



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

**IVON LOURENÇO CHAVES**

**ANÁLISE DO DESEMPENHO DE UM PROCESSO HIDROMETALÚRGICO  
DE SEPARAÇÃO DE ÓXIDOS DA ESCÓRIA DE CONVERSOR A OXIGÊNIO  
OBTIDA NO PROCESSO BSSF COM A VARIAÇÃO DOS REAGENTES HCl E  
CH<sub>3</sub>COOH**

**FORTALEZA**

**2017**

IVON LOURENÇO CHAVES

**ANÁLISE DO DESEMPENHO DE UM PROCESSO HIDROMETALÚRGICO  
DE SEPARAÇÃO DE ÓXIDOS DA ESCÓRIA DE CONVERSOR A OXIGÊNIO  
OBTIDA NO PROCESSO BSSF COM A VARIAÇÃO DOS REAGENTES HCl E  
CH<sub>3</sub>COOH**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Jeferson Leandro Klug

Co-orientadora: Prof. Dr. Helena Becker

Fortaleza 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- C438a Chaves, Ivon Lourenço.  
Análise do desempenho de um processo hidrometalúrgico de separação de óxidos da escória de conversor a oxigênio obtida no processo BSSF com a variação dos reagentes HCL e CH<sub>3</sub>COOH / Ivon Lourenço Chaves. – 2017.  
47 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Prof. Jeferson Leandro Klug.  
Coorientação: Profa. Dra. Helena Becker.
1. Processo hidrometalúrgico de separação de oxidos. 2. Escória de conversos a oxigênio. 3. Escória obtida no processo BSSF. I. Título.
-

IVON LOUREÇO CHAVES

**ANÁLISE DO DESEMPENHO DE UM PROCESSO HIDROMETALÚRGICO  
DE SEPARAÇÃO DE ÓXIDOS DA ESCÓRIA DE CONVERSOR A OXIGÊNIO  
OBTIDA NO PROCESSO BSSF COM A VARIAÇÃO DOS REAGENTES HCl E  
CH<sub>3</sub>COOH**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr.- Ing. Jeferson Leandro Klug (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Helena Becker (Co-orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Engenheiro Químico Hilder Caldas

Dedico este trabalho á Deus, á minha família e  
aos meus amigos do Departamento de  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFC.

## AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a Deus pela força, saúde e foco que me possibilitou o término deste trabalho.

A minha mãe Ivone Chaves, aos meus pais José Eurino e Maurilho Pinheiro, as minhas irmãs, Leticia, Izadora e Sofia, ao meu irmão Diego Pinheiro, a minha madrinha Ivone Aguiar, ao meu padrinho Aguiar Júnior, a minha namorada Zinara Silverio, ao meu amigo João Carlos, e todos os familiares que contribuíram com a minha formação pessoal e acadêmica, por todos os conselhos, por todo o carinho, toda ajuda sem medidas, por todos os sentimentos vividos juntos.

Aos amigos que ganhei durante minha jornada acadêmica e que irei levar pelo resto da vida, pela amizade, pela confiança, pelos estudos juntos, por serem companheiros de guerra.

Ao Péricles Mendes e todos do laboratório de fundição (LAF) da UFC do Departamento de engenharia metalúrgica e de materiais, por toda a ajuda recebida para a realização desse trabalho.

Ao químico Samuel Medeiros, por todos os conhecimentos passados, pelas melhorias agregadas ao trabalho e todo apoio imensurável na produção desse trabalho.

Ao laboratório de química ambiental (LAQA) da UFC, por todo apoio recebido e tempo empregado para a execução desse trabalho e realização das análises.

Agradeço a todos os professores do departamento de engenharia metalúrgica e de materiais, que me proporcionaram o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, por tanto que se dedicaram a mim, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender.

Ao meu orientador professor Dr.-Ing Jeferson Klug, pela confiança, ajuda e credibilidade dada.

A minha co-orientadora professora Dra. Helena Becker, pelo espaço concedido e pelas análises feitas para realização desta pesquisa, além de todo conhecimento passado.

Ao Eng. Hilder Caldas, pelo aceite ao convite à banca examinadora e pela contribuição dada a este trabalho.

A todos que contribuíram para minha formação, o meu muito obrigado.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”.

José de Alencar

## RESUMO

As escórias de conversor a oxigênio contêm alto teor de óxido de ferro porque são produzidas em condições oxidantes, o que torna difícil a sua aplicação para a produção de cimento, como exemplo o cimento Portland. Neste trabalho uma amostra de escória de conversor a oxigênio, tratada pelo processo Baosteel Slag Short Flow technology (BSSF) cedida por uma indústria siderúrgica brasileira, foi caracterizada por fluorescência de raios-X, e então passou por um processo hidrometalúrgico, previamente conhecido, de lixiviação ácida para a separação dos óxidos da escória fornecida. A separação ocorre da seguinte forma: O ácido durante a lixiviação ataca a fase majoritária da escória separando em dois produtos: Um resíduo com alto teor de óxido de ferro que pode vir a servir como agente refrigerante para o conversor a oxigênio, e um sobrenadante que poderá ser tratado posteriormente para servir de insumo para indústria cimenteira. O processo foi realizado para doze amostras, utilizando o ácido clorídrico e acético como reagentes da lixiviação, com seis concentrações diferentes para cada ácido (0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 mol. L<sup>-1</sup>). Em cada rota reacional de separação dos óxidos foram obtidos dois produtos, uma fração sólida com alto teor óxido de ferro e uma fração líquida com alto teor óxido de cálcio, onde a fração líquida deve passar por uma etapa posterior para precipitar o óxido branco, porém como o intuito do trabalho é analisar a eficiência de cada reagente na rota reacional, a mesma foi realizada até a obtenção das frações sólidas e líquidas como produtos do processo. Para cada amostra de fração sólida obtida foi realizada a técnica de fluorescência de raios-X, e cada fração líquida obtida foi analisada por análise qualitativa do sobrenadante, análise de ferro total e de cálcio. Os resultados das análises foram comparados com a composição da amostra de partida e conclui-se, através deste estudo, que a concentração molar e o tipo de ácido utilizado no processo hidrometalúrgico influenciam no rendimento do processo, onde os melhores resultados foram para as frações lixiviadas com concentração de 2M de HCl e com concentração de 5M de CH<sub>3</sub>COOH, pois apresentaram um melhor desempenho na separação da fase majoritária da escória em um resíduo rico em ferro e um sobrenadante rico CaO.



## ABSTRACT

Oxygen converter slags contain high iron oxide content because they are produced under oxidizing conditions, which makes it difficult to apply them to cement production, such as Portland cement. In this work, a sample of oxygen-slag, treated by the Baosteel Slag Short Flow technology (BSSF) process provided by a Brazilian steel industry, was characterized by X-ray fluorescence, and then underwent a previously known hydrometallurgical process of acid leaching for the separation of the oxides from the slag provided. The separation takes place as follows: The acid during leaching attacks the bulk phase of the slag separating into two products: A residue with high content of iron oxide that may serve as refrigerant for the oxygen converter, and a supernatant that can be treated later to serve as input to the cement industry. The process was carried out for twelve samples, using hydrochloric and acetic acid as leaching reagents, with six different concentrations for each acid (0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0 mol L<sup>-1</sup>). In each oxidation separation reaction, two products were obtained: a solid fraction with a high iron oxide content and a high calcium oxide liquid fraction, where the liquid fraction had to pass through a later stage to precipitate the white oxide, as the purpose of the work is to analyze the efficiency of each reagent in the reaction route, it was carried out until obtaining the solid and liquid fractions as process products. For each solid fraction sample obtained, the X-ray fluorescence technique was performed, and each liquid fraction obtained was analyzed by qualitative analysis of the supernatant, total iron and calcium analysis. The results of the analyzes were compared with the composition of the starting sample and it was concluded from this study that the molar concentration and type of acid used in the hydrometallurgical process influence the yield of the process, where the best results were for the leached fractions with a concentration of 2M HCl and with 5M concentration of CH<sub>3</sub>COOH, as they presented a better performance in the separation of the majority phase of the slag in an iron-rich residue and a rich CaO supernatant.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema do processo de produção do aço em conversor a oxigênio: (1) carregamento da sucata; (2) carregamento do gusa; (3) sopro de oxigênio; (4) vazamento do aço, e; (5) vazamento da escória .....	15
Figura 2 - Estrutura cristalina formadas pela polimerização do silício com oxigênio. ...	16
Figura 3 - Representação da estrutura cristalina da sílica após despolimerização .....	17
Figura 4 - Deterioração em pista com a utilização de escória não curada.....	20
Figura 5 - Tratamento da escória de conversor a oxigênio pelo processo BSSF .....	21
Figura 6 - Amostra de escória de conversor a oxigênio tratada pelo processo BSSF ....	22
Figura 7 - Esquema de obtenção dos óxidos de ferro.....	23
Figura8- (a)borbulhamento; (b) resultado da lixiviação; (c) filtração .....	24
Figura 9 - (a) fração sólida; (b) sobrenadante fração líquida .....	25
Figura 10 - Teste qualitativo para identificação de ferro no sobrenadante .....	29
Figura 11 - Gráfico da curva de calibração da análise de ferro com ortofenantrolina: .	33
Figura 12 - Gráfico porcentagem de ferro em ácido clorídrico:.....	34
Figura 13 - Gráfico porcentagm de ferro em ácido acético :.....	35
Figura 14 - Gráfico comparação entre eficiencia de extração de ferro para o HCl e o CH <sub>3</sub> COOH.....	36
Figura 15 - Gráfico de porcentagem de óxido de cálcio em ácido clorídrico .....	37
Figura 16 - Gráfico de porcentagem de óxido de cálcio em ácido acético.....	38
Figura 17 - Gráfico comparação entre a eficiência de extração de CaO para o HCl e o CH <sub>3</sub> COOH.....	39

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química elementar da amostra de partida por fluorescência de raios X .....	31
Tabela 2 - Composição química elementar das frações sólidas obtidos na rota de separação dos óxidos com diferentes concentrações de HCl por fluorescência de raios X. ....	33
Tabela 3 - Composição química elementar das frações sólidas obtidos na rota de separação dos óxidos com diferentes concentrações de CH <sub>3</sub> COOH por fluorescência de raios X. ....	33
Tabela 4 - Balanço de massa para o elemento ferro nas porções obtidas para o HCl ....	34
Tabela 5- Balanço de massa para o CaO nas porções obtidas para o HCl. ....	35
Tabela 6 - Balanço de massa para o elemento ferro nas porções obtidas para o CH <sub>3</sub> COOH.....	35
Tabela 7 - Balanço de massa para o elemento CaO nas porções obtidas para o CH <sub>3</sub> COOH. ....	36

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivos	13
1.1.1 Objetivo geral	13
1.1.2 Objetivos específicos	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 PRODUÇÃO DE AÇO E DE ESCÓRIA	14
2.2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DAS ESCÓRIAS DE ACIARIA	16
2.3 A EXPANSIBILIDADE DAS ESCÓRIAS DE ACIARIA	18
2.4 O processo BSSF	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 Processamento da amostra de partida	21
3.1.1 Moagem da amostra de partida	22
3.1.2 Tratamento com peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	22
3.2 Metodologia do processo hidrometalúrgico para separação dos óxidos	23
3.2.1 Caracterização dos produtos obtidos após o processo de separação	25
3.3 Caracterização das amostras	25
3.3.1 Fluorescência de raios-X (FRX)	25
3.3.2 Análise qualitativa do sobrenadante	26
3.3.3 Análise de ferro total	26
3.3.4 Análise de dureza total	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 Caracterização da amostra de partida	28
4.1.1 Fluorescência de raios-X (FRX)	28
4.2 Caracterização após rota de separação de óxidos	29
4.2.1 Análise qualitativa das soluções sobrenadante	29
4.2.2 Fluorescência de raios X	30
4.2.3 Análise de ferro total	33

4.2.4 Análise de cálculo	38
5 CONCLUSÃO	40
6 REFERÊNCIAS	41

## 1 INTRODUÇÃO

O conceito de resíduo para o setor industrial siderúrgico, foi modificado com a descoberta de que eles podem ter valor econômico e trazer ganhos ambientais. Escória, carepa, pó de aciaria, lama de alto-forno, pó de balão, dentre outros resíduos, estão sendo reutilizados como insumo em diversas aplicações no setor industrial. No mundo todo, estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de recuperar materiais de valor presentes nestes resíduos (ENERGY, 2015).

