(cromo + níquel) em função dos fatores temperatura e concentração de ácido é apresentada na Figura 5.30. De uma maneira geral, a seletividade da operação aumenta em função dos dois fatores investigados, apesar da diminuição verificada a 70°C , que se mostrou mais significativa para o sistema sulfúrico e que se situou praticamente dentro da faixa do desvio experimental para o sistema clorídrico. Assim, em meio sulfúrico (Figura 5.30a), tem-se que a seletividade obtida foi baixa e que os maiores valores foram obtidos a 55°C . Para o HCl (Figura 5.30b), maiores fatores de separação $\text{Fe}/(\text{Cr} + \text{Ni})$ foram obtidos em comparação ao meio sulfúrico, como já havia sido discutido anteriormente. O aumento nos fatores temperatura e concentração de ácido favorecem a seletividade pelo ferro, sendo os melhores resultados obtidos a 55°C e 70°C com solução de HCl 12 % v/v (Ensaio 21 e 24). Verifica-se, ainda, uma variação linear do fator $\text{Fe}/(\text{Cr} + \text{Ni})$ com a temperatura para a solução de HCl 3 % v/v.

Nas Figuras 5.31 e 5.32 são apresentados os fatores de separação Fe/Cr e Fe/Ni , respectivamente, para os meios sulfúrico e clorídrico. Em ambos os meios reacionais, a operação se mostrou mais seletiva ao cromo que ao níquel, uma vez que a dissolução da cromita não é favorecida nas condições operacionais da L1. Para o meio sulfúrico (Figuras 5.31a e 5.32a), verifica-se que a diminuição no fator de separação $\text{Fe}/(\text{Cr} + \text{Ni})$ a 70°C , apresentada na Figura 5.30a, deve-se basicamente ao aumento percentual na extração de níquel e não na de cromo. Para o HCl (Figuras 5.31b e 5.32b), no entanto, este efeito não foi observado, daí o sistema clorídrico ter se mostrado mais seletivo ao ferro que o meio sulfúrico. Este comportamento foi discutido na seção 5.2.1.1, sob o ponto de vista termodinâmico.

Portanto, embora a Lixiviação L1 se mostre interessante do ponto de vista da diminuição na quantidade de ferro na LF (extrações de até 49,91 % de ferro foram obtidas com HCl - ensaio 24), associado ainda com uma solubilização de cromo relativamente pequena (6,89 % de extração no ensaio 24), tem-se que a elevada extração de níquel (40,00 % no ensaio 24) possa vir a comprometer a viabilidade desta etapa na prática. É importante comentar que essa dissolução de níquel presente no resíduo pode tornar a rota hidrometalúrgica pouco atrativa do ponto de vista econômico, uma vez que o níquel representa o elemento de maior valor comercial.

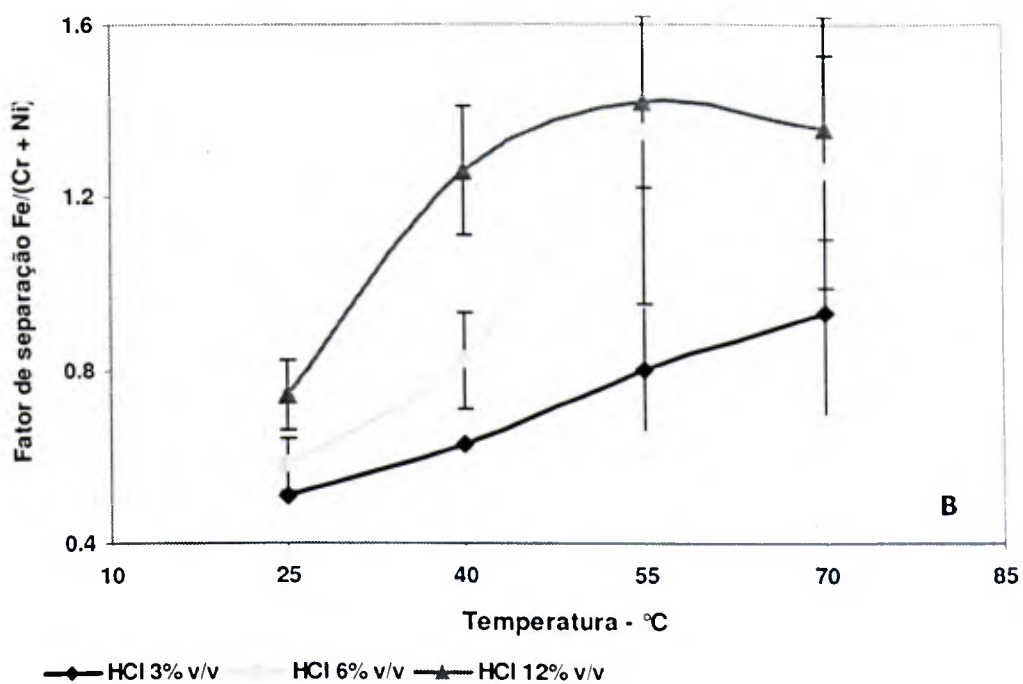
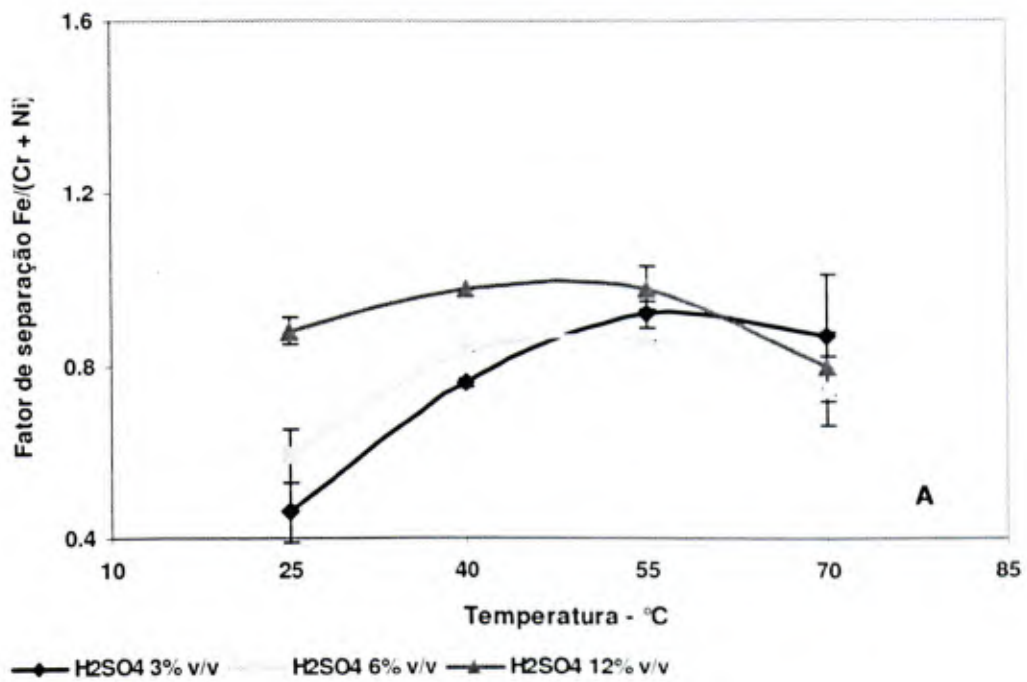


Figura 5.30 – Variação do fator de separação Fe/(Cr + Ni) em (A) meio sulfúrico e (B) meio clorídrico em função da temperatura e concentração de ácido.

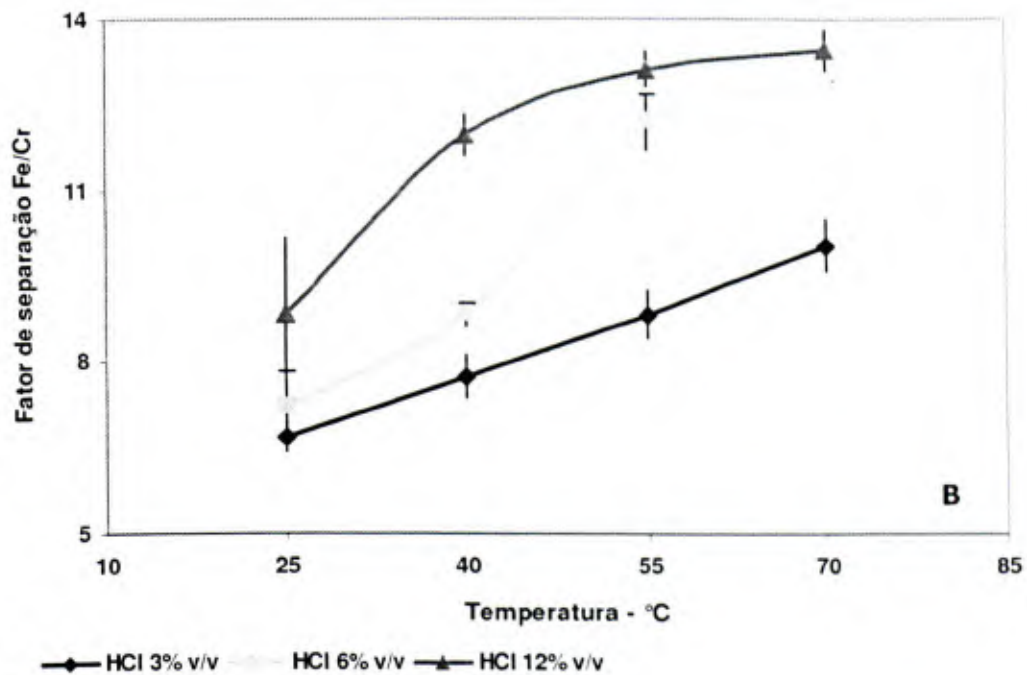
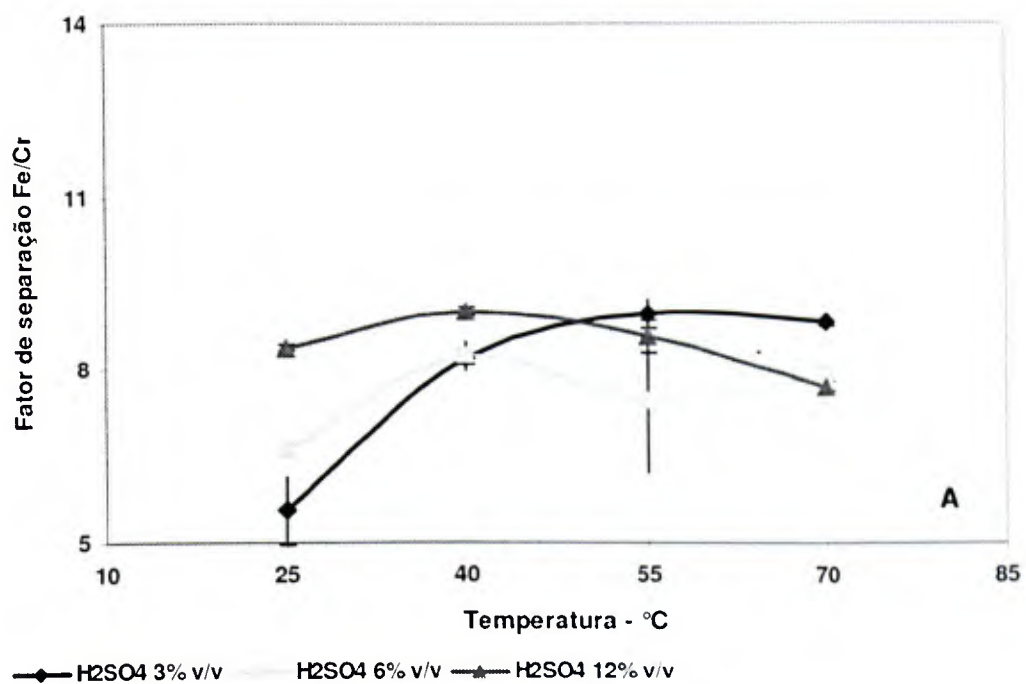


Figura 5.31 – Variação do fator de separação Fe/Cr em (A) meio sulfúrico e (B) meio clorídrico em função da temperatura e concentração de ácido.

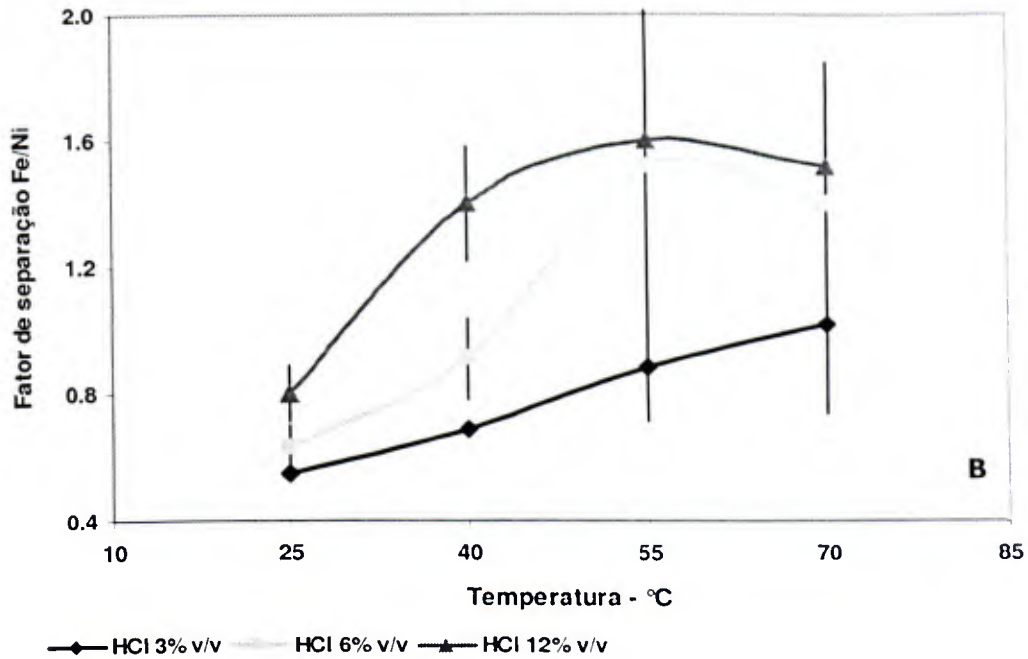
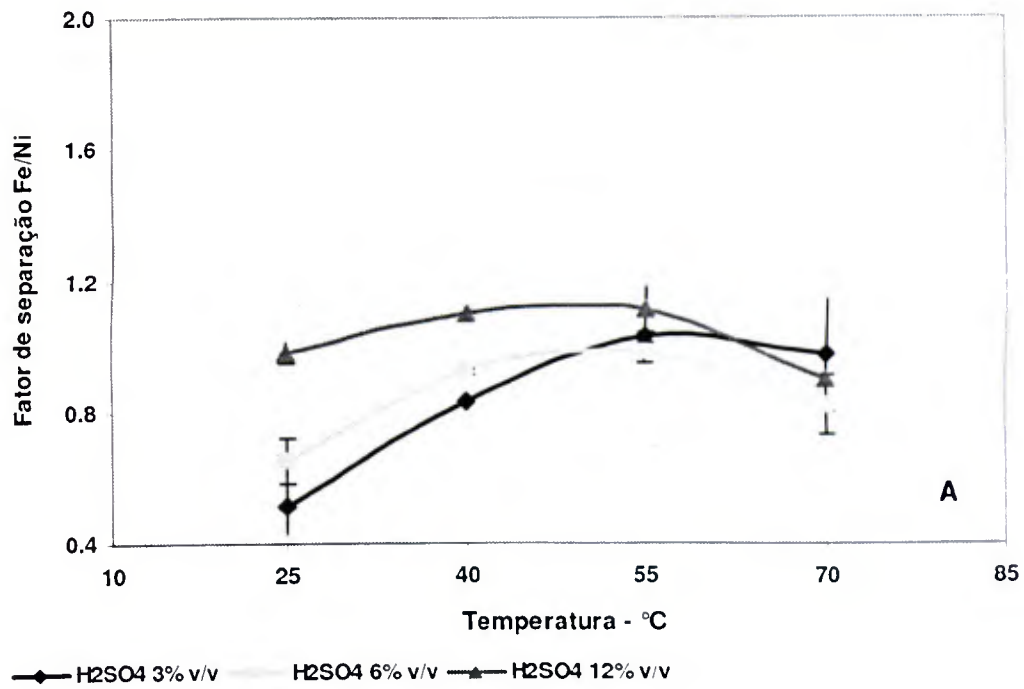
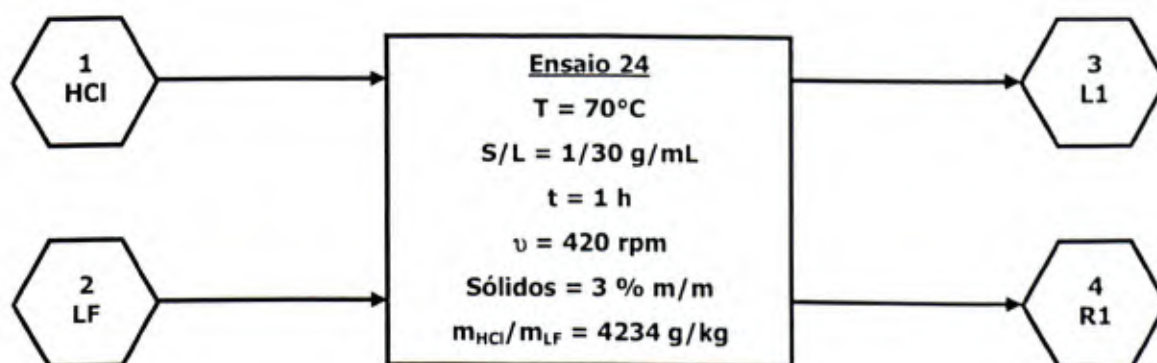


Figura 5.32 – Variação do fator de separação Fe/Ni em (A) meio sulfúrico e (B) meio clorídrico em função da temperatura e concentração de ácido.

Na Figura 5.33 é apresentado o balanço de massa nas condições operacionais do ensaio 24. Verifica-se que as concentrações dos metais cromo (0,24 g/L) e níquel (0,20 g/L) no licor L1 são baixas em comparação a do ferro (5,86 g/L) (vide Anexo C), apesar da elevada extração de níquel. Além disso, em função da não dissolução da cromita nas condições do ensaio, houve uma concentração de aproximadamente 110 % de cromo no resíduo R1, cujo teor médio passou de 10,2 % m/m (Tabela 5.5) para 21,6 % m/m. Tem-se, ainda para o ensaio 24, que o percentual de dissolução da LF foi de 66 % m/m (redução do volume de resíduo em 2/3), tendo sido verificada uma perda de aproximadamente 6 mL (4 % v/v) de água sob a forma de vapor. Apesar das vantagens da L1, tem-se que outro ponto negativo da operação, além da elevada extração de níquel, reside no consumo elevado de ácido para o baixo percentual de sólidos investigado.



Linha	Massa/Volume	Fe (g)	Cr (g)	Ni (g)
1 - HCl 12 % v/v	150 mL	-	-	-
2 - Lama fina	5,0 g	1,693	0,509	0,072
3 - Licor L1	144 mL	0,844	0,035	0,029
4 - Resíduo R1	2,2 g	0,848	0,474	0,043

Figura 5.33 – Balanço de massa de ensaio de lixiviação da lama fina com solução de HCl 12 % v/v.

Assim, visando reduzir o consumo de ácido no processo, bem como investigar a influência do percentual de sólidos sobre o percentual médio de extração dos metais, dois novos ensaios foram realizados com réplicas. Os fatores operacionais com os respectivos níveis investigados e os resultados obtidos nesses ensaios são apresentados na Tabela 5.36. Verifica-se que o aumento do percentual de sólidos envolve uma menor quantidade de HCl nos ensaios, como esperado, no entanto, menores percentuais de extração de ferro, cromo e níquel foram obtidos. Apesar disso, verifica-se, nos ensaios 24, 25 e 26, respectivamente, os seguin-

tes valores nas relações de extração: 1,06, 1,08 e 1,54 para a relação de extração Fe/(Cr + Ni), 7,24, 5,50 e 11,4 para a relação Fe/Cr e, por fim, 1,25, 1,34 e 1,78 para a relação Fe/Ni. Ou seja, apesar das menores extrações, a operação se torna mais seletiva para ferro tanto em função de cromo quanto de níquel com o aumento no percentual de sólidos. Uma explicação pode estar associada à cinética de lixiviação dos óxidos de ferro, ou mesmo na preferência de solubilização dos óxidos de ferro contidos na LF em soluções contendo menores quantidades disponíveis de ácido.

Tabela 5.36 - Otimização do ensaio 24 com relação ao fator percentual de sólidos.

Ensaio	S/L (g/mL)	Sólidos (% m/m)	m _{HCl} /m _{LF} (g/kg)	Fe (% m/m)	Cr (% m/m)	Ni (% m/m)
Ensaio 24	1/30	3	4234	49,91 ± 0,54	6,89 ± 0,31	40,00 ± 4,75
Ensaio 25	1/15	6	2116	37,64 ± 0,85	6,85 ± 0,21	28,03 ± 1,62
Ensaio 26	1/5	16	706	20,53 ± 1,44	1,80 ± 0,25	11,54 ± 1,87

Apesar do esforço realizado nesta pesquisa, tem-se que a implementação da Lixiviação L1 como etapa preliminar de lixiviação da LF requer um estudo de viabilidade econômica para se certificar da sua efetiva necessidade. Além disso, a separação de níquel no licor L1 pode ser ineficiente por precipitação em função da baixa concentração desse metal na solução (vide Figura 5.33). Como o licor do ensaio 24 encontra-se pouco concentrado inclusive de ferro (5,86 g/L), é preciso avaliar, por exemplo, a possibilidade de reutilizar este licor na Lixiviação L1, após correção da concentração de ácido, para novamente lixiviar a LF (operação em estágios).

5.2.2 Lixiviação L2

A Lixiviação L2 foi realizada visando maximizar a extração dos metais cromo e níquel presentes na LF. Em função do número reduzido de ensaios realizados no aparato experimental proposto na metodologia desta pesquisa (vide Figura 4.3), a análise estatística dos resultados obtidos nessa operação não foi realizada.

Inicialmente, os resultados obtidos em ensaios com solução de H₂SO₄ e HClO₄ como agente oxidante são apresentados na Tabela 5.37 e Figura 5.34. Os percentuais de extração de ferro, cromo e níquel foram obtidos a 140°C e em 2 h de lixiviação. Os ensaios foram realizados com réplica e os desvios padrões para cada ponto experimental também são apresentados.

Verifica-se que os maiores percentuais de extração foram obtidos para o níquel, sendo os percentuais obtidos para o ferro e cromo comparativamente menores. Isto pode ser explicado pela maior solubilidade de espécies de níquel presentes na LF, nas condições dos ensaios; precipitação de ferro nos sistemas em função da sua solubilidade a 140°C em meio sulfúrico concentrado; e dissolução ineficiente da cromita nas condições dos ensaios. Tais suposições são discutidas na análise termodinâmica da Lixiviação L2 (seção 5.2.2.1). Pela Tabela 5.37 e Figura 5.34b, verifica-se, ainda, que a adição de HClO₄ aos ensaios de lixiviação favoreceu apenas a dissolução de cromo, possivelmente devido à ação desse reagente na dissolução da cromita, no entanto, os percentuais de extração são praticamente equivalentes do ponto de vista estatístico. Sendo assim, é possível afirmar que houve a dissolução de cromita presente na LF, embora essa dissolução ainda seja pequena. Com relação ao efeito da adição de HClO₄ sobre o percentual de dissolução de ferro (Figura 5.34a) e níquel (Figura 5.34c), verifica-se que a dissolução desses metais foi reduzida na presença desse reagente.

Tabela 5.37 – Lixiviação L2 em pressão atmosférica: percentual de extração de ferro, cromo e níquel.

Ensaio	Concentração (% v/v)	HClO ₄ /LF (ml/g)	Fe (% m/m)	Cr (% m/m)	Ni (% m/m)	ΔV (% v/v)
1	60	0	34,12 ± 3,08	31,61 ± 3,68	83,04 ± 3,40	11,3
2	60	4	12,84 ± 4,19	34,18 ± 2,43	57,29 ± 2,05	8,2
3	65	0	25,05 ± 3,61	18,70 ± 2,40	62,61 ± 3,39	8,6
4	65	4	9,20 ± 3,96	22,40 ± 1,76	44,03 ± 2,47	6,9

Pela Tabela 5.36, verifica-se, também, a redução do volume da solução durante a lixiviação, sendo o maior percentual de evaporação verificado no ensaio com solução de H₂SO₄ 60 % v/v e sem HClO₄. O ponto de ebulição das soluções de H₂SO₄ 60 e 65 % v/v, em pressão atmosférica, é igual a aproximadamente 140 e 151°C, respectivamente (WEAST e SELBY, 1968). Porém, apenas em função da presença da LF (soluto), o ponto de ebulição dessas soluções aumenta para aproximadamente 145 e 155°C, respectivamente, elevação ebulioscópica calculada pela Equação 5.6, sendo k_{eb} a constante ebulioscópica da solução, R a constante universal dos gases, T_n a temperatura normal de ebulição da solução, $\Delta_{vap}H$ a entalpia de vaporização da solução, x_s a fração molar do soluto e ΔT a elevação ebulioscópica.

$$k_{eb} = \frac{RT_n^2}{\Delta_{vap}H} \quad \Delta T = k_{eb}x_s \quad (5.6)$$

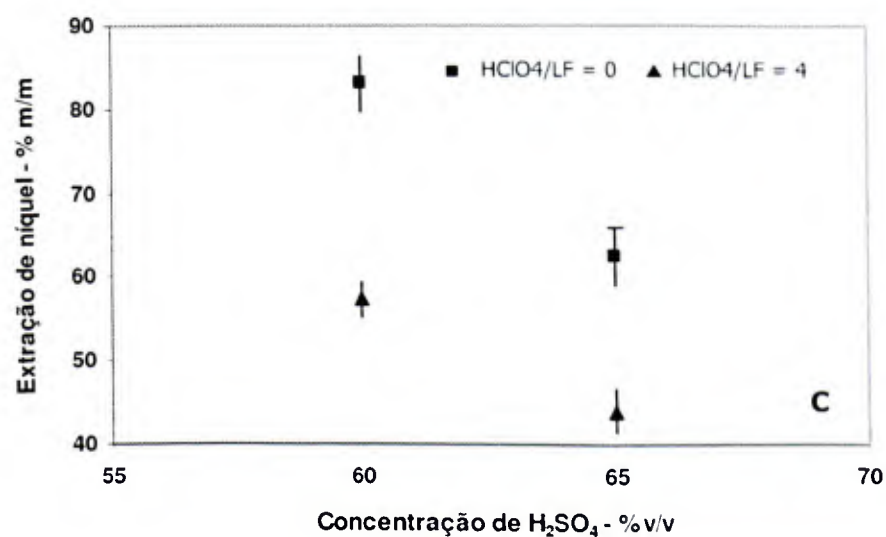
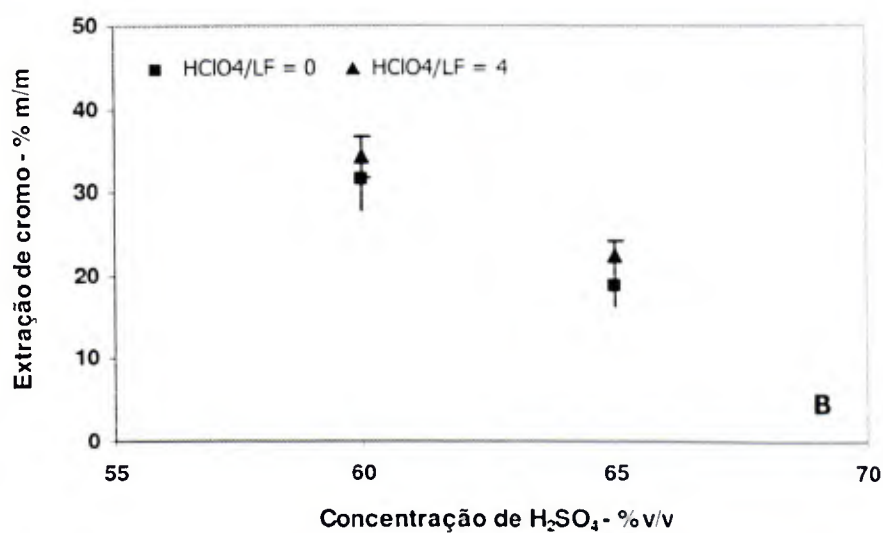
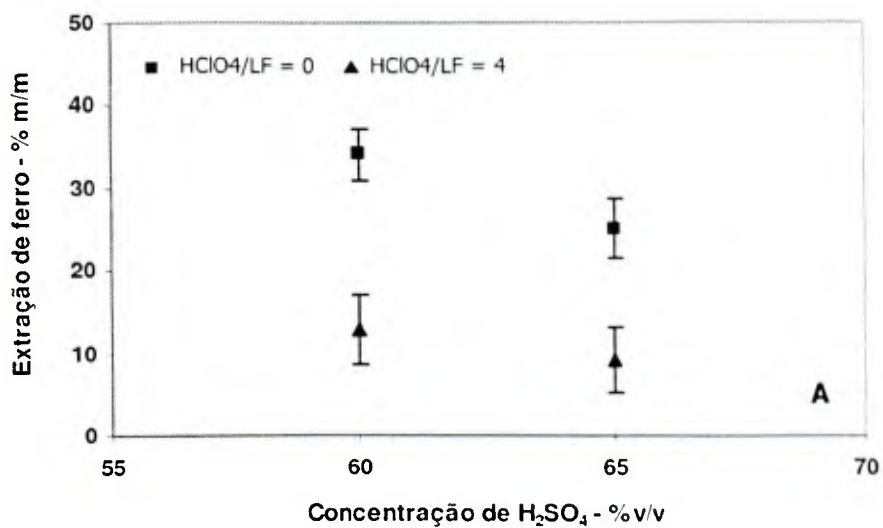


Figura 5.34 – Variação do percentual médio de extração de (A) ferro, (B) cromo e (C) níquel com solução de H₂SO₄ e adição de HClO₄.

Os fatores de separação cromo/ferro, níquel/ferro e (cromo + níquel)/ferro, obtidos a partir das Equações 5.7, 5.8 e 5.9, respectivamente, são apresentados na Tabela 5.38 e Figura 5.35. Verifica-se que os ensaios com adição de HClO₄ (Ensaio 2 e 4) apresentaram maiores seletividades. Este resultado pode ser justificado pela maior dissolução de cromo e menor dissolução de ferro nos ensaios com relação HClO₄/LF igual a 4 (vide Tabela 5.37). Embora o percentual de extração de níquel seja reduzido na presença do ácido perclórico, tal redução não interfere de maneira significativa nos fatores de seletividade Ni/Fe e (Cr + Ni)/Fe devido ao baixo teor desse metal na LF. Pela Tabela 5.38 e Figura 5.35, verifica-se que, de uma maneira geral, os maiores fatores de separação foram obtidos nos ensaios com solução de H₂SO₄ 60 % v/v. O aumento da concentração de ácido não favoreceu nem a seletividade nem a extração dos metais. Para a extração do cromo, por exemplo, segundo GEVECI (2002), em ensaios de lixiviação de cromita em concentrações elevadas de ácido sulfúrico, a extração de cromo tende a diminuir em função, possivelmente, da diminuição da reatividade do ácido sulfúrico na cromita, em concentrações elevadas.

$$\beta_{Cr/Fe} = \frac{m_{Cr, aq} / m_{Cr, res}}{m_{Fe, aq} / m_{Fe, res}} \quad (5.7)$$

$$\beta_{Ni/Fe} = \frac{m_{Ni, aq} / m_{Ni, res}}{m_{Fe, aq} / m_{Fe, res}} \quad (5.8)$$

$$\beta_{(Cr + Ni)/Fe} = \frac{(m_{Cr, aq} + m_{Ni, aq}) / (m_{Cr, res} + m_{Ni, res})}{m_{Fe, aq} / m_{Fe, res}} \quad (5.9)$$

Tabela 5.38 – Fator de separação $\beta_{Cr/Fe}$, $\beta_{Ni/Fe}$ e $\beta_{Cr+Ni/Fe}$.

Ensaio	$\beta_{\frac{Cr}{Fe}}$	$\beta_{\frac{Ni}{Fe}}$	$\beta_{\frac{Cr + Ni}{Fe}}$
1	0,89 ± 0,03	9,58 ± 1,01	10,48 ± 1,04
2	3,68 ± 0,99	9,56 ± 2,79	13,24 ± 3,78
3	0,69 ± 0,02	5,04 ± 0,24	5,73 ± 0,26
4	3,25 ± 1,81	8,86 ± 4,93	12,11 ± 6,74

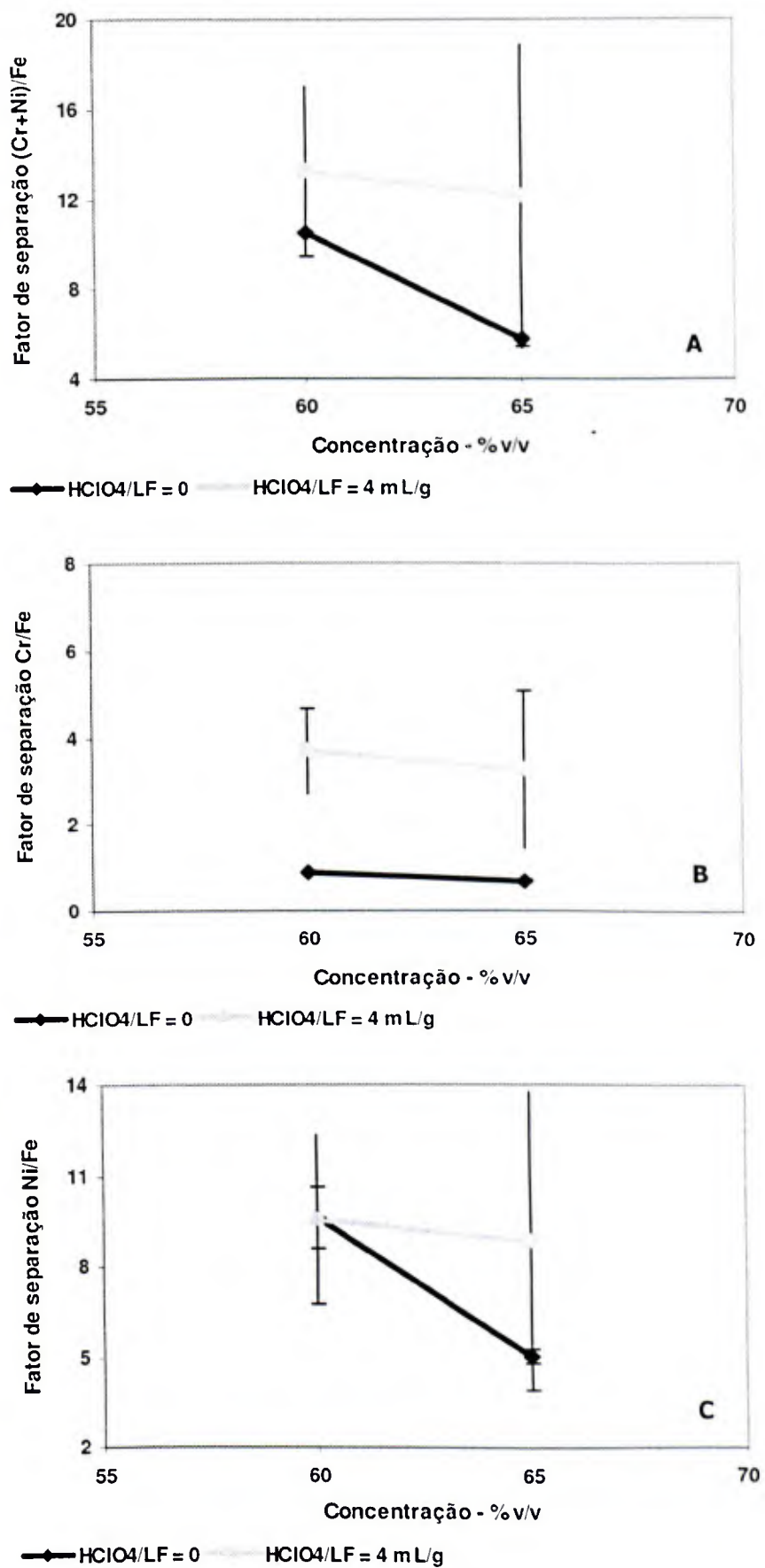


Figura 5.35 – Variação do fator de separação (A) (Cr + Ni)/Fe, (B) Cr/Fe e (C) Ni/Fe em meio sulfúrico em função da adição de HClO₄.

De acordo com os resultados apresentados, conclui-se que a lixiviação da LF visando elevar a extração de níquel e, principalmente, cromo, deve ser investigada em maior temperatura e menor concentração de ácido, condições estas discutidas na revisão bibliográfica da lixiviação de cromita (seção 3.3.4.1). Uma vez que o aparato experimental proposto na metodologia desta pesquisa não permite o estudo de lixiviação em níveis superiores de temperatura (em função da taxa elevada de evaporação da solução de H_2SO_4) e em níveis inferiores de concentração de ácido (em função do ponto de ebulição da solução de H_2SO_4), ensaios em pressões elevadas devem ser investigados. Mesmo assim, com redução considerável do volume da solução ácida, diversos ensaios foram realizados no aparato experimental proposto visando investigar a capacidade de extração dos metais nesse sistema. Apesar de não possuírem qualidade técnica, alguns dos dados obtidos são apresentados na Tabela 5.39, sendo os percentuais de extração obtidos em 3 h de lixiviação. Verifica-se a extração considerável de cromo e níquel em alguns ensaios como, por exemplo, no ensaio realizado a $150^\circ C$ com solução de H_2SO_4 40 % v/v, na ausência de $HClO_4$. Em tais condições, cerca de 70 e 90 % m/m de cromo e níquel, respectivamente, foram extraídos da LF. A perda elevada de vapor, porém, compromete a avaliação do resultado. Pela Tabela 5.39, verifica-se ainda, principalmente a $180^\circ C$, a seletividade do processo com relação ao ferro, possivelmente em função da solubilidade do metal no sistema, como será discutido na análise termodinâmica a seguir.

Tabela 5.39 – Lixiviação L2 em pressão atmosférica: percentual de extração de ferro, cromo e níquel.

Temperatura (°C)	$HClO_4/LF$ (ml/g)	$[H_2SO_4]$ (% v/v)	Fe (% m/m)	Cr (% m/m)	Ni (% m/m)	ΔV (% v/v)
150	0	40	64,84	69,81	90,05	31,4
		50	56,40	62,29	83,10	27,3
		60	41,26	40,73	76,45	15,2
	4	40	53,25	71,33	83,16	28,1
		50	48,47	60,55	79,23	23,4
		60	27,40	43,21	63,40	11,8
180	0	40	29,41	59,18	68,87	43,2
		50	30,10	60,75	78,82	34,7
		60	27,35	68,91	70,77	20,4
	4	40	19,22	49,96	54,90	39,7
		50	18,60	47,21	62,15	29,1
		60	21,10	56,25	63,97	17,0

5.2.2.1 Análise termodinâmica da Lixiviação L2

As condições de dissolução da cromita (FeCr_2O_4) em meio sulfúrico foram avaliadas por meio de diagramas Eh x pH, obtidos utilizando-se o *HSC Chemistry*[®]. Os objetivos dessa análise são avaliar a influência da temperatura e concentração de ácido na dissolução dessa fase cristalina; e avaliar a solubilidade dos íons metálicos no meio reacional. Além da estabilidade termodinâmica da cromita, a estabilidade de íons metálicos, metais, hidróxidos metálicos, hidrox-complexos metálicos, complexos metálicos e sulfatos metálicos também foram investigadas na simulação, realizada considerando-se o sistema ideal (ou seja, coeficiente de atividade constante e igual a 1). A análise termodinâmica da Lixiviação L2 contempla sistemas Fe – Cr – SO_4 – H_2O na condição de ensaios realizados nesta pesquisa e condição de maior temperatura e menor concentração de ácido. Sistemas contendo o íon perclorato não foram avaliados nesta pesquisa.

5.2.2.1.1 Dissolução da cromita

Na Figura 5.36 são apresentados os diagramas Eh x pH obtidos para o sistema Fe – Cr – SO_4 – H_2O a 140°C , sendo a concentração total de ferro e cromo igual a 0,03 e 0,01 M, respectivamente, e a concentração de sulfato igual a aproximadamente 3,0 e 9,2 M, concentrações equivalentes à solução de H_2SO_4 25 e 60 % v/v, respectivamente. Pela Figura 5.36a, verifica-se que a dissolução da cromita resulta na formação de hematita e $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, sendo os complexos $\text{FeSO}_4^+_{(\text{aq})}$ e $\text{FeHSO}_4^{2+}_{(\text{aq})}$ estáveis em condições mais ácidas e maior valor de Eh. Dessa forma, sob o ponto de vista termodinâmico, a cromita dissolve-se, a 140°C , em pH menor que aproximadamente 2,0. Quando a concentração de sulfato é elevada (Figura 5.36b), verifica-se que a dissolução da cromita resulta na formação de sulfato ferroso e hematita, sendo a espécie $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ estável em pH menor que aproximadamente 1,5, e os complexos $\text{FeSO}_4^+_{(\text{aq})}$ e $\text{FeHSO}_4^{2+}_{(\text{aq})}$ em pH menor que aproximadamente -0,2 e maior valor de Eh. Com relação à estabilidade das espécies de cromo neste sistema (Figuras 5.36c e 5.36d), verifica-se que a dissolução da cromita resulta na formação de óxido de cromo (III) e sulfato de cromo (III), sendo a espécie $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ estável apenas em menor concentração de sulfato e em condições extremamente ácidas. Dessa forma, em condições ideais e pH menor que aproximadamente 1,0-1,5, o cromo, em solução, encontra-se sob a forma de sulfato de cromo (III). Apesar da dissolução ineficiente da cromita nos ensaios de lixiviação realizados em pressão atmosférica, o licor obtido nos ensaios (pH menor que zero – valor teórico) apresentou uma coloração verde que, segundo VOGUEL (1981), representa a cor característica da espécie $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, em solução.

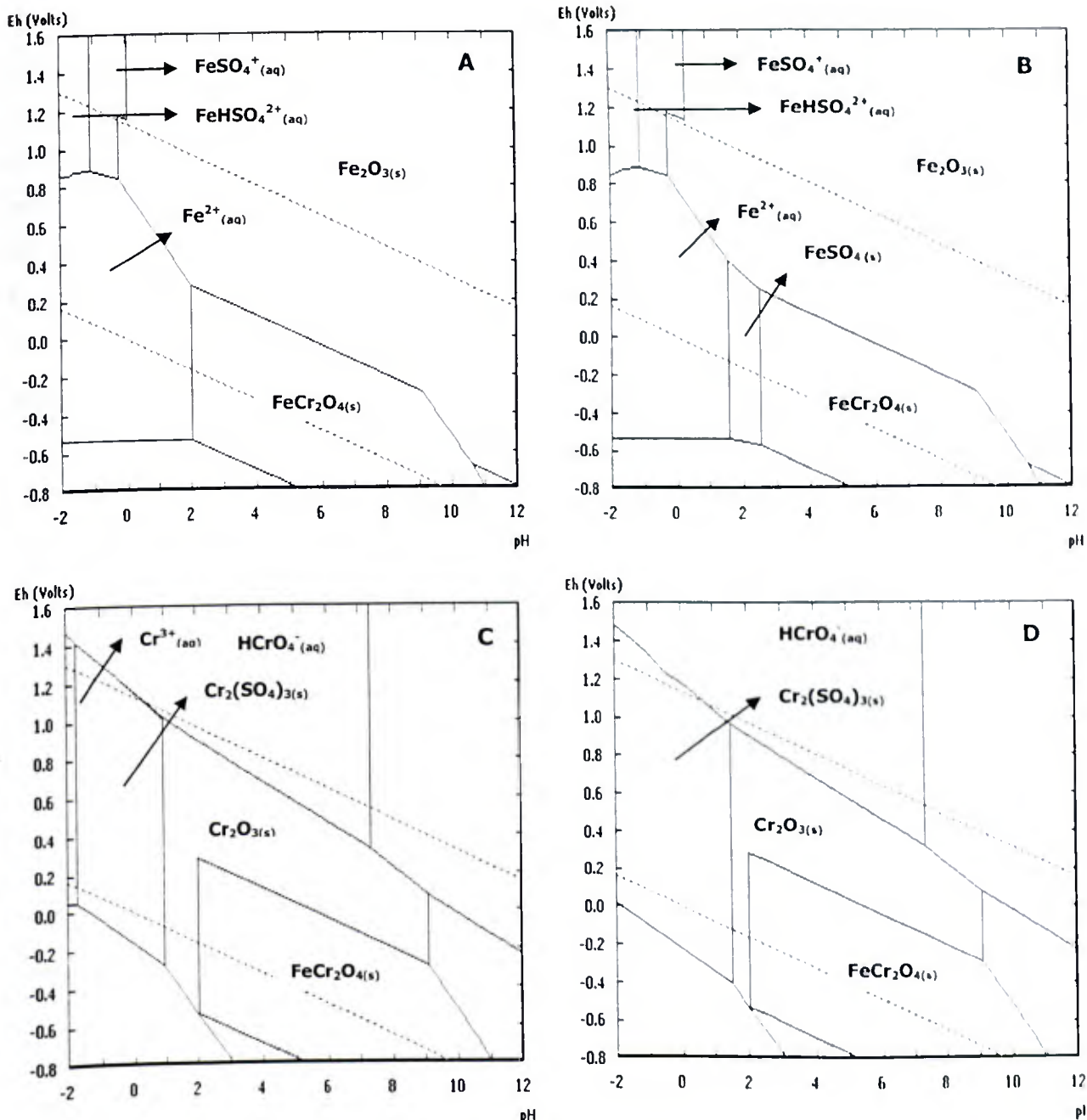


Figura 5.36 – Sistema Fe – Cr – SO₄ – H₂O, [Fe] = 0,03 M, [Cr] = 0,01 M

A/C. 140°C, [SO₄] = 3,0 M; B/D. 140°C, [SO₄] = 9,2 M.

Na Figura 5.37 são apresentados os diagramas obtidos para o sistema Fe – Cr – SO₄ – H₂O a 240°C, sendo a concentração total de ferro e cromo igual a 0,03 e 0,01 M, respectivamente, e a concentração de sulfato igual a aproximadamente 3,0 e 9,2 M. Pela Figura 5.37a, verifica-se que a dissolução da cromita resulta na formação de sulfato ferroso e hematita, sendo as espécies Fe²⁺_(aq) e FeSO₄⁺_(aq) estáveis em condições mais ácidas. Quando a concentração de sulfato é elevada (Figura 5.37b), verifica-se o aumento da região de estabilidade do sulfato ferroso, o que pode indicar a menor solubilidade dessa espécie nesse sistema. Com rela-

ção à estabilidade das espécies de cromo neste sistema (Figuras 5.37c e 5.37d), verifica-se que a dissolução da cromita resulta na formação de óxido de cromo (III) e sulfato de cromo (III), sendo a espécie $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ estável em maior valor de Eh e em condições extremamente ácidas. Dessa forma, sob o ponto de vista termodinâmico, a cromita dissolve-se, a 240°C, em pH menor que aproximadamente 1,2. Além disso, verifica-se que, em condições ideais e pH menor que aproximadamente 0,8, o cromo, em solução, encontra-se sob a forma de sulfato de cromo (III).

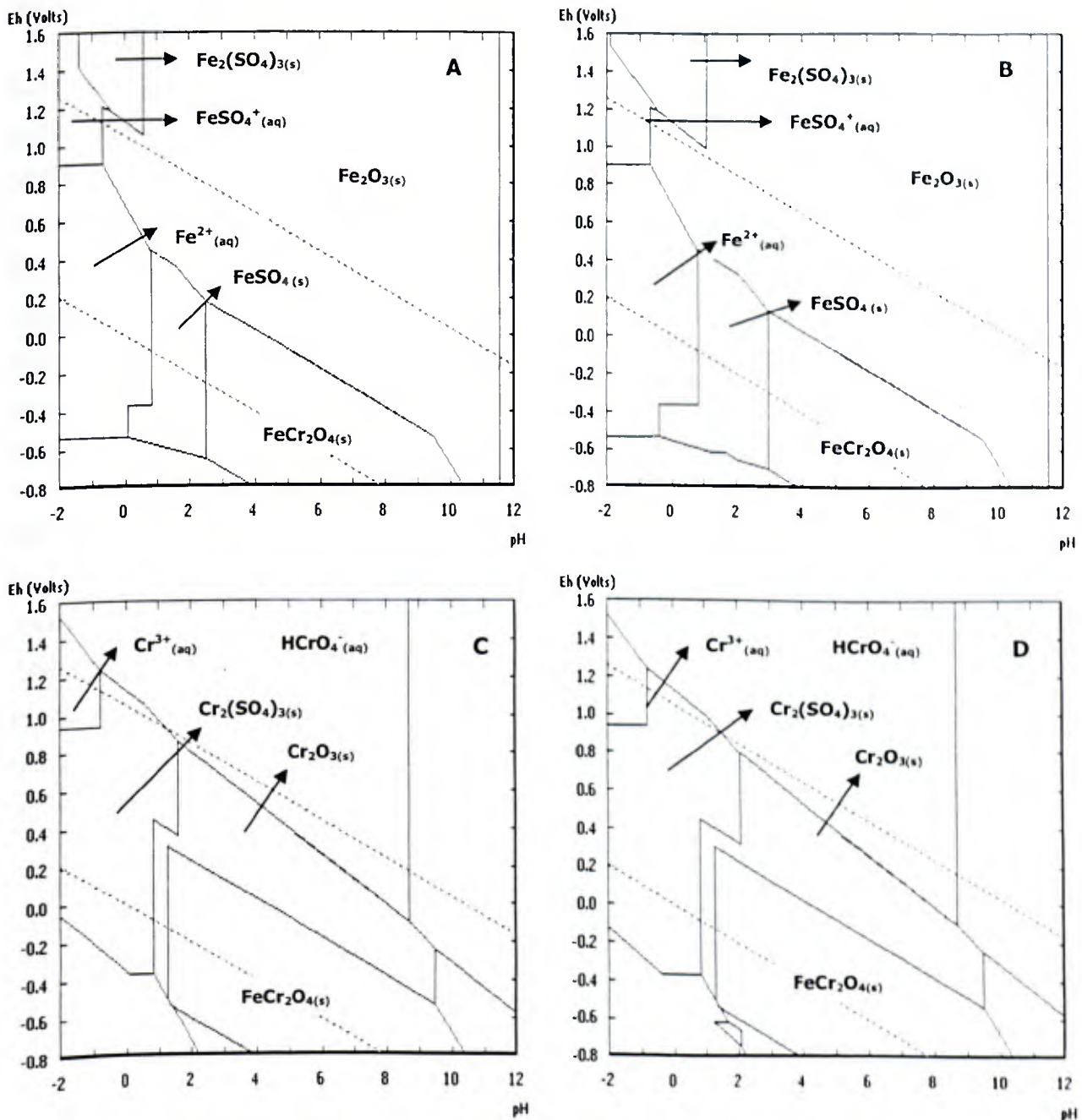


Figura 5.37 – Sistema Fe – Cr – SO_4 – H_2O , $[\text{Fe}] = 0,03 \text{ M}$, $[\text{Cr}] = 0,01 \text{ M}$
 A/C. 240°C, $[\text{SO}_4] = 3,0 \text{ M}$; B/D. 240°C, $[\text{SO}_4] = 9,2 \text{ M}$.

Comparando-se os resultados obtidos nos diagramas termodinâmicos apresentados nas Figuras 5.36 e 5.37, verifica-se que a região de estabilidade da cromita é maior a 240°C que a 140°C e, portanto, sua solubilização será favorecida em meios mais ácidos. Este resultado pode indicar a influência da temperatura na solubilização do ferro e cromo presentes na LF. Verifica-se, ainda, que a maior concentração de sulfato na solução aquosa, independentemente da temperatura, aumenta a região de estabilidade das espécies $\text{FeSO}_{4(s)}$ e $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(s)$ e, conseqüentemente, diminui a região de solubilidade dos íons metálicos. Além disso, a 240°C, menor é a região de solubilidade da hematita, o que foi evidenciado pelo aumento da região de estabilidade dessa espécie.

Com base nos percentuais de extração de ferro obtidos nos ensaios realizados em pressão atmosférica (inferiores a cerca de 34 % m/m), e tendo em vista as interações iônicas no sistema aquoso, é possível que os íons de ferro presentes na solução, em função da lixiviação de hematita, magnetita e outras possíveis espécies presentes na LF, precipitem como $\text{FeSO}_{4(s)}$ e/ou $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$, a depender da cinética do processo e características da solução. A análise mineralógica do resíduo obtido na lixiviação pode indicar a presença de tais espécies. Com relação à dissolução ineficiente da cromita nas condições dos ensaios realizados na Lixiviação L2 em pressão atmosférica, é importante comentar que a taxa de lixiviação dessa espécie depende de condições ótimas de concentração de reagente e tempo de reação.

Nesse sentido, para melhor avaliação dessa operação, a lixiviação da LF em autoclaves deve ser avaliada, e os seguintes fatores operacionais e respectivos níveis podem ser inicialmente investigados: tempo (2 – 6 h); concentração de H_2SO_4 (30 – 60 % v/v); temperatura (140 – 240°C); e relação HClO_4/LF (0 – 4 mL/g). Além desses fatores, é importante estudar o percentual de sólidos no reator, de forma a determinar um valor técnico e economicamente viável. Além disso, a análise mineralógica do resíduo obtido no processo é fundamental para a compreensão dos resultados.

6. Considerações Finais

No presente trabalho, fez-se um estudo da caracterização e lixiviação da LF gerada na lavagem de gases do convertedor AOD-L, na produção do aço inoxidável. Os principais resultados obtidos nesta pesquisa são apresentados a seguir:

Caracterização

- O teor de umidade médio da LF foi de (33 ± 2) % m/m;
- A LF é constituída predominantemente por partículas esféricas, de diâmetro médio igual a $1,0 \mu\text{m}$;
- As seguintes fases cristalinas foram identificadas na LF: cromita (FeCr_2O_4), magnetita contendo cromo ($\text{Cr-Fe}_3\text{O}_4$), hematita (Fe_2O_3) e calcita (CaCO_3). Fases cristalinas contendo níquel não foram detectadas por DRX, porém, por MEV/EDS, o níquel foi identificado sob a forma metálica ou em associação ao ferro e oxigênio;
- A LF investigada apresentou a seguinte composição química (em % m/m): $(33,9 \pm 1,6)$ de ferro, $(10,2 \pm 0,9)$ de cromo, $(7,0 \pm 0,8)$ de cálcio, $(3,7 \pm 0,6)$ de magnésio, $(1,7 \pm 0,4)$ de manganês, $(1,7 \pm 0,1)$ de silício e $(1,4 \pm 0,1)$ de níquel;
- As distribuições anuais dos teores de ferro e cromo na LF são aproximadamente normais, enquanto a distribuição do teor de níquel se mostrou não normal (assimétrica). O teor médio obtido em um período de 12 meses é igual a (33 ± 9) % m/m de ferro, (9 ± 3) % m/m de cromo e $1,0$ % m/m de níquel;
- A LF foi classificada como resíduo sólido perigoso (classe I), pois a concentração de cromo total no extrato lixiviado foi superior ao limite regulamentado ($5,0 \text{ mg/L}$) pela norma ABNT 10.004 (2004).

Lixiviação L1

- A lixiviação de ferro, cromo e níquel aumentou em função do aumento nos fatores temperatura e concentração de ácido (H_2SO_4 ou HCl), nos níveis investigados. Maiores extrações de ferro e níquel foram obtidas, em comparação aos percentuais de extração de cromo, e isto se deve, possivelmente, à maior dissolução dos óxidos de ferro, Ni metálico e óxido de níquel, associado à baixa dissolução da cromita;
- Maior seletividade e maiores percentuais de extração de ferro foram obtidos para o sistema clorídrico. Pela análise termodinâmica, observou-se que a região de estabilidade da hematita é bem menor no meio clorídrico que no sulfúrico. Assim, para

uma dada condição de temperatura e concentração, e considerando ainda o sistema ideal, a completa dissolução da hematita em meio sulfúrico requer soluções aquosas mais ácidas em comparação com o meio clorídrico;

- Os efeitos individuais e combinados dos fatores temperatura e concentração de ácido sobre o percentual de extração de ferro, cromo e níquel foram investigados com base em análise de variância dos resultados obtidos para os meios sulfúrico e clorídrico. Além disso, modelos estatísticos, válidos para as condições experimentais da L1, foram propostos;
- A etapa de Lixiviação L1 reduz o teor de ferro contido na LF em torno de 50 % m/m, associado a uma concentração de aproximadamente 100 % m/m de cromo. Como desvantagens, porém, tem-se uma extração elevada de níquel (em torno de 40 % m/m) e um alto consumo de ácido, que pode ser diminuído trabalhando-se com maiores percentuais de sólidos. Neste caso, uma maior seletividade para o ferro pode ser obtida, mas associada a menores percentuais de extração dos metais;
- A aplicação da L1 como etapa de pré-concentração da LF pode vir a ser vantajosa, mas requer uma avaliação econômica da operação.

Lixiviação L2:

- Em comparação com a L1, a Lixiviação L2 (ensaios a 140°C) resultou em maiores extrações percentuais de cromo e níquel, associadas a menores extrações de ferro;
- A adição de HClO_4 aos ensaios favoreceu a dissolução de cromo presente na LF sob a forma de cromita, possivelmente devido à ação oxidante desse reagente em meio ácido. No entanto, os percentuais de extração ainda são baixos e praticamente equivalentes do ponto de vista estatístico;
- As maiores seletividades para os metais cromo e níquel em detrimento do ferro foram verificadas nos ensaios com a presença de HClO_4 como agente oxidante;
- Na condição estudada, o aumento da concentração de H_2SO_4 não favoreceu a seletividade da operação e diminuiu a extração dos metais ferro, cromo e níquel;
- Pela análise termodinâmica e com base nos percentuais de extração de ferro obtidos nos ensaios, é possível que o ferro solubilizado para a fase aquosa precipite no sistema;
- Em função da elevada redução no volume das soluções de H_2SO_4 verificada nos ensaios e da impossibilidade em se avaliar a lixiviação da LF em níveis superiores de temperatura e níveis inferiores de concentração de ácido, o aparato experimental proposto nesta pesquisa não permitiu uma avaliação conclusiva dessa operação.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

Para o desenvolvimento da rota hidrometalúrgica de tratamento da LF gerada na lavagem de gases do convertedor AOD-L, na produção do aço inoxidável, tendo em vista a recuperação de cromo e níquel, sugere-se:

Caracterização:

- Análise quantitativa da composição mineralógica da LF;
- Avaliação da variabilidade anual do teor de ferro, cromo e níquel na LF, de acordo com dados de gerenciamento do resíduo e controle de processos da planta industrial.

Lixiviação L1:

- Avaliação da operação em estágios, de modo a concentrar a solução aquosa com relação aos metais ferro e níquel;
- Em caso da obtenção de solução aquosa concentrada de ferro e níquel, estudo do tratamento do licor de lixiviação visando à separação desses metais;
- Estudo de viabilidade econômica da operação de lixiviação.

Lixiviação L2:

- Estudo da operação de lixiviação: investigação dos fatores tempo, temperatura, concentração de ácido e percentual de sólidos;
- Estudo do tratamento do licor de lixiviação visando à separação dos metais cromo e níquel. O estudo da recuperação de sulfato de cromo (III), por exemplo, pode ser interessante, considerando-se a atual inexistência de produtores no Brasil e a possível comercialização desse produto com indústrias de curtimento de couro, galvanoplastia, etc;
- Estudo de viabilidade econômica da operação de lixiviação.

7. Referências Bibliográficas

- AAL, E.A.A., RASHAD, M.M., 2004. Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulfuric acid. *Hydrometallurgy* 74, 189-194.
- ABC TECNOLOGIA, 2002. Planta de aglomeração por briquetagem. Relatório de Controle Ambiental e Plano de Controle Ambiental. Timóteo: ABC Tecnologia Ltda. In: Processo/COPAM/PA/Nº 01724/2002.
- ABETRE - Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos, 2005. Comunicação pessoal: Sr. Diógenes Del Bel - Diretor Executivo da ABETRE. Setembro.
- ABIQUIM - Associação da Indústria Química Brasileira, 2005. Anuário da indústria química brasileira. São Paulo: ABIQUIM. 336p.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1987. NBR 10.157: Aterros de resíduos perigosos: critérios para projeto, construção e operação. São Paulo.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004. NBR 10.004: Resíduos sólidos: classificação. São Paulo.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004. NBR 10.005: Procedimento para a obtenção de extrato lixiviado em resíduos sólidos. São Paulo.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004. NBR 10.007: Amostragem de resíduos sólidos: procedimento. São Paulo.
- ACESITA, 2003. Produção do aço inoxidável: teoria e prática. Gerência de Convertedores - INAC. ACESITA S/A. Timóteo, Minas Gerais.
- ACESITA, 2005. Gerenciamento de resíduos sólidos na ACESITA S/A. Comunicação pessoal. Gerência de Controle Ambiental - IIMA. ACESITA S/A. Timóteo, Minas Gerais.
- AL MANSI, N.M., MONEM, N.M.A., 2002. Recovery of nickel oxide from spent catalyst. *Waste Management* 22, 85-90.
- AMER, A.M., 1992. Processing of Ras-Shait chromite deposits. *Hydrometallurgy* 28, 29-43.
- AMER, A.M., IBRAHIM, I.A., 1996. Leaching of a low grade Egyptian chromite ore. *Hydrometallurgy* 43, 307-316.
- ARSLAN, C., ORHAN, G., 1997. Investigation of chrome VI oxide production from chromite concentrate by alkali fusion. *International Journal of Mineral Processing* 50, 87-96.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1998. Toxicological profile for chromium. U.S. Public Health Service. Disponível em [http://: www.atsdr.cvc.gov](http://www.atsdr.cvc.gov). Acesso em junho de 2005.
- BANKS, M.K., SCHWAB, A.P., HENDERSON, C., 2006. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. *Chemosphere*. v.62. i.2. 255-264.

- BDMG - Banco de Desenvolvimento de Minas Gerais, 2002. Minas Gerais do século XXI: integrando a indústria para o futuro. V. 6. Belo Horizonte: BDMG.
- BENQUERER, R.A., 2000. Gerenciamento de resíduos sólidos em siderúrgicas integradas a coque. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. 224p.
- BLANCO, L.J.L., ZAPATA, V.F.M., GARCIA, D.D.J., 1999. Statistical analysis of laboratory results of Zn wastes leaching. *Hydrometallurgy* 54, 41-48.
- BREDENHANN, R., VAN VUUREN, C.P.J., 1999. The leaching behaviour of a nickel concentrate in a oxidative sulphuric acid solution. *Minerals Engineering*, v.12, n.6, 687-692.
- CERVANTES, C., GARCIA, J.C., DEVARIS, S., CORONA, F.G., TAVERA, H.L., GUZMAN, J.C.G., SANCHEZ, R.M., 2001. Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews* 25, 335-347.
- CHIAVERINI, V. 1984. Aços e ferros fundidos. Ed. 5. São Paulo: Associação Brasileira de Metais. Capítulo 22.
- CHOULET, R.J., CHAN, A.H., PATIL, B.V., 1998. In: FRUEHAN, R. J.. Refining of Stainless Steel. Making, shaping and treating of steel. 11^a ed. Pittsburg, USA: The AISE Foundation, p.716.
- COHEN, B., SHIPLEY, D.S., TONG, A.R., CASAROLI, S.J.G., PETRIE, J.G., 2005. Precipitation of iron from concentrated chloride solutions: literature observations, challenges and preliminary experimental results. *Minerals Engineering* 18, 1344-1347.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2002. Resolução CONAMA n. 313. 29 de outubro. 2002. Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. Brasília, DF.
- CORREA, A.R., 2003. Caracterização e estudo preliminar do gerenciamento ambiental das lamas do reator AODL da ACESITA. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. 89p.
- CORREA, A.R., VILLEGAS, E.A., 2004. A preliminary study of the environmental management of sludges from AODL reactors. *Applied Mineralogy*, ICAM-BR, São Paulo, 403-406.
- CUSSLER, E.L., 1997. Diffusion - mass transfer in fluid systems. 2 ed. Cambridge University Press. United Kingdom.
- DANA, J.D., HURLBUT, C.S., 1971. Manual of mineralogy. 18 ed. John Wiley, New York.
- DAS, G.K., ACHARYA, S., ANAND, S., DAS, R.P., 1995. Acid pressure leaching of nickel-containing chromite overburden in the presence of additives. *Hydrometallurgy* 39, 117-128.

- DAS, G.K., ANAND, S., ACHARYA, S., DAS, R.P., 1997. Characterisation and acid pressure leaching of various nickel-bearing chromite overburden samples. *Hydrometallurgy* 44, 97-111.
- DELHAES, C., HAUCK, A., NEUSCHUTZ, D., 1993. Mechanisms of dust generation in a stainless steel converter. *Steel Research* 64, 22-27.
- DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, 2005. Cromo e níquel. In: Sumário Mineral Brasileiro 2005. Ministério de Minas e Energia. Brasília.
- DUCHESNE, J., LAFOREST, G., 2004. Evaluation of the degree of Cr ions immobilization by different binders. *Cement and Concrete Research* 34, 1173-1177.
- DUTRA, A.J.B., PAIVA, P.R.P., TAVARES, L.M., 2006. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Minerals Engineering* 19, 478-485.
- EUROPEAN IPPC BUREAU, 2005. Draft reference document on best available techniques for the waste treatments industries. EIPPCB, IPTS, JRC, EC. 622p.
- FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente, 2003. Resultados do inventário estadual de resíduos sólidos industriais do Estado de Minas Gerais: período de maio de 2001 a setembro de 2003. Fundação Estadual do Meio Ambiente. Belo Horizonte: FEAM. 89p.
- GARRELS, R.M., CHRIST, C.L., 1965. Solutions, minerals and equilibria. Freeman, Coope & Co. San Francisco, CA.
- GELDENHUIS, J.M.A., 2002. Recovery of valuables from flue dust fines. *Minerals Engineering* 15, 95-98.
- GEORGIU, D., PAPANGELAKIS, V.G., 1998. Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics. *Hydrometallurgy* 49, 23-46.
- GEVECI, A., TOPKAYA, Y., AYHAN, E., 2002. Sulfuric acid leaching of Turkish chromite concentrate. *Minerals Engineering* 15, 885-888.
- GONÇALVES, I.N., ARAÚJO, S., MACHADO, O., 2000. Gerenciamento de Resíduos Sólidos da ACESITA: Caracterização e Potencial de Aplicação. In: Anais do 55º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Rio de Janeiro.
- GUPTA, C.K., MUKHERJEE, T.K., 1990. *Hydrometallurgy in extraction processes*. v.1 e v.2. CRC Press. USA: Florida.
- HABASHI, F., 1993. *A textbook of hydrometallurgy*. Librairie des Presses de l'Université Laval. Canada. 689 p.
- HAVLIK, T., TURZAKOVA, M., STOPIC, S., FRIEDRICH, B., 2005. Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 77, 41-50.
- IBS - Instituto Brasileiro de Siderurgia, 2005. Distribuição regional da produção de aço no Brasil. Estatística. Disponível em [http:// www.ibs.org.br](http://www.ibs.org.br). Acesso em julho de 2005.

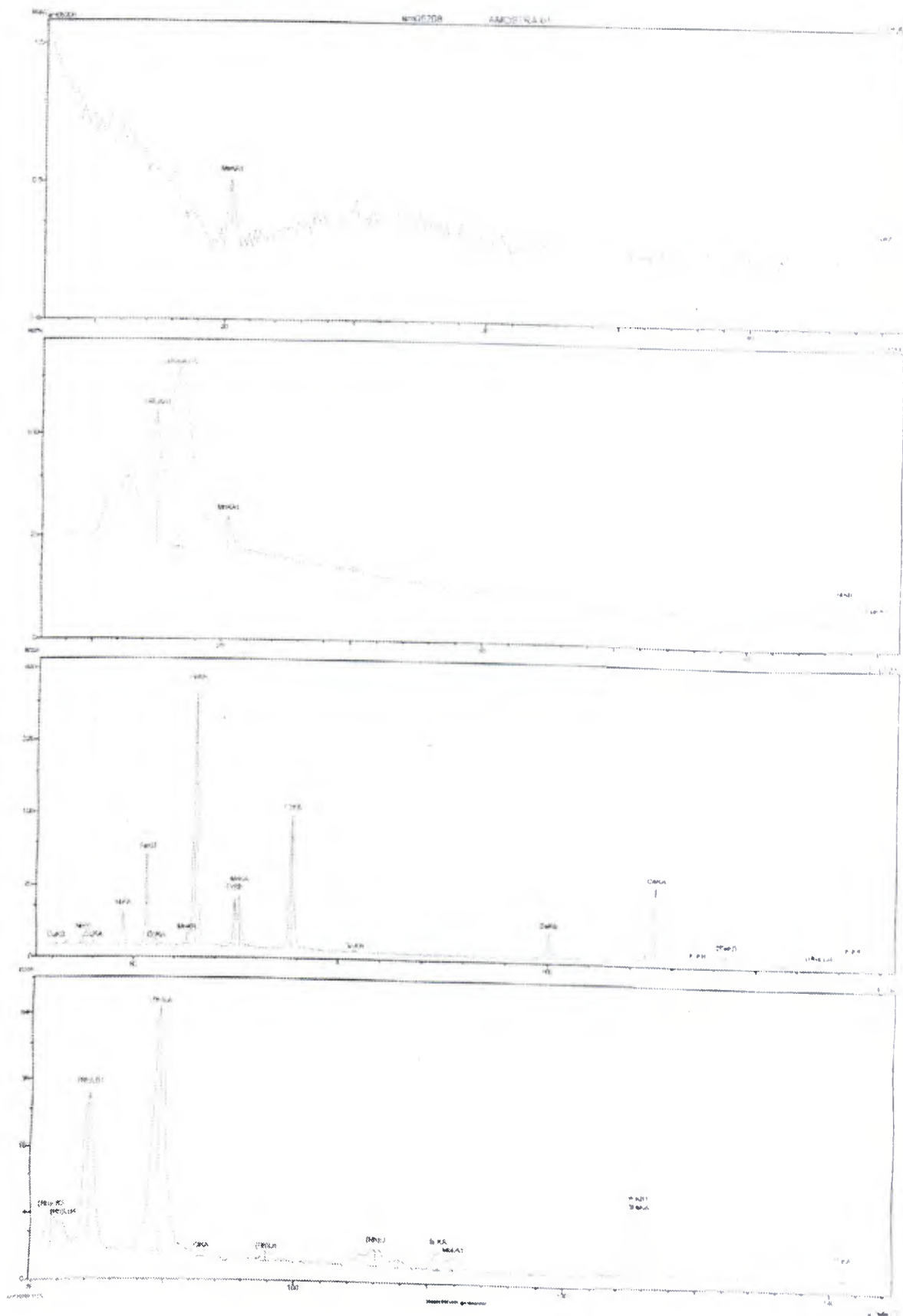
- ISSF - International Stainless Steel Forum, 2005. Committee on Economic Studies, Belgium, Brussels. Disponível em [http:// www.worldstainless.org](http://www.worldstainless.org). Acesso em julho de 2005.
- JOHNSON, J.A., CASHMORE, B.C., HOCKRIDGE, R.J., 2005a. Optimisation of nickel extraction from laterite ores by high pressure acid leaching with addition of sodium sulfate. *Minerals Engineering* 18, 1297-1303.
- JOHNSON, J.A., MCDONALD, R.G., MUIR, D.M., TRANNE, J.P., 2005b. Pressure acid leaching of arid-region nickel laterite ore. Part IV: effect of acid loading and additives with nontronite ores. *Hydrometallurgy* 78, 264-270.
- LAFORST, G., DUCHESNE, J., 2006. Characterization and leachability of electric arc furnace dust made from remelting of stainless steel. *Journal of Hazardous Materials B135*, 156-164.
- LECLERC, N., MEUX, E., LECUIRE, J.M., 2002. Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitritotriacetate anion and hexahydrated ferric chloride. *Journal of Hazardous Materials B91*, 257-270.
- LEE, J.F., BAJT, S., CLARK, S.B., LAMBLE, G.M., LANGTON, C.A., OJI, L., 1995. Chromium speciation in hazardous cement-based waste forms. *Physica B*. 208-209, 577-578.
- LME - London Metal Exchange, 2006. Nickel. Disponível em [http://: www.co.lme.uk](http://www.co.lme.uk). Acesso em fevereiro de 2006.
- LUZ, A.B., LINS, F.A.F., 2005. Rochas e minerais industriais: usos e especificações. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. 720p.
- MACCHI, G., PAGANO, M., PETTINE, M., SANTORI, M., TIRAVANTI, G., 1991. A bench study on chromium recovery from tannery sludge. *Water Research*, v.25, i.8, 1019-1026.
- MONTGOMERY, D.C., RUNGER, G.C., 2003. Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros. Segunda edição. LTC. Rio de Janeiro.
- MORAES, C.A.M., BREHM, F., GRAFFITTI, D., VILELA, A.C.F., 2002. Estado da arte da reciclagem e reutilização de resíduos sólidos de aciaria elétrica – uma ou várias linhas de ação? In: Anais do 57º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo.
- MOSKALYK, R.R., ALFANTAZI, A.M., 2002. Nickel laterite processing and electrowinning practice. *Minerals Engineering* 15, 593-605.
- NUCLEO INOX - Núcleo de Desenvolvimento Técnico Mercadológico do Aço Inoxidável, 2005. Mercado. Produção brasileira de aço inoxidável. Brasil. Disponível em [http:// www.nucleoinox.org.br](http://www.nucleoinox.org.br). Acesso em julho de 2005.
- ORHAN, G., 2005. Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Hydrometallurgy* 78, 236-245.

- PECKNER, D., BERNSTEIN, I.M., 1977. Handbook of stainless steel. V. 1. McGraw-Hill. New York, St. Louis.
- PEYSSON, S., PERA, J., CHABANNET, M., 2005. Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research* 35, 2261-2270.
- POURBAIX, M., 1966. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. New York: Pergamon Press.
- ROSS, A.H., MACKIWI, V.N., 1985. Hydrometallurgy. In: WEISS, N.L. Mineral Processing Handbook, SME-AIME, section 13.
- RUBISOV, D.H., KROWINKEL, J.M., PAPANGELAKIS, V.G., 2000. Sulphuric acid pressure leaching of laterites: universal kinetics of nickel dissolution for limonites and limonitic-saprolitic blends. *Hydrometallurgy* 58, 1-11.
- RUBISOV, D.H., PAPANGELAKIS, V.G., 2000a. Sulphuric acid pressure leaching of laterites: speciation and prediction of metal solubilities at temperature. *Hydrometallurgy* 58, 13-26.
- RUBISOV, D.H., PAPANGELAKIS, V.G., 2000b. Sulphuric acid pressure leaching of laterites: a comprehensive model of a continuous autoclave. *Hydrometallurgy* 58, 89-101.
- SCOTT, W.W., 1944. Standard methods of chemical analysis. v. 1. 5. ed. D. Van Nostrand Company, Inc. New York.
- SENANAYAKE, G., DAS, G.K., 2004. A comparative study of leaching kinetics of limonitic laterite and synthetic iron oxides in sulfuric acid containing sulfur dioxide. *Hydrometallurgy* 72, 59-72.
- SHANKER, A.K., CERVANTES, C., LOZA-TAVERA, H., AVUDAINAYAGAM, S., 2005. Chromium toxicity in plants. *Environment International* 31, 739– 753.
- SHEN, H., FORSSBERG, E., NORDSTROM, U., 2004. Physicochemical and mineralogical properties of stainless steel slags oriented to metal recovery. *Resources, Conservation and Recycling* 40, 245-271.
- SILVA, P.T.S., MELLO, N.T., DUARTE, M.M.M., MONTENEGRO, M.C.B.S.M., ARAÚJO, A.N., NETO, B.B., SILVA, V.L., 2006a. Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge. *Journal of Hazardous Materials B128*, 39-43.
- SILVA, J.E., SOARES, D., PAIVA, A.P., LABRINCHA, A., CASTRO, F., 2005b. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media. *Journal of Hazardous Materials B121*, 195-202.
- SOBRINHO, P.J.N., TENÓRIO, J.A.S., 2000a. Geração de resíduos durante o processo de fabricação de ferro e aço. In: *Anais do 55º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais*. Rio de Janeiro.

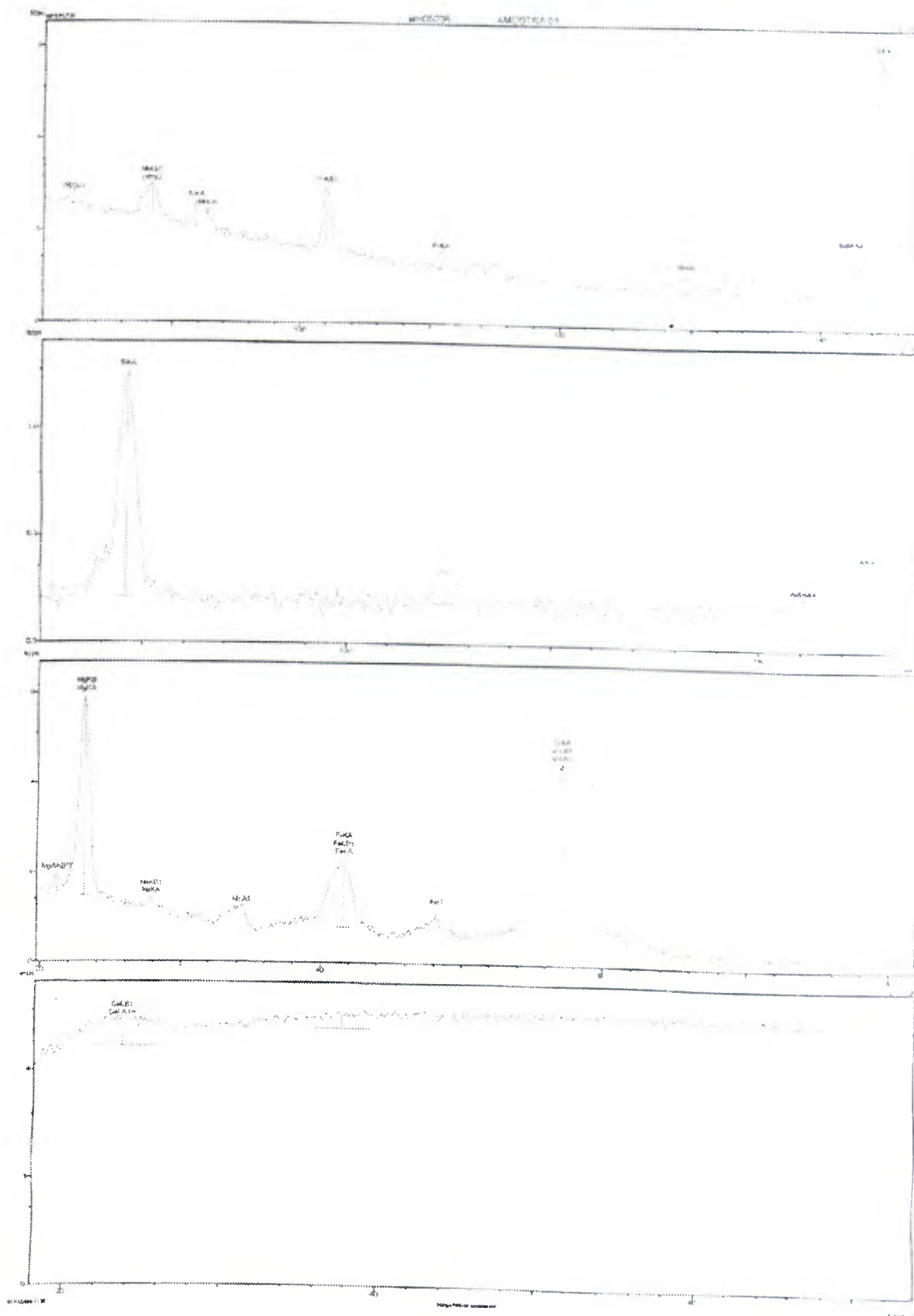
- SOBRINHO, P.J.N., TENÓRIO, J.A.S., 2000b. Processos para o aproveitamento de poeiras geradas durante a fabricação de aço. In: Anais do 55º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Rio de Janeiro.
- SOBRINHO, P.J.N., TENÓRIO, J.A.S., 2002. Recuperação de cromo a partir de resíduos gerados durante a fabricação de aço inoxidável. In: Anais do 57º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo.
- SOFILIC, T., MIOC, A.R., STEFANOVIC, S.C., RADOVIC, V.N., JENKO, M., 2004. Characterization of steel mill electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials* 109, 59-70.
- TAKABOUC, S., GAVALLANTE, F.L., SANTOS, D.M., MOURÃO, M.B., 2004. Recuperação de Cr, Ni e Fe de poeiras geradas durante a fabricação de aço inox: estudo comparativo com redução por carbono e por Fe-Si. In: Anais do 59º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo.
- TSAI, S.L., TSAI, M.S., 1998. A study of the extraction of vanadium and nickel in oil fired fly ash. *Resources, Conservation and Recycling* 22, 163-176.
- USEPA - U.S. Environmental Protection Agency, 1981. CFR. Title 40. Part 261 – Identification and listing of hazardous waste. National Technical Information Service. Disponível em <http://www.epa.gov>. Acesso em agosto de 2005.
- USGS - U.S. Geological Survey, 2005. Chromium and nickel. In: *Minerals Yearbook 2005*. Disponível em <http://www.usgs.gov>. Acesso em fevereiro de 2006.
- VARDAR, E., ERIC, R.H., LETOWSKI, F.K., 1994. Acid leaching of chromite. *Minerals Engineering* 7, 605-617.
- VEGLIÓ, F., QUARESIMA, R., FORNARI, P., UBALDINI, S., 2003. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. *Waste Management* 23, 245-252.
- VOGEL, A.I., 1981. *Química analítica qualitativa*. 5. ed. Editora Mestre Jou. São Paulo.
- WEAST, R.C., SELBY, S.M., 1968. *Handbook of chemistry and physics*. 48 th. Ed. The Chemical Rubber Co. Cleveland, Ohio.
- WHITTINGTON, B.I., JOHNSON, J.A., 2005. Pressure acid leaching of arid-region nickel laterite ore. Part III: effect of process water on nickel losses in the residue. *Hydrometallurgy* 78, 256-263.
- WHITTINGTON, B.I., MCDONALD, R.G., JOHNSON, J.A., MUIR, D.M., 2003a. Pressure acid leaching of arid-region nickel laterite ore. Part I: effect of water quality. *Hydrometallurgy* 70, 31-46.

- WHITTINGTON, B.I., JOHNSON, J.A., QUAN, L.P., MCDONALD, R.G., MUIR, D.M., 2003b. Pressure acid leaching of arid-region nickel laterite ore. Part II: effect of ore type. *Hydrometallurgy* 70, 47-62.
- WHO - World Health Organization, 1988. Chromium: Environmental Health Criteria 61. WHO. Geneva, Switzerland. 178p.
- XU, H.B., ZHENG, S.L., ZHANG, Y., LI, Z.H., WANG, Z.K., 2005. Oxidative leaching of a Vietnamese chromite ore in highly concentrated potassium hydroxide aqueous solution at 300°C and atmospheric pressure. *Minerals Engineering* 18, 527-535.
- YOUCAI, Z., STANFORTH, R., 2000. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Journal of Hazardous Materials* B80, 223-240.

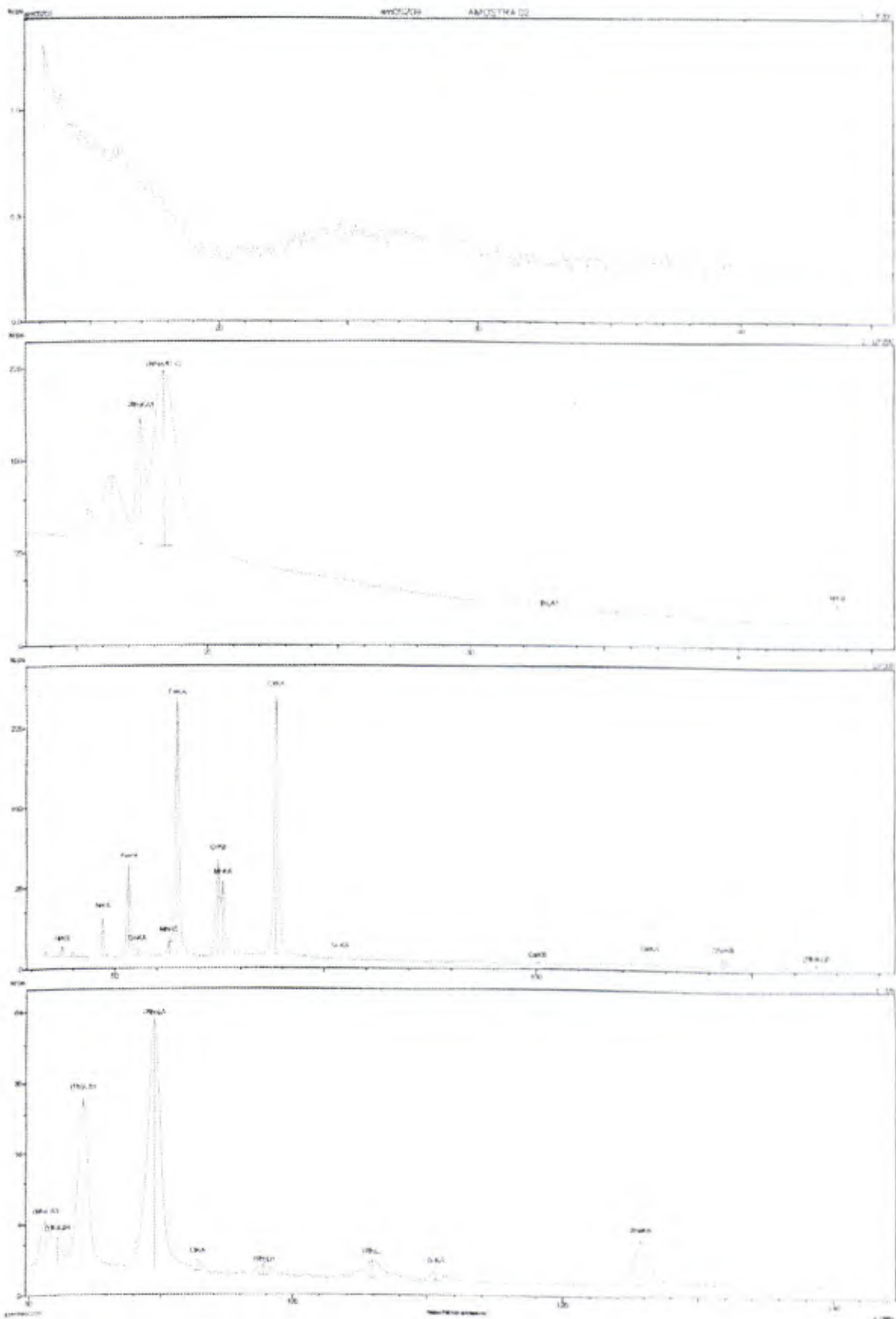
ANEXO A1 - Análise química da lama fina (método FRX).



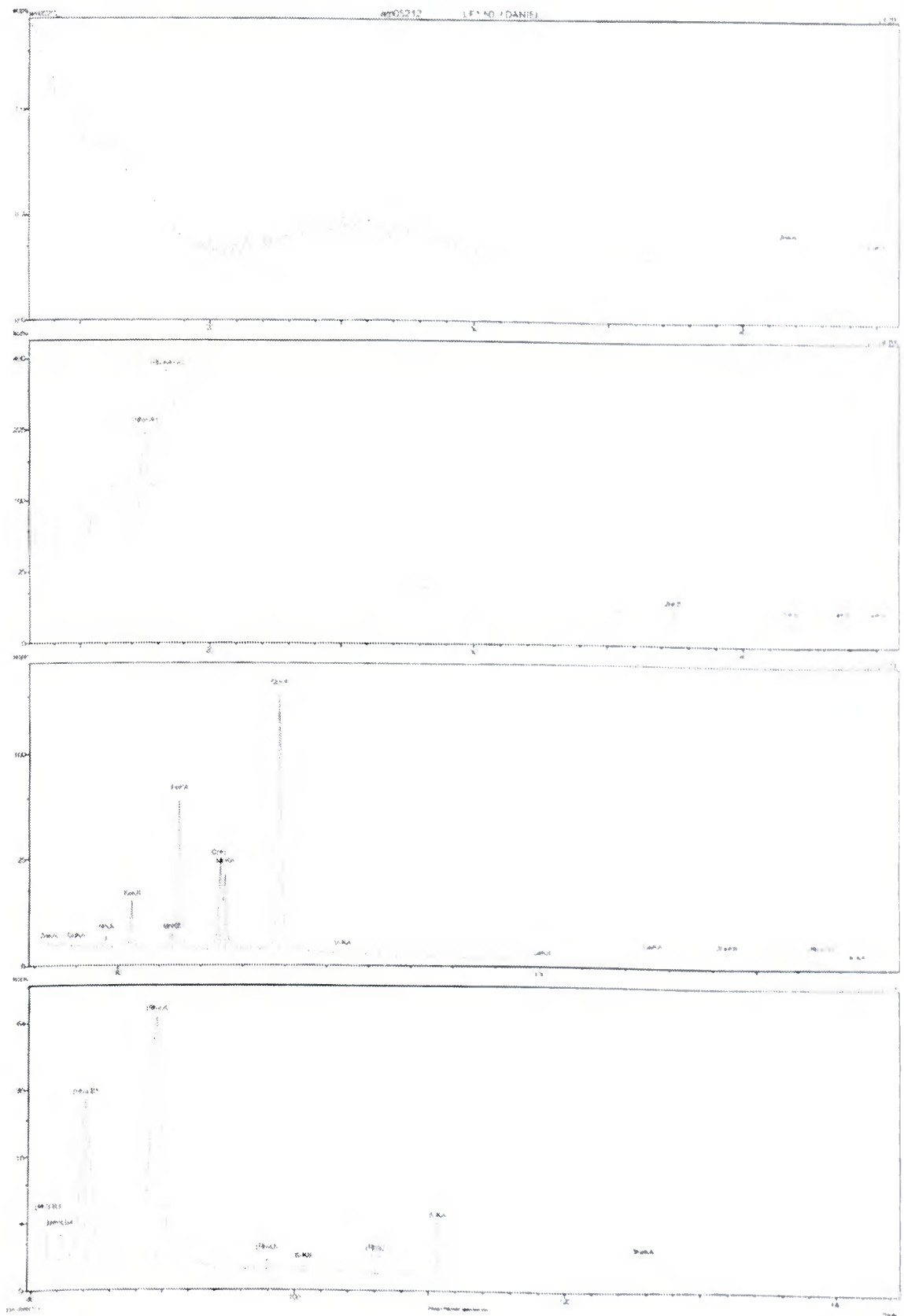
ANEXO A1 - Análise química da lama fina (método FRX).



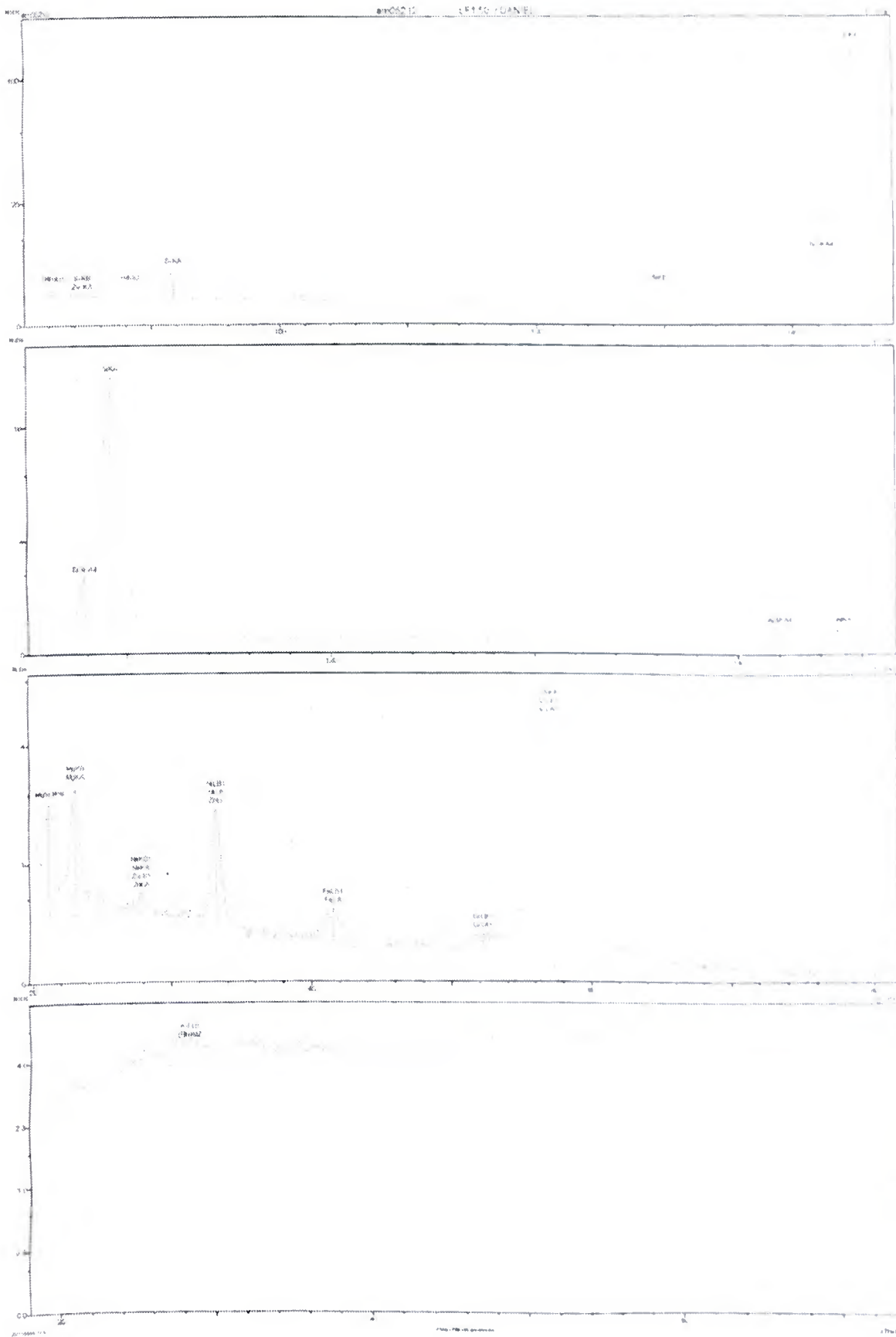
ANEXO A2 – Análise química do sólido após dissolução com água régia (método FRX).



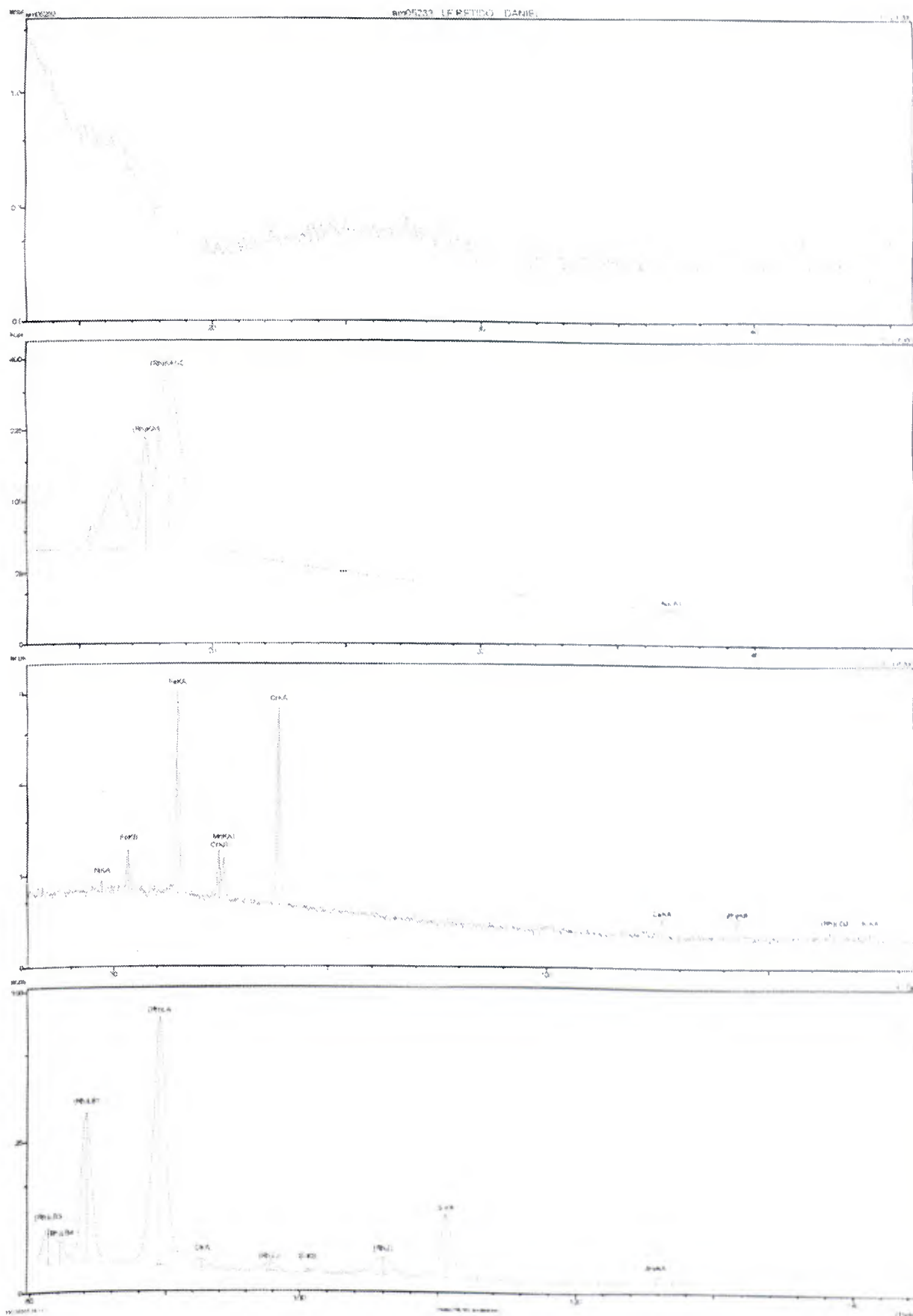
ANEXO A3 - Análise do sólido após dissolução com H₂SO₄ 50 % v/v (método FRX).



ANEXO A3 - Análise do sólido após dissolução com H₂SO₄ 50 % v/v (método FRX).



ANEXO A4 - Análise do sólido após dissolução com H₂SO₄ 50 % v/v e HClO₄ 70 % v/v.



ANEXO B – Metodologia de determinação do teor de silício na lama fina.

O método de diferenças de massas foi utilizado na determinação do teor de silício na lama fina gerada na lavagem de gases do convertedor AOD-L, na produção do aço inoxidável, uma vez que esse elemento é insolúvel nas condições de dissolução padrão definidas nesta pesquisa. O procedimento experimental adotado para avaliar a perda em massa de silício no material foi:

1. Pesou-se aproximadamente 1 g da amostra;
2. Preparou-se 50 mL da solução de dissolução;
3. Adicionou-se a amostra à solução e homogeneizou-se;
4. Aqueceu-se a mistura a 150°C por cerca de 6 h;
5. Esfriou-se, diluiu-se com água destilada e filtrou-se a solução a vácuo, em papel de filtro de porosidade igual a 2 µm;
6. Secou-se o papel de filtro em estufa a 60°C por cerca de 24 h;
7. Calcinou-se o papel de filtro mais silício não dissolvido em forno mufla a 1.000°C por cerca de 1 h, utilizando-se um cadinho de platina;
8. Determinou-se a massa inicial da cinza no cadinho;
9. Preparou-se 5 mL de solução de ácido fluorídrico HF 40 % v/v;
10. Adicionou-se a solução ao cadinho;
11. Aqueceu-se o cadinho a 150°C por cerca de 1 h;
12. Esfriou-se e determinou-se a massa final da cinza no cadinho.

Após a realização deste procedimento, o teor de silício Si foi obtido pela Equação B.1, sendo m a massa inicial da amostra, m_1^o a massa inicial da cinza no cadinho e m_1 a massa final da cinza no cadinho.

$$Si = 100 \frac{(m_1^o - m_1)}{m} \quad (B.1)$$

O procedimento experimental de determinação do teor de silício foi realizado em triplicata. Os resultados obtidos foram expressos pelo teor médio de silício, em percentagem por massa (% m/m).

ANEXO C - Resultados experimentais obtidos na Lixiviação L1.

Tabela C.1 - Concentração da solução lixivante com relação aos metais ferro, cromo e níquel e percentual médio de extração na lama fina.

Ensaio	Agente lixivante	Temp. (°C)	Conc. (% v/v)	Fe		Cr		Ni	
				Conc. (g/L)	Extr. (% m/m)	Conc. (g/L)	Extr. (% m/m)	Conc. (g/L)	Extr. (% m/m)
1	H ₂ SO ₄	25	3,0	1,85 ± 0,21	16,39 ± 1,63	0,11 ± 0,00	3,41 ± 0,05	0,13 ± 0,00	28,04 ± 0,92
2	H ₂ SO ₄	25	6,0	2,33 ± 0,19	21,43 ± 1,15	0,13 ± 0,01	3,96 ± 0,20	0,14 ± 0,00	29,64 ± 0,98
3	H ₂ SO ₄	25	12,0	3,55 ± 0,03	31,50 ± 0,23	0,18 ± 0,00	5,20 ± 0,03	0,15 ± 0,00	31,85 ± 1,00
4	H ₂ SO ₄	40	3,0	3,02 ± 0,07	26,51 ± 0,58	0,15 ± 0,00	4,23 ± 0,08	0,15 ± 0,00	30,24 ± 1,11
5	H ₂ SO ₄	40	6,0	3,40 ± 0,09	29,80 ± 0,76	0,17 ± 0,00	4,91 ± 0,04	0,15 ± 0,00	31,50 ± 0,93
6	H ₂ SO ₄	40	12,0	4,08 ± 0,10	35,75 ± 0,87	0,20 ± 0,01	5,82 ± 0,25	0,16 ± 0,00	33,69 ± 0,93
7	H ₂ SO ₄	55	3,0	3,82 ± 0,04	33,00 ± 0,34	0,18 ± 0,00	5,21 ± 0,06	0,16 ± 0,00	32,43 ± 0,40
8	H ₂ SO ₄	55	6,0	4,07 ± 0,05	35,10 ± 0,47	0,24 ± 0,04	6,88 ± 1,18	0,18 ± 0,00	35,62 ± 0,15
9	H ₂ SO ₄	55	12,0	4,53 ± 0,01	38,67 ± 0,63	0,24 ± 0,00	6,84 ± 0,04	0,18 ± 0,01	36,34 ± 2,08
10	H ₂ SO ₄	70	3,0	4,12 ± 0,06	35,09 ± 0,48	0,20 ± 0,00	5,77 ± 0,06	0,18 ± 0,02	36,14 ± 4,50
11	H ₂ SO ₄	70	6,0	4,38 ± 0,07	37,29 ± 0,58	0,25 ± 0,00	6,98 ± 0,08	0,21 ± 0,01	42,14 ± 2,17
12	H ₂ SO ₄	70	12,0	4,84 ± 0,04	41,14 ± 0,33	0,29 ± 0,00	8,31 ± 0,03	0,22 ± 0,01	43,90 ± 2,48
13	HCl	25	3,0	1,75 ± 0,10	15,55 ± 0,93	0,09 ± 0,00	2,68 ± 0,08	0,12 ± 0,00	25,14 ± 1,29
14	HCl	25	6,0	1,97 ± 0,13	17,47 ± 1,18	0,10 ± 0,00	2,85 ± 0,01	0,12 ± 0,00	25,21 ± 0,58
15	HCl	25	12,0	2,69 ± 0,49	23,87 ± 4,35	0,12 ± 0,01	3,43 ± 0,30	0,13 ± 0,01	28,04 ± 2,69
16	HCl	40	3,0	2,15 ± 0,00	18,84 ± 0,00	0,10 ± 0,00	2,92 ± 0,13	0,12 ± 0,00	25,14 ± 0,18
17	HCl	40	6,0	2,72 ± 0,04	23,88 ± 0,37	0,12 ± 0,00	3,44 ± 0,01	0,13 ± 0,01	25,80 ± 2,31
18	HCl	40	12,0	4,14 ± 0,19	36,32 ± 1,63	0,16 ± 0,01	4,56 ± 0,18	0,14 ± 0,01	28,98 ± 1,23
19	HCl	55	3,0	2,71 ± 0,11	23,31 ± 0,74	0,12 ± 0,01	3,34 ± 0,28	0,13 ± 0,01	25,81 ± 2,91
20	HCl	55	6,0	4,34 ± 0,32	37,48 ± 2,74	0,16 ± 0,01	4,69 ± 0,34	0,14 ± 0,02	28,92 ± 4,38
21	HCl	55	12,0	5,09 ± 0,11	43,93 ± 0,93	0,20 ± 0,01	5,64 ± 0,33	0,16 ± 0,01	33,06 ± 2,71
22	HCl	70	3,0	3,43 ± 0,49	29,20 ± 4,13	0,14 ± 0,02	3,96 ± 0,59	0,15 ± 0,01	29,01 ± 1,48
23	HCl	70	6,0	5,05 ± 0,11	43,01 ± 0,99	0,20 ± 0,01	5,54 ± 0,23	0,18 ± 0,02	35,42 ± 4,51
24	HCl	70	12,0	5,85 ± 0,06	49,91 ± 0,54	0,24 ± 0,01	6,89 ± 0,31	0,20 ± 0,02	40,00 ± 4,75

Tabela C.2 – Relação de extração Fe/(Cr + Ni), Fe/Cr e Fe/Ni.

Ensaio H ₂ SO ₄	$\frac{Fe}{Cr + Ni}$	$\frac{Fe}{Cr}$	$\frac{Fe}{Ni}$	Ensaio HCl	$\frac{Fe}{Cr + Ni}$	$\frac{Fe}{Cr}$	$\frac{Fe}{Ni}$
1	0,52 ± 0,07	4,81 ± 0,41	0,59 ± 0,08	13	0,56 ± 0,01	5,80 ± 0,16	0,62 ± 0,01
2	0,64 ± 0,05	5,41 ± 0,02	0,72 ± 0,06	14	0,62 ± 0,06	6,13 ± 0,44	0,69 ± 0,06
3	0,85 ± 0,02	6,06 ± 0,01	0,99 ± 0,02	15	0,76 ± 0,07	6,94 ± 0,65	0,85 ± 0,07
4	0,77 ± 0,01	6,27 ± 0,02	0,88 ± 0,01	16	0,67 ± 0,00	6,47 ± 0,30	0,75 ± 0,01
5	0,82 ± 0,00	6,08 ± 0,11	0,95 ± 0,00	17	0,82 ± 0,08	6,95 ± 0,12	0,93 ± 0,10
6	0,91 ± 0,00	6,15 ± 0,11	1,06 ± 0,00	18	1,08 ± 0,08	7,97 ± 0,05	1,26 ± 0,11
7	0,88 ± 0,02	6,34 ± 0,14	1,02 ± 0,02	19	0,80 ± 0,10	6,99 ± 0,37	0,91 ± 0,13
8	0,83 ± 0,01	5,18 ± 0,82	0,99 ± 0,02	20	1,13 ± 0,22	7,99 ± 0,01	1,32 ± 0,29
9	0,90 ± 0,03	5,66 ± 0,12	1,07 ± 0,04	21	1,14 ± 0,09	7,80 ± 0,28	1,33 ± 0,14
10	0,84 ± 0,08	6,09 ± 0,02	0,98 ± 0,11	22	0,89 ± 0,15	7,39 ± 0,05	1,01 ± 0,19
11	0,76 ± 0,04	5,34 ± 0,02	0,89 ± 0,06	23	1,06 ± 0,13	7,77 ± 0,14	1,23 ± 0,18
12	0,79 ± 0,04	4,95 ± 0,02	0,94 ± 0,60	24	1,07 ± 0,11	7,25 ± 0,25	1,26 ± 0,16

Tabela C.3 – Fator de separação $\beta_{Fe/(Cr + Ni)}$, $\beta_{Fe/Cr}$ e $\beta_{Fe/Ni}$.

Ensaio H ₂ SO ₄	$\beta_{\frac{Fe}{Cr + Ni}}$	$\beta_{\frac{Fe}{Cr}}$	$\beta_{\frac{Fe}{Ni}}$	Ensaio HCl	$\beta_{\frac{Fe}{Cr + Ni}}$	$\beta_{\frac{Fe}{Cr}}$	$\beta_{\frac{Fe}{Ni}}$
1	0,46 ± 0,07	5,56 ± 0,58	0,51 ± 0,08	13	0,51 ± 0,00	6,68 ± 0,25	0,55 ± 0,00
2	0,59 ± 0,06	6,61 ± 0,11	0,65 ± 0,07	14	0,58 ± 0,06	7,22 ± 0,63	0,63 ± 0,07
3	0,88 ± 0,03	8,38 ± 0,04	0,98 ± 0,03	15	0,74 ± 0,08	8,84 ± 1,31	0,80 ± 0,09
4	0,76 ± 0,01	8,18 ± 0,09	0,83 ± 0,02	16	0,63 ± 0,00	7,74 ± 0,37	0,69 ± 0,01
5	0,83 ± 0,00	8,23 ± 0,24	0,92 ± 0,01	17	0,82 ± 0,11	8,82 ± 0,20	0,91 ± 0,13
6	0,98 ± 0,00	9,01 ± 0,07	1,10 ± 0,00	18	1,26 ± 0,15	11,95 ± 0,36	1,40 ± 0,18
7	0,92 ± 0,03	8,97 ± 0,25	1,03 ± 0,03	19	0,80 ± 0,14	8,81 ± 0,41	0,88 ± 0,17
8	0,86 ± 0,00	7,43 ± 1,22	0,98 ± 0,03	20	1,35 ± 0,40	12,19 ± 0,50	1,52 ± 0,49
9	0,98 ± 0,05	8,59 ± 0,28	1,11 ± 0,07	21	1,42 ± 0,20	13,12 ± 0,31	1,60 ± 0,26
10	0,87 ± 0,14	8,84 ± 0,08	0,97 ± 0,17	22	0,93 ± 0,23	10,03 ± 0,45	1,02 ± 0,28
11	0,74 ± 0,08	7,92 ± 0,09	0,82 ± 0,09	23	1,26 ± 0,27	12,87 ± 0,04	1,40 ± 0,33
12	0,80 ± 0,08	7,71 ± 0,08	0,90 ± 0,10	24	1,36 ± 0,26	13,47 ± 0,36	1,52 ± 0,33

ANEXO D – Diagramas de distribuição de espécies para o sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Os diagramas de distribuição de espécies apresentados nesta pesquisa foram obtidos considerando-se a solução ideal, ou seja, os coeficientes de atividade possuem valores unitários e, portanto, a atividade das espécies iônicas é aproximadamente igual à concentração molar.

As constantes de equilíbrio das reações de dissociação ácida foram determinadas a partir da variação da energia livre padrão de formação ΔG_f° de reagentes e produtos. Os dados termodinâmicos foram obtidos em GARRELS e CHRIST (1965). As etapas envolvidas na construção dos diagramas são apresentadas a seguir.

Sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Em solução aquosa, a dissociação do ácido sulfúrico (H_2SO_4) resulta na formação de íons hidrogênio (H^+), bisulfato (HSO_4^-) e sulfato (SO_4^{2-}). As constantes de equilíbrio pertinentes ao sistema são apresentadas na Tabela D.1.

Tabela D.1 - Constantes de equilíbrio (Sistema ideal $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$).

Reação química	Log k (25°C)	Log k (70°C)
$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{HSO}_4^-_{(\text{aq})}$	1,95	2,52
$\text{HSO}_4^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	-1,98	-2,58

De posse das constantes de equilíbrio, foram definidas as equações de equilíbrio das espécies aquosas H_2SO_4 , HSO_4^- e SO_4^{2-} , em função do pH da solução, constantes de equilíbrio k_1 ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{HSO}_4^-_{(\text{aq})}$) e k_2 ($\text{HSO}_4^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) e concentração total de íons SO_4^{2-} no sistema (C_{TSO_4}). As concentrações totais adotadas nos ensaios e consideradas na análise termodinâmica da Lixiviação L1 são 0,3 e 1,3 M, concentrações equivalentes à solução de H_2SO_4 3 e 12 % v/v, respectivamente. As equações de equilíbrio das espécies são apresentadas na Tabela D.2. A Figura D.1 apresenta os diagramas de distribuição de espécies para o H_2SO_4 em água pura a 25°C. As equações de equilíbrio são representadas por meio de curvas de equilíbrio que definem a variação da concentração das espécies na solução em função do pH. Verifica-se que o pk_2 (ponto de interseção entre as curvas das espécies $\text{HSO}_4^-_{(\text{aq})}$ e $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) é constante a 25°C ($\text{pk}_2 = -\log k_2 = 1,98$).

Tabela D.2 – Equações de equilíbrio (Sistema ideal $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$).

Espécie	Equação de equilíbrio
H_2SO_4	$[\text{H}_2\text{SO}_4] = (C_{\text{TSO}_4}) / (1 + k_1/[\text{H}^+] + k_1k_2/[\text{H}^+]^2)$
HSO_4^-	$[\text{HSO}_4^-] = (C_{\text{TSO}_4}) / (1 + [\text{H}^+]/k_1 + k_2/[\text{H}^+])$
SO_4^{2-}	$[\text{SO}_4^{2-}] = (C_{\text{TSO}_4}) / (1 + [\text{H}^+]^2/k_1k_2 + [\text{H}^+]/k_2)$

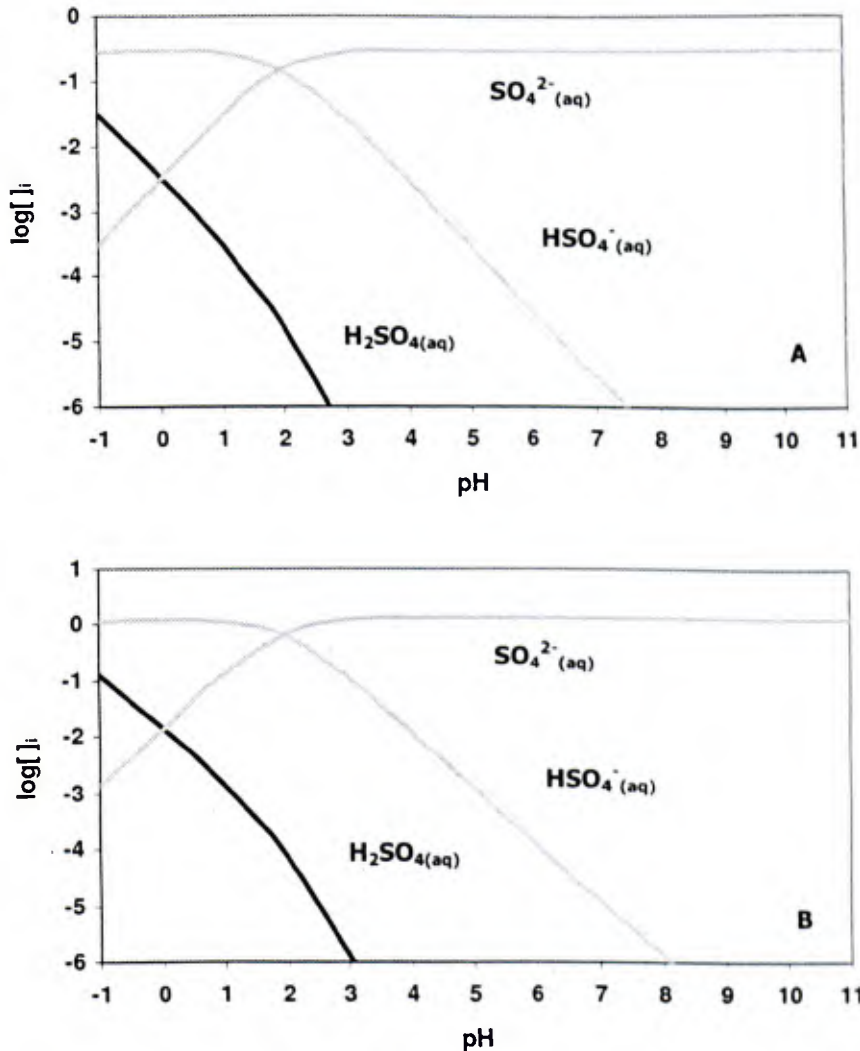


Figura D.1 – Diagramas de distribuição de espécies: sistema ideal $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C

A. $C_{\text{TSO}_4} = 0,3 \text{ M}$; B. $C_{\text{TSO}_4} = 1,3 \text{ M}$.

A Figura D.2 apresenta os diagramas de distribuição de espécies para o H_2SO_4 em água pura a 70°C . Verifica-se que o pk_2 é constante a 70°C ($\text{pk}_2 = 2,58$) e maior que o pk_2 a 25°C . Dessa forma, a região onde a concentração do ligante bisulfato é maior que a concentração do ligante sulfato (baixo valor de pH) é maior a 70°C . Assim, maior a quantidade de moléculas de bisulfato no meio reacional em tais condições do sistema.

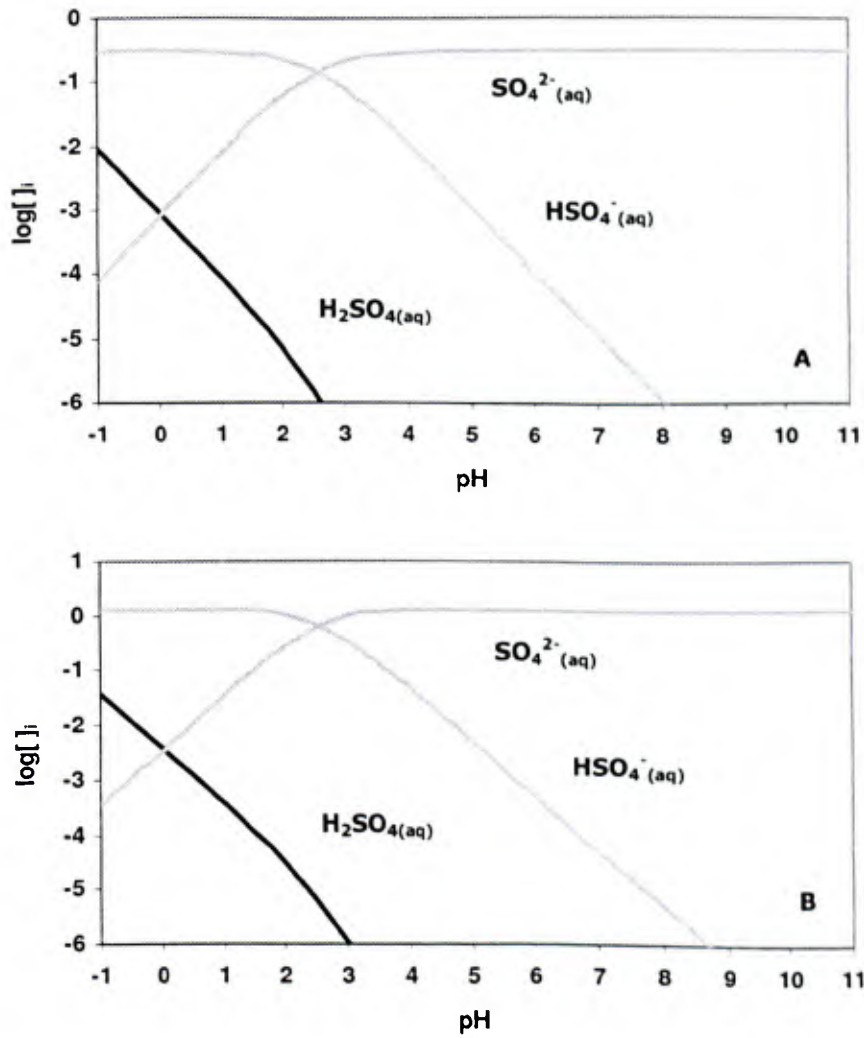


Figura D.2 – Diagramas de distribuição de espécies: sistema ideal $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ a 70°C .

A. $C_{\text{TSO}_4} = 0,3 \text{ M}$; B. $C_{\text{TSO}_4} = 1,3 \text{ M}$.

ANEXO E - Análise residual dos efeitos individuais e combinados dos fatores operacionais.

Os resíduos de um planejamento experimental são importantes na verificação da adequação dos resultados a um modelo estatístico. Os resíduos representam a diferença entre as observações e as médias correspondentes aos efeitos.

A análise residual consiste na verificação da suposição de que os erros são variáveis aleatórias independentes com distribuição normal de média zero e variância σ^2 . Caso tal suposição não seja verificada, os dados não são ajustados por modelo linear estatístico. Segundo MONTGOMERY e RUNGER (2003), a suposição da normalidade pode ser verificada pela construção do gráfico de probabilidade normal dos resíduos. O histograma também pode confirmar se os resíduos se aproximam de uma distribuição normal, porém, visto que o número de observações desta pesquisa é pequeno para o histograma ser considerado significativo, a suposição da normalidade foi verificada apenas pela análise do gráfico de probabilidade normal (teste de Anderson - Darling, sendo o nível de significância adotado igual a 0,05).

A suposição de independência dos resíduos, por sua vez, pode ser verificada pela construção do gráfico dos resíduos contra a ordem das observações e contra os valores ajustados. Um padrão de comportamento, como seqüências de valores negativos e positivos, pode indicar que as observações não são independentes. A situação ideal é que os pontos representados nos gráficos apresentem um aspecto aleatório, sem seguir um padrão visualmente perceptível. A análise dos resíduos obtidos na Lixiviação L1 é apresentada na Tabela E.1.

Tabela E.1 – Análise residual dos efeitos dos fatores operacionais investigados na Lixiviação L1 sobre o percentual de dissolução de ferro, cromo e níquel em meio sulfúrico e meio clorídrico.

Solução	Resíduos - Ferro	Resíduos - Cromo	Resíduos - Níquel
H ₂ SO ₄	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 0,6$ Independentes	Não normais Dependentes	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 0,2$ Independentes
HCl	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 1,5$ Independentes	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 0,2$ Independentes	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 0,6$ Independentes

Dissolução de ferro em meio sulfúrico

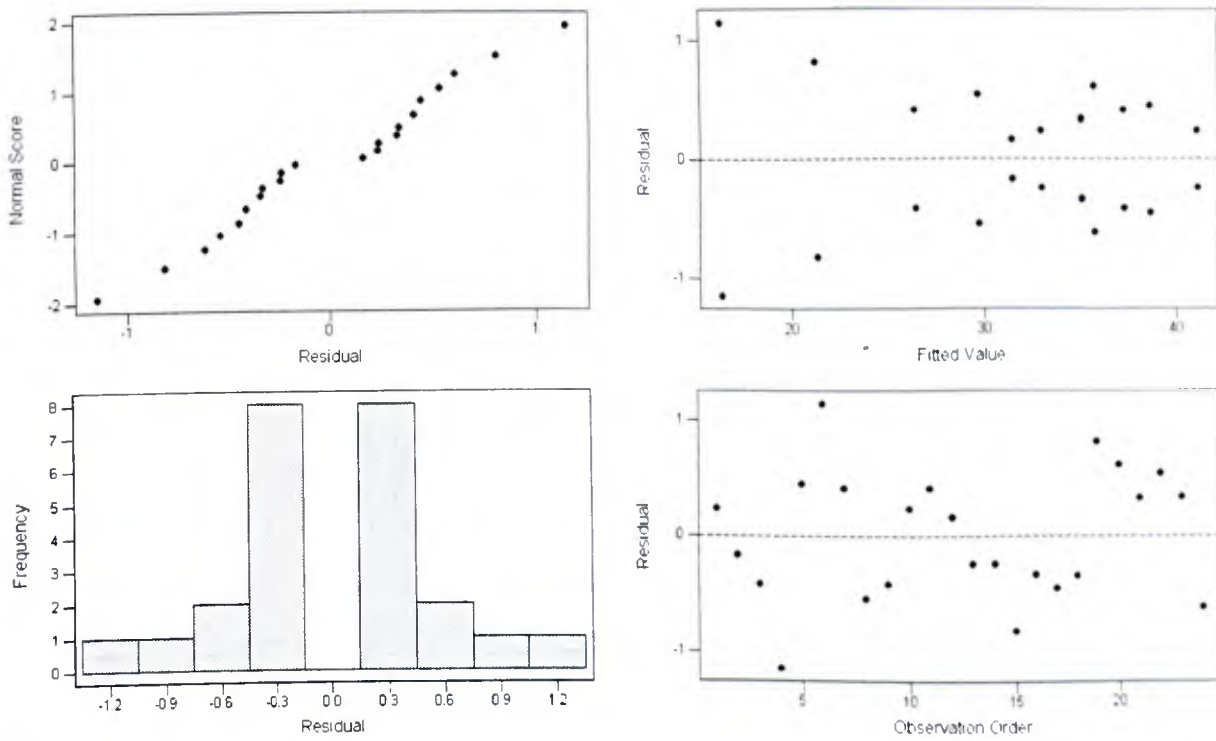


Figura E.1 – Gráficos da análise residual do percentual médio de extração de ferro em meio sulfúrico.

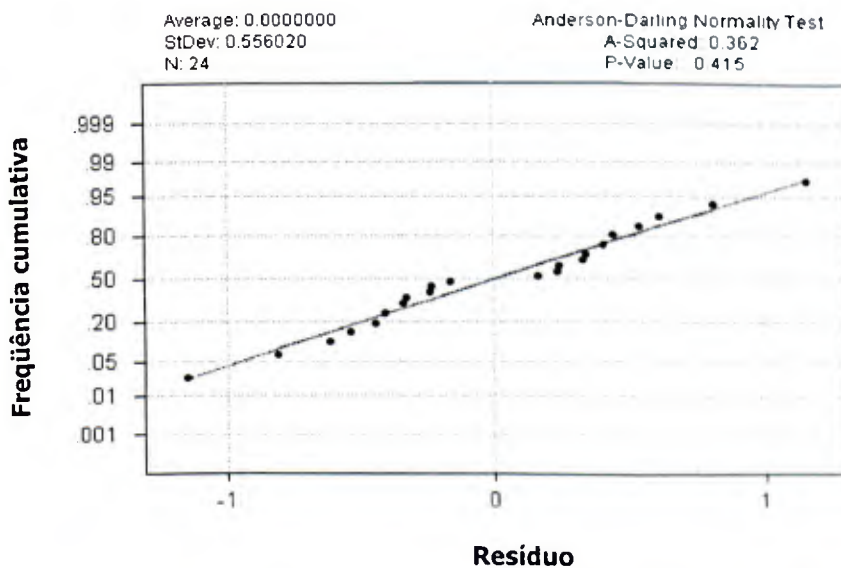


Figura E.2 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos do percentual médio de extração de ferro em meio sulfúrico.

Dissolução de ferro em meio clorídrico

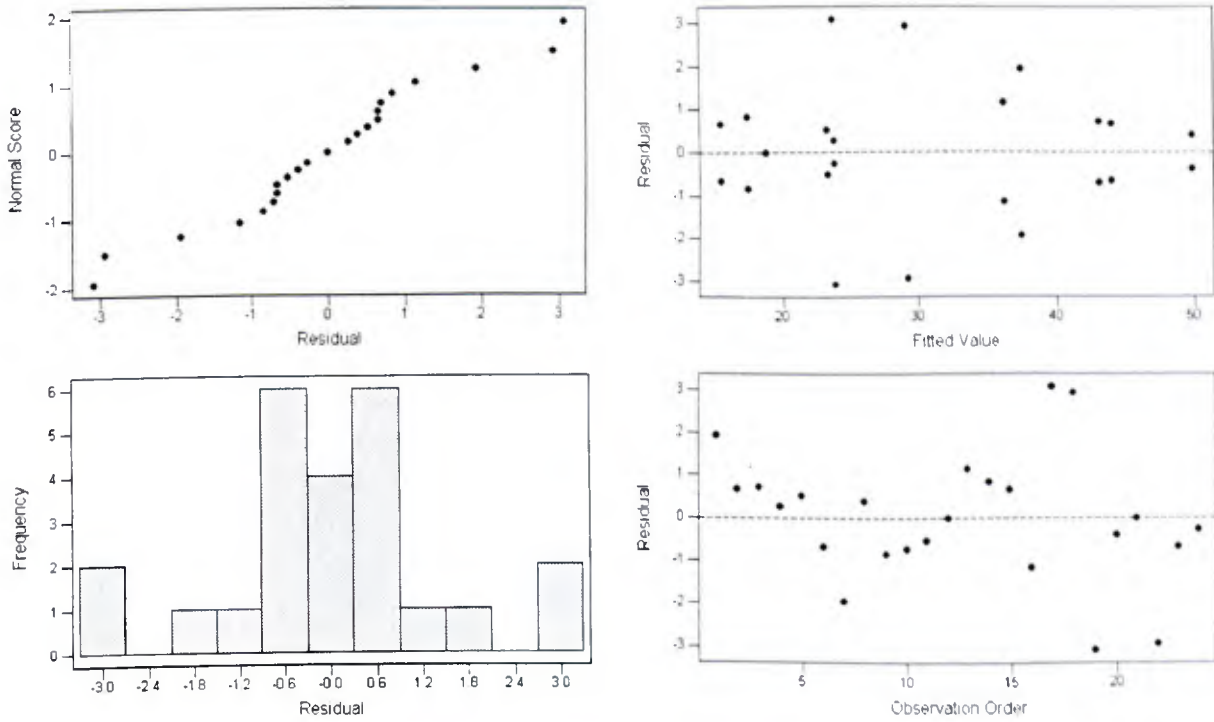


Figura E.3 – Gráficos da análise residual do percentual médio de extração de ferro em meio clorídrico.

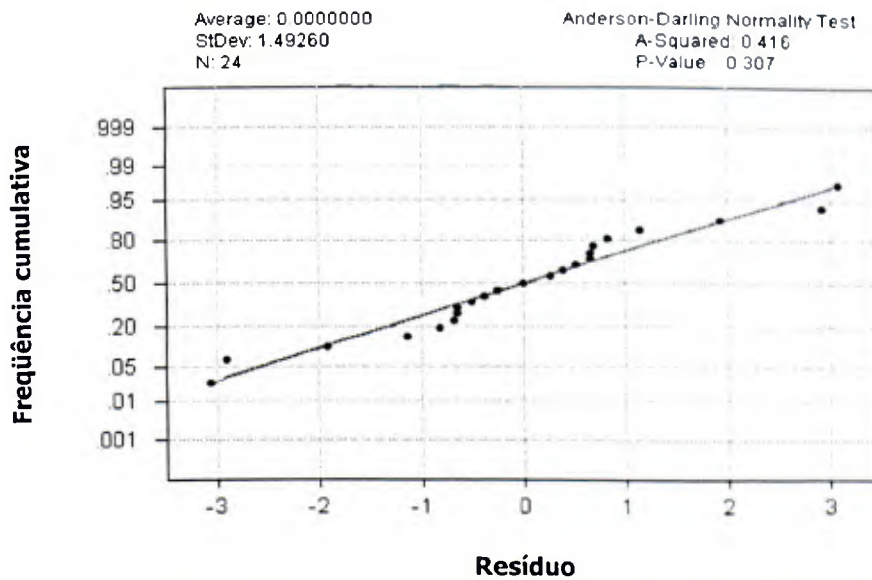


Figura E.4 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos do percentual médio de extração de ferro em meio clorídrico.

Dissolução de cromo em meio sulfúrico

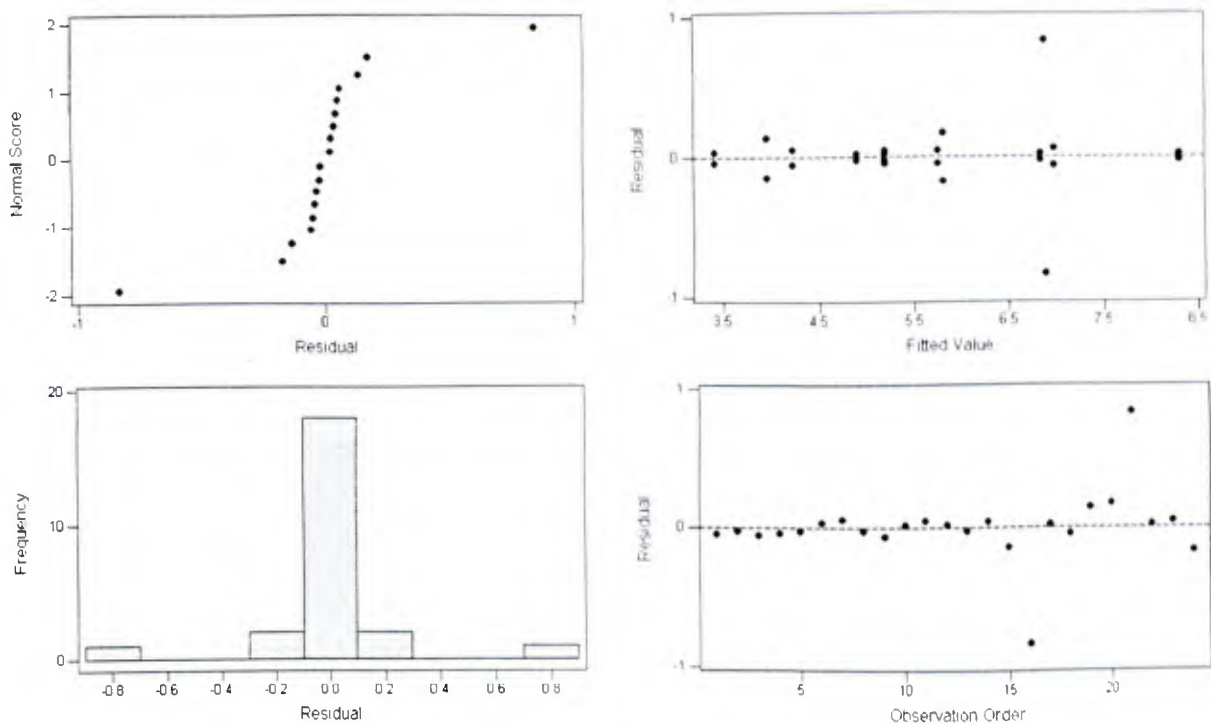


Figura E.5 – Gráficos da análise residual do percentual médio de extração de cromo em meio sulfúrico.

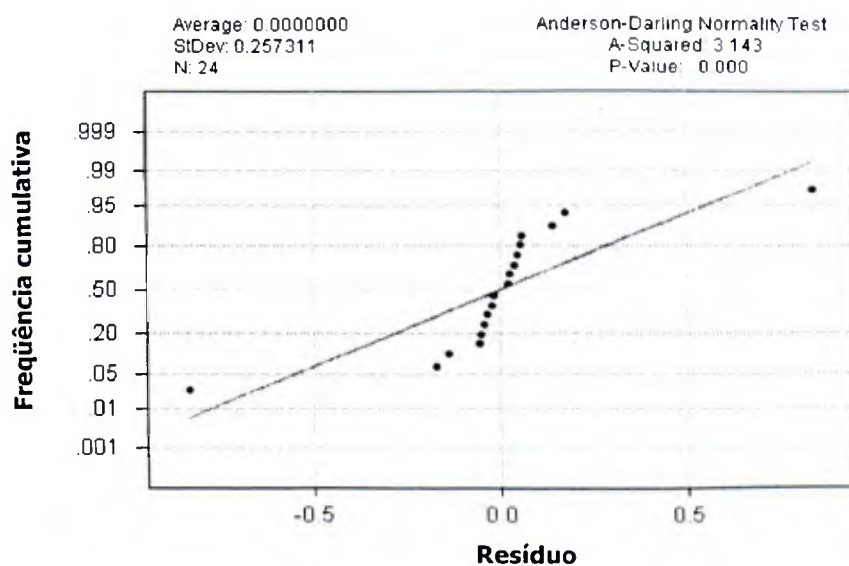


Figura E.6 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos do percentual médio de extração de cromo em meio sulfúrico.

Dissolução de cromo em meio clorídrico

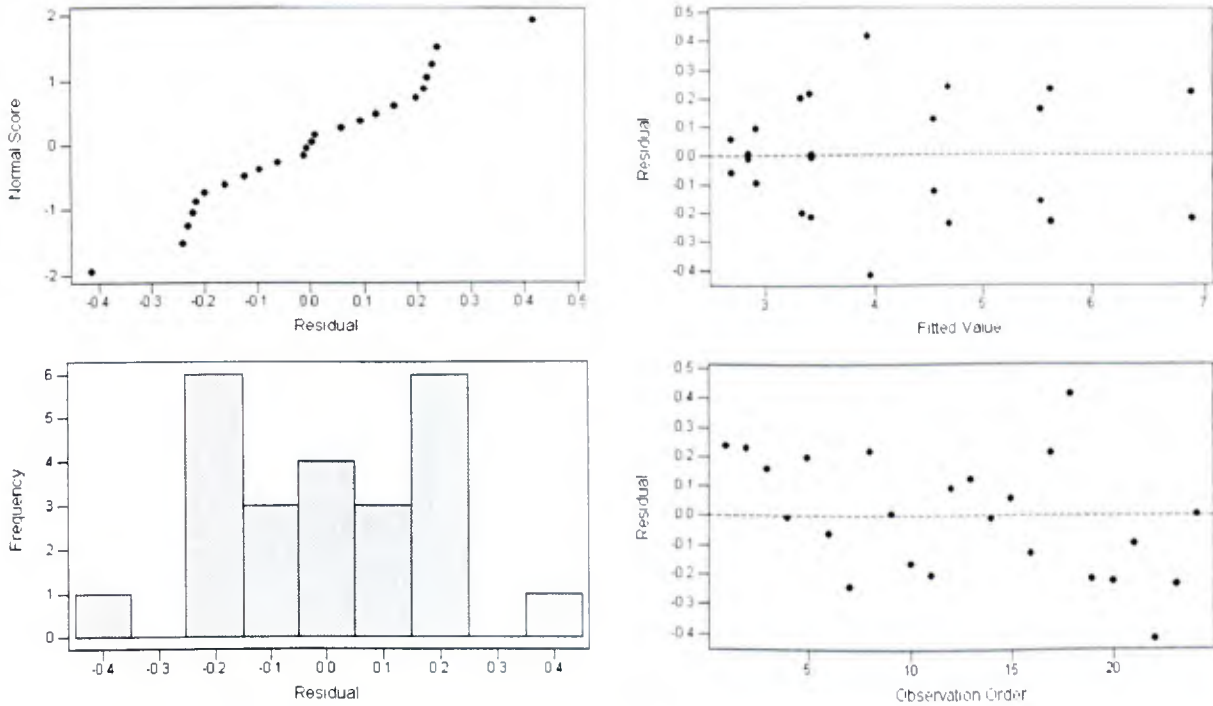


Figura E.7 – Gráficos da análise residual do percentual médio de extração de cromo em meio clorídrico.

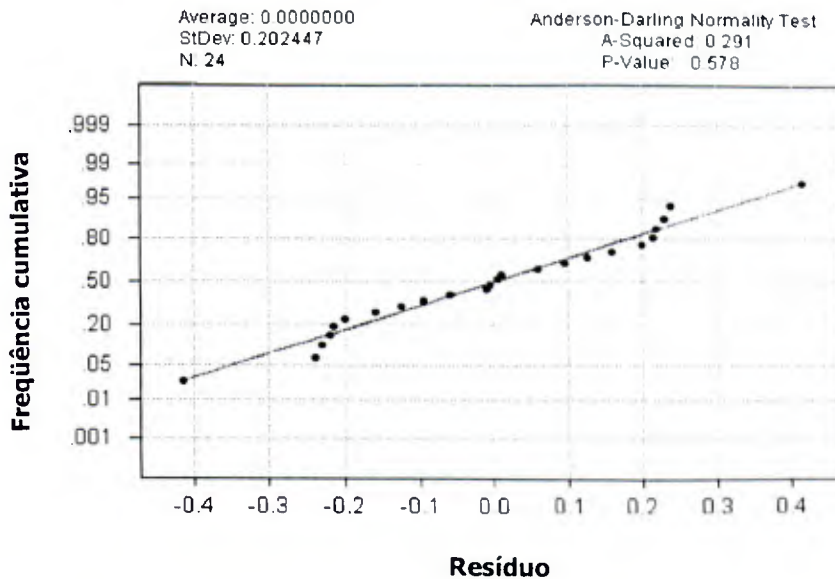


Figura E.8 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos do percentual médio de extração de cromo em meio clorídrico.

Dissolução de níquel em meio sulfúrico

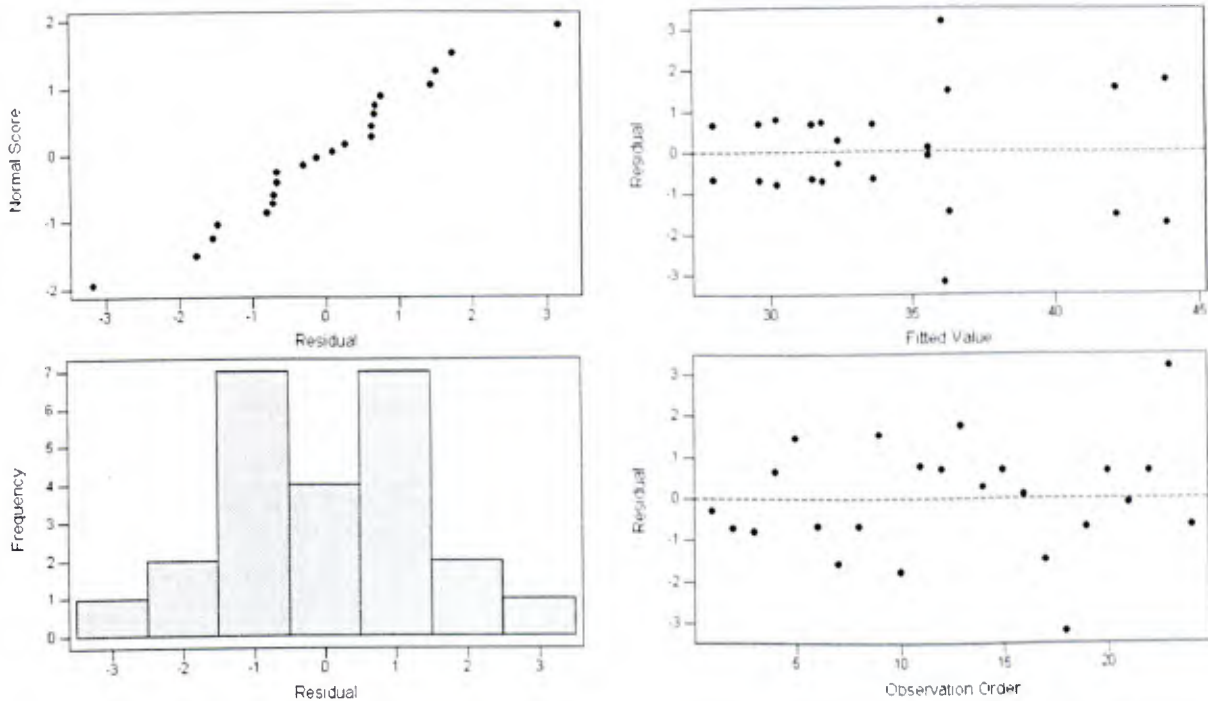


Figura E.9 – Gráficos da análise residual do percentual médio de extração de níquel em meio sulfúrico.

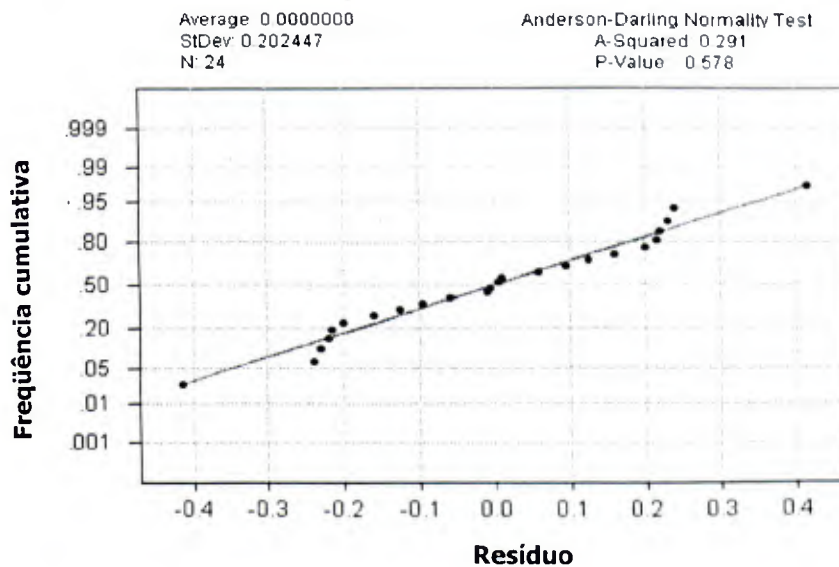


Figura E.10 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos do percentual médio de extração de níquel em meio sulfúrico.

Dissolução de níquel em meio clorídrico

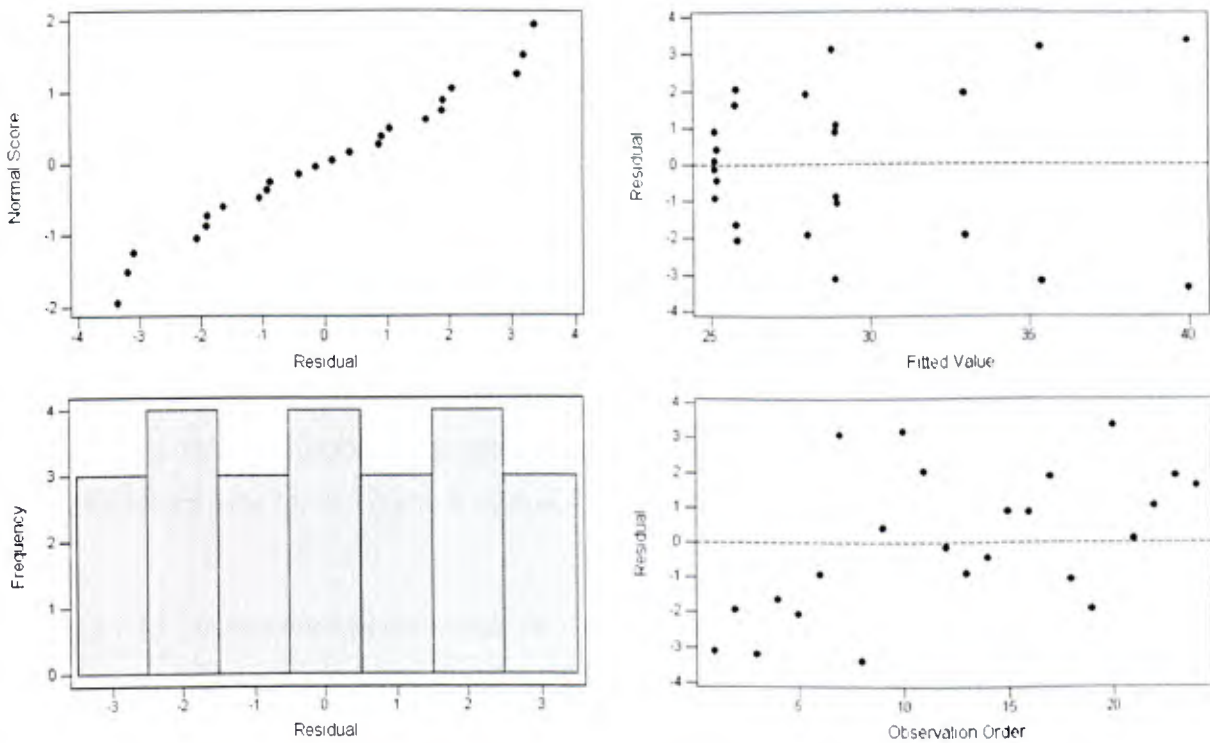


Figura E.11 – Gráficos da análise residual do percentual médio de extração de níquel em meio clorídrico.

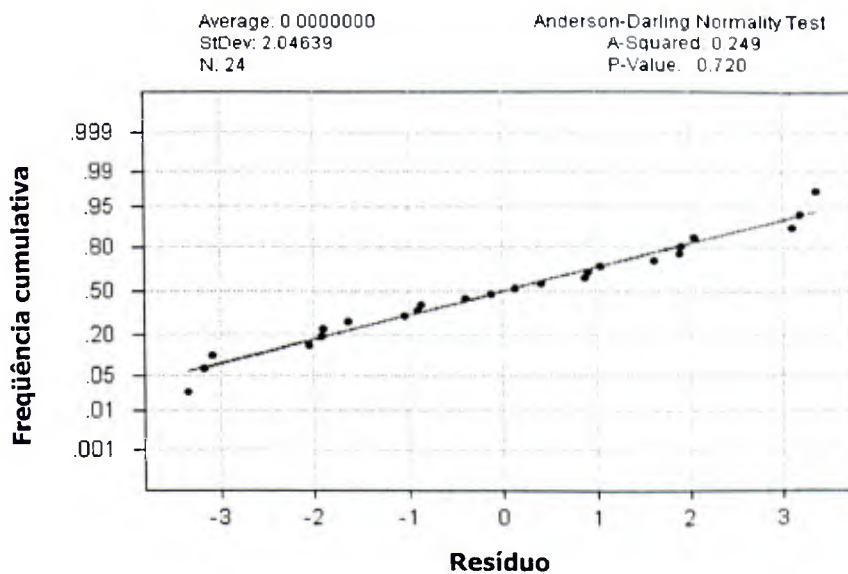


Figura E.12 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos do percentual médio de extração de níquel em meio clorídrico.

ANEXO F – Análise residual dos modelos de regressão linear definidos para a dissolução dos metais.

Os resíduos de um modelo de regressão linear são iguais a $\varepsilon = Y - Y_0$, em que Y é a observação real e Y_0 é o valor ajustado correspondente, proveniente do modelo de regressão. A análise residual consiste na verificação da suposição de que os erros sejam variáveis aleatórias independentes e distribuídas com distribuição normal de média zero e variância σ^2 . Os procedimentos adotados na verificação dessas suposições são semelhantes àqueles definidos no Anexo E, ou seja, avaliação do gráfico de probabilidade normal dos resíduos e gráficos dos resíduos contra a ordem das observações e contra os valores ajustados.

A análise dos resíduos obtidos na estimação dos parâmetros do modelo de regressão linear para a dissolução de ferro, cromo e níquel, é apresentada nas Tabelas F.1 e F.2.

Tabela F.1 – Análise residual do modelo de regressão linear com três regressores definido para a dissolução de ferro, cromo e níquel em meio sulfúrico e meio clorídrico.

Solução	Resíduos - Ferro	Resíduos - Cromo	Resíduos - Níquel
H ₂ SO ₄	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 1,6$ Independentes	Não normais Dependentes	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 2,0$ Independentes
HCl	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 3,0$ Independentes	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 0,3$ Independentes	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 2,5$ Independentes

Tabela F.2 – Análise residual do modelo de regressão linear com dois regressores definido para a dissolução de ferro, cromo e níquel em meio sulfúrico e meio clorídrico.

Solução	Resíduos - Ferro	Resíduos - Cromo	Resíduos - Níquel
H ₂ SO ₄	-	Não normais Dependentes	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 2,0$ Independentes
HCl	-	-	Normais $\mu = 0 / \sigma^2 = 2,8$ Independentes

Dissolução de ferro em meio sulfúrico

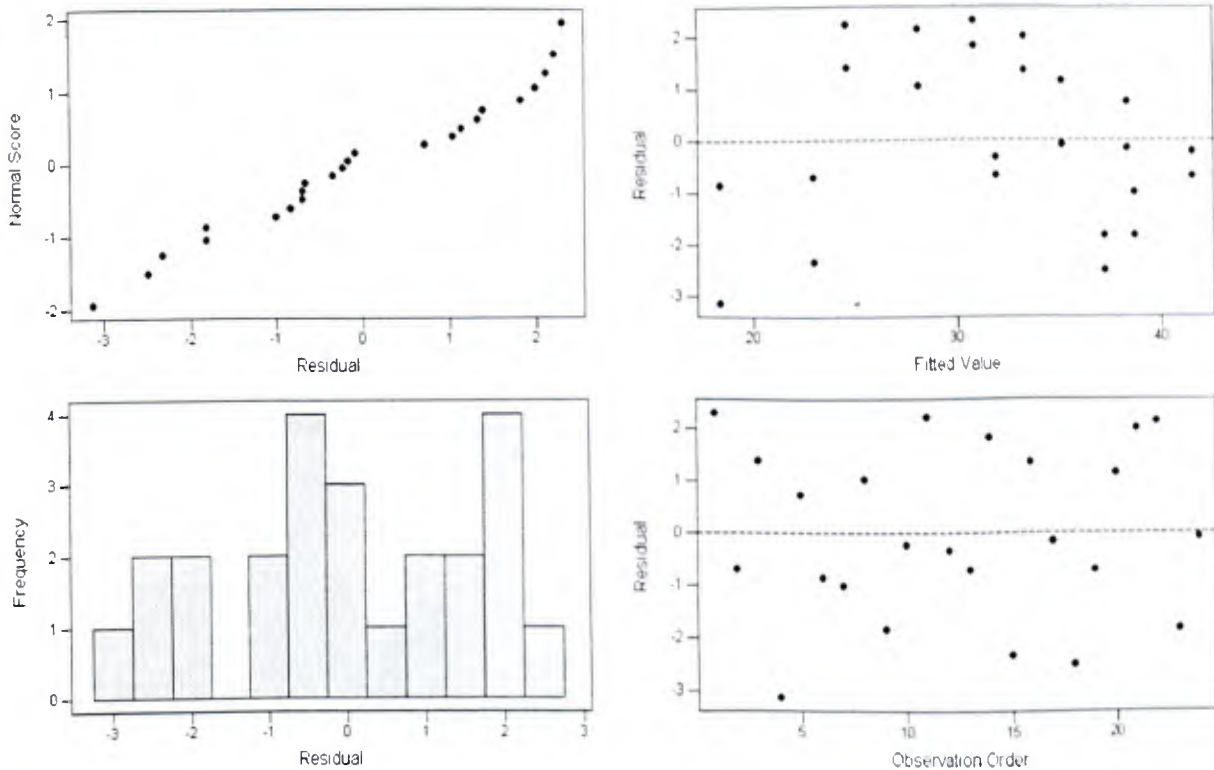


Figura F.1 – Gráficos da análise residual do modelo de regressão linear com três regressores definido para o percentual médio de extração de ferro em meio sulfúrico.

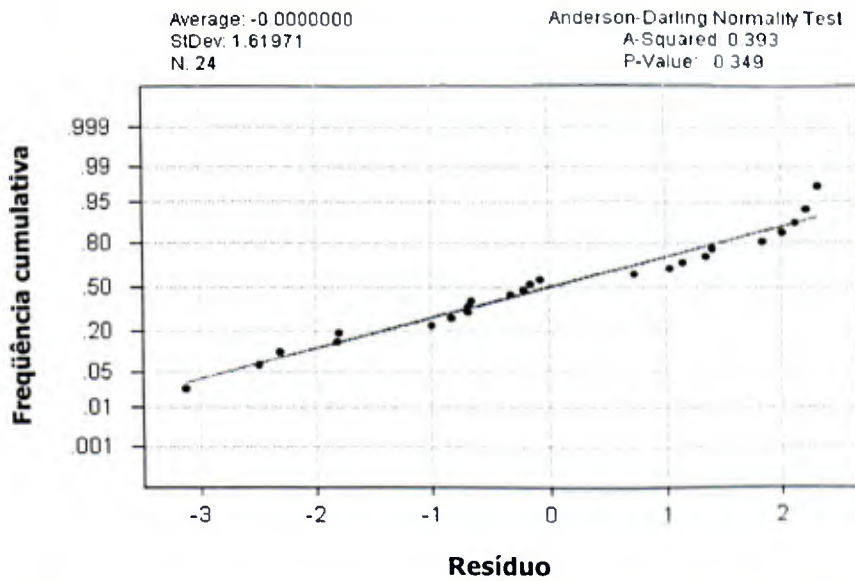


Figura F.2 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos do modelo de regressão linear com três regressores definido para o percentual médio de extração de ferro em meio sulfúrico.

Dissolução de ferro em meio clorídrico

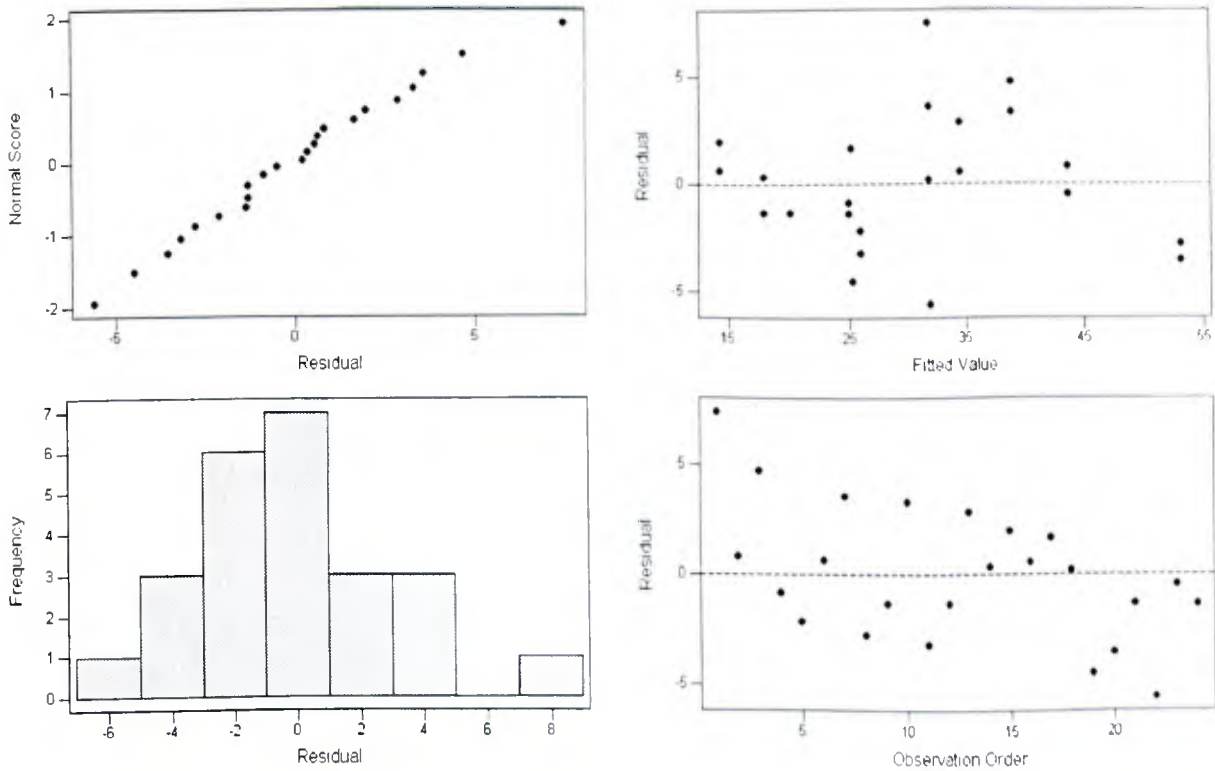


Figura F.3 – Gráficos da análise residual do modelo de regressão linear com três regressores definido para o percentual médio de extração de ferro em meio clorídrico.

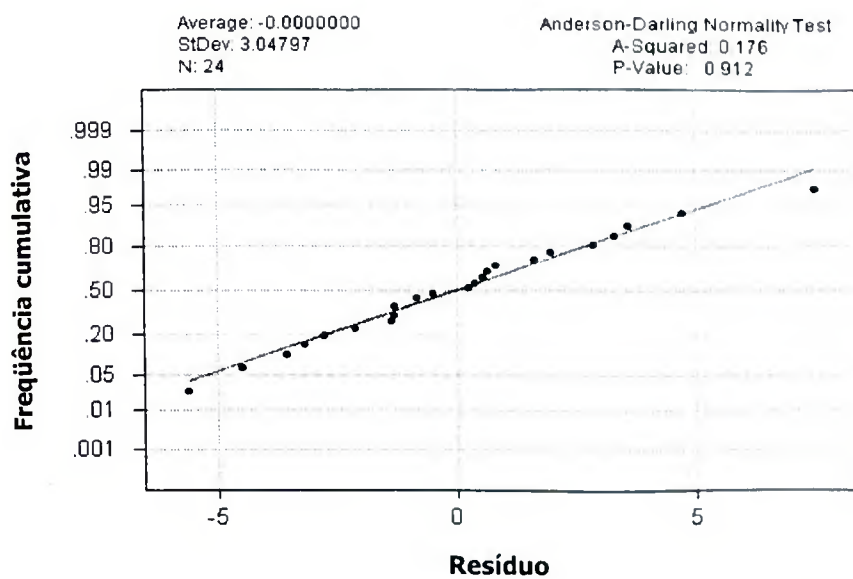


Figura F.4 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos do modelo de regressão linear com três regressores definido para o percentual médio de extração de ferro em meio clorídrico.

Dissolução de cromo em meio sulfúrico

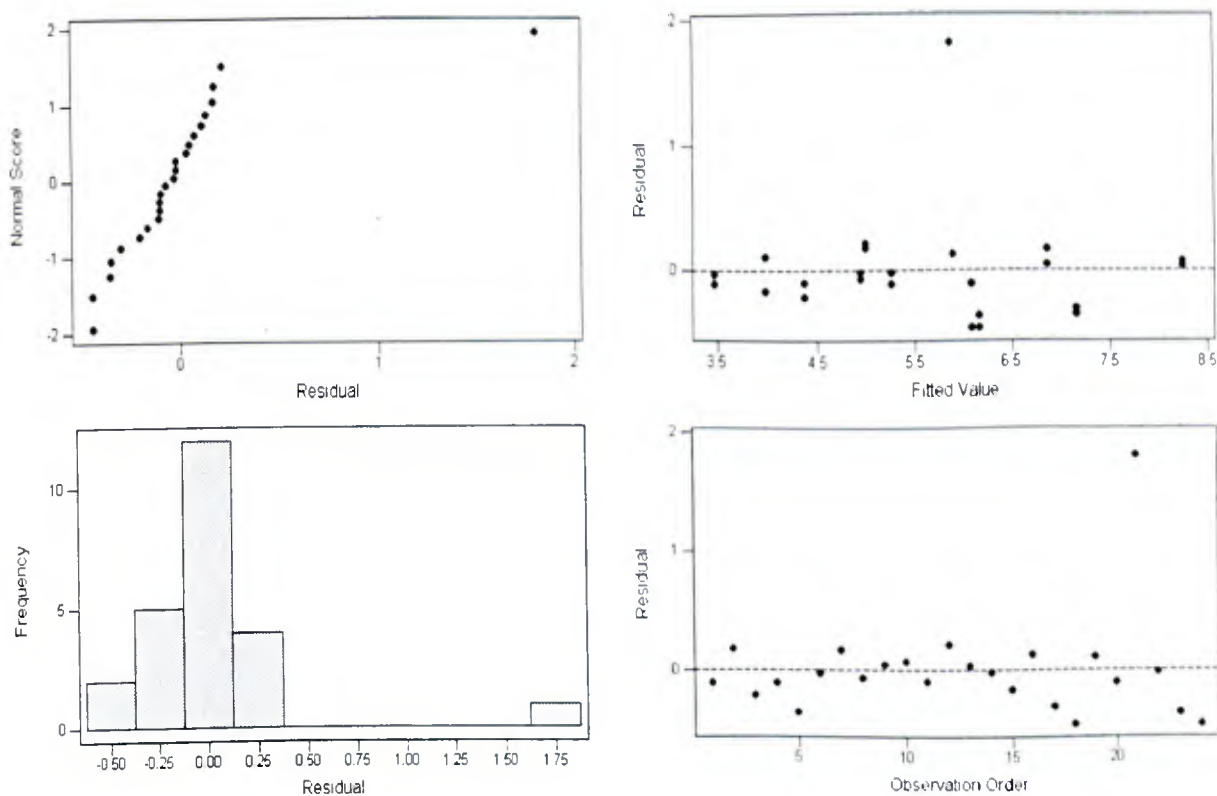


Figura F.5 – Gráficos da análise residual do modelo de regressão linear com três regressores definido para o percentual médio de extração de cromo em meio sulfúrico.

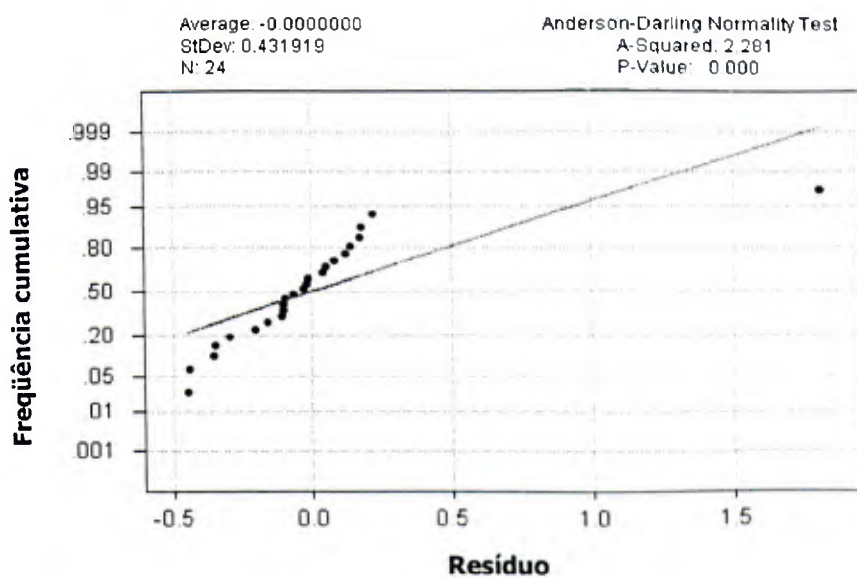


Figura F.6 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos do modelo de regressão linear com três regressores definido para o percentual médio de extração de cromo em meio sulfúrico.

Dissolução de cromo em meio sulfúrico

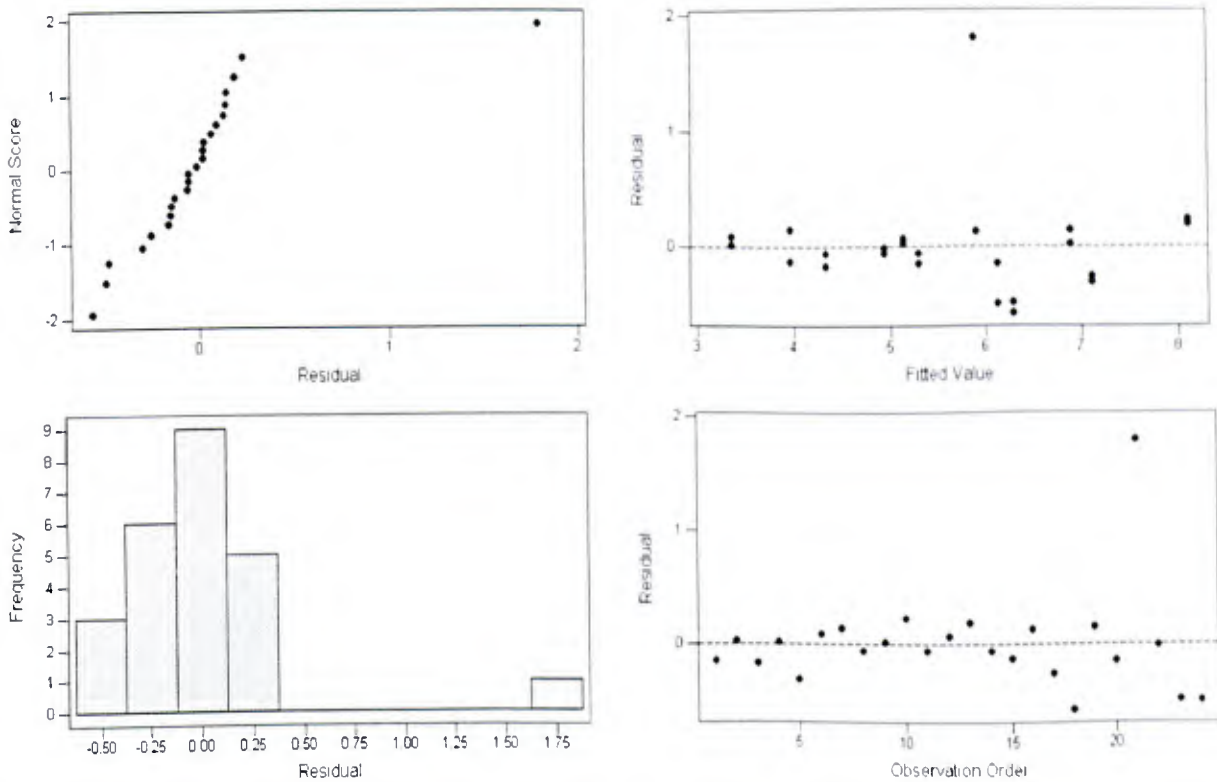


Figura F.7 – Gráficos da análise residual do modelo de regressão linear com dois regressores definido para o percentual médio de extração de cromo em meio sulfúrico.

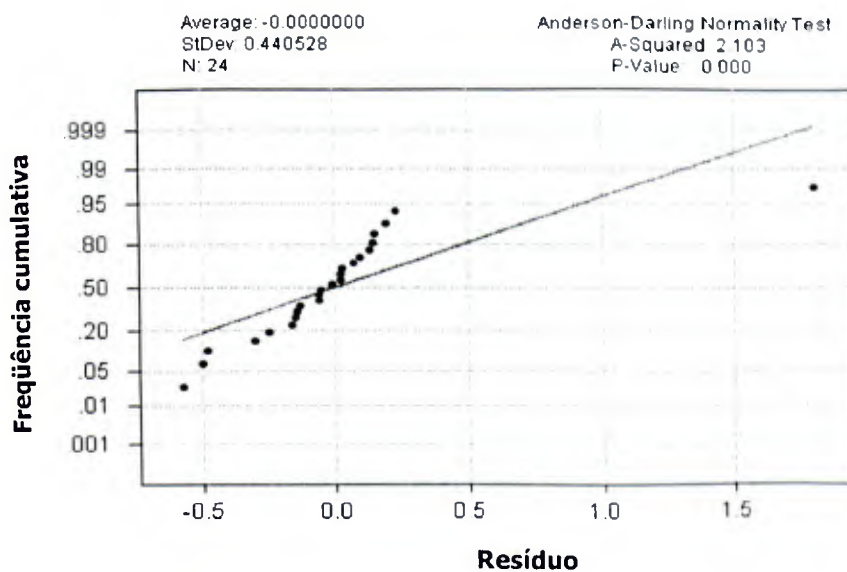


Figura F.8 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos do modelo de regressão linear com dois regressores definido para o percentual médio de extração de cromo em meio sulfúrico.

Dissolução de cromo em meio clorídrico

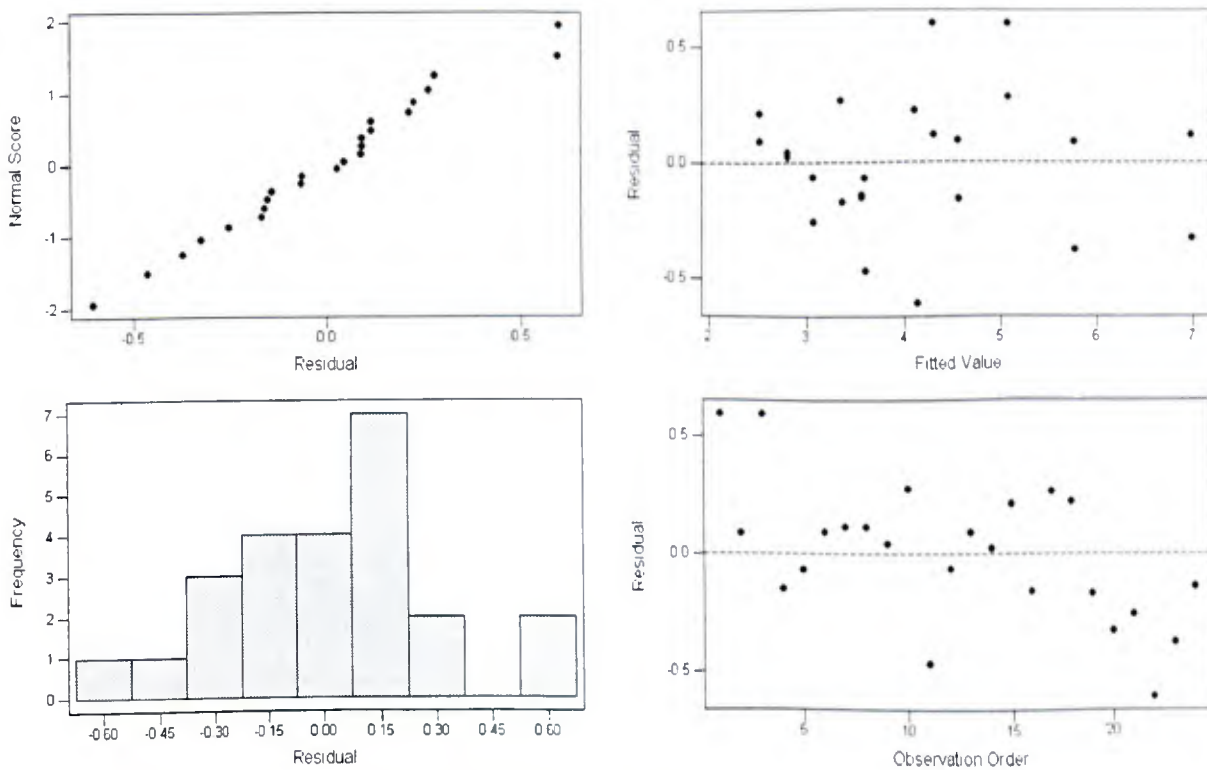


Figura F.9 – Gráficos da análise residual do modelo de regressão linear com três regressores definido para o percentual médio de extração de cromo em meio clorídrico.

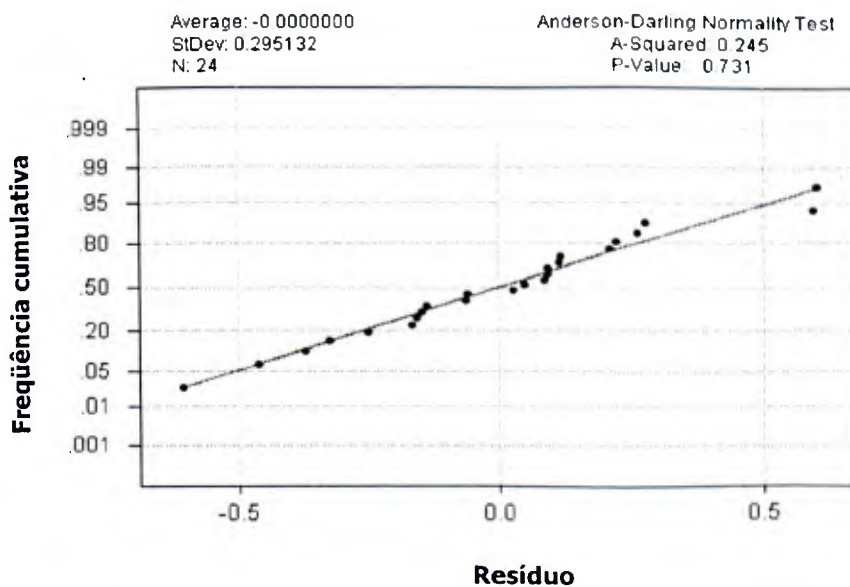


Figura F.10 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos do modelo de regressão linear com três regressores definido para o percentual médio de extração de cromo em meio clorídrico.

Dissolução de níquel em meio sulfúrico

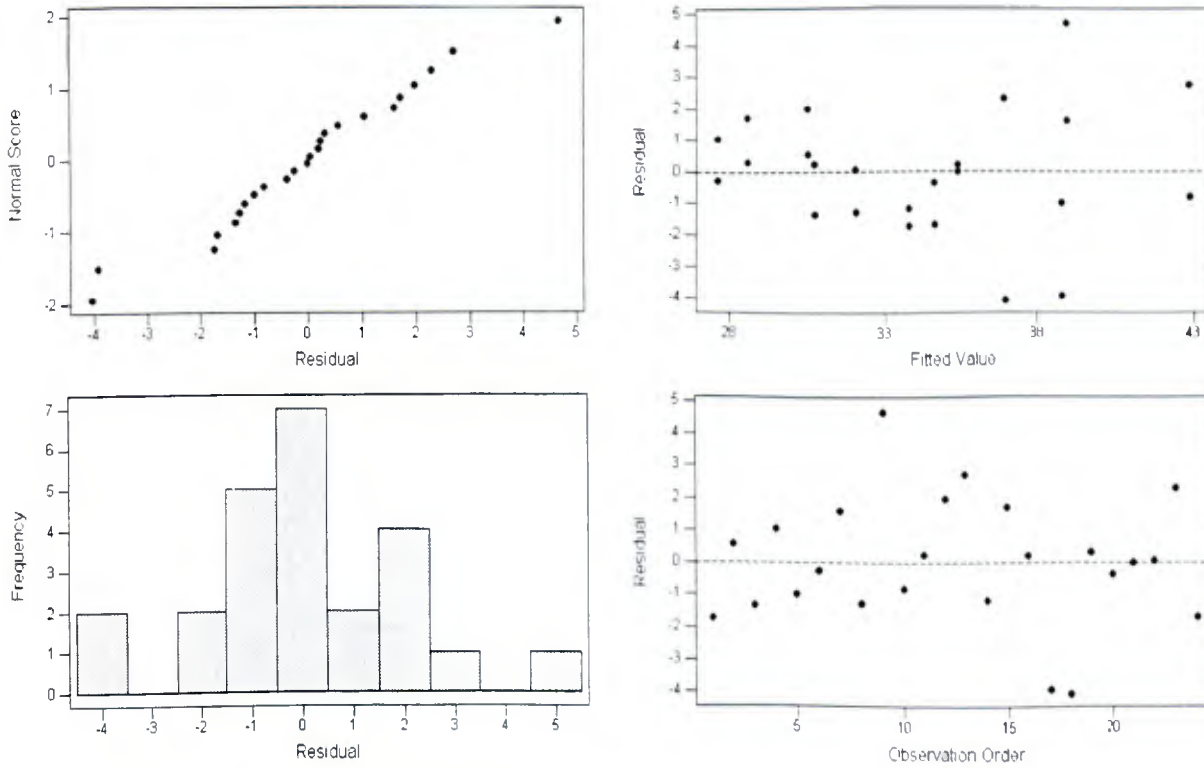


Figura F.11 – Gráficos da análise residual do modelo de regressão linear com três regressores definido para o percentual médio de extração de níquel em meio sulfúrico.

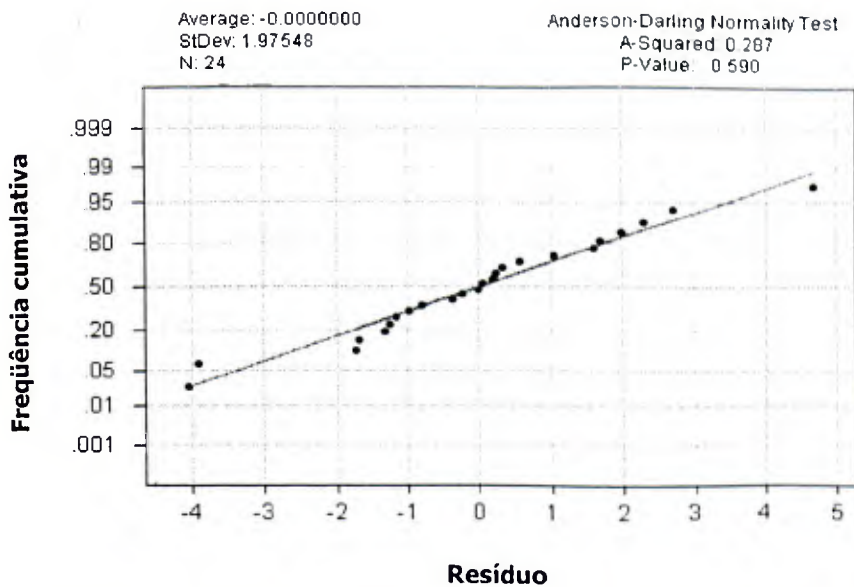


Figura F.12 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos do modelo de regressão linear definido para o percentual médio de extração de níquel em meio sulfúrico.

Dissolução de níquel em meio clorídrico

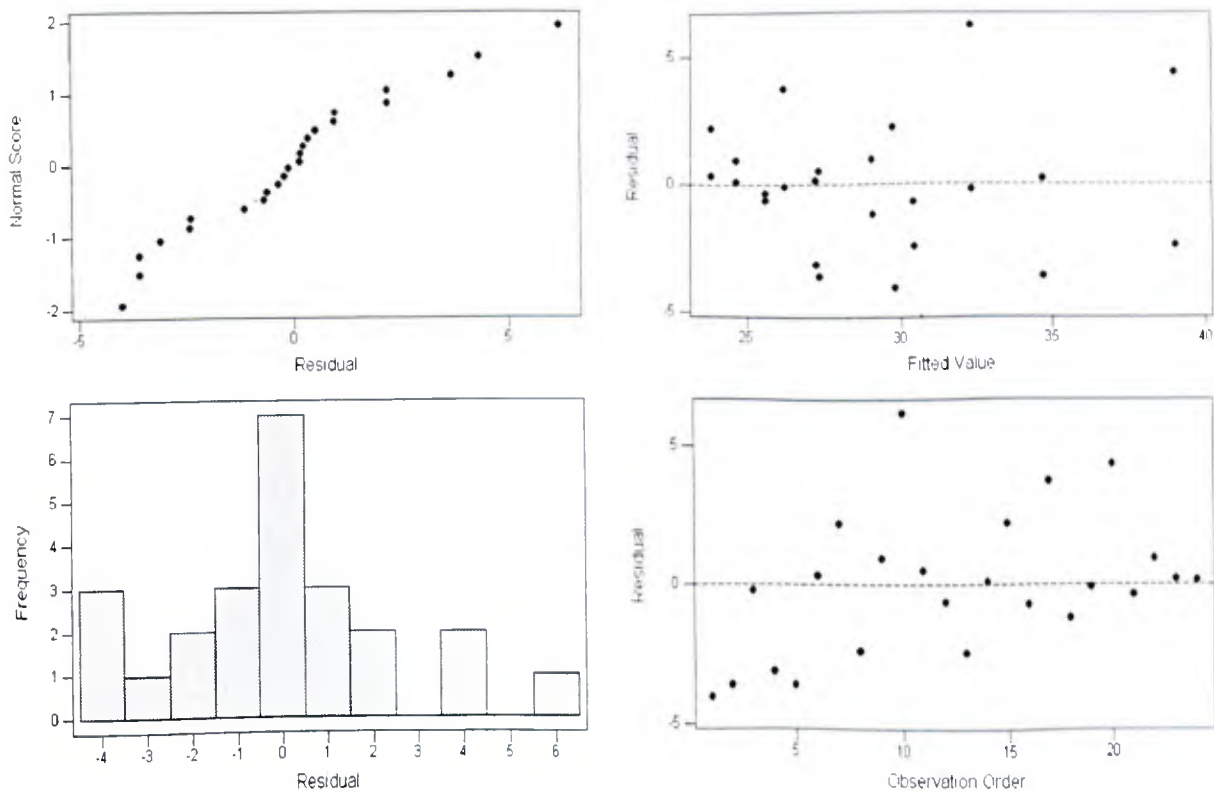


Figura F.13 – Gráficos da análise residual do modelo de regressão linear com três regressores definido para o percentual médio de extração de níquel em meio clorídrico.

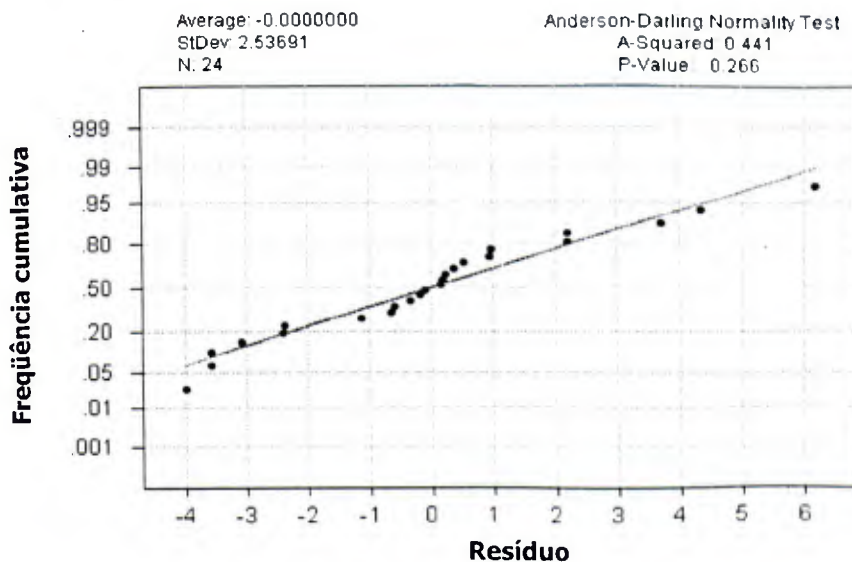


Figura F.14 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos do modelo de regressão linear com três regressores definido para o percentual médio de extração de níquel em meio clorídrico.

Dissolução de níquel em meio sulfúrico

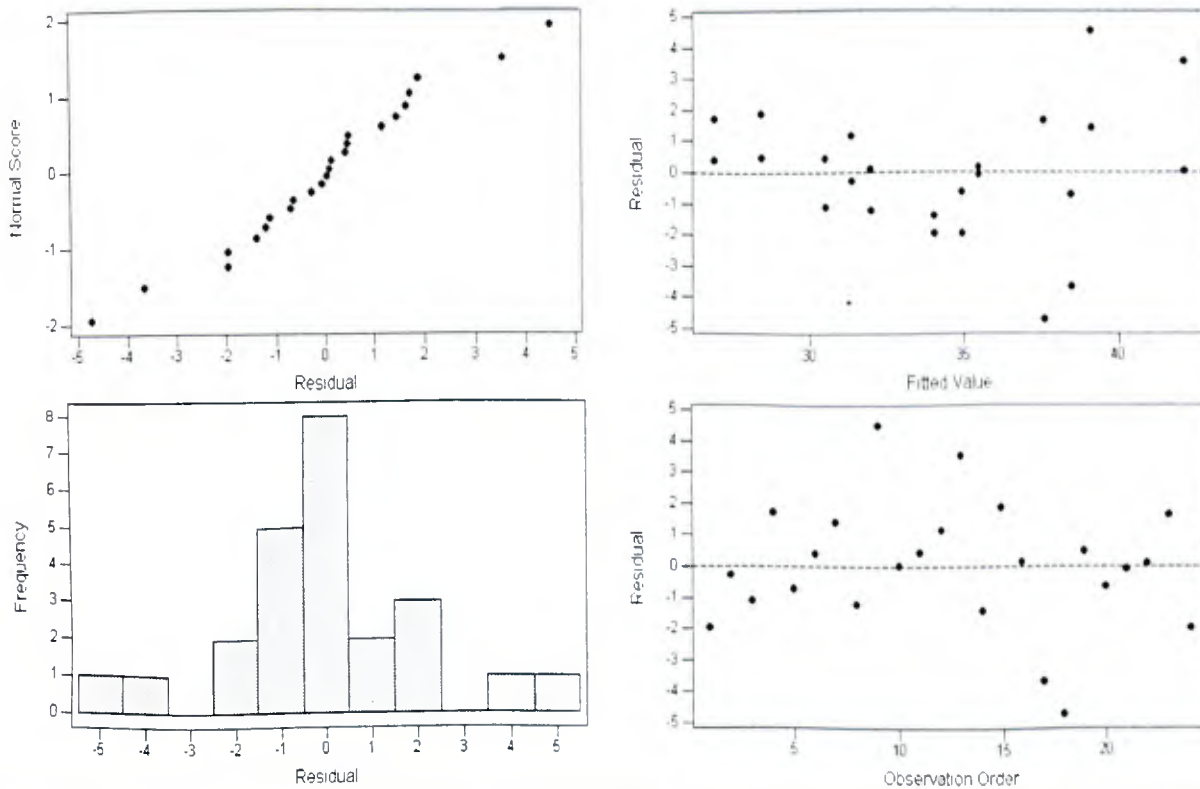


Figura F.15 – Gráficos da análise residual do modelo de regressão linear com dois regressores definido para o percentual médio de extração de níquel em meio sulfúrico.

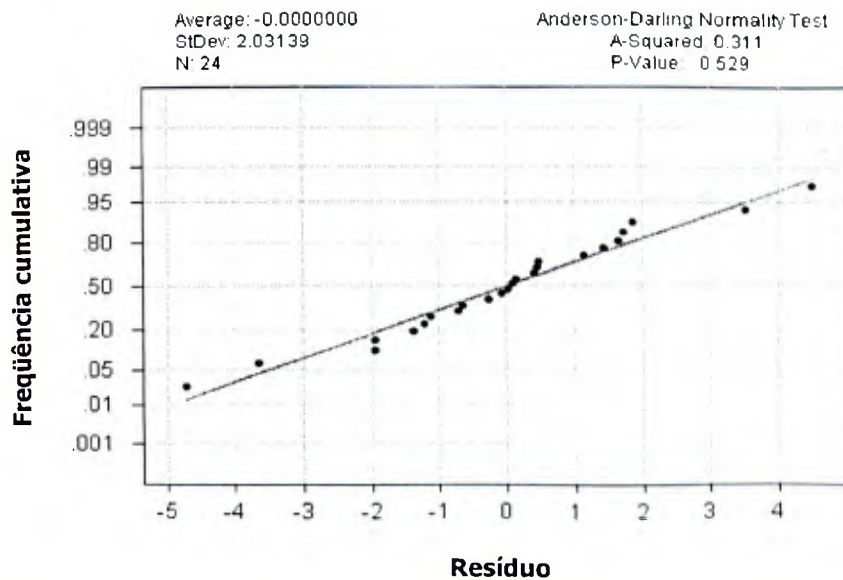


Figura F.16 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos do modelo de regressão linear com dois regressores definido para o percentual médio de extração de níquel em meio sulfúrico.

Dissolução de níquel em meio clorídrico

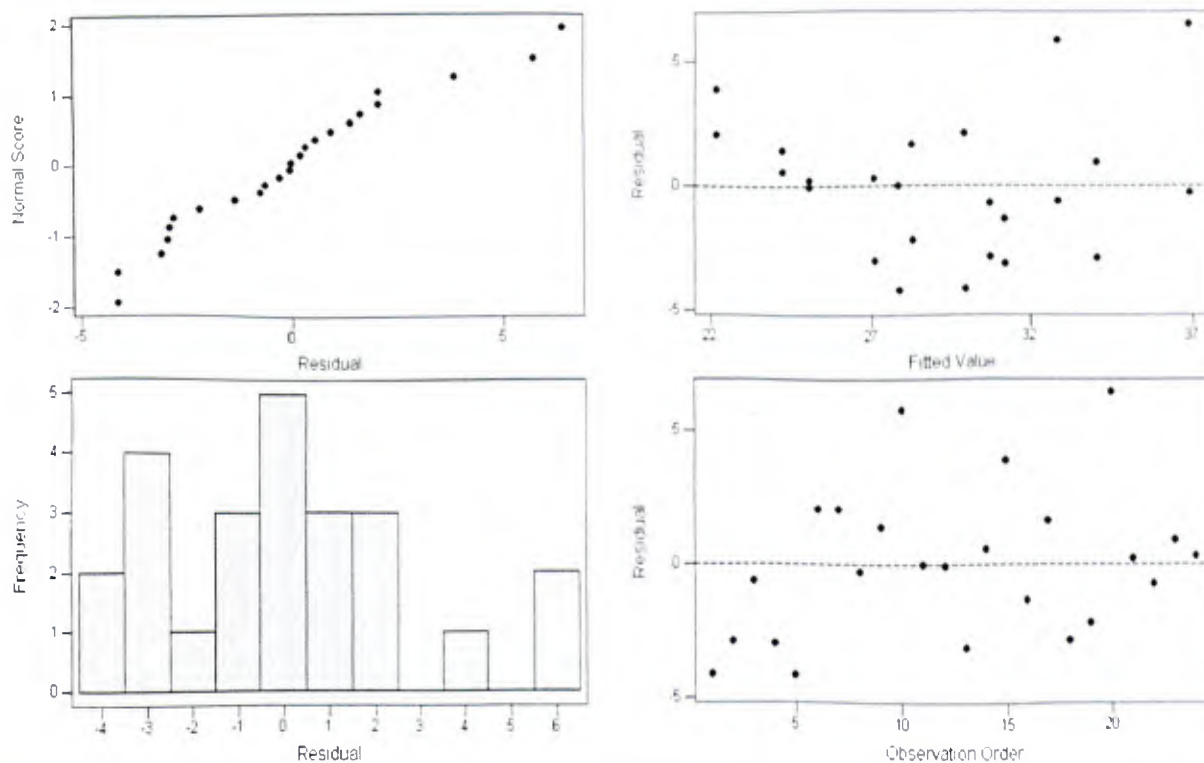


Figura F.17 – Gráficos da análise residual do modelo de regressão linear com dois regressores definido para o percentual médio de extração de níquel em meio clorídrico.

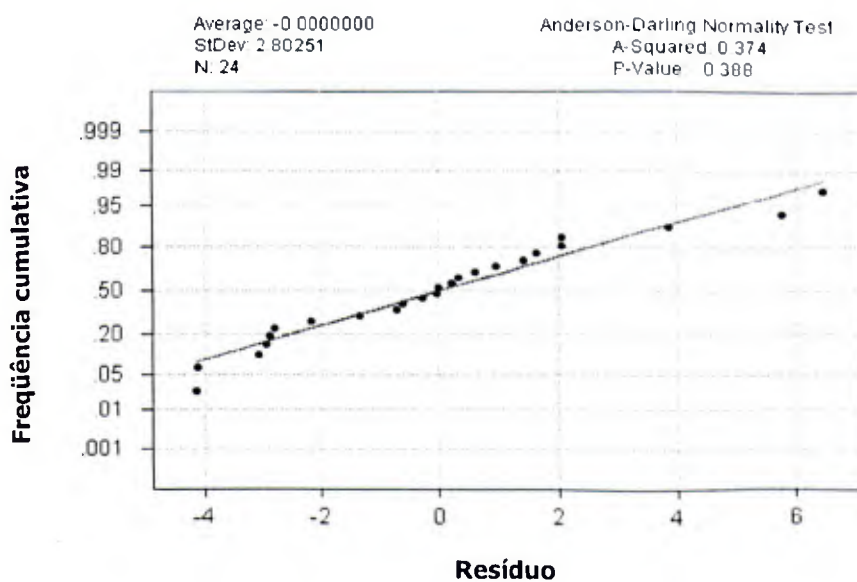


Figura F.18 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos do modelo de regressão linear com dois regressores definido para o percentual médio de extração de níquel em meio clorídrico.