

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS
METALÚRGICA E MATERIAIS – PPGE3M

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO PARA REDUÇÃO DO
TEOR DE CLORO NO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA

TESE DE DOUTORADO

Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzin

Porto Alegre

2016

Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzin

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO PARA REDUÇÃO DO
TEOR DE CLORO NO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA

Esta Tese foi realizada no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, e submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Orientadores:

Orientador: Prof. Dr.-Ing Antônio Cezar Faria Vilela

Co-orientador: Prof. Dr.-Ing Nestor Cezar Heck

Porto Alegre/RS

2016

Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzin

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO PARA REDUÇÃO DO TEOR DE CLORO NO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA

Esta Tese de Doutorado foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa, e aprovada pela Banca Examinadora e em sua forma final pelos professores orientadores e pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M.

Orientador: Prof. Dr.-Ing Antônio Cezar Faria Vilela

Co-orientador: Prof. Dr.-Ing Nestor Cezar Heck

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio – DEQUI/UFRGS

Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug – METALMAT/UFC

Prof. Dr. Clóvis Dutra Acosta – GERDAU S/A

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

FICHA CATALOGRÁFICA

Buzin, Pedro Jorge Walburga Keglevich de
Desenvolvimento de um processo para redução do
teor de cloro em pó de aciaria elétrica / Pedro Jorge
Walburga Keglevich de Buzin. -- 2016.
253 f.

Orientador: Antônio Cezar Faria Vilela.
Coorientador: Nestor Cezar Heck.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2016.

1. Pó de aciaria elétrica. 2. Redução do teor de
cloro. 3. Reciclagem. I. Vilela, Antônio Cezar Faria,
orient. II. Heck, Nestor Cezar, coorient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

A vida é uma jornada extraordinária e, em primeiro lugar, é necessário agradecer pelo privilégio de empreendê-la. Ao finalizar este trabalho, preciso agradecer a todos aqueles que vieram antes e que generosamente compartilharam seus escritos e palavras, transmitindo o seu conhecimento e as suas experiências. Muito do que realizaram, o fizeram por amor ao seu ofício e à sua arte. Permanece também o dever de compartilhar este conhecimento, *pro illis qui digni sunt*, seguindo o mesmo exemplo.

Muitos foram aqueles que contribuíram para que esta empreitada tivesse êxito e aos quais desejo expressar meus sinceros agradecimentos.

Aos professores orientadores, Antônio Cezar Faria Vilela, orientador e Nestor Cezar Heck, coorientador, pela liberdade na abordagem do tema e pelo seu aconselhamento e orientação e aos quais se deve muito do que foi realizado.

Aos colegas, amigos e bolsistas do LEAmet e do LASID, que de uma forma ou de outra participaram desta jornada de conhecimento e que foram tantos, ao longo destes anos de estudos, que me perdoem por não nominá-los individualmente.

À professora Rejane, pelas suas muitas qualidades, pela presença, e por fazer parte da minha vida.

À UFRGS como instituição, na certeza que sempre permanecerá como uma referência em qualidade de ensino, ao PPGE3M e à CAPES, pela bolsa.

À Empresa Gerdau S/A pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

A todos aqueles, que contribuíram de forma direta ou indireta para com este estudo.

Muito obrigado.

RESUMO

Na fabricação de aço pelo processo de aciaria elétrica há geração de vários tipos de resíduos, dentre estes, as poeiras de aciaria. Este resíduo possui como principais constituintes os elementos Fe, O e Zn, sendo considerado perigoso na maioria dos países. Além destes elementos, a presença do cloro provoca interferência deletéria na maioria dos processos de reciclagem ou incorporação do PAE em outros materiais. Por este motivo, o cloro representa um obstáculo à ampliação das possibilidades de destinação ou reciclagem destas poeiras. Este trabalho propõe uma nova tecnologia hidrometalúrgica para a redução do teor de cloro solúvel das poeiras para teores menores que 0,3% (b.s). Esta técnica se baseia num condicionamento preparatório das poeiras de modo a possibilitar a aplicação de um processo especialmente desenvolvido de lixiviação aquosa, que evita a necessidade de agitação e equipamentos especiais. O principal objetivo foi reduzir o teor de cloretos das poeiras utilizando uma baixa relação sólido:líquido, em um processo de maior sustentabilidade e menor utilização de energia e recursos hídricos. Nos ensaios foram utilizadas poeiras previamente caracterizadas em seus principais elementos e provenientes de três usinas semi-integradas, cada uma com um perfil produtivo diferente e com teores de cloro médio variando de 2,01 a 5,26% (b.s). Foram testadas duas variantes principais desta nova tecnologia, em temperatura ambiente e a 60°C. Os resultados alcançados demonstraram a possibilidade de redução do teor de cloro solúvel das poeiras acima de 90%, com uma relação sólido:líquido de até 1:0,63. Também foi possível a geração de soluções concentradas de sais na variante da técnica que utiliza lixiviação por módulos, e que atingiram até 20% em massa de concentração, em temperatura ambiente, sem necessidade de evaporação. A fácil obtenção destas soluções concentradas potencializa a aplicação e o desenvolvimento futuro de novas tecnologias para recuperação dos sais de poeiras de aciaria elétrica, principalmente sais de potássio. O material residual, com teor de cloro reduzido, possui melhor qualidade e aptidão para ser utilizado como matéria-prima em novos ou tradicionais processos de reciclagem e incorporação em outros materiais.

Palavras-chave: Poeiras de aciaria, PAE, lixiviação, redução de cloro.

ABSTRACT

The Electric steelmaking generates several types of wastes, among them the electric arc furnace dust – EAFD. This residue has as main constituents the elements Fe, O and Zn, being considered dangerous in most countries. In addition to these elements, the presence of chlorine causes deleterious interference in most of recycling processes or incorporation in other materials. For this reason, chlorine represents an obstacle to increase the possibilities for disposal or recycling these dusts. This work proposes a new hydrometallurgical technology to reduce the soluble chlorine content of these dusts to lower levels than 0.3 wt% (dry basis). This technique is based on EAF Dust preparatory conditioning to enable the application of a specially designed aqueous leaching process, that avoids the need for special equipment and stirring. The main objective is to reduce the chloride content of dusts using a low solid:liquid ratio in a process of greater sustainability and lower use of energy and water resources. In the tests, dusts previously characterized in main elements were used. These dusts come from three semi-integrated plants, each one with a different production profile and average chlorine content ranging from 2.01 to 5.26 wt% (dry basis). Two main variants of this new technology were tested at room temperature and 60°C. The results showed the possibility of reducing soluble chlorine content of dusts at levels above 90%, with solid:liquid ratio up to 1: 0.63. It was also possible to generate concentrated salt solutions in technique variation that uses leaching modules, reaching up to 20 wt% concentration of salts, at room temperature, without evaporation. These concentrate solutions are easily obtained and potentialize the application and future development of new technologies for recovery of electric arc furnace dust salts, especially potassium salts. The residual material with low chlorine content, has better quality and suitability for use as raw material in new or traditional recycling processes and incorporation in other materials.