O que se espera é que tudo na indústria do aço se reaproveite, ou pelo menos, quase tudo. No Brasil, cerca de 19 milhões de toneladas de resíduos são gerados por ano na produção de aço nas indústrias, no entanto, 85% desses materiais são hoje reaproveitados como coprodutos (IABR, 2012). Muitas pesquisas vêm buscando o aperfeiçoamento das rotas de reciclagem ou recuperação dos materiais componentes das escórias, visando eliminação ou redução dos resíduos gerados, contribuindo de maneira decisiva para o conceito de “rejeito zero” (OLIVEIRA, 2004).

Na atualidade as escórias siderúrgicas são reutilizadas tendo um importante papel como matéria-prima para as mais diversas aplicações, tais como: fabricação de cimento, lastro ferroviário, base e sub-base rodoviária, fertilizantes e corretivos de solo (ABM, 2008).

A Baosteel Metal Company, indústria siderúrgica, desenvolveu uma tecnologia que vem sendo aplicada para o tratamento da escória de conversor a oxigênio (aciaria LD) (WORLDSTEEL ASSOCIATION, 2010). O processo BSSF, criado pela Baosteel, é diferente de processos tradicionais de tratamento de escória, pois reduz o potencial do impacto ambiental, ocorre em local fechado, sofre uma dinâmica refrigeração e, por fim, produz uma escória granulada (ENERGY, 2015).

O processo BSSF é um avanço metalúrgico no tratamento de escória de aciaria LD, que vem sendo aplicada em várias usinas siderúrgicas, tais como a Masteel, POSCO, JSW, dentre outras indústrias de grande e médio porte de produção de aço no mundo (MCNALLY, 2012).

O presente trabalho teve como desafio analisar a eficiência dos ácidos clorídrico e acético, ambos em concentrações de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mol L<sup>-1</sup>, em uma rota, previamente conhecida, de separação dos óxidos de ferro dos demais óxidos presentes (óxidos brancos) em uma escória de conversor a oxigênio que foi tratada processo pelo BSSF. A rota reacional é um processo hidrometalúrgico de lixiviação ácida, o ácido deve promover o ataque da estrutura da escória, visando à degradação dos óxidos que a compõem. A fração

obtida com alto teor de ferro pode ser utilizada como agente refrigerante em altos fornos siderúrgicos e a fração com baixo teor ferro pode ser utilizada na indústria de cimento. Para analisar a eficiência do HCl e CH<sub>3</sub>COOH, foram utilizadas fluorescência de raios-X (FRX) na fração sólida com alto teor de ferro, e técnicas de análise de ferro total e de cálcio para as frações líquidas com baixo teor de ferro.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo geral

Partindo de uma amostra de escória de conversor a oxigênio tratada pelo processo BSSF, que foi cedida por uma empresa siderúrgica, o objetivo geral deste trabalho foi analisar a eficiência do ácido acético e do ácido clorídrico, em diferentes concentrações, como reagentes de um processo hidrometalúrgico.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- (i) Utilizar uma rota hidrometalúrgica para separar a escória de conversor LD em duas frações, uma fração líquida rica em CaO e uma fração sólida rica em ferro.
- (ii) Quantificar a fração sólida obtido após o processo de separação dos óxidos por fluorescência (FRX) e balanço entre as massas, e o sobrenadante obtido após o processo, pela análise de cálcio e ferro total, a fim de avaliar a quantidade deles ainda presentes no líquido.
- (iii) Avaliar a eficiência e viabilidade da utilização dos ácidos HCl e CH<sub>3</sub>COOH, em concentrações de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mol l<sup>-1</sup>, no processo hidrometalúrgico de separação de óxidos da escória de conversor a oxigênio obtida no processo BSSF.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PRODUÇÃO DE AÇO E DE ESCÓRIA

O aço é uma liga de natureza complexa, seus principais elementos de liga são o ferro e o carbono, podendo também apresentar na sua constituição outros elementos para atender características específicas desejadas. Para a produção de aço há basicamente dois tipos de equipamentos: o conversor a oxigênio (na aciaria LD) e o forno elétrico a arco (na aciaria elétrica). Os processos siderúrgicos para a obtenção do aço ocorrem em três etapas o refino primário, o refino secundário e o lingotamento contínuo. No refino primário ocorrem as operações de carregamento do conversor ou do forno elétrico a arco, sopragem de oxigênio ou inserção dos eletrodos e posterior injeção de oxigênio, respectivamente, por último é feito o controle da temperatura e da composição química do sistema, com posterior ressopragem e formação do aço líquido e da escória, encerrando assim o refino primário. Após o refino primário, ocorre o refino secundário seguido do lingotamento contínuo, onde o aço líquido sofre solidificação e é transformado em tarugos, blocos e placas, dependendo da sua aplicação (PEDROSA, 2010).

A produção do aço em forno elétrico (EAF) consiste em uma fusão de sucata ferrosa, por ação de arcos elétricos, formado com eletrodos de grafita (ZETTERMANN, 2001). No Brasil os fornos elétricos a arco (EAF) fabricam produtos longos como vergalhões para construção civil, barras e perfis para a indústria automotiva. Os conversores a oxigênio, de aciaria LD, são normalmente utilizados para produção de elevadas quantidades de aço, destacando-se a produção de produtos planos, como chapas para indústria automobilística. O processo de produção do aço por conversores a oxigênio de aciaria LD é o mais utilizado no Brasil e no mundo (FERNANDES, 2010).

O primeiro conversor a oxigênio foi desenvolvido em 1947, começando a funcionar com sucesso em 1948. A partir de então os conversores eram desenvolvidos em escala limitada de produção. Em 1952 na cidade de Linz, na Áustria, entrou em operação uma usina com capacidade produtiva de 250 mil toneladas/ano, nascendo assim oficialmente o processo LD. (FERNANDES, 2010). A denominação LD do processo de fabricação do aço a oxigênio é originada de duas cidades austríacas Linz e Donawitz, onde ocorreram as primeiras experiências sobre o processo, em 1949 (GONÇALVES, 2005).

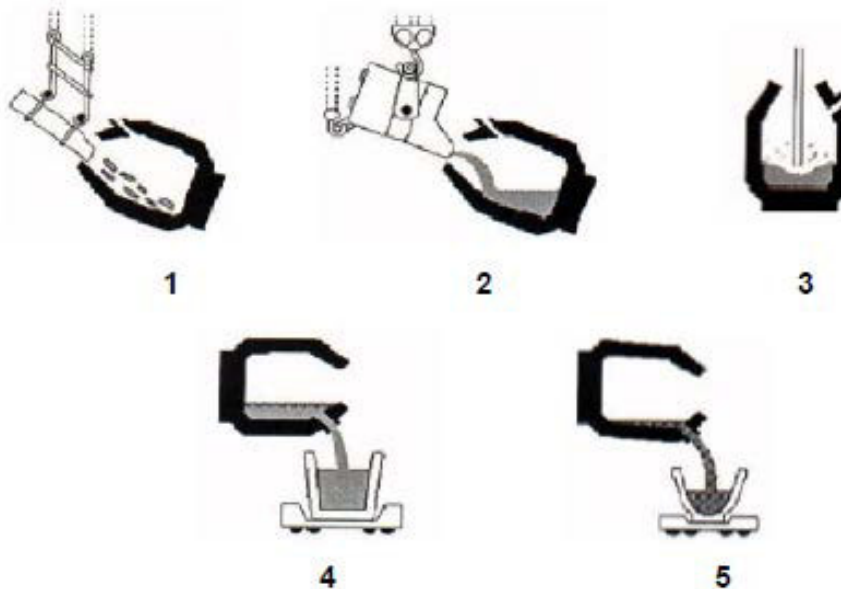


O ferro gusa líquido representa 80% do carregamento no processo LD e o restante da carga é composta por sucata e fundentes (cal calcária, cal dolomítica, minério de ferro, fluorita, etc). A fusão da carga vem do calor de aquecimento do gusa líquido e das reações exotérmicas.

Em seguida, ao carregamento do forno, ocorre a injeção de oxigênio a alta pressão e velocidade supersônica por meio de uma lança refrigerada a água. Com a entrada de oxigênio ocorrem várias reações químicas com os elementos químicos contidos na carga metálica, as reações na maioria são exotérmicas e fornecem parte da energia para o sistema (GONÇALVES, 2005).

Os principais objetivos dos fundentes são o fechamento do balanço térmico e a formação da escória. Após o término do processo, a escória se mantém sobrenadante ao aço, pois sua densidade é menor que a densidade do aço. Então o aço é vazado em uma panela, através do bico do conversor, e a escória é vazada em um pote ou carro torpedão, e transportada para o pátio de deposição, onde será umectada por um lento processo de resfriamento. (FERNANDES, 2010). A figura 1 apresenta a sequência de operação do conversor a oxigênio.

Figura 1 - Esquema do processo de produção do aço em conversor a oxigênio: (1) carregamento da sucata; (2) carregamento do gusa; (3) sopro de oxigênio; (4) vazamento do aço, e; (5) vazamento da escória.



Fonte: ARAUJO, 1997

A escória é um fator importante para o processo LD e para que os objetivos esperados no refino primário sejam atingidos, a escória deve ser formada logo no início da injeção do

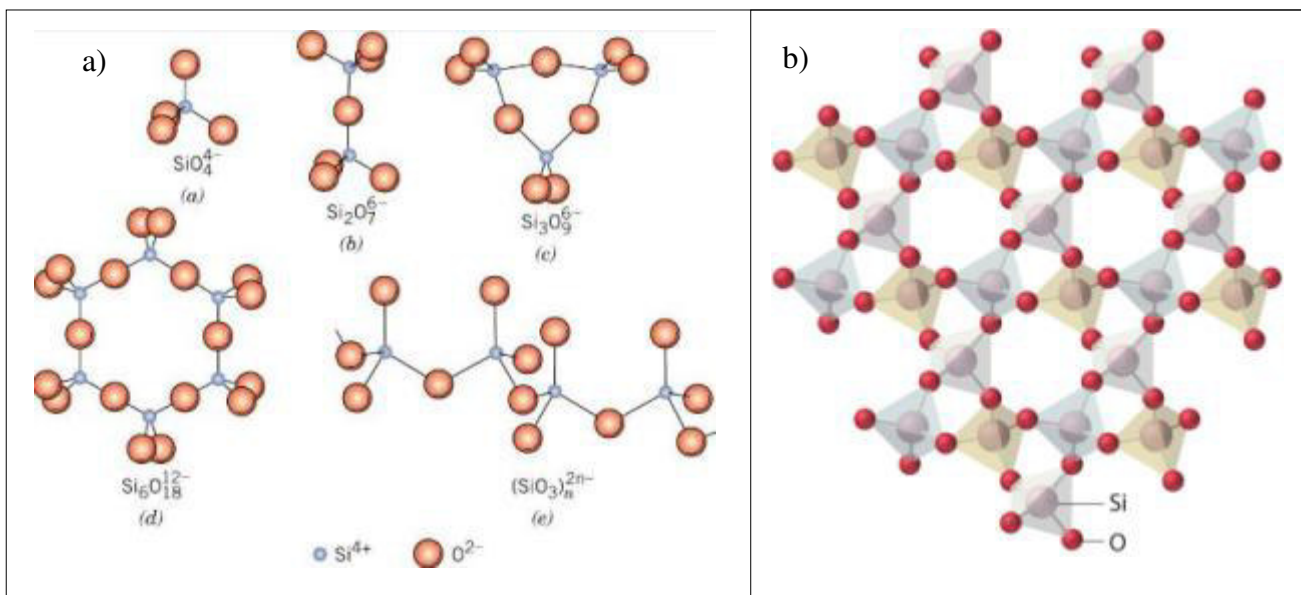
oxigênio. As funções da escória são: A desfosforação do gusa líquido, a neutralização da sílica formada, a proteção do revestimento refratário contra desgaste prematuro e a formação de emulsão para minimizar as projeções de metal para fora do forno e a aderência do metal na parte superior do forno e na lança de oxigênio (GONÇALVES, 2005).

