

ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE CÁLCIO DA LAMA SAPPORO PARA PRODUÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO E ÓXIDO DE CÁLCIO

Gerlison Timoteo Gomes (gtimoteogomes@my.uri.edu)

Aluno de graduação do curso de Engenharia Química

Marcela Luiza Caldeira Santos (marcelaluiza_santos@hotmail.com)

Aluno de graduação do curso de Engenharia Química

Marilene Rufino Eloi (mari17891@hotmail.com)

Aluno de graduação do curso de Engenharia Química

Marcos Roberto Teixeira Halasz (halasz@fsjb.edu.br)

Professor cursos de Engenharia FAACZ

RESUMO

Para a produção de aço as indústrias siderúrgicas geram resíduos que muitas vezes são lançados no meio ambiente. Este trabalho tem como objetivo recuperar o cálcio presente na lama Sapporo que é um resíduo siderúrgico, ela também possui outras substâncias presente em sua composição. Para realizar a análise de cálcio nesta lama, dispôs do método titulométrico, utilizado EDTA como agente titulante. As titulações foram realizadas em triplicata para diminuir possíveis erros. Utilizando concentrações de ácido clorídrico entre 0,8 a 2,3 M e tempos 5, 10 e 15 minutos para extração de cálcio e posteriormente a produção de carbonato de cálcio e óxido de cálcio. Com o uso do software específico foi realizado o estudo das variáveis que poderiam vir a interferir no procedimento, sendo elas tempo, concentração da solução e razão líquido sólido para 42 experimentos. No processo de carbonatação foram determinados três tempos diferentes e observou que com o tempo de 10 minutos obteve um rendimento de 68,4% e de 20 e 30 minutos tiveram rendimento de aproximadamente 100%, podendo observar que o tempo de carbonatação influencia no processo e que as amostras não possuíam somente cálcio, mas também impurezas.

PALAVRAS-CHAVE: Extração de Cálcio, Lama Sapporo, Carbonatação, Calcinação.

1 – INTRODUÇÃO

A indústria do aço por muito tempo vem sendo elemento chave em mudanças de dimensões globais, pois possibilita edificações elaboradas e construções na área de transportes. Sendo a siderurgia uma das maiores vertentes industriais, sua produção cresce à medida que a urbanização aumenta (WORLD STEEL, 2015). A produção de aço gera efluentes que requerem tratamentos cuidadosos por serem altamente poluentes. As empresas têm buscado sustentabilidade em seus processos, gerando assim coprodutos para não só minimizar liberação de CO₂, mas também incrementar eficiência (BOSON, 2008).

Tendo em vista que são geradas aproximadamente 34 toneladas de aço por ano, havendo grande geração de resíduos, com isto cresce a necessidade de remoção e reuso dos mesmos (WORLD STEEL, 2015). Algumas escórias de siderurgia têm alto teor de cálcio em sua composição, este presente estudo propõe a extração de cálcio da lama Sapporo para gerar carbonato de cálcio e óxido de cálcio de alta pureza. Para tal, a lama de alto forno analisada deve passar por solução extratora, posterior remoção de impurezas, carbonatação e então calcinação. Portanto, isso vem a dar base para refletir quanto a viabilidade econômica dessa geração de coproduto para uma siderurgia sustentável.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As indústrias siderúrgicas têm gerado muitos resíduos, minimizando impactos ambientais que os mesmos podem causar, vários autores comprovaram a produção de CaCO_3 e CaO de alta pureza extraindo cálcio desses resíduos (MOHENG et al., 2015).

A tabela 1 fornece alguns autores, seus respectivos processos de extração de cálcio e resultados, destacando SOBRAL (1995) e NIENCZEWSKI (2009). Sobral (1995) realizou um experimento de extração de cálcio para produção de CaCO_3 com pureza elevada utilizando como solução extratora o MEA.HCl, comprovou com análises de absorção atômica que o produto formado possuía um grau de pureza maior que 99%. Já NIENCZEWSKI (2009) utilizando HCl e HNO_3 como soluções extratoras de cálcio, verificou a influência de vários parâmetros e produziu CaCO_3 com pureza elevada.