Key-words: EAF Dust, leaching, chlorine reduction

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sucata pesada e de ferro fundido.	31
Figura 2. Sucata mista ou de obsolescência.....	31
Figura 3. Sucata de cavaco.....	32
Figura 4. Sucata de Shredder..	32
Figura 5. Sucata galvanizada e com tinta.....	32
Figura 6. Sucata com resíduos de polímeros..	32
Figura 7. Emissões de VOCs durante a operação do FEA.....	35
Figura 8. Perfil de geração dos gases H ₂ e CO para um FEA de 100 t e três carregamentos.....	39
Figura 9. Perfil de geração dos gases H ₂ , CO, CO ₂ e O ₂ para FEA com dois carregamentos..	40
Figura 10. Esquema para admissão e mistura de ar e gases provenientes do FEA, seguido da combustão.....	41
Figura 11. Exemplo de variação do perfil de temperaturas das emissões primárias de um FEA..	42
Figura 12. Esquema geral simplificado sistema de tratamento de gases e coleta de particulados.....	43
Figura 13. Representação esquemática de um forno elétrico a arco em funcionamento.....	45
Figura 14. Diagrama de fases do sistema Fe-Zn-O nas temperaturas de 800 a 2000°C e pO ₂ =0,21.....	51
Figura 15. Representação esquemática dos diagramas de fases em equilíbrio para o sistema Fe-Zn-O.....	52
Figura 16. Esquema geral do processo Waelz Votorantim Metais S/A.....	57
Figura 17. Fluxograma simplificado do processo Waelz – Votorantim Metais S.A.....	58
Figura 18. Etapas da fabricação do cimento.....	62
Figura 19. Pontos de introdução de AFR no processo de fabricação de clínquer.....	63
Figura 20. Curvas de equilíbrio de HCl em água condensada.....	69
Figura 21. Grau de remoção de potássio, sódio e chumbo na forma de cloretos a 1000°.....	73
Figura 22. Esquema para redução do nível de cloretos em PAE por lixiviação aquosa pelo processo Oxindus.....	77
Figura 23. Diagrama de lixiviação em contracorrente para poeiras de sinterização.....	78
Figura 24. Diagrama da planta de demonstração para remoção de cloretos de poeiras de sinterização.....	79
Figura 25. Variação da Energia Livre Padrão (ΔG° em KJ/mol) em função da temperatura para a formação de cloretos de chumbo, zinco, ferro e cálcio a partir da reação com o cloro de seus óxidos e Ferrita de zinco.....	87
Figura 26. Comparação da recuperação de chumbo, zinco e ferro como cloretos em função da temperatura para uma mistura de óxidos metálicos e para os metais no PAE (pó)..	88
Figura 27. Variação da pressão de vapor de cloretos metálicos com a temperatura.....	92

Figura 28. Diagrama Eh-pH para o sistema Zn-H ₂ O.....	95
Figura 29. Diagrama aglomeração por cintas transportadoras.....	98
Figura 30. Diagrama aglomeração de minério por tambor rotativo.....	99
Figura 31. Efeito aglomeração de partículas no fluxo de lixiviação em pilhas de minério.....	99
Figura 32. Diagramas representativos das fases em equilíbrio em extração líquido-líquido..	101
Figura 33. Correntes de massa de entrada e saída em um estágio de equilíbrio isolado.....	102
Figura 34. Extração simples em estágios múltiplos com correntes de saída cruzadas.....	103
Figura 35. Diagrama representativo de uma bateria de extração em contracorrente.....	104
Figura 36. Etapas do processo de aglomeração de partículas molhadas.....	108
Figura 37. Aspecto do PAE umedecido.....	114
Figura 38. Formação de lama estável de PAE com alto conteúdo de umidade.....	114
Figura 39. Principais aspectos abordados na metodologia de pesquisa – Eixos I a IV.....	117
Figura 40. Ações desenvolvidas na etapa de coleta e caracterização das amostras de PAE.....	118
Figura 41. Ponto inicial à esquerda, ponto em andamento ao centro e ponto final à direita da titulação pelo método de Mohr.....	120
Figura 42. Integração de dados para descrever a passagem do cloro na aciaria elétrica.....	123
Figura 43. Aspectos considerados e ações executadas para preparação das pelotas necessárias aos ensaios para redução do teor de cloro.....	127
Figura 44. Início do processo de pelletização da mistura PAE + CaO.....	130
Figura 45. Conformação das pelotas.....	131
Figura 46. Saturação de água e formação de “vazio” ao centro, assinalado com seta.....	131
Figura 47. Efeito da adição de mistura seca às pelotas úmidas.....	131
Figura 48. Pelotas produzidas com PAE de usina siderúrgica ACCS.....	132
Figura 49. Pelotas produzidas com PAE de usina siderúrgica ACCS.....	132
Figura 50. Técnica de lixiviação por imersão em estágios múltiplos.....	136
Figura 51. Técnica de lixiviação por aspersão.....	136
Figura 52. Sistematização dos ensaios para avaliação das técnicas de lixiviação das pelotas.	136
Figura 53. Montagem para execução dos ensaios de lixiviação das pelotas em nível de laboratório: à esquerda ACCS, ao centro ACSS e à direita AECSS.....	139
Figura 54. Diagrama de correntes de massa para o cálculo do número de estágios teóricos pela equação de McCabe-Smith.....	141
Figura 55. Aspecto geral da montagem.....	142
Figura 56. Detalhe das pelotas no cilindro de teste.....	142
Figura 57. Contêiner de polietileno.....	144
Figura 58. Estrado para sustentação das pelotas durante os testes.....	144
Figura 59. Pelotas posicionadas no contêiner.....	146