As escórias geradas em conversores a oxigênio LD são geradas em grande quantidade, aproximadamente 100 kg para cada tonelada de aço produzida. Geralmente as escórias, originadas da produção de aço em conversores LD e fornos de arco elétrico, são compostas pelos óxidos: FeO, CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MnO, podendo ser utilizados como constituintes de estradas ou na construção de lastro ferroviário (RIZZO, 2005).

## 2.2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DAS ESCÓRIAS DE ACIARIA

A estrutura da rede cristalina influencia as propriedades físico-químicas das escórias fundidas. A rede cristalina da escória é uma estrutura tridimensional composta de óxidos formadores de rede. A formação da estrutura cristalina ocorre pelo compartilhamento de um átomo de oxigênio entre duas moléculas formadoras da estrutura cristalina. O silício tipicamente forma redes cristalinas tetraedros SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>, grupos Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>, cadeias e outros produtos de polimerização (SILVA, 2008), como ilustrado na Figura 2.

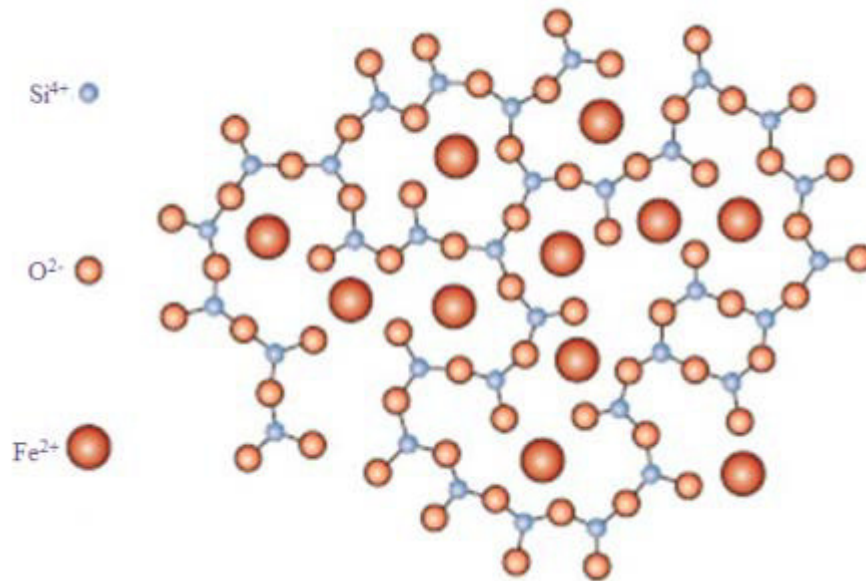
Figura 2 - Estrutura cristalina formada pela polimerização do silício com oxigênio



Fonte: a) CELESTE, 2014 e b) SCHMITZ, 2005

A rede de silicatos é quebrada com a adição de óxidos metálicos, como CaO, FeO e MgO, às sílicas líquidas, ocorrendo a despolimerização parcial da rede (SILVA, 2008). A figura 3 representa a despolimerização parcial da rede de silicato pela adição de um óxido metálico.

Figura 3 - Estrutura cristalina da sílica após despolimerização



Fonte: SOUZA, 2016

Geralmente uma amostra de escória é composta por três fases principais: silicato dicálcico ( $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ), ferrita dicálcica ( $2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), wustita ( $\text{FeO}$ ) ou magnésio-wustita [ $(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})\text{O}$ ].

O silicato dicálcio forma a matriz para as escórias, para basicidades mais baixas ocorre precipitados de melilita (solução sólida de  $2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$  e  $2\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$ ) e merwinita ( $3\text{CaO}.\text{MgO}.\text{2SiO}_2$ ) (SILVA, 2008).

A wustita é termodinamicamente instável a altas temperaturas em um ambiente oxidante e ocorre devido ao equilíbrio entre Fe, FeO e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durante o processo de fabricação do aço (RENZI, 2013). Quando a escória é separada do aço, o FeO torna-se instável e se oxida formando  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O ferro trivalente tem a capacidade de combinar-se com os elementos de cálcio e alumínio produzindo uma fase ferrita no resfriamento até a fusão, formando ferritas cálcicas e ferrita-alumino-cálcicas (MURPHY, 1997).

O tipo de forno utilizado no beneficiamento do aço, a matéria prima empregada, a especificação do aço utilizado e o resfriamento do rejeito são fatores que determinam a produção e composição da escória de aciaria (CASTELO BRANCO, 2004).

A composição da escória siderúrgica de aciaria apresenta diversos óxidos de Ca, Mg, Si, Fe e Mn, onde as quantidades e concentrações são dependentes da constituição química da matéria prima (minério de ferro, sucata, carvão, calcário ou cal) utilizada no processo siderúrgico de produção do aço e do tipo de refratário que compõe a parede do conversor a oxigênio (PRADO *et al.*, 2001).

### 2.3 A EXPANSIBILIDADE DAS ESCÓRIAS DE ACIARIA

Para o reaproveitamento da escória de conversor a oxigênio é necessário um período de cura que varia de uma a dezoito meses de estocagem (CHESNER *et al.*, 2001). O processo de cura tem o objetivo de minimizar o potencial de expansão da escória para não prejudicar a qualidade do agregado. Em certas regiões o período de cura pode se tornar prejudicial para a competitividade da escória em comparação aos materiais tradicionais. No Brasil os níveis de utilização e o valor comercial da escória de aciaria ainda são baixos, onde 56% a 65% da produção ainda é destinada a depósitos (ROHDE, 2002).

Existem diversos estudos voltados para a determinação do potencial de expansão das escórias de aciaria produzidas no Brasil. Esses estudos objetivam a identificação dos mecanismos de expansão predominantes e elaboração de métodos estabilizantes, a fim de se obter um agregado com expansibilidade controlada que é fundamental para uma eficaz utilização nos seus principais campos de aplicação (FERNANDES, 2010).

As escórias de aciaria LD têm a estabilidade associada diretamente a formação de elementos estáveis, através da hidratação do CaO e MgO ou por meio da carbonatação dos produtos hidratados gerados por estes óxidos. Segundo Machado (2000), o tempo de estocagem da escória em pilhas, ou tempo de envelhecimento da escória em ambiente com umidade, é o principal fator que influencia na estabilização dos óxidos reativos (CaO e MgO). A estabilização da escória tem um tempo dependente fundamentalmente da composição química e granulométrica da escória, temperatura e umidade do ambiente, tamanho e aeração das pilhas (DINIZ, 2009).

A instabilidade das escórias de aciaria é o resultado da hidratação da cal livre presente principalmente nas escórias novas, a variação de cal livre é de 1 a 15% para diferentes escórias. A expansibilidade é maior para escórias que apresentem maior conteúdo de cal e aumenta com o aumento da temperatura. Para alguns países é seguro o uso de escórias para utilização em revestimentos granulares com proporções de cal livre entre 4 e 7%, porém na aplicação de revestimentos betuminosos, onde as partículas são envolvidas por uma camada de betume, o emprego da escória é considerado seguro seja qual for o seu conteúdo de cal (GEYER, 2001).

O procedimento mais utilizado para reduzir ao mínimo o fenômeno é o envelhecimento da escória no pátio. Após a solidificação, resfriamento e britagem, a escória de aciaria é submetida ao spray de água quente, à injeção de vapor ou passagem através de zona de vapor.

As pilhas de escória devem ter uma altura máxima de 1,5 a 2 metros. O tempo de estocagem depende do conteúdo de cal livre e pode oscilar entre 3 meses a um ano ainda que alguns países, para algumas aplicações, utilizem escória fresca. Dessa forma é possível acelerar a estabilização da escória, diminuindo o tempo de cura (GEYER, 2001).

No processo de cura convencional, a escória de aciaria é solidificada por resfriamento, britada, empilhada e exposta ao ar livre, permanecendo nessa condição até a sua estabilização. Para esse tipo de processo o tempo de cura é de pelo menos um ano e necessita de um pátio muito grande. (SOUZA, 2016).

Como resultado de alguns estudos físicos de expansibilidade em pavimentação foi observada a relação entre a deterioração e a expansão com o conteúdo de cal livre da escória. A conclusão dos estudos realizados foi de que existe um conteúdo crítico em torno de 4 a 5% onde a deterioração dos materiais secos (agregados) se acelera, por outro lado nos pavimentos esse conteúdo oscila em valores entre 2 e 3% tanto para deterioração como para expansão (GEYER, 2001).

Segundo GEYER (2001), o óxido de cálcio hidrata-se rapidamente com uma grande expansão volumétrica, sendo responsável pela maior parte da expansão que ocorre em curto

prazo. A taxa de hidratação é acelerada pela moagem da escória. Por outro lado, o óxido de magnésio hidrata-se lentamente, expandindo por um longo período de tempo, podendo ocorrer por muitos anos. Podem ser observados na Figura 4 os efeitos da expansibilidade nos pavimentos.

Figura 4 - Deterioração em pista com a utilização de escória não curada



Fonte: SOUZA, 2016

Os óxidos de ferro e o ferro metálico também são componentes que participam efetivamente da expansibilidade do material, por isso é importante plantas de beneficiamento de escória de aciaria com qualidade (SOUZA, 2016).

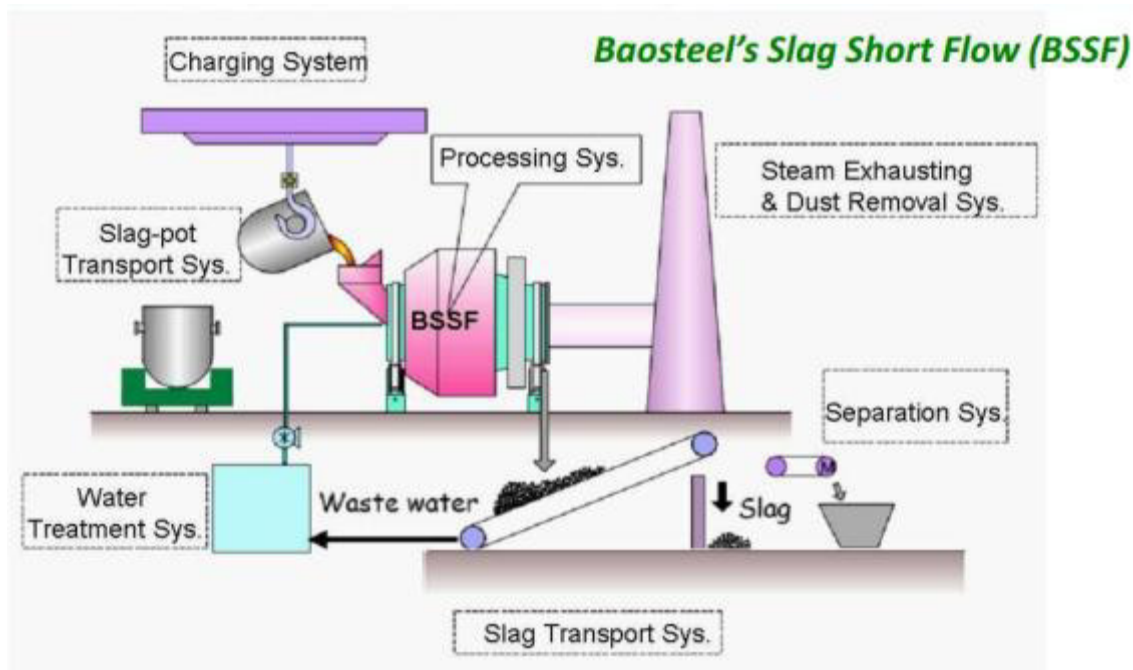
#### 2.4 O PROCESSO BSSF

A Baosteel, maior empresa siderúrgica da China, em 1995 começou o desenvolvimento de um novo tratamento para escórias de aciaria, com o objetivo de resfriar rapidamente e reciclar a escória de aço, minimizando o desperdício da fábrica e eliminando a necessidade de aterramento dos resíduos (MCNALLY, 2012).