Tabela 1 - Comparativo de procedimentos de extração de cálcio

Autor	Granulometria da amostra (µm)	Solução extratora de cálcio	Concentração da solução extratora de cálcio (M)	Tempo de extração de cálcio (min)	Razão líquido sólido	Temperatura (°C)	Pureza do CaCO_3
NIENCZEWSKI (2009)	425	HCl e HNO_3	0,6 e 1,2	15	50 kg solução/ 1 kg resíduo	25°C	97%
SOBRAL (1995)	*NC	MEA.HCl	1,0	15	2 mol HCl / 1 mol Ca^{2+}	25	> 99%
DRINKARD Jr. e WOERNER (1999)	*NC	HNO_3	*NC	*NC	*NC	*NC	-
SAID et. al. (2013)	125	NH_4NO_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ e NH_4Cl	2,0	40	1 L solução/ 5 g resíduo	30°C	*NC

3. METODOLOGIA

Um método para se produzir o CaCO_3 e CaO a partir da extração de cálcio contido na lama Sapporo, está presente no fluxograma apresentado na Figura 1, onde o foco é produzir aços planos de alta qualidade para atender às demandas dos mais exigentes setores. A lama sapporo é um resíduo gerado na etapa de lavagem de sucatas e escórias na produção de aço, esta contém aproximadamente 34% de óxido de cálcio.

A lama Sapporo utilizada no procedimento apresentava-se com alto teor de umidade sendo então seca em estufa a 60 °C, com o tempo de secagem de 35 horas para eliminar a umidade. A lama utilizada no processo foi a mesma usada por Moheng et al. (2015) já caracterizada.

A ferramenta utilizada para o estudo das influências das variáveis na extração de cálcio do resíduo foi software JMP Statistical Discovery da SAS, que combina a estatística com gráficos dinâmicos e retrata o efeito de uma variável no processo. Uma árvore de experimentos foi construída, conforme figura 2, definindo como tratamento do procedimento a réplica, que consiste em realizar o experimento duas vezes a fim de confirmar a possibilidade de reprodução dos resultados. Dessa forma, ao invés de 21 experimentos foi obtido um total de 42. O resultado para cada experimento é definido como Y, foram realizadas três amostras de cada experimento para validação do resultado da análise de quantidade de cálcio extraída por análise titulométrica.

A amostra e a solução extratora foram inseridas em um reator, com tempo pré-determinado para cada experimento, logo após, filtrada para remoção dos resíduos sólidos. O cálcio extraído foi determinado através de uma titulação com o agente complexante EDTA.

Figura 1: Etapas do procedimento.

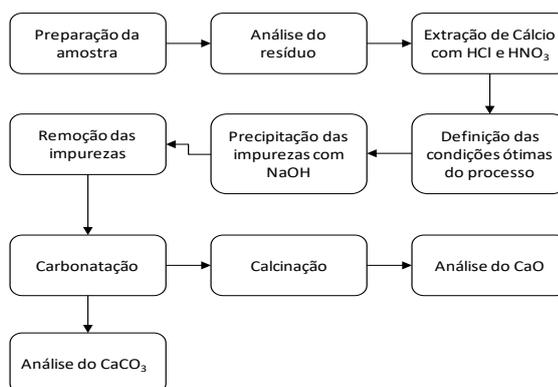
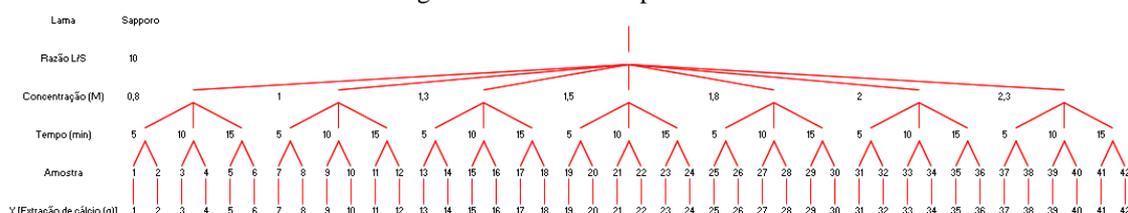


Figura 2: Árvore do experimento.