Figura 60. Aspersão das pelotas com água ou soluções salinas.....	146
Figura 61. Etapas para a realização dos ensaios de bancada com recirculação de solução lixiviante (modalidade I e IV, somente com água e modalidade II, com soluções salinas)....	148
Figura 62. Perfil do nível de cloro da usinas AECSS, ACCS e ACSS.....	150
Figura 63. Difratoograma do PAE da usina AECSS.....	154
Figura 64. Difratoograma do PAE da usina ACCS.....	154
Figura 65. Difratoograma do PAE da usina ACSS	155
Figura 66. Distribuição granulométrica da poeira da usina AECSS.	156
Figura 67. Distribuição granulométrica da poeira da usina ACCS.....	156
Figura 68. Distribuição granulométrica da poeira da usina ACSS.....	156
Figura 69. Energia livre padrão de formação de alguns cloretos metálicos.....	159
Figura 70. Afinidade relativa de alguns elementos com o oxigênio e o cloro.....	159
Figura 71. Panorama geral do início fusão da carga no FEA, após conclusão do carregamento.....	164
Figura 72. Difratoograma do extrato salino do PAE da usina ACCS.....	170
Figura 73. Difratoograma do extrato salino do PAE da usina ACSS.....	170
Figura 74. Difratoograma do extrato salino do PAE da usina AECSS.....	171
Figura 75. Fluxo preferencial do cloro na aciaria elétrica.....	173
Figura 76. Frequência da resistência à compressão de pelotas <i>antes</i> da descloração.....	175
Figura 77. Frequência da resistência à compressão de pelotas <i>após</i> a descloração.....	175
Figura 78. Distribuição de estruturas portadoras de cloro em pelota da usina ACSS (500x).....	178
Figura 79. Detalhe estrutura de cloro Fig 78, ponto 2 (3000x).....	179
Figura 80. Detalhe estrutura de cloro Fig 78, ponto 3 (1500x).....	179
Figura 81. Espectro de EDS correspondente ao ponto 2 da Fig. 78.....	179
Figura 82. Espectro de EDS correspondente ao ponto 3 da Fig. 78.....	179
Figura 83. Estruturas portadoras de cloro em pelota da usina AECSS (1500x).....	180
Figura 84. Espectro de EDS referente à área assinalada na Fig. 83.....	180
Figura 85. Etapas mecanismo de transferência dos cloretos das pelotas para a solução lixiviante.....	189
Figura 86. Curvas de solubilidade das espécies: NaCl, KCl, NH ₄ Cl e HCl.....	190
Figura 87. Taxa de retirada de cloro de pelotas 4 < \varnothing < 8 mm usinas AECSS, ACCS e ACSS, na temperatura de 25°C.....	192
Figura 88. Taxa de retirada de cloro de pelotas 4 < \varnothing < 8 mm usinas AECSS, ACCS e ACSS, na temperatura de 60°C.....	192
Figura 89. Taxa de retirada de cloro de pelotas 8 < \varnothing < 12,5 mm usinas AECSS, ACCS e ACSS, na temperatura de 25°C.....	193
Figura 90. Taxa de retirada de cloro de pelotas 8 < \varnothing < 12,5 mm usinas AECSS, ACCS e ACSS, na temperatura de 60°C.....	193

Figura 91. Exemplo de fluxo de massa para lixiviação industrial de poeiras em dois estágios..	197
Figura 92. Gráfico comparativo das eficiências de extração do cloro para pelotas da usina AECSS, ligante CaO e Ca(OH) ₂ , temp 25°C.....	207
Figura 93. Diagrama esquemático do sistema de lixiviação por aspersão mediante “módulos”.....	210
Figura 94. Gráfico densidade x concentração de cloro para o ensaio de bancada I.....	212
Figura 95. Gráfico condutividade x concentração de cloro para o ensaio de bancada I.....	212
Figura 96. Gráfico comparativo da eficiência téorica e real para o ensaio de bancada I.....	219
Figura 97. Gráfico comparativo da eficiência téorica e real para o ensaio de bancada II.....	219
Figura 98. Gráfico comparativo da eficiência téorica e real para o ensaio de bancada III.....	219
Figura 99. Gráfico comparativo da eficiência téorica e real para o ensaio de bancada IV.....	219
Figura 100. Esquema de funcionamento da lixiviação por aspersão com reuso de soluções.....	223

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produção brasileira de aço bruto por aciaria elétrica nos anos de 2012 a 2016.....	29
Tabela 2. Produção mundial de aço bruto por aciaria elétrica, anos de 2011 a 2015.....	30
Tabela 3. Composição típica de alguns tipos de sucatas.....	33
Tabela 4. Classificação de sucatas ferrosas segundo ESGS (% em massa).....	34
Tabela 5. Composição típica do resíduo de shredder – principais elementos.....	37
Tabela 6. Exemplos de composição de poeiras de aciaria elétrica.....	46
Tabela 7. Evolução do teor de cloro em poeiras de aciaria para vários países de 1981 a 2012.....	47
Tabela 8. Espécies minerais presentes em poeiras de aciaria elétrica.....	49
Tabela 9. Propriedades físicas do PAE e sua interferência nos processos de reciclagem.....	49
Tabela 10. Limites máximos de emissão de poluentes segundo Res. CONAMA nº 264.....	63
Tabela 11. Constantes de equilíbrio químico para as reações de clinquerização, pirohidrólise e ustulação sulfatante para remoção de haletos na temperatura de 800°C.....	71
Tabela 12. Dados referentes à amostra bruta e após a lixiviação em pH 8 e 12 e nas temperaturas de 25 e 60°C.....	75
Tabela 13. Concentração de metais e cloro em efluentes finais da lixiviação das poeiras.....	77
Tabela 14. Grau de remoção(% em massa) de cloretos e fluoretos de óxido bruto de zinco com soluções de carbonato de sódio de 5, 10 e 15%(em massa) para t de 60 e 90°C.....	83
Tabela 15. Composição elementar poeira de aciaria utilizada por Wei-Sheng <i>et al.</i> (% em massa).....	84
Tabela 16. Composição de PAE utilizada por Brocchi <i>et al.</i> (2007) em percentagem de massa.....	89
Tabela 17. Composição do PAE utilizado por Lee & Song (2007, componentes metálicos na forma de óxidos (% em massa).....	91
Tabela 18. Características da Cal Hidratada tipo CH II marca DB (% em massa).....	129
Tabela 19. Dados de referência soluções de lixiviação empregadas no ensaio da modalidade II..	147
Tabela 20. Teor de cloro (% em massa) em PAE de usina produtora de aços especiais com e sem shredder.....	149
Tabela 21. Teor de cloro (% em massa) PAE de usina produtora de aços comuns com shredder.....	150
Tabela 22. Teor de cloro (% em massa) PAE de usina produtora de aços comuns sem shredder.....	150
Tabela 23. Teor de cloro nas amostras de PAE de usinas AECSS, ACCS e ACSS.....	151
Tabela 24. Teor de metais e cloro em amostras compostas das usinas AECSS, ACCS e ACSS em percentagem de massa (%)......	152
Tabela 25. Dados comparativos da análise granulométrica das poeiras das usinas AECSS, ACCS e ACSS.....	157
Tabela 26. Pontos de fusão e ebulição a 1 atm de alguns cloretos inorgânicos (°C).....	158
Tabela 27. Dados de caracterização de cloretos (Cl) em escórias de aciaria (% em massa)..	161
Tabela 28. Percentagem em massa de cloro de vários tipos de impurezas da sucata.....	167