O tratamento em escória de aciaria conhecido como "BSSF" introduziu novas barreiras técnicas, como a necessidade de reduzir o risco de explosão pela expansão súbita devido à presença de água durante o rápido resfriamento de escória esquentada. No procedimento BSSF, a escória fundida passa por um recipiente rotativo a altas temperaturas. Por meio de combinação de ações entre força mecânica e resfriamento ocorre a solidificação da escória e em seguida, é triturada em pequenas partículas. A separação da escória e do metal residual que ocorre pela diferença dos pontos de solidificação, impede a mistura no descarregamento. Na etapa de granulação do processo BSSF a escória líquida produzida vai para um tambor de granulação, onde é tratada com injeção de água com um tempo de permanência entre três e

cinco minutos, reduzindo significativamente a quantidade de cal livre que não reagiu (SOUZA, 2016).

Figura 5 - Tratamento da escória de conversor a oxigênio pelo processo BSSF



Fonte: GUANGQIANG LI, 2011

Em caracterizações realizadas em outras literaturas a escória BSSF mostrou possuir um percentual em massa de 8,76 de  $\text{SiO}_2$ , 29,52 de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 41,67 de  $\text{CaO}$  e 5,67 de  $\text{MgO}$  (WANG, 2015).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Processamento da amostra de partida

Para esta pesquisa foi fornecida por uma usina siderúrgica brasileira 1 kg de amostra de escória de conversor a oxigênio que foi tratada pelo processo BSSF (ENERGY, 2015), com o desafio de analisar o desempenho dos ácidos clorídrico e acético, para seis concentrações diferentes na rota de separação dos óxidos de ferro e dos óxidos brancos da escória fornecida. A Figura 6 é uma foto da amostra de partida.

Figura 6 - Amostra de escória de conversor a oxigênio tratada pelo processo BSSF



*Fonte: Elaborada pelo autor*

A amostra foi seca em uma estufa, por 2 horas, a 150 °C.

### 3.1.1 Moagem da amostra de partida

Posteriormente a amostra foi moída em um moinho de bolas, com bolas de aço, por aproximadamente 40 horas, com o objetivo de diminuir e homogeneizar os grãos da amostra.

### 3.1.2 Tratamento com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Foi feito também um tratamento com peróxido de hidrogênio na amostra, onde para cada 10g de amostra usou-se 20 ml de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 35%, deixou-se sob leve agitação por 30 minutos. A atividade do peróxido de hidrogênio com a amostra mostrou ser uma reação exotérmica extremamente vigorosa não necessitando de aquecimento adicional. Esse tratamento foi feito para garantir a remoção de possíveis contaminantes, como alguma camada de carbono presente na amostra, e promover o tratamento do material como um todo.

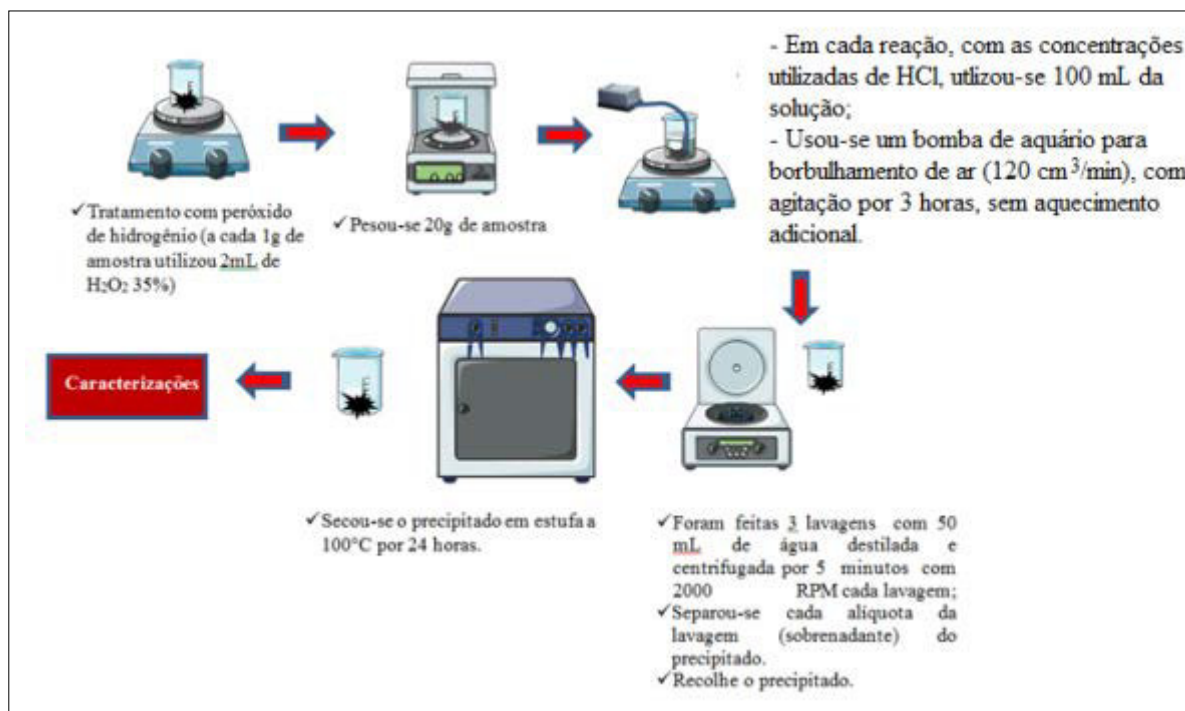


### 3.2 Metodologia do processo hidrometalúrgico para separação dos óxidos

Com o objetivo de se obter e separar os óxidos de ferro dos óxidos brancos, foi utilizada uma rota reacional de lixiviação ácida, com o intuito de promover um ataque ácido a estrutura da fase majoritária  $\text{CaFeSiO}_4$  da amostra, viabilizando a dissociação dos íons presentes, deixando na amostra os óxidos de ferro, em maior quantidade. A rota utilizada teve como referência o processo desenvolvido em uma dissertação de mestrado da Universidade Federal do Ceará, porém foram feitas algumas alterações no procedimento do processo hidrometalúrgico pelo laboratório de análise química ambiental (LAQA) do Departamento de Química analítica e físico química da Universidade Federal Do Ceará (UFC), com o objetivo de otimização do processo.

Para a mesma rota reacional foi utilizado o ácido clorídrico (HCl) e o ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) em diferentes concentrações, a fim de se avaliar o efeito de cada ácido e cada concentração na eficiência da quebra da fase  $\text{CaFeSiO}_4$ . A cada reação foi utilizada 20 g da amostra para ser feito o estudo do processo de separação dos óxidos. Foram feitas as reações de lixiviação com concentrações de 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 mol  $\text{L}^{-1}$  tanto para o HCl como para o  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

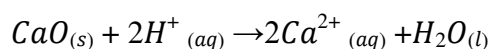
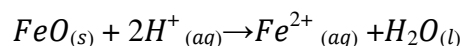
Figura 7 - Esquema de obtenção dos óxidos de ferro



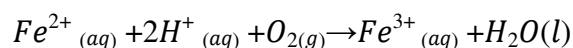
Fonte: SOUZA, 2016

As alterações no processo ocorreram nas etapas de aeração e centrifugação. Na etapa de aeração a bomba de aquário foi substituída por uma bomba acoplada em um shaker laboratório/frasco agitador, capaz de aerar e agitar orbitalmente três amostras. A centrifugação foi substituída por filtração, utilizando uma bomba de sucção e filtro faixa preta (indicados para filtrações mais rápidas ou partículas grossas e gelatinosas). As amostras foram filtradas por aproximadamente 25 minutos.

O ataque ácido tem como base degradação da estrutura do óxido, gerando o cátion do metal em meio ácido e a formação de água, como mostram as reações abaixo.



A agitação tem como objetivo a homogeneização do meio reacional. A aeração tem como objetivo específico promover uma reação de oxirredução entre o ferro II, gerado pelo ataque ácido, e o oxigênio proveniente do ar (borbulhamento com a bomba), oxidando o ferro II para Ferro III, como mostra a reação abaixo.



Após o processo de lixiviação, obteve-se um sobrenadante ácido, contendo espécies Fe e Ca, e um resíduo sólido na parte inferior do reator e então, separou-se o sobrenadante do remanescente da escória por filtração a vácuo (figura 8).

Figura 8 – Processo de lixiviação



Fonte: Elaborada pelo autor

Como produtos do processo hidrometalúrgico descrito, após a filtração, obtivemos uma fração sólida com alto teor de óxido de ferro e uma fração líquida com alto teor de óxido de cálcio (ver figura 9).

Figura 9 - a) fração sólida b) sobrenadante fração líquida



*Fonte: Elaborado pelo autor*

Após a lixiviação, deixaram-se as soluções menos concentradas (0,5; 1,0 e 2,0 mol L<sup>-1</sup>), de ambos os ácidos, em descanso por 3 dias. As soluções mais concentradas foram filtradas de imediato para volume final de 250 mL em balões volumétricos. As soluções de ácido acético foram refiltradas após a diluição para o volume final de 250 mL, pois apresentaram um precipitado avermelhado de Fe(OH)<sub>3</sub>.

Observou-se também, que a quantidade de fração sólida presente após o processo de filtração diminuía com o aumento da concentração dos ácidos. Posteriormente, o sobrenadante foi guardado, refrigerado a 4 °C até o dia das análises.

### 3.2.1 Caracterização dos produtos obtidos após o processo de separação

As frações sólidas obtidas, para todas as concentrações de HCl e CH<sub>3</sub>COOH, foram acompanhadas por FRX para avaliar a composição de cada óxido obtido.

Os sobrenadantes obtidos nas doze reações foram submetidos à análise qualitativa de ferro e quantitativos de ferro total e de cálcio para avaliar a eficiência de cada reação.

## 3.3 Caracterização das amostras

### 3.3.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

As análises de fluorescência de raios-X foram realizadas no laboratório químico da indústria siderúrgica brasileira que cedeu as amostras para a pesquisa.

A análise por espectrometria de fluorescência de raios-X é baseada no fato de que os elementos químicos emitem radiações características quando submetidos a uma excitação

adequada. A emissão de espectros de linha característica pode ser induzida pelo impacto de partículas aceleradas, tais como elétrons, prótons, partículas alfa e íons. E, também, pelo impacto de radiações de alta energia a partir de um tubo de raios-X ou de uma fonte radioativa. Geralmente a excitação direta do elétron é utilizada em técnicas de micro sonda eletrônica, enquanto as fontes de radioisótopos e geradores de prótons são comumente associadas à dispersão de energia do elétron. A radiação emitida pela amostra demonstra as características de comprimento de onda dos elementos presentes na amostra.

### 3.3.2 Análise qualitativa do sobrenadante

A análise foi realizada pelo Laboratório de Análise Química Ambiental (LAQA) da UFC. Para os testes qualitativos de identificação foi retirada uma alíquota dos sobrenadantes, que foram diluídos e acidificados e neles foram adicionadas gotas de KSCN, com o intuito de avaliar a liberação de ferro e cálcio na solução sobrenadante. A diluição da solução de sobrenadante promove a diminuição da concentração dos complexos de ferro ( $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Fe}(\text{COOCH}_3)_3$ ) que também, são avermelhados.

### 3.3.3 Análise de ferro total

As análises de ferro total dos sobrenadantes foram realizadas no Laboratório de Análise Química Ambiental (LAQA) da UFC do Departamento de Química Analítica, Ocorre através de espectrometria, onde a concentração de uma substância é determinada pela medida da absorção relativa da luz, tomando como referência a absorção de padrões de ferro 510 nm. A absorbância em 510 nm foi lida com cubeta de vidro de 1 cm e calculado o valor da concentração de ferro na curva de calibração obtida com os padrões; após o cálculo do valor de ferro foi feita uma amostra de branco nas mesmas condições e descontado o valor de sua absorbância nas amostras analisadas.(APHA, 2005).

### 3.3.4 Análise de dureza total

50 mL dos sobrenadantes foram pipetados, em triplicata e transferidos para erlenmeyer de 250 mL. Foi adicionado 4,0 mL de solução tampão hidróxido de amônio/cloreto de amônio na capela (tampão pH = 10), cerca de 50 mL de água destilada e adicionado grão de murexida. A titulação ocorreu com a solução padrão de EDTA até o aparecimento de uma coloração azul, o volume de EDTA gasto em cada titulação foi anotado e a dureza total da amostra foi calculada em mg/L de  $\text{CaCO}_3$ . (APHA, 2005)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra de escória de conversor a oxigênio que foi tratada pelo processo BSSF através da análise de fluorescência de raios- X apresentou uma composição de acordo com a esperada. Os elementos componentes da amostra estão interligados com o processo de fabricação do aço, dependentes das matérias primas utilizadas na produção e no refino do aço.

Com os resultados de fluorescência de raios X foi realizado um balanço de massa para o Fe e CaO, tanto para o HCl como para  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , permitindo uma melhor análise da eficiência de cada concentração dos reagentes.

A partir dos dados obtidos nas análises de ferro total e cálcio, pode-se quantificar o teor de ferro total e cálcio total nas amostras de sobrenadante. Os resultados foram expressos em %Fe e %CaO. Com os resultados obtidos foi possível fazer um comparativo com a amostra de escória antes do processo de lixiviação ácida, pois sua composição era previamente conhecida, esse comparativo, entre as amostras obtidas e a amostra de partida, permitiu verificar a eficiência de cada reagente em cada concentração molar. Lembrando-se de que o objetivo é retirar todo o ferro para a fração sólida e enriquecer em CaO o sobrenadante.

## 4.1 Caracterização da amostra de partida

### 4.1.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

A Tabela 1 apresenta a composição da amostra da escória utilizada feita por fluorescência de raios X, exibindo o resultado em percentual em massa relativo entre os elementos identificados.

Tabela 1 - Composição química elementar da amostra de partida por fluorescência de raios X

AMOSTRA DE PARTIDA	PERCENTUAL EM MASSA WT (%)
<b>T.Fe (%)</b>	27,42
<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	8,86
<b>CaO (%)</b>	42,14
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	1,75
<b>MgO (%)</b>	8,68
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%)</b>	1,98
<b>MnO (%)</b>	1,95
<b>TiO<sub>2</sub> (%)</b>	0,261
<b>K<sub>2</sub>O (%)</b>	0,0
<b>Na<sub>2</sub>O (%)</b>	0,038
<b>Fe met (%)</b>	2,25

*Fonte: Elaborada pelo Autor.*

Os valores obtidos da análise elementar de fluorescência realizada na amostra estão de acordo com o esperado com base na literatura mostrada na revisão bibliográfica deste trabalho. O ferro é um dos elementos majoritários, pois no processo de fabricação do aço a carga principal utilizada é ferro-gusa no conversor LD e esta sofre parcialmente uma oxidação, ficando na escória. Os outros óxidos encontrados principalmente CaO são resultado da utilização de escorificantes para alteração do índice de basicidade, essencial para que haja uma eficiente dessulfuração e desfosforação do gusa líquido. A cal dolomítica também é aplicada para a substituição de parte da cal calcítica (ou cálcica), buscando a minimização do desgaste dos refratários, possuindo ação benéfica sobre a dissolução da cal.

## 4.2 Caracterização após rota de separação de óxidos

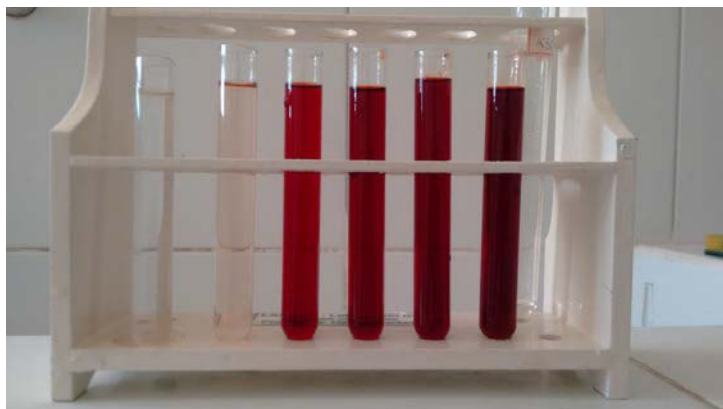
O objetivo principal deste trabalho foi de analisar a influência do ácido clorídrico e do ácido acético, ambos em diferentes concentrações, em uma rota reacional previamente conhecida de separação dos óxidos de ferro e óxidos brancos de uma escória de conversor LD-BSSF. Então neste contexto foram utilizados como solventes da rota para a separação dos óxidos, ácido clorídrico (HCl) e ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) em concentração de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mol L<sup>-1</sup>, para cada teste desta rota

A reação com ácido e com a escória se dá por um processo de lixiviação, onde a fase que sofre primeiro o ataque ácido é a fase principal do material de partida, a fase kirschsteinita (CaFeSiO<sub>4</sub>) da escória, uma vez sabendo que a wustita (FeO) e a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) são óxidos mais resistentes ao ataque ácido (RENZI, 2013).

### 4.2.1 Análise qualitativa das soluções sobrenadante

A figura seguinte mostra a reação do ferro com tiocianato de potássio (KSCN), de coloração vermelho intenso. Para o teste foi retirado uma alíquota dos sobrenadantes, que foram diluídos e acidificados e neles foram adicionadas gotas de KSCN.

Figura10 - Teste qualitativo para identificação de ferro no sobrenadante



*Fonte: Elaborado pelo autor*

#### 4.2.2 Fluorescência de raios X

As tabelas a seguir apresentam a composição química elementar com o percentual em massa relativo ao resíduo sólido obtidos após o processo hidrometalúrgico de lixiviação em diferentes concentrações de HCl e CH<sub>3</sub>COOH.

Tabela 2 - Composição química elementar das frações sólidas obtidos na rota de separação dos óxidos com diferentes concentrações de HCl por fluorescência de raios X.

Id Original	T.Fe (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)
<b>Amostra de partida</b>	27,42	8,86	42,14	8,68
<b>HCl 0,5M</b>	30,24	11,55	31,21	8,1
<b>HCl 1M</b>	32,5	10,51	24,7	7,59
<b>HCl 2M</b>	37,07	8,81	20,85	8,96
<b>HCl 3M</b>	32,75	9,94	25,32	8,25
<b>HCl 4M</b>	35,21	11,75	20,71	7,62
<b>HCl 5M</b>	29,46	14,98	14,98	9,58

*Fonte: Elaborado pelo autor*

Tabela 3 - Composição química elementar das frações sólidas obtidos na rota de separação dos óxidos com diferentes concentrações de CH<sub>3</sub>COOH por fluorescência de raios X.

Id Original	T.Fe (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)
<b>Amostra de partida</b>	27,42	8,86	42,14	8,68
<b>CH<sub>3</sub>COOH 0,5M</b>	30,74	8,75	32,6	8,98
<b>CH<sub>3</sub>COOH 2M</b>	33,77	8,76	29,5	7,92
<b>CH<sub>3</sub>COOH 3M</b>	34	8,79	29,62	7,83
<b>CH<sub>3</sub>COOH 4M</b>	34,43	8,14	28,41	7,73
<b>CH<sub>3</sub>COOH 5M</b>	35,21	7,53	27,77	7,4

*Fonte: Elaborado pelo autor*

Quando comparamos os valores dos percentuais em massa dos elementos constituintes das amostras, verifica-se que os produtos sólidos das reações, após rota de separação da amostra, ficaram com uma maior porcentagem de ferro e menor porcentagem de cálcio, tanto para o ácido clorídrico como para o ácido acético, e isto sendo válido até para as diferentes concentrações de HCl e CH<sub>3</sub>COOH utilizadas.

A partir dos resultados de fluorescência e as massas, obtidas antes e depois do processo hidrometalúrgico, pôde-se fazer o balanço de massa aproximado, tanto para o HCl como para o CH<sub>3</sub>COOH, entre o percentual de elemento ferro presente na amostra de partida



e nas porções obtidas após a lixiviação ácida, assim como o balanço de massa aproximado entre o percentual de CaO presente na amostra de partida e nos produtos obtidos.

Calculo do balanço de massa para o ferro:

Calculo da massa do ferro na amostra de partida:

$$\frac{100\text{g} \text{-----} 27,42\text{g}(\text{percentual em massa A.P})}{20\text{g} \text{-----} X}$$

Calculo da massa de ferro no resíduo da lixiviação:

$$\frac{100\text{g} \text{-----} \%g(\text{porcentagem de ferro na fração sólida})}{m \text{ do resíduo} \text{-----} Y}$$

Calculo percentual em ferro para o resíduo = Y/X

Calculo percentual em ferro para o sobrenadante = 1-(y/x)

O calculo de balanço de massa para o CaO foi realizado da mesma maneira que para o ferro, modificando apenas os valores de concentrações do ferro para os valores de concentrações do CaO.

Tabela 4 - Balanço de massa para o elemento ferro das porções obtidas para o HCl.

ATAQUE ÁCIDO	% Fe resíduo Sólido	%Fe Sobrenadante	m resíduo (g)
HCl 0,5M	100,87	-0,87	18,33
HCl 1M	100,53	-0,53	16,98
HCl 2M	86,71	13,29	12,84
HCl 3M	56,53	43,47	9,48
HCl 4M	42,95	57,05	6,70
HCl 5M	14,45	85,55	2,68

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 - Balanço de massa para o CaO das porções obtidas para o HCl.

ATAQUE ÁCIDO	% CaO resíduo Sólido	%CaO Sobrenadante	m resíduo (g)
HCl 0,5M	67,74	32,26	5,72
HCl 1M	49,72	50,28	4,20
HCl 2M	31,73	68,27	2,68
HCl 3M	28,44	71,56	2,40
HCl 4M	16,44	83,56	1,39
HCl 5M	4,78	95,22	0,40

*Fonte: Elaborado pelo autor.*

Tabela 6 - Balanço de massa para o elemento ferro das porções obtidas para o CH<sub>3</sub>COOH.

ATAQUE ÁCIDO	% Fe resíduo Sólido	%Fe Sobrenadante	m resíduo (g)
CH <sub>3</sub> COOH 0,5M	99,39	0,61	5,45
CH <sub>3</sub> COOH 2M	99,35	0,65	5,45
CH <sub>3</sub> COOH 3M	98,86	1,14	5,42
CH <sub>3</sub> COOH 4M	95,34	4,66	5,22
CH <sub>3</sub> COOH 5M	95,54	4,45	5,24

*Fonte: Elaborado pelo autor.*

Tabela 7 - Balanço de massa para o elemento CaO das porções obtidas para o CH<sub>3</sub>COOH.

ATAQUE ÁCIDO	% CaO resíduo Sólido	%CaO Sobrenadante	m resíduo (g)
CH <sub>3</sub> COOH 0,5M	68,58	31,42	17,73
CH <sub>3</sub> COOH 2M	56,47	43,53	16,14
CH <sub>3</sub> COOH 3M	56,04	43,96	15,94
CH <sub>3</sub> COOH 4M	51,19	48,81	15,18
CH <sub>3</sub> COOH 5M	49,04	50,96	14,88

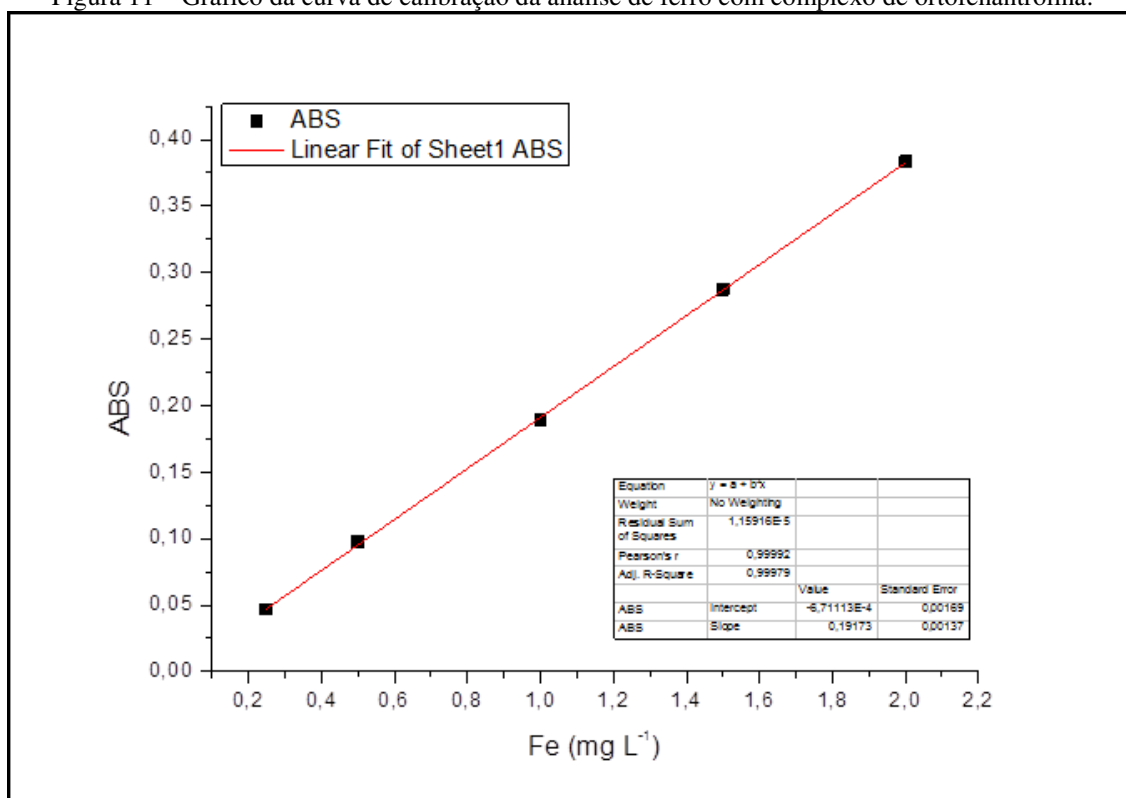
*Fonte: Elaborado pelo autor.*

Com o resultado do balanço de massa foi possível avaliar o rendimento de ferro e de CaO dos produtos obtidos após a lixiviação ácida. Pôde-se observar para a reação com HCl que a concentração de 2M teve o melhor resultado de separação com um resíduo sólido de 86,71% em ferro e um sobrenadante com 68,27% em CaO. Para a reação com o CH<sub>3</sub>COOH o melhor resultado foi para concentração 5M com 95,54% em ferro no resíduo sólido e 50,96% em CaO. Os dois reagentes se mostraram eficientes, nas concentrações estudadas, e a eficiência para cada reação varia com a concentração molar e o ácido utilizado.

#### 4.2.3 Análise de ferro total

O ferro total das amostras de sobrenadante foi analisado pelo método espectrofotométrico (ortofenantrolina), a quantificação de ferro nas amostras do sobrenadante seguiu os métodos padrões de análise. Todas as análises foram feitas no mínimo em duplicata, com intuito de promover tratamento estatístico dos dados. A seguir será mostrada a Curva de calibração da análise de ferro com complexo de ortofenantrolina, e os resultados de ferro total para as amostras dos sobrenadantes obtidos após a reação de lixiviação ácida.

Figura 11 – Gráfico da curva de calibração da análise de ferro com complexo de ortofenantrolina:



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 8 – Resultado da curva de calibração da análise de ferro complexo de ortofenantrolina

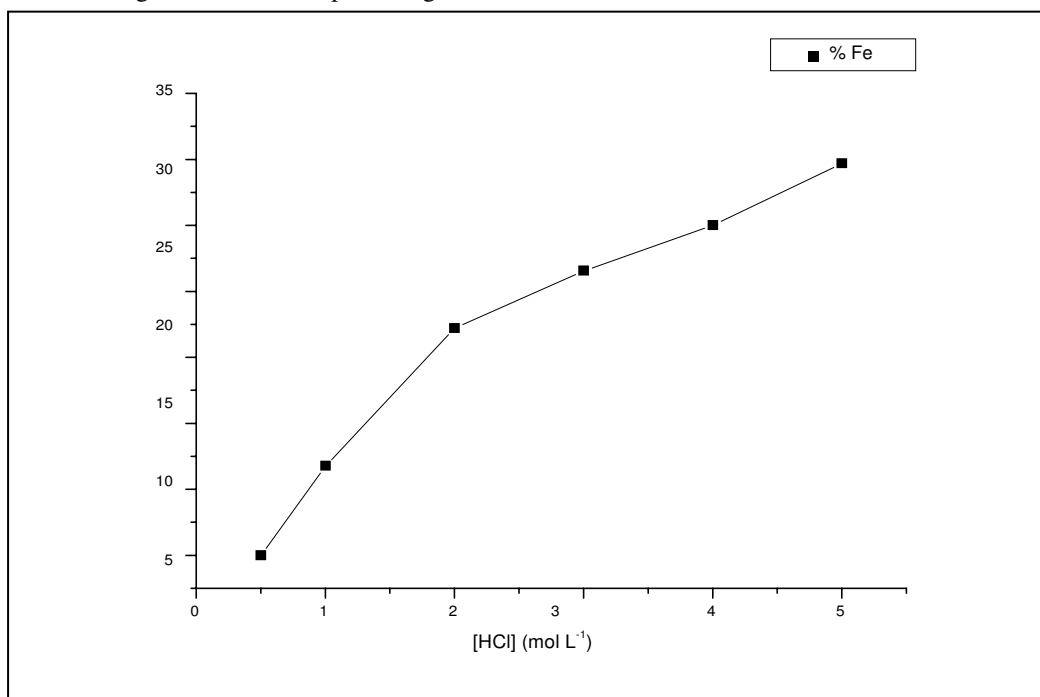
Adj. R-Square	0,99979		
		VALUE	
ABS	INTERCEPT	-6,71E-0,4	0,00169
ABS	SLOP	0,19173	0,00137

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dos valores padrões obtidos na curva de calibração, valores de absorvância e equação da reta, é possível calcular os valores de ferro total para as diferentes concentrações molar de ácido clorídrico e ácido acético.

As tabelas e gráficos seguintes mostram os valores obtidos para ferro extraído da escória pelo processo de lixiviação ácida com HCl e CH<sub>3</sub>COOH.

Figura 12 – Gráfico porcentagem de ferro em ácido clorídrico:



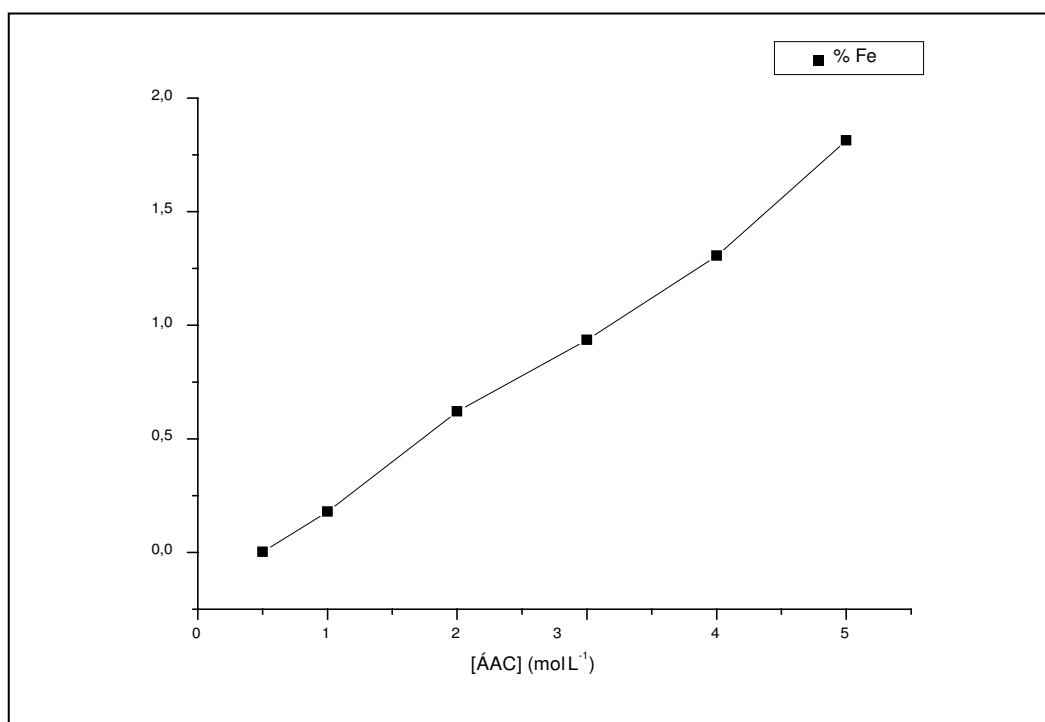
Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 9 – Resultado da porcentagem de ferro para cada amostra de sobrenadante de HCl

HCl (mol L <sup>-1</sup> )	% Fe	Coefficiente de variação
0,5000	0,0003	5,99
1,0000	6,7735	14,44
2,0000	8,6086	0,58
3,0000	21,5788	0,68
4,0000	26,9706	11,13
5,0000	31,0175	0,09

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 13 – Gráfico porcentagem de ferro em ácido acético:



Fonte: Elaborado pelo autor

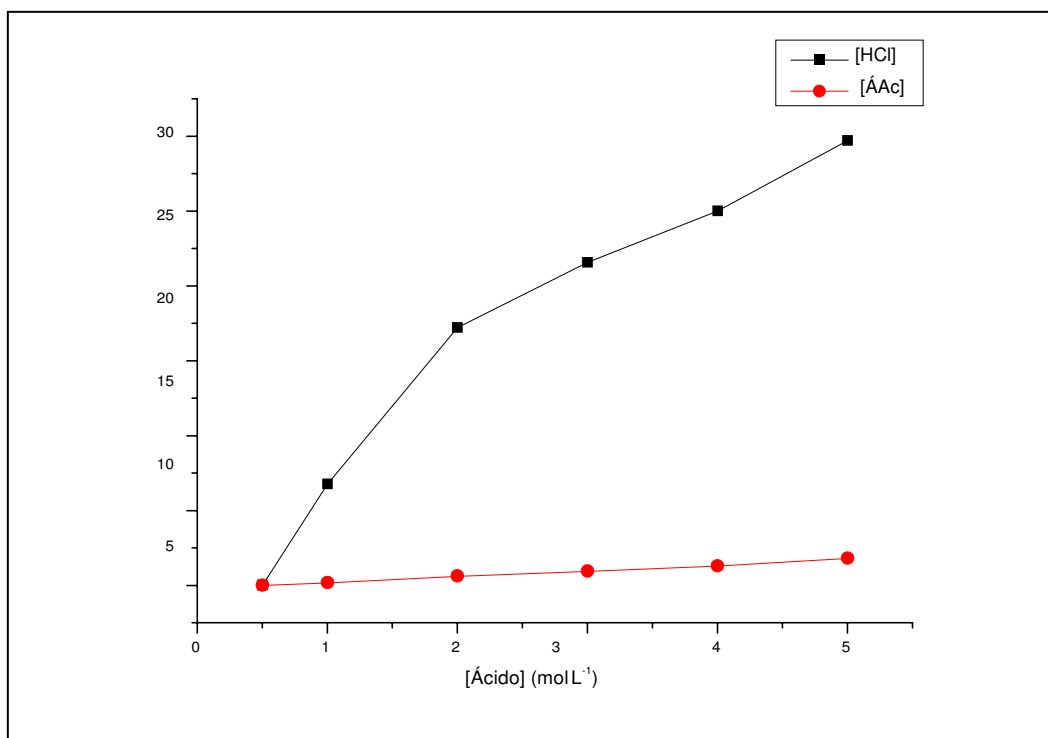
Tabela 10 – Resultado da porcentagem de ferro para cada amostra de sobrenadante de CH<sub>3</sub>COOH

CH <sub>3</sub> COO H (mol L <sup>-1</sup> )	% Fe	Coefficiente de variação
0,5000	0,0018	3,25
1,0000	0,1793	5,14
2,0000	0,6210	2,96
3,0000	0,9348	1,84
4,0000	1,3057	4,59
5,0000	1,8135	1,71

Fonte: Elaborado pelo autor

Com os resultados obtidos nos gráficos de porcentagem de ferro em ácido clorídrico e porcentagem de ferro em ácido acético, foi possível traçar outro gráfico no qual pode ser feito um comparativo entre os resultados obtidos para o HCl e o CH<sub>3</sub>COOH de acordo com suas concentrações.

Figura 14 – Gráfico Comparação entre a eficiência de extração de Ferro para o HCl e o CH<sub>3</sub>COOH



Fonte: Elaborado pelo autor

Pelos resultados obtidos, pode-se perceber que o ácido clorídrico possui maior eficiência em retirar o óxido de ferro, quando comparado ao ácido acético.

As concentrações de ferro nas soluções de ácido acético teoricamente deveriam ser mais baixas que as da solução de ácido clorídrico, como foi visto. Isso ocorre pelo fato deste ser um ácido fraco ( $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$ ). Porém, se analisarmos o gráfico podemos ver uma diferença discrepante. Essa diferença grande entre as concentrações de ferro na solução pode ser explicada pelo fato do ferro poder ser precipitado com hidróxido, mesmo em soluções ácidas. As soluções sobrenadantes de ácido clorídrico possuem pH variando de (0 até 0,73), bastante ácido, e as de ácido acético variavam de pH (2,5 até 2,9). Viu-se que a faixa de pH das soluções sobrenadantes de ácido acético estão dentro da faixa de precipitação do ferro, seguindo o equilíbrio de precipitação do  $Fe(OH)_3$ . Logo, a grande parte do Ferro retirado da escória pela lixiviação com o ácido acético precipitou, devido o pH da solução, após a diluição. Esse precipitado foi retirado por uma segunda filtração, como foi comentado anteriormente nos procedimentos.

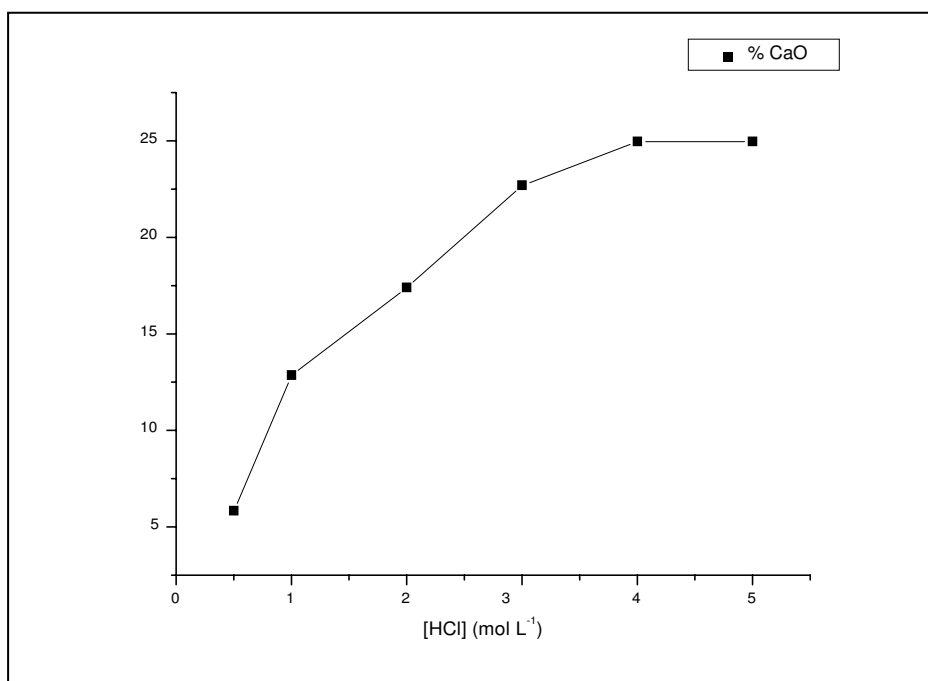
#### 4.2.4 Análise de cálcio

As soluções foram diluídas de 50 vezes (proporção 1mL de amostra para 50 mL de água) e foram analisadas em duplicata.

Durante a análise de cálcio, percebeu-se que a elevada concentração de ferro na solução, mesmo diluída de 50 vezes, causava interferência na análise, impossibilitando a visualização do ponto de viragem da titulação. Por esse motivo, a amostra foi tratada com sulfeto de sódio, com o objetivo de retirar a interferência do ferro. Após esse tratamento, obteve-se êxito na análise de cálcio.

As tabelas e gráficos abaixo mostram os valores obtidos para cálcio extraído da escória pelo processo de lixiviação com HCl e CH<sub>3</sub>COOH, através do método dureza de cálcio.

Figura 15 – Gráfico porcentagem de óxido de cálcio em ácido clorídrico



*Fonte: Elaborado pelo autor*

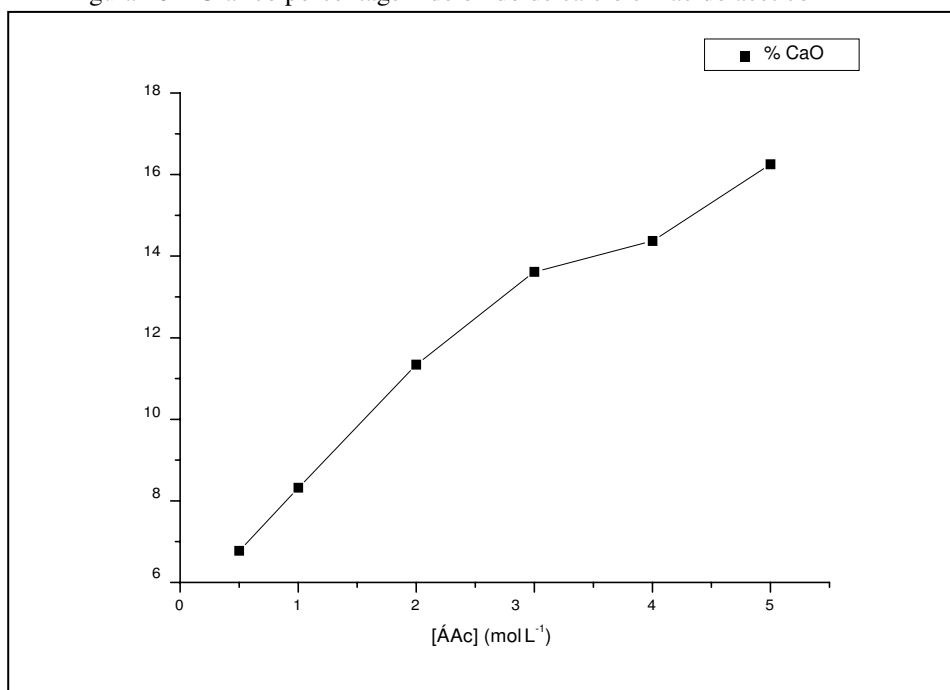


Tabela 11 – Resultado da porcentagem de CaO para cada amostra de sobrenadante de HCl

HCl (mol L <sup>-1</sup> )	% CaO	Coefficiente de variação
0,5000	5,8212	1,83
1,0000	12,852	0
2,0000	17,388	0
3,0000	22,68	0
4,0000	25,704	4,15
5,0000	24,948	0

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 16 – Gráfico porcentagem de óxido de cálcio em ácido acético



Fonte: Elaborado pelo autor

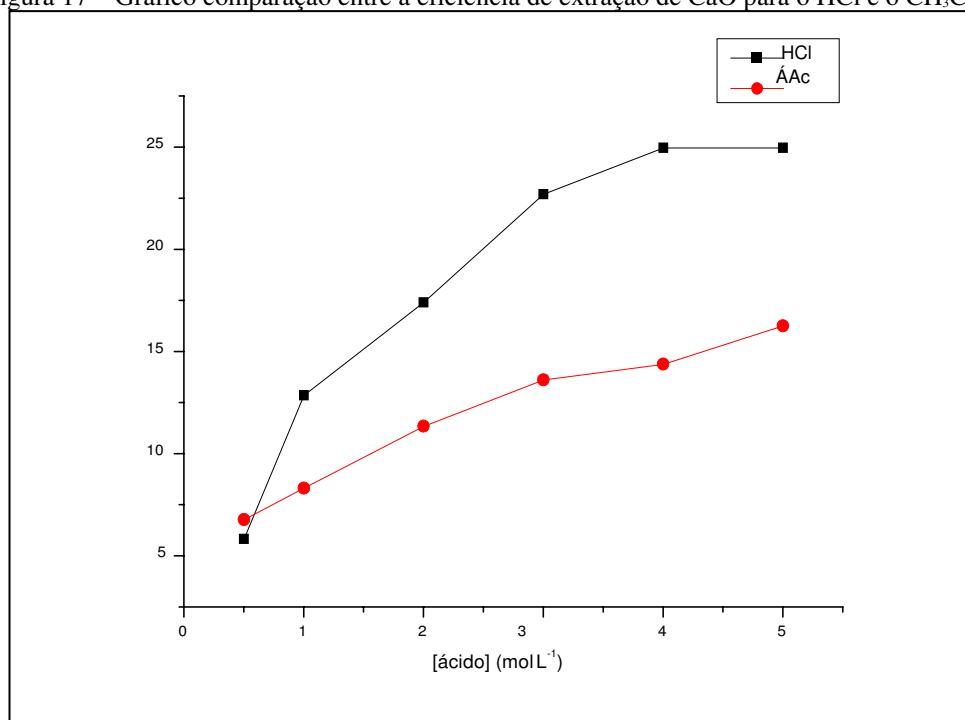
Tabela 12 – Resultado da porcentagem de CaO para cada amostra de sobrenadante de HCl

CH <sub>3</sub> COO H (mol L <sup>-1</sup> )	% CaO	Coefficiente de variação
0,5000	6,76	0,79
1,0000	8,31	12,85
2,0000	11,33	0
3,0000	13,61	0
4,0000	14,37	0
5,0000	16,25	3,28

Fonte: Elaborado pelo autor

Com os resultados obtidos nos gráficos de porcentagem de CaO em ácido clorídrico e porcentagem de CaO em ácido acético, foi possível traçar outro gráfico no qual pode ser feito um comparativo entre os resultados obtidos para o HCl e o CH<sub>3</sub>COOH de acordo com suas concentrações, e porcentagem de CaO que foi extraída.

Figura 17 – Gráfico comparação entre a eficiência de extração de CaO para o HCl e o CH<sub>3</sub>COOH



Fonte: Elaborado pelo autor

A partir da análise dos gráficos podemos perceber que o ácido acético retira menor quantidade de cálcio da escória siderúrgica do que o ácido clorídrico. Percebemos também que com o aumento da concentração de CH<sub>3</sub>COOH ocorre um aumento na quantidade extraída de CaO. Para o HCl esse comportamento se repete até o valor de 4M, onde então parece ser constante.

Percebemos com os valores obtidos para as concentrações de HCl de 4 e 5 M que foi possível extrair uma grande quantidade de CaO e ferro para o sobrenadante. Esse resultado é de grande valia, pois com futuros tratamentos no sobrenadante seria possível promover a precipitação seletiva de cálcio como CaCO<sub>3</sub> e do ferro como Fe(OH)<sub>3</sub>.

## 5. CONCLUSÃO

O estudo realizado neste trabalho teve grande importância, pois foi possível observar a variação da concentração dos ácidos clorídrico e acético com o rendimento de uma rota de separação de óxidos a partir de uma escória de conversor a oxigênio que foi tratada pelo processo BSSF, e também obter resultados promissores para futuras pesquisas.

Com os resultados obtidos na fluorescência de raios-X feito nas porções sólidas obtidas, foi feito um balanço de massa e calculado os rendimentos de recuperação de ferro e de CaO, onde foi possível concluir que os melhores resultados foram para as frações lixiviadas com concentração de 2M de HCl e com concentração de 5M de CH<sub>3</sub>COOH, pois apresentaram um melhor desempenho na separação da fase majoritária da escória em um resíduo rico em ferro e um sobrenadante rico em CaO.

Os resultados das análises de ferro e de óxido de cálcio com os sobrenadantes obtidos ratificaram a eficiência do ácido clorídrico 2M e ácido acético 5M de concentração como bons reagentes para a rota de separação, e apontaram o HCl com 2M mais eficiente que o CH<sub>3</sub>COOH com 5M de concentração, pois o seu sobrenadante apresenta maior teor de óxido de cálcio e seu resíduo sólido menor valor de CaO.

A partir dos valores apresentados nos resultados obtidos, podemos concluir que apesar do ácido clorídrico, nas concentrações de 4M e 5M, ter uma baixa eficiência de separação na rota hidrometalúrgica, o seu sobrenadante foi capaz de extrair grande quantidade de óxido de cálcio e ferro, e tratamentos posteriores no sobrenadante, como uma precipitação seletiva por ajuste de pH, poder-se-ia recuperar todo o ferro (como Fe(OH)<sub>3</sub>) e cálcio (como CaCO<sub>3</sub>).

Por fim conclui-se que o processo hidrometalúrgico estudado pode vir a promover avanços tecnológicos e maior sustentabilidade às indústrias siderúrgicas de conversor a oxigênio tratadas pelo processo BSSF, pois o ferro poderia ser reutilizado em processos de resfriamento do conversor a oxigênio e o cálcio poderia ser reutilizado como fundente. Além de agregar valor a um rejeito de produção industrial, estaríamos reduzindo o impacto ambiental gerado pelo depósito de escória, pois os produtos finais do processo seria apenas a água do sobrenadante da lixiviação, com pH próximo da neutralidade.

## 6 REFERÊNCIAS

ABM, 2008, L.C.P. **Panorama da Gestão de resíduos – Evolução e tendências**. Workshop de gerenciamento de resíduos sólidos no setor minero-metalúrgico. Publicado em: Novembro de 2004. Disponível em: [http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/Panorama\\_da\\_Gestão\\_Resíduos.pps](http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/Panorama_da_Gestão_Resíduos.pps). Acessado em: 15 de setembro de 2017.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION(APHA). **Standard Methods**. 21<sup>st</sup> ed. (2005)

ARAUJO, A.L. **Manual de siderurgia – produção**. São Paulo, Editora Arte & Ciência, 1997 v.1.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS - ABM. **Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico**. Brasília, 2008.

BACCAN, Nivaldo; ANDRADE, João Carlos de. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. Edgard Blucher. 324p. 2001

BARBOSA, M. R. Dissertação de mestrado. **Caracterização geoambiental da escória de aciaria de cinco estados brasileiros**. Programa de Pós-Graduação em Geotecnia da UFOP. Ouro Preto. Julho de 2013

CASTELO BRANCO, Verônica Teixeira Franco *et al.* **O Efeito da Heterogeneidade do Agregado de Escória de Aciaria nas Propriedades de Misturas Asfálticas**. XVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes realizado pela Associação Nacional de Pesquisa e Ensino em Transportes – ANPET. Florianópolis, 2004.

CELESTE, A. **Cerâmicos cristalinos a base de silicatos**. 2014. Disponível em: <http://slideplayer.com.br/slide/48127/> Acesso em: 02/09/2017

CHESNER, W.H.; STEIN, C.W.; COLLINS, R.J.; VAN HELDEN, L. **Waste and recycled materials in the transportation industry. NCHRP 4-21 – Information Database, version**

**1.0.8. American Association of State Highway and Transportation Officials.** Em CD-ROM, 2001.

DINIZ, Dayse Horta. **A influência dos finos de escória de aciaria como estabilizante de solos para uso em pavimentos.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte, 2009.

ENERGY, 2015. **Energy-conserving & environmental protection.** Baosteel Engineering & Technology Company Limited. Disponível em: [http://bsee.baosteel.com/english/tech5\\_6.htm](http://bsee.baosteel.com/english/tech5_6.htm). Acessado em: 04/09/2015

FELIX, A. A. **Estudo da Estabilização da Fase Perovskita PMN em Filmes Ultrafinos.** Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira – SP Universidade Estadual Paulista, p. 126, 2009. Disponível em: < <http://www.dfq.feis.unesp.br/fnm/teses.shtml> > Acessado em: 26 de março de 2010.

FERNANDES, Daniel Pinto. **Estudo de estabilização química, geomecânica e ambiental das escórias de aciaria LD para fins de aplicação como material de lastro ferroviário em vias sinalizadas.** NUGEO, Área de concentração: Geotecnia de pavimentos – Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2010. (Dissertação de Mestrado).

GEISELER, J. **Use of Steel Works Slag in Europe.** Waste Management, Volume 16, nos 1-3, páginas 59-63. Publicado por Elsevier Science Ltd. Grã Bretanha, 1996.

GEYER, Rejane Maria Turbino. **Estudo sobre a potencialidade de uso das escórias de aciaria como adição ao concreto.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2001. (Tese de Doutorado).

GONÇALVES, Wanderlei Miguel. **Adequação do Processo de Fabricação de Aço LD, Utilizando Ferro-Gusa Líquido Com Baixo Teor De Silício.** UFMG. 87p. Belo Horizonte. 2005. (Dissertação de Mestrado).

GUANGQIANG LI, HONGWEI NI. **Recent progress of hot stage processing for steelmaking slags in china considering stability and heat recovery.** Secondy International Slag Valorisation Symposium – The transition to sustainable Materials Management, 2011.

Guy, R. G. **Syntheses and Preparative Applications of Thiocyanates in Chemistry of Cyanates and Their Derivatives**, vol II. Patai, S. Publicado por John Wiley. New York, 1977.

GUMIERE, Adriana Guerra. **Estudo da Viabilidade Técnica da Utilização de Escórias de Aciaria do Processo LD como Adição em Cimentos.** UFRGS. Porto Alegre, 2002. (Tese de Doutorado).

INSTITUTO AÇO BRASIL – IABR **Estatísticas.** Disponível em: <[www.acobrasil.org.br/estatisticas.asp](http://www.acobrasil.org.br/estatisticas.asp)>. Acesso em: 28 de agosto 2017.

KUDRIN, V.A. **Steelmaking.**, páginas 359, Moscow: Mir Publishers, 1985.

MCNALLY, T. R. J; PATEL, H. **BAOSTEEL – Steel Waste into Revenue Streams.** Innovation Excellence. Disponível em: <http://www.innovationexcellence.com/blog/2012/11/08/baosteel-steel-waste-into-revenue-streams>. Acessado em: 04/09/2015: November 8, 2012.

MEDEIROS, A. M. de L.; **Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através do método sol-gel proteico.** 2007, 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza 2007.

MEIER, T. R.W. **Determinação simultânea dos ácidos acético e láctico por meio de titulações potenciométricas utilizando funções modificadas de Gran.** UTFPR. Curitiba, 2010 (monografia).

MOTZ, H – **Production and Use of Air-Colled Blast Furnace Slag and Steel Slags** – Germany.

MURPHY, J. N.; et al. **Enhancement of the Cementitious Properties of Steelmaking Slags**. Canadian Metallurgical Quaterly, Volume 36: n° 5, páginas 315-331. Publicado por Elsevier Science Ltd. Grã Bretanha, 1997.

NAHIME, Bacus. de O. **Síntese e Caracterização Estrutural de Filmes Finos Bi4Ti3O12**. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química. Universidade Estadual de São Paulo, p. 53, 2007. Disponível em: <<http://www.dfq.fies.unesp.br/pos/teses/disser-51.pdf> > Acessado em: 27 de agosto de 2016.

NASCIMENTO, L. F. M. **Estratégias Ambientais Em Grandes Empresas Com Atividade Galvânica no Rio Grande Do Sul**. Tecno-Lógica, Santa Cruz do Sul, v. 8, n. 2, p. 29-42, 2004.

OLIVEIRA, L.C.P. **Panorama da Gestão de resíduos – Evolução e tendências**, in: workshop de gerenciamento de resíduos sólidos no setor minero-metalúrgico, Nov/2004, disponível em: [http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/Panorama\\_da\\_Gestão\\_Resíduos.pps](http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/Panorama_da_Gestão_Resíduos.pps),

PEDROSA, Rogério Antônio Alves. **Estudo da viabilidade técnica e econômica do uso de agregados de escória de aciaria em concreto betuminoso usinado a quente**. NUGEO, Área de concentração: Geotecnia - Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2010. (Dissertação de Mestrado).

PRADO, R. de M.; FERNANDES, F.M.; NATALE, W. **Uso agrícola da escória de siderurgia no Brasil: estudo na cultura da cana-de-açúcar**. Jaboticabal: Funep, 2001. 67p.

RAMOS, F. M.; Polisseni, A. E.; Freesz, Júlio W. S. **Gestão ambiental da escória de Aciaria**. Portal metálica construção civil. Disponível em: <http://www.metalica.com.br/gestao-ambiental-da-escoria-de-aciaria>. Acesso em: 27/10/2016

RENZI, M.; MONTERO, I. **Estudio analítico de las escorias de hierroprocedentes de la catedral de Santa María**. Capítulo 6.5. Escórias Catedral Santa Maria. 2013

RIZZO, E. M. S. **Introdução aos processos de refino primário dos aços nos convertedores a oxigênio**. Associação Brasileira de Metalurgia e materiais. 118p. São Paulo, 2006.

Rodger B. BAIRD, Andrew D. CLESCERI. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Pharmabooks. 1496p .2012

ROHDE, I. **Escória de aciaria elétrica em camadas granulares de pavimentos – estudo laboratorial**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre 2002, 118p.

ROSSINO, L. S. **Fabricação de aços**. Apostila materiais 2. 2009 Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAkwwgAH/apostila-materiais-2?part=3>. Acesso em: 20 de agosto de 2016 .

RUSSEL, John B. **Química Geral, vol. 2**. 2 ed. São Paulo, Makron books. 1268p. 1994.

SCHMITZ, A. Principles of General Chemistry (v. 1.0). Solids. Capítulo 12. 2005. Disponível em: <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s16-solids.html> Acesso em: 02/02/2017

SILVA, F. G. **Estudo da recuperação de metais presentes na escória de aço inox fina por beneficiamento magnético**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.- PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

SILVEIRA, Nocy Oliveira, *et al.* **Acerita® - Escória de Aciaria LD com Redução de Expansão**. Revista ABM, vol. I, nº1, p 1-5, 2004. São Paulo, Sp.



SOUZA, T. V. P. **Caracterização de escória de conversor a oxigênio obtida no processo BSSF antes e após tratamento hidrometalúrgico**. 2016. 62 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

THOMAZ, E. C. S. **Escória de alto forno**. Parte 1 – Fabricação. 2010

VERDADE, F. C. **Ação da água oxigenada sobre matéria orgânica no solo**. Boletim técnico de divisão e experimentação e pesquisa. Campinas, outubro de 1954.

VILELA, A. C. F., et al. **Stainless and Carbon Steel Slag Recycling: Characterization and Forms of Reuse**. Second Japan-Brazil Symposium On Dust Processing – Energy Environment in Metallurgical Industries, Outubro. Universidade de Tohoku – Senoai – Japan, Universidade de São Paulo – Brasil, 2000.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5 ed. Mestre Jou.462p. 1981

WORLDSTEEL ASSOCIATION. **Baosteel: Steelmaking slag treatment saves space, dust emissions and energy**. Publicado em: Maio de 2010. Disponível em: <http://www.worldsteel.org>. Acesso em: 20 de agosto de 2017.

ZETTERMANN, L. F. **Caracterização da escória de aço inoxidável com vistas a seu reaproveitamento no processo de produção do aço**. Porto Alegre, 2001. 68 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e dos Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.