Fonte: Software JMP.

Após análises das variáveis influentes no processo, realizou-se outras 3 extrações para seguir para a etapa de precipitação de impurezas e posterior carbonatação. A extração do cálcio se dá pela formação do CaCl_2 , este solúvel, outros compostos metálicos também podem formar cloretos solúveis, gerando impurezas no produto final. Para minimizar ou eliminar as impurezas, foi adicionado NaOH (0,5 M), elevando o pH da solução para 9,5, onde os metais da solução precipitam em sua forma de hidróxidos, exceto o Ca e o Mg .

Realizou-se uma filtração e a solução seguiu para a etapa de carbonatação, onde borbulhou-se CO_2 a 99,99% de pureza $3 \text{ cm}^3/\text{min}$, controlada por um rotâmetro, durante 10, 20 e 30 minutos a pressão atmosférica e temperatura ambiente. Após os tempos de carbonatação, as soluções foram filtradas a vácuo e os precipitados formados foram secos na estufa a 60°C para cálculo do rendimento. Parte do CaCO_3 obtido foi analisado por difração de raio X, a outra parte seguiu para a etapa de calcinação.

O CaCO_3 produzido foi colocado na mufla com temperatura inicial de 25°C , elevando-a 20°C a cada 1 minuto até atingir 900°C permanecendo até totalizar 2 horas de calcinação. Determinou-se a quantidade de CaO produzido. O produto foi encaminhado para análise de difração de raio X. A tabela 2 mostra as variáveis que podem interferir na extração do cálcio, além de outros dados.

Tabela 2: Dados utilizados para extração de cálcio.

Variável	Nível (-)	Teoria	Previsão
Solução	HCl	Seletividade	-
Concentrações das soluções extratoras de cálcio	0,8 M 1 M 1,3 M 1,5 M 1,8 M 2 M 2,3 M	Estequiometria das reações	↑Concentração : ↑Extração de cálcio
Razão líquido sólido	10 mL solução / 1 g escória	-	↑Razão : ↑Extração de cálcio
Tempos de extração	5 min 10 min 15 min	Cinética das reações	↑Tempo : ↑Extração de cálcio

4. RESULTADOS E DISCUSÕES

A lama Sapporo contém 34% de CaO. A amostra do resíduo estava armazenada em recipiente fechado, seca, com distribuição granulométrica realizada. Segundo MOHENG et al (2015), a amostra possui 31,14% de granulometria igual e inferior a 420 µm, sendo esta utilizada para dar seguimento as análises.

Após as extrações, foram realizadas titulações para determinar o teor de cálcio nas amostras. Calculou-se a quantidade em gramas de cálcio extraído. A tabela 3, mostra os resultados da extração em gramas. Destaca-se as amostras 4 e 42, por conterem menor e maior quantidade de cálcio extraído, respectivamente.

Tabela 3: Resultados das extrações.

FACTORS						ANSWER
Lama	Razão L/S	Concentração	Tempo	Amostra	Y [Extração de cálcio (g)]	
Lama Sapporo	10	0,8	5	1		2,3256
Lama Sapporo	10	0,8	5	2	2	2,1375
Lama Sapporo	10	0,8	10	3	3	2,3459
Lama Sapporo	10	0,8	10	4	4	2,1258
Lama Sapporo	10	0,8	15	5	5	2,4560
Lama Sapporo	10	0,8	15	6	6	2,3994
Lama Sapporo	10	1	5	7	7	3,0339
Lama Sapporo	10	1	5	8	8	3,1796
Lama Sapporo	10	1	10	9	9	3,5055
Lama Sapporo	10	1	10	10	10	3,1689
Lama Sapporo	10	1	15	11	11	3,5897
Lama Sapporo	10	1	15	12	12	3,3986
Lama Sapporo	10	1,3	5	13	13	4,8993
Lama Sapporo	10	1,3	5	14	14	4,4443
Lama Sapporo	10	1,3	10	15	15	4,4582
Lama Sapporo	10	1,3	10	16	16	4,6423
Lama Sapporo	10	1,3	15	17	17	5,0400
Lama Sapporo	10	1,3	15	18	18	4,7517
Lama Sapporo	10	1,5	5	19	19	5,5128
Lama Sapporo	10	1,5	5	20	20	5,5268
Lama Sapporo	10	1,5	10	21	21	5,7793
Lama Sapporo	10	1,5	10	22	22	5,7993
Lama Sapporo	10	1,5	15	23	23	5,0278
Lama Sapporo	10	1,5	15	24	24	4,9637
Lama Sapporo	10	1,8	5	25	25	6,4903
Lama Sapporo	10	1,8	5	26	26	6,3460
Lama Sapporo	10	1,8	10	27	27	7,0289
Lama Sapporo	10	1,8	10	28	28	7,0362
Lama Sapporo	10	1,8	15	29	29	6,4254
Lama Sapporo	10	1,8	15	30	30	7,1083
Lama Sapporo	10	2	5	31	31	6,6637
Lama Sapporo	10	2	5	32	32	6,7332
Lama Sapporo	10	2	10	33	33	6,9710
Lama Sapporo	10	2	10	34	34	7,2114
Lama Sapporo	10	2	15	35	35	8,1626
Lama Sapporo	10	2	15	36	36	8,0558
Lama Sapporo	10	2,3	5	37	37	8,9138
Lama Sapporo	10	2,3	5	38	38	8,8401
Lama Sapporo	10	2,3	10	39	39	8,6957
Lama Sapporo	10	2,3	10	40	40	8,1180
Lama Sapporo	10	2,3	15	41	41	9,2703
Lama Sapporo	10	2,3	15	42	42	10,4105

Analisando numericamente os resultados, temos a tabela 4 que permite dizer quantitativamente o quanto a variável afeta no sistema. Verificamos que X1 (concentração) foi a variável que influenciou aproximadamente 96% do experimento, enquanto a variável X2 (tempo) e a amostra praticamente não influenciaram o sistema. A variável determinante no sistema foi a concentração das amostras, quanto maior sua concentração, mais cálcio foi extraído, já o tempo pouco influenciou. Entretanto, quanto maior a concentração, mais impurezas são extraídas, menor será o pH, necessitando de maior quantidade de solução para elevá-lo, ocasionando maior custo. Verificamos que a maior extração de cálcio foi nas amostras 41 e 42, porém houve uma variação muito grande entre réplicas, a previsão pode não bater, não é recomendado utilizar essa configuração.

Tabela 4: Análise de Variância.

Component	Var		Sqrt(Var)			
	Component	% of Total	20	40	60	80
Total	5,6617220	100,0				
X1	5,4280809	95,9				
X2[X1]	0,1672768	3,0				
AMOSTRA	0,0663642	1,2				
X1*AMOSTRA	0,0000000	0,0				
X2*AMOSTRA[X1]	0,0000000	0,0				
Within	0,0000000	0,0				

A melhor condição de extração do cálcio é a concentração variando entre 1,5 M e 1,8 M no menor tempo, visando, conforme mostrado na tabela 3. O procedimento foi sequenciado utilizando a concentração de 1,3 M, visto que a concentrações de 0,8 M a 1 M não extraíram todo o cálcio da lama. As impurezas foram precipitadas com NaOH 0,5 M, o filtrado seguiu para a carbonatação, onde houve formação de precipitado com o ajuste do pH, demonstrando a formação do CaCO_3 . O precipitado foi seco na estufa a 60°C , pesado após o resfriamento, os resultados obtidos seguem na tabela 5.

Tabela 5: Rendimento na carbonatação.

Carbonatação	Peso (g)	Rendimento (%)
1 (10 min)	2,9090	68,44
2 (20 min)	5,5706	$\cong 100$
3 (30 min)	5,5755	$\cong 100$

Verificou-se que o tempo de carbonatação influenciou no produto formado, conforme tabela 5. As amostras 2 e 3 obtivemos aproximadamente 100% de rendimento. Através de uma análise de difração de raio X das amostras de carbonatação e calcinação, verificou-se que no gráfico 1, onde a carbonatação foi de 30 min., há um alto teor de cálcio e algumas impurezas de magnésio na forma de $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$. O cálcio está presente na forma cristalina calcita (CaCO_3) e na forma $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ em grande quantidade. A amostra carbonatada por 20 min. verificou-se um alto teor de cálcio e algumas impurezas, provavelmente a amostra foi contaminada por conter uma pequena quantidade de phloroglucinoldihydrate. O cálcio está presente em grande quantidade na forma de $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$, uma quantidade razoável na forma de calcita (CaCO_3) e um pequena quantidade na forma de (CaCO_3) , conforme gráfico 2. No gráfico 3, a amostra foi carbonatada por 10 min., verificamos ausência de impurezas porém o cálcio está presente em grande quantidade na forma de $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ e uma quantidade razoável na forma de calcita (CaCO_3). Desta forma, não foi possível obtermos um CaCO_3 com alto grau de pureza para a amostra de lama.

A análise de difração de raios X da amostra calcinada por 30 min, conforme gráfico 4, indicou a predominância do cálcio na forma de $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ em grande quantidade e uma pequena quantidade de magnésio na forma de (MgO) . A amostra calcinada em 20 minutos, conforme gráfico 5, apresentou uma predominância de cálcio na forma de óxido de cálcio (CaO), uma pequena quantidade de cálcio na forma de $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ e uma pequena quantidade de impureza, sendo esta o magnésio na forma de (MgO) . Já a amostra calcinada em 10 minutos, conforme gráfico 6, apresentou uma amostra contendo óxido de cálcio (CaO) e uma pequena quantidade de cálcio na forma de $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$.

Gráfico 1: Análise de DRX do CaCO_3 em 30 minutos.

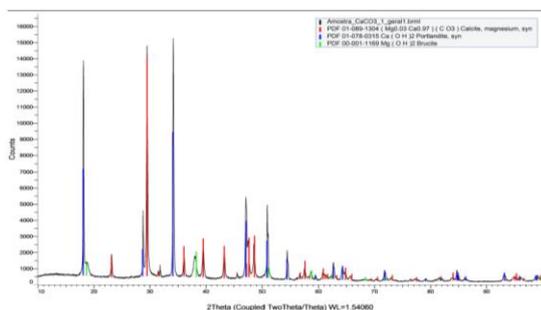


Gráfico 2: Análise de DRX do CaCO_3 em 20 minutos.

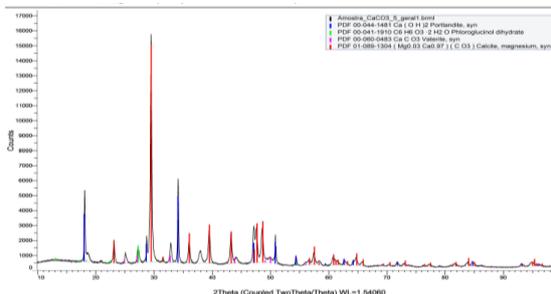


Gráfico 3: Análise de DRX do CaCO_3 em 10 minutos.

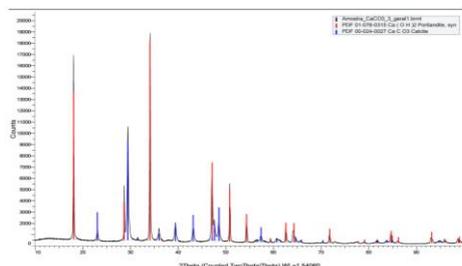


Gráfico 4: Análise de DRX do CaO em 30 minutos.

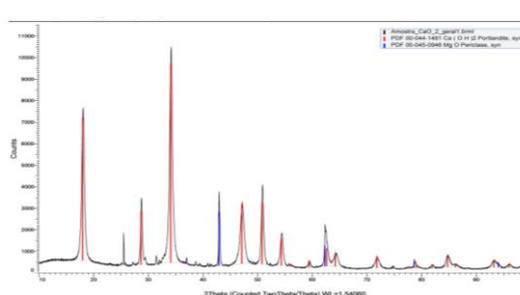


Gráfico 5: Análise de DRX do CaO em 20 minutos.

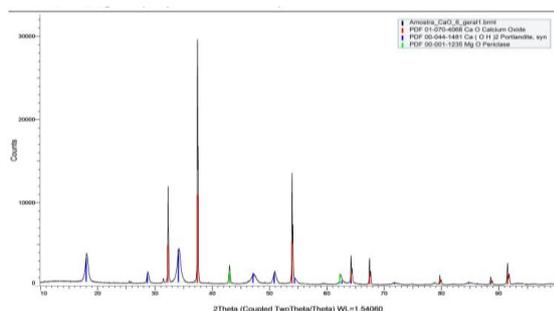
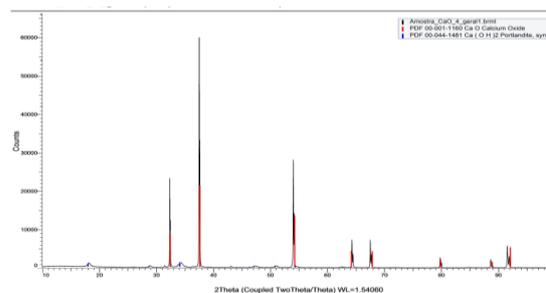


Gráfico 6: Análise de DRX do CaO em 10 minutos.



5 – CONCLUSÕES OU CONSIDERAÇÕES FINAIS

Levando em consideração as características apresentadas pela amostra, por conter um alto teor de umidade, a implantação em larga escala acarretaria num alto custo no processo de secagem da mesma. Diante das análises apresentadas estatisticamente e graficamente pelo Software JMP, comprovamos que a variável que afeta o sistema é a concentração, conforme MOHENG et al (2015) mencionaram em seu trabalho. Quanto maior a concentração maior é a extração, porém aumenta a quantidade de impurezas extraídas, que neste caso é um fator muito relevante. Analisando o rendimento da extração verificamos que o tempo de carbonatação influenciou na mesma. No tempo de 10 minutos observou-se um percentual de 68,44% de rendimento, já as amostras carbonatadas nos tempos de 20 e 30 min foram obtidos rendimentos de aproximadamente 100 %. Com base na difração de raio X, verificamos que os produtos da carbonatação não possuem elevado grau de pureza como foram encontrados por MOHENG et al., (2015).

6 – REFERÊNCIAS

1. BOSON, P. H. G., Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico: Panorama do Setor Siderúrgico. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2008
2. DRINKARD Jr., W. F.; WOERNER, H. J., Separation of calcium from metal compounds. United States Patent, number 5.980.842. Estados Unidos, 1999.
3. MOHENG, et al. Estudo da extração de cálcio de resíduos siderúrgicos para produção de carbonato de cálcio e óxido de cálcio. FAACZ, Aracruz – ES, 2015.
4. NIENCZEWSKI, J. R., Carbonatação de Escória de Aciaria: Uma Alternativa para o Sequestro de CO₂. Dissertação Mestrado - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. 2009.
5. SAID, A.; MATTILA, H. P.; JÄRVINEN, M.; ZEVENHOVEN, R., Production of precipitated calcium carbonate (PCC) from steelmaking slag for fixation of CO₂. Journal Applied Energy, 18 jan. p. 765-771. 2013.
6. SOBRAL, F. E., Procedimento alternativo de preparação de carbonato de cálcio precipitado de elevada pureza. Dissertação (Pós-Graduação em Química Inorgânica) - UFC. 1995.
7. Software JMP Disponível em: http://www.jmp.com/en_us/events/getting-started-with-jmp/resources.html Acesso em 25 de agosto de 2016.
8. World Steel Association. World Steel in Figures 2015. Disponível em: <<https://www.worldsteel.org/World-Steel-FiguresWorld%20Steel%20in%20%202015.pdf>>. Acesso em: 13 jun. 2016.