Tabela 29. Teor de metais e cloro em extrato salino das usinas AECSS, ACCS e ACSS em percentagem de massa (%).....	169
Tabela 30. Taxa de emissão média de HCl e Cl ₂ (kg/h) e composição média dos gases de exaustão (% em volume) de uma usina semi-integrada.....	172
Tabela 31. Resultados testes de quedas de pelotas das usinas AECSS, ACCS e ACSS.....	174
Tabela 32. Resistência à compressão das pelotas da usinas AECSS, ACCS e ACSS antes e após a descloração, e ensaio de pelotização industrial (N/pelota).....	174
Tabela 33. Avaliação qualitativa da resistência química e física das pelotas a diversas soluções aquosas.....	177
Tabela 34. Dados de densidade média e ângulo de repouso das pelotas em função do diâmetro.....	178
Tabela 35. Dados lixiviação comparativa de poeiras sem preparação das usinas AECSS, ACCS e ACSS t=25°C.....	181
Tabela 36. Dados complementares ao ensaio de lixiviação comparativo das poeiras sem preparação das usinas AECSS, ACCS e ACSS.....	182
Tabela 37. Teor de cloretos para pelotas de PAE usinas AECSS, ACCS e ACSS (% de massa, b.s.)..	183
Tabela 38. Dados de lixiviação pelotas das usinas AECSS, ACCS e ACSS 4,0 < Ø < 8 mm e t = 25°C.....	183
Tabela 39. Dados de lixiviação pelotas das usinas AECSS, ACCS e ACSS 4,0 < Ø < 8 mm e t = 60°C.....	184
Tabela 40. Dados de lixiviação para pelotas das usinas AECSS, ACCS e ACSS 8,0 < Ø < 12,5 mm e t = 25°C.....	185
Tabela 41. Dados de lixiviação pelotas usinas AECSS, ACCS e ACSS 8,0 < Ø < 12,5 mm e t = 60°C.	186
Tabela 42. Dados adicionais ensaios de lixiviação das pelotas das usinas AECSS, ACCS e ACSS.	186
Tabela 43. Estimativa da massa de água aderida e da eficiência teórica da extração para os ensaios em nível de laboratório das pelotas das usinas AECSS, ACCS e ACSS.....	191
Tabela 44. Valores utilizados para o cálculo do número de estágios teóricos em contracorrente.....	194
Tabela 45. Valores das correntes e número de estágios teóricos calculados eq. McCabe-Smith.....	195
Tabela 46. Máximas concentrações de cloro e sais para extrações em contracorrente.....	196
Tabela 47. Volume efluente gerado (mL) em cada caso até atingir a concentração de cloro ≤ 0,3%.....	197
Tabela 48. Concentrações de cádmio nos extratos lixiviados das usinas AECSS ACCS e ACSS para os diâmetros de pelotas 4< Ø < 8 mm e 8< Ø < 12,5mm (mg/L).....	198
Tabela 49. Concentrações de chumbo nos extratos lixiviados das usinas AECSS ACCS e ACSS para os diâmetros de pelotas 4< Ø < 8 mm e 8< Ø < 12,5mm (mg/L).....	198
Tabela 50. Concentrações de cromo nos extratos lixiviados das usinas AECSS ACCS e ACSS para os diâmetros de pelotas 4< Ø < 8 mm e 8< Ø < 12,5mm (mg/L).....	198
Tabela 51. Concentrações de zinco nos extratos lixiviados das usinas AECSS ACCS e ACSS para os diâmetros de pelotas 4< Ø < 8 mm e 8< Ø < 12,5mm (mg/L).....	199

Tabela 52. Padrões lançamento de efluentes em nível nacional e no Estado do RGS em mg/L.....	199
Tabela 53. Intervalo de concentrações de cálcio nos extratos lixiviados das usinas AECSS, ACCS e ACSS.....	200
Tabela 54. Constantes produto de solubilidade (Kps) dos sulfetos de Chumbo, zinco e cádmio.....	202
Tabela 55. Percentuais de massa dissolvida das pelotas das usinas AECSS, ACCS e ACSS para os diâmetros $4 < \phi < 8$ mm e $8 < \phi < 12,5$ mm nas temperaturas de 25°C e 60°C.....	202
Tabela 56. Concentração de sais para os efluentes da lixiviação das pelotas em nível de laboratório usinas AECSS, ACCS e ACSS, tam. $4 < \phi < 8$ mm, nas temperaturas de 25 e 60°C.....	203
Tabela 57. Concentração de sais para os efluentes da lixiviação das pelotas em nível de laboratório usinas AECSS, ACCS e ACSS, tam. $8 < \phi < 12,5$ mm, nas temperaturas de 25 e 60°C.....	203
Tabela 58. Dados dos ensaios cinéticos da lixiviação de pelotas em nível de lab. estendido da usina AECSS, nos tamanhos $4 < \phi < 8$ mm, aglomerante 2% de CaO, t=25°C.....	204
Tabela 59. Dados dos ensaios cinéticos da lixiviação de pelotas em nível de lab. estendido da usina AECSS, aglomerante 3% de Ca(OH) ₂ , nos tamanhos $4 < \phi < 8$ mm, t=25°C.....	205
Tabela 60. Dados de lixiviação e comparação entre as eficiências teórica e real lixiviação pelotas de poeiras da usina AECSS, tamanhos $4 < \phi < 8$ mm, aglomerante 2% de CaO, t=25°C.....	206
Tabela 61. Dados de lixiviação e comparação entre as eficiências teórica e real lixiviação pelotas de poeiras da usina AECSS, tamanhos $4 < \phi < 8$ mm, aglomerante 3% de Ca(OH) ₂ , t=25°C.....	206
Tabela 62. Resultado da avaliação em indústria cimenteira do teor de cloro residual em % de massa (b.s.) de pelotas da usina AECSS, tamanhos $4 < \phi < 8$ mm, aglomerante CaO e Ca(OH) ₂ , na temperatura de 25°C.....	208
Tabela 63. Dados de lixiviação do ensaio de bancada I de pelotas da usina AECSS, t = 25°C.....	211
Tabela 64. Dados de lixiviação do ensaio de bancada II de pelotas da usina AECSS, t = 25°C.....	213
Tabela 65. Dados de lixiviação do ensaio de bancada III de pelotas da usina AECSS, t = 25°C.....	214
Tabela 66. Dados de lixiviação do ensaio de bancada IV de pelotas da usina AECSS 15 < t < 20°C.....	216
Tabela 67. Compilação e dados adicionais dos ensaios de lixiviação de bancada I a IV.....	217
Tabela 68. Cálculo da eficiência teórica acumulada dos ensaios de bancada I, III e IV e correção das massas de água extraídas dos ensaios de bancada I a IV.....	218
Tabela 69. Dados complementares de eficiência e estimativa aproximada de concentração máxima teórica de sais para os ensaios de bancada I, II, III e IV.....	221
Tabela 70. Cálculo da massa mínima de água para os ensaios de bancada I a IV.....	225

LISTA DE ABREVIATURAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- ACSS – Aços Comuns Sem Shredder.
- ACCS – Aços Comuns Com Shredder.
- AECSS – Aços Especiais Com e Sem Shredder.
- AFR – Alternative Fuels and Raw Materials.
- BTEX – Benzene, Toluene, Ethylbenzene e Xilene.
- CH – Cal Hidratada do comércio.
- C.I.S. – Commonwealth of Independent States.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente.
- CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente.
- CB e CP – Chlorobenzenes and Polichlorinated biphenyls.
- DRI – Direct Reduced Iron.
- DRX – Difração de Raios-X.
- EDX – Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy.
- EDS – Energy Dispersive Spectroscopy.
- ESGS – European Scrap Grading System.
- ESRF – Electric Smelting Reduction Furnace.
- FEA – Forno Elétrico a Arco.
- FP – Forno-Panela.
- HBI – Hot Briquetted Iron.
- HCB – Hexaclorobenzene.
- HCl – Ácido Clorídrico.
- HF – Ácido Fluorídrico.
- HGI – High Grade Ingot.
- HTMR – High Temperature Metals Recovery.
- ICP-AES – Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry.
- ICP-OES – Inductively coupled plasma Optical Emission Spectroscopy.
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.
- MP – Material Particulado.
- PAE – Pó de Aciaria Elétrica.

PAH – PolyAromatic Hydrocarbons.

PCDD – Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins - Dibenzo para dioxinas policloradas.

PCDF – Polychlorinated dibenzofurans - Dibenzofuranos policlorados.

ppm – partes por milhão.

pO_2 – pressão parcial de oxigênio.

PVC – Polyvinyl Chloride.

rpm – rotações por minuto.

TEQ – Toxicidade Equivalente.

UE – União Européia.

VOC – Volatile Organic Compounds.

THC – Total Hydrocarbon Compounds.

WSA – World Steel Association.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS.....	23
2.1	Objetivo Geral	23
2.2	Objetivos específicos.....	23
3	ESTRUTURA DA TESE E LIMITAÇÕES DA PESQUISA.....	24
3.1	Estrutura da Tese	24
3.2	Campo de estudo e limitações da pesquisa	24
4	REVISÃO DA LITERATURA E DO ESTADO DA ARTE	27
4.1	A aciaria elétrica.....	27
4.1.1	A qualidade da sucata e sua influência na aciaria elétrica	30
4.1.2	A geração e controle das emissões na operação do FEA	37
4.1.3	A geração e características do Pó de Aciaria Elétrica.....	43
4.2	Métodos de tratamento do PAE	53
4.2.1	Características do PAE com influência no seu processamento	54
4.2.2	Características dos processos pirometalúrgicos de reciclagem	55
4.2.3	Características dos processos hidrometalúrgicos de reciclagem	59
4.2.4	A incorporação do PAE em outros materiais.....	61
4.2.5	O coprocessamento de resíduos e do PAE na Indústria Cimenteira.....	62
4.3	O cloro e o processo de aciaria elétrica	65
4.3.1	Influência do cloro nos impactos ambientais do processo de aciaria elétrica.....	65
4.3.2	O cloro e os processos corrosivos na aciaria elétrica	68
4.4	O cloro e as poeiras de aciaria elétrica	70
4.4.1	Processos em alta temperatura para redução do teor de cloro no PAE.....	70
4.4.2	Processos em meio líquido para redução do cloro no PAE.....	74
	i) Lixiviação com água	75
	ii) Lixiviação com misturas de solventes e água	80
	iii) Lixiviação com água adicionada de sais de caráter básico	81
4.4.3	Processos híbridos (piro e hidrometalúrgicos) de redução do cloro no PAE	83
4.4.4	Tratamento do PAE com cloro ou agentes clorantes.....	85
	i) Estudos teóricos da formação seletiva de cloretos de metais do PAE.....	86
	ii) Estudos experimentais da cloração seletiva do PAE	89
4.5	Os processos hidrometalúrgicos de lixiviação	93
4.5.1	A lixiviação de minérios e a retenção de líquidos nas lamas e resíduos de processo... .	93
4.5.2	Os processos de extração em fase líquida.....	100
	a) Extração simples em estágios múltiplos (correntes cruzadas)	103
	b) Extração em estágios múltiplos em contracorrente	103

4.6 O processo de pelotização.....	106
5 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE E DEFINIÇÃO DO PROCESSO PARA REDUÇÃO DO CLORO NO PAE.....	109
5.1 Comentários ao estado da arte do cloro na aciaria elétrica e no PAE.....	109
5.2 Apresentação da solução proposta.....	111
5.2.1 Análise das possibilidades de controle do teor de cloro no PAE.....	112
5.2.2 Conceitos empregados no desenvolvimento do processo de redução do teor de cloro em poeiras.....	115
6. METODOLOGIA.....	117
6.1 Seleção, coleta das amostras de poeiras de aciaria e caracterização.....	117
6.1.1 Coleta das amostras de PAE de três usinas diferentes.....	118
6.1.2 Levantamento do perfil do cloro no PAE de cada usina.....	119
6.1.3 Metodologia para avaliação do teor de cloro no PAE e soluções contendo cloretos..	119
6.1.4 Preparação de amostras compostas para caracterização e ensaios.....	121
6.1.5 Análise elementar das amostras compostas.....	121
6.1.6 Caracterização das espécies minerais das amostras de PAE por DRX.....	122
6.1.7 Análise granulométrica das amostras compostas.....	122
6.2 Estudo qualitativo da corrente do cloro no processo de aciaria elétrica.....	123
6.2.1 Identificação dos principais compostos contendo cloro solúvel presentes no PAE de cada usina.....	124
6.2.2 Avaliação do teor de cloro de componentes da carga do FEA.....	125
6.3 Composição, técnica de confecção e características das pelotas adequadas ao processo de lixiviação proposto.....	126
6.3.1 Características de pelotas confeccionadas com PAE para utilização em um processo hidrometalúrgico de redução do teor de cloro.....	127
6.3.2 Composição e proporções do ligante para a pelotização do PAE.....	128
6.3.3 Procedimento de preparação das amostras de PAE para pelotização.....	129
6.3.4 Técnica de pelotização adotada.....	129
6.3.5 Ensaio de qualidade e características das pelotas.....	133
6.4 Avaliação do processo para redução do teor de cloro no PAE.....	135
6.4.1 Ensaio comparativo de lixiviação de poeiras sem preparação.....	137
6.4.2 Ensaio de lixiviação das pelotas em nível de laboratório.....	137
6.4.3 Extensão dos dados de lixiviação em nível de laboratório para extração em contracorrente.....	141
6.4.4 Ensaio de lixiviação das pelotas em nível de laboratório estendido.....	141
6.4.5 Ensaio de lixiviação das pelotas em bancada.....	143
I) Lixiviação com recirculação, utilizando somente água (pelotas das usinas AECSS e ACSS) – Bancada I e IV.....	146

II) Lixiviação com recirculação, utilizando águas servidas de ensaio anterior – soluções salinas (pelotas da usina AECSS) – Bancada II	147
III) Lixiviação sem recirculação, com passagem única de água no leito de pelotas (pelotas da usina AECSS) – Bancada III	147
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	149
7.1 Caracterização das amostras de PAE das usinas	149
7.1.1 Resultados da avaliação do nível do teor de cloro no PAE nas usinas.....	149
7.1.2 Caracterização das amostras compostas de PAE por ICP	152
7.1.3 Caracterização das amostras compostas de PAE por DRX	153
a) Resultado da análise por DRX do PAE da usina AECSS.....	154
b) Resultado da análise por DRX do PAE da usina ACCS.....	154
c) Resultado da análise por DRX do PAE da usina ACSS.....	155
7.1.4 Análise granulométrica das amostras compostas de PAE.....	156
7.2 Descrição e análise qualitativa da passagem do cloro no processo de aciaria elétrica...157	
7.2.1 O cloro e seus compostos no processo de aciaria elétrica	157
7.2.2 Avaliação do teor de cloro de componentes da carga do FEA	166
7.2.3 Análise elementar dos extratos salinos das usinas AECSS, ACCS e ACSS.....	169
7.2.4 Análise por DRX dos extratos salinos das usinas ACCS, ACSS e AECSS	170
7.2.5 A presença do cloro nas correntes de massa da aciaria elétrica	172
7.3 Resultados dos ensaios de qualidade e características das pelotas	173
7.3.1 Resultados dos testes de queda	174
7.3.2 Resultados dos ensaios de compressão	174
7.3.3 Resultados dos testes qualitativos de resistência química	177
7.3.4 Propriedades gerais das pelotas	178
7.3.5 Características das estruturas portadoras de cloro existentes nas pelotas.....	178
7.4 Resultados da avaliação do processo para redução do teor de cloro no PAE	181
7.4.1 Resultados dos ensaios de lixiviação comparativa de poeiras sem preparação	181
7.4.2 Resultados dos ensaios de lixiviação em nível de laboratório	182
7.4.2.1 Discussão dos resultados dos ensaios de lixiviação em nível de laboratório e comparação com a lixiviação direta das poeiras	187
7.4.2.2 Fatores com influência no processo de lixiviação das pelotas.....	189
7.4.2.3 Extensão dos dados de lixiviação em nível de laboratório para extração em contracorrente	194
7.4.2.4 Avaliação da presença de cátions nos lixiviados	197
7.4.2.5 Considerações sobre o tratamento dos lixiviados.....	201
7.4.2.6 Influência da lixiviação na composição do PAE das usinas	202
7.4.2.7 Concentração de sais nos efluentes dos ensaios em nível de laboratório.....	203
7.4.3 Resultados dos ensaios de lixiviação em nível de laboratório estendido	204

7.4.3.1 Discussão e avaliação da eficiência da lixiviação nos ensaios de laboratório estendido	205
7.4.3.2 Resultado da avaliação de aceitabilidade do nível de cloro para o coprocessamento	208
7.4.4 Resultados dos ensaios de lixiviação em nível de bancada.....	208
7.4.4.1 Contextualização e princípios dos ensaios em nível de bancada.....	209
7.4.4.2 Resultados do Ensaio de Bancada I	211
7.4.4.3 Resultados do Ensaio de Bancada II.....	213
7.4.4.4 Resultados do Ensaio de Bancada III.....	214
7.4.4.5 Resultados do Ensaio de Bancada IV	216
7.4.4.6 Dados complementares e avaliação da eficiência da remoção do cloro solúvel nos Ensaio de Bancada I a IV	217
7.4.4.7 Características dos efluentes originados nos ensaios de bancada I a IV	226
8. CONCLUSÕES	227
9. POTENCIAIS APLICAÇÕES DA TECNOLOGIA E TRABALHOS FUTUROS	230
BIBLIOGRAFIA	232
APÊNDICE I- Exemplo de cálculo para estágios teóricos em contracorrente pelo método de McCabe-Smith	247
APÊNDICE II - Tabela concentração de cátions nos lixiviados usina AECSS – Nível de laboratório.....	248
APÊNDICE III - Tabela concentração de cátions nos lixiviados usina ACCS – Nível de Laboratório.....	249
APÊNDICE IV – Tabela concentração cátions lixiviados usina ACSS – Nível de laboratório. ...	250
APÊNDICE V – Tabela concentração de cátions lixiviados usina ACSS – Nível de bancada I a IV.....	251
APÊNDICE VI – Correlação percentagem de massa de sais x concentração	253

1 INTRODUÇÃO

A fabricação de aço pelas aciarias elétricas utiliza como principal equipamento de produção o forno elétrico a arco – FEA e, como equipamento de refino secundário, o forno panela - FP. Nas aciarias onde há produção de aços especiais ou semiacabados para a laminação de planos, o refino secundário também pode incluir operação sob vácuo. A aciaria elétrica é um segmento da siderurgia tipicamente reciclador e emprega como principal matéria-prima sucatas ferrosas diversas, juntamente com ferro-gusa e escorificantes. Existindo disponibilidade, ferro esponja (DRI, HBI) também pode ser utilizado como matéria-prima. Sob o ponto de vista ambiental, a operação de fusão e refino gera como principais resíduos ou coprodutos a escória e o pó de aciaria elétrica – PAE, juntamente com emissões gasosas. As escórias são geradas nas etapas de fusão e refino da carga, sendo retiradas e depositadas para posterior processamento. O PAE é carregado do forno pelos gases de exaustão e retido em sistemas de despoejamento.

Considerando somente o PAE, este resíduo é originado através de transformações físicas e químicas dos elementos presentes na carga, nas altas temperaturas de operação do FEA. O mecanismo de sua geração é complexo e vários fenômenos contribuem para sua formação. Na maioria das aciarias elétricas, a quantidade gerada se situa entre 1 a 2% da produção nominal de aço da usina. Seus principais constituintes são compostos de ferro e zinco e a presença de metais pesados como chumbo e cádmio lhe confere periculosidade sob o ponto de vista ambiental. Esta característica e a quantidade gerada tem levado a custos crescentes de destinação, considerando que a disposição usual em ARIPs tem se tornado mais dispendiosa nos últimos anos no Brasil. Por esta razão, há um esforço contínuo para o aperfeiçoamento das rotas de reciclagem ou incorporação do PAE em outros produtos, de modo a não só evitar a disposição em aterros mas também possibilitar a recuperação de alguns metais existentes no PAE, principalmente zinco e chumbo.

Segundo Rutten (2006), o processo Waelz responde por cerca de 80% da reciclagem do PAE em nível mundial. No Brasil, existe a possibilidade de reciclagem das poeiras de aciaria por este processo através da Cia. Votorantim Metais (TEIXEIRA, 2011). Entretanto, como a planta localiza-se no estado de Minas Gerais, o custo de transporte para as usinas siderúrgicas mais distantes onera consideravelmente os encargos totais desta destinação.

É conhecido que a presença do cloro no PAE causa interferências deletérias em um grande número de processos de tratamento das poeiras, tanto hidro como pirometalúrgicos (DUTRIZAC, 2008; YE, 2000). Por exemplo, no processo Waelz, o cloro existente nas poeiras está relacionado à formação de dioxinas e furanos nas emissões do processo (MAGER *et al.*, 2003; CHI *et al.*, 2006). Sabe-se também que a presença do cloro reduz a fixação de óxidos metálicos de zinco, chumbo e cádmio no clínquer ou em outros materiais em alta temperatura (ESPINOSA *et al.*, 2004), além de propiciar a formação de anéis ou incrustações de cloretos no forno, perturbando o andamento do processo. Este fato dificulta ou mesmo inviabiliza o coprocessamento para poeiras com os teores de cloro usualmente encontrados (entre 2 e 5%). Estas questões sugerem de forma implícita a adoção de medidas de controle do teor de cloro nas matérias-primas ou como preparação para o processamento posterior do PAE. Entretanto, apesar de existirem algumas técnicas (YE, 2000), processos industriais (LEVY *et al.* 2013) ou estudos no sentido de remover os cloretos das poeiras (BRUCKARD *et al.*, 2005; YOO *et al.* 2004), há uma carência no desenvolvimento de soluções ecoeficientes.

As poeiras de aciaria elétrica, além da presença do cloro, apresentam extensa variabilidade na composição química e mineral que é dependente das matérias-primas empregadas na fabricação do aço (sucata) e das condições do processo em que foram geradas. Assim, a consideração de uma possível adequação do teor de cloro, fator relevante para muitos processos de tratamento, se torna importante em função da destinação que estiver sendo considerada para este resíduo. Em geral, a análise de questões desta natureza se vincula fortemente com os custos atuais de destinação e as estratégias de gerenciamento ambiental de longo prazo planejadas pelas empresas geradoras.

Dentro deste contexto, a pesquisa de soluções inovadoras para atender as demandas ambientais dos setores industriais deve considerar seu potencial de sustentabilidade e de atratividade econômica para competir frente às demais soluções já existentes no mercado. Com estas premissas, busca-se neste estudo o desenvolvimento de um método alternativo aos processos já existentes ou sugeridos pela literatura, visando a redução do teor de cloro do PAE.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de uma nova tecnologia para redução do teor de cloro em poeiras de aciaria. A finalidade principal da pesquisa é buscar a adequação do teor de cloro no PAE de modo a permitir a ampliação das possibilidades de utilização deste resíduo tanto em processos de reciclagem como de incorporação em outros materiais. Como referência para este estudo, adota-se como meta a redução do teor de cloro das poeiras para níveis iguais ou inferiores ao limite de aceitação para matérias-primas alternativas no coprocessamento de resíduos em indústria cimenteira no Brasil que é, para muitas indústrias do setor, de 0,3% (b.s.)(ECO-PROCESSA, 2011).

2.2 Objetivos específicos

- a) Efetuar o levantamento do perfil de concentração de cloro no PAE gerado por três usinas semi-integradas, baseado em critério da produção: fabricação de aços especiais, aços comuns com sucata previamente processada com shredder e aços comuns sem preparação de sucata com shredder.
- b) Caracterizar uma amostra representativa do PAE gerado por cada usina, composta por várias amostras individuais coletadas. Esta caracterização é centrada na identificação dos principais elementos constituintes e espécies minerais das amostras compostas.
- c) Identificar, mediante análise do teor de cloro de materiais orgânicos comumente presentes nas matérias-primas e insumos da aciaria elétrica, o potencial de carreamento de cloro para o processo através destas impurezas.
- d) Estudar qualitativamente a passagem do cloro no processo de aciaria elétrica, considerando possíveis origens, principais espécies químicas formadas e sua distribuição nas diversas correntes de massa do processo.
- e) Estabelecer os princípios e avaliar o desempenho de uma nova técnica hidrometalúrgica para redução do teor de cloro em poeiras de aciaria, estudando possíveis variações e efetuando ensaios em nível de laboratório com amostras representativas do PAE das três usinas e de bancada com a poeira de duas usinas.

3 ESTRUTURA DA TESE E LIMITAÇÕES DA PESQUISA

Considerando os objetivos do estudo, apresenta-se a seguir a organização das informações necessárias ao entendimento desta Tese:

3.1 Estrutura da Tese

- a) introdução ao tema de pesquisa, sua originalidade e importância para a indústria e ao meio ambiente;
- b) apresentação do objetivo geral e dos objetivos específicos do estudo;
- c) delimitação do campo de pesquisa, esclarecendo sua abrangência e limitações;
- d) apresentação da revisão da literatura e do estado da arte:
 - os comentários explicativos à literatura, quando necessários, estarão colocados no início de cada capítulo ou seção ou ainda como notas de rodapé; uma revisão circunstanciada do estado da arte encontra-se no capítulo 5.
- e) justificativa e apresentação da solução proposta ao problema de pesquisa e comentários;
- f) apresentação dos materiais e métodos empregados e da estrutura da pesquisa. Nos apêndices encontram-se as tabelas completas relacionadas aos ensaios apresentados;
- g) apresentação dos resultados, conclusões e sugestões para trabalhos futuros;

3.2 Campo de estudo e limitações da pesquisa

O presente estudo foi motivado pela busca de um processo de maior sustentabilidade (uso mais eficiente de recursos – água e energia), com a finalidade de reduzir o teor de cloro em poeiras de aciaria. Alcançando-se esta meta, amplia-se significativamente as possibilidades de destinações alternativas destas poeiras, as quais podem efetivamente vir a transformar-se em coprodutos.

A partir de certo momento, através do melhor conhecimento da natureza e da origem das espécies químicas existentes no PAE, desenvolveu-se um procedimento que não se limitasse a uma poeira com características específicas ou determinado teor de cloro. Um processo com possibilidade de ser efetivo para um universo maior de poeiras, com características físicas, composição química e teores de cloro diversos, certamente terá

maiores possibilidades de tornar-se operacional, já que a versatilidade é uma vantagem importante em termos de método de produção. Viabilizando-se esta hipótese, dependendo da destinação posterior dada às poeiras, amplas e frequentes caracterizações podem vir a tornar-se desnecessárias, bastando a obtenção dos dados suficientes ao controle das circunstâncias efetivas do processo de redução de cloro adotado e os limites de variabilidade das poeiras de cada usina geradora.

Apesar da perspectiva e da ideia de aplicação do conceito proposto a uma grande variedade de poeiras, exceções e dificuldades podem ser encontradas em alguns casos, como exemplificado a seguir:

- a) poeiras com granulometria grosseira, ou contendo grande quantidade de corpos estranhos ou com dimensões maiores que a tolerância granulométrica necessária à técnica proposta (80% das partículas com tamanho inferior a 0,044mm) podem torná-las inadequadas. Nestes casos pode ser necessária uma etapa prévia de classificação para extração de corpos estranhos. Isto pode eventualmente acontecer em poeiras mais grosseiras, coletadas na câmara de pós-combustão, localizada na saída dos gases do FEA;
- b) poeiras procedentes de outras operações siderúrgicas ou processos paralelos (desgaseificador à vácuo) ou com excesso de contaminação com metais ou materiais arrastados do FEA ou ainda originárias de processos mal ajustados, que contribuam para formação de outros compostos, incompatíveis com o método proposto;
- c) poeiras com composição química diversa ou mesmo com teor de cloretos excessivo, que ultrapasse os limites testados neste estudo e para as quais o método proposto seja de difícil implementação;
- d) apesar de serem substâncias decorrentes da existência de cloro na carga do FEA, este estudo não abrange mecanismos de formação e retenção no PAE de dioxinas, sendo estes compostos apenas abordados de forma genérica na revisão bibliográfica;
- e) poeiras excepcionais, ou envelhecidas, onde pode haver a formação minoritária de cloretos básicos ou complexos, sendo alguns casos citados na revisão da literatura (seção 4.4), os quais possuem dificuldade de lixiviação aquosa, ou necessitem de condições físico-químicas específicas para sua solubilização, não foram especificamente abordadas;

- f) os compostos contendo cloro na forma orgânica (por exemplo HCB), apesar de existirem em pequenas quantidades nas poeiras, não foram objeto de estudo e avaliação, sendo somente citados na revisão da literatura (TSUBOUCHI, 2010);
- g) a redução do nível de fluoretos, operação geralmente utilizada na purificação do óxido de zinco proveniente do processo Waelz, não foi especificamente estudada para o caso das poeiras de aciaria;
- h) os procedimentos foram testados na faixa de temperatura entre 15 e 60°C. Os ensaios em nível de laboratório estendido e de bancada, descritos na metodologia, somente foram executados em temperaturas próximas à do ambiente. Não foram testados processos intensivos de lixiviação coadjuvados por substâncias ativas na decomposição de halogenetos de baixa solubilidade – processos de reação-extração (ver seção 4.4.1 e 4.4.2);
- i) os empilhamentos de aglomerados utilizados nos testes foram de até 50 cm (seção 6.4). Empilhamentos maiores não foram testados e podem requerer melhoria nas propriedades de resistência física.

4 REVISÃO DA LITERATURA E DO ESTADO DA ARTE

Encontra-se a seguir a revisão da literatura e do estado da arte envolvendo as questões mais relevantes que contribuíram para a construção do pensamento e ao desenvolvimento do tema da pesquisa. São apresentadas informações gerais do processo de aciaria elétrica, com ênfase na qualidade da sucata e sua influência nas emissões gasosas decorrentes do processo e seu tratamento. É feita uma exposição acerca das principais características de formação das poeiras de aciaria bem como particularidades e fundamentos dos processos de reciclagem. Na mesma descrição são também referidos aspectos importantes relacionados à influência deletéria do cloro nos principais processos de tratamento das poeiras.

Em sequência, são revisados os principais fundamentos da pelotização - técnica básica empregada como parte importante da solução do problema de pesquisa e aspectos gerais de processos de lixiviação de minérios argilosos ou difíceis. São também apresentados princípios da técnica de extração sólido-líquido e sua correlação com o presente estudo. Na seção dedicada ao cloro e a aciaria elétrica são apresentados os principais impactos da presença do cloro no processo. Contextualizando para as poeiras de aciaria, são relatados os principais meios ou técnicas atualmente utilizadas para obter a remoção do cloro tanto das poeiras quanto em produtos originados em processos de reciclagem (ZnO). Complementando a visão do assunto cloro-poeiras de aciaria, são apresentados conceitos acerca da ação e utilização de cloro ou substâncias que contém cloro na reciclagem deste resíduo.

4.1 A aciaria elétrica

A produção de aço pode ser efetuada em usinas integradas e semi-integradas. As primeiras são aquelas que operam as três etapas básicas: a redução do minério, o refino do gusa/sucata e a posterior transformação do aço em produtos siderúrgicos por meio de processos de conformação mecânica. Já as usinas semi-integradas são aquelas que operam, na maior parte das vezes, somente as etapas de refino e conformação mecânica. Estas últimas normalmente operam em escalas menores de produção com reciclagem de sucatas ferrosas e o forno elétrico a arco é o equipamento de fusão empregado na maior parte delas. Neste tipo de forno, ocorre a transformação de energia elétrica em calor através da

formação de um arco voltaico que se forma entre os eletrodos de grafita e a carga metálica a ser fundida (ARAÚJO, 1997). Nos sistemas descontínuos, que são a maioria em operação, o FEA é um equipamento que opera em batelada, com um ciclo que inclui a abertura do forno, o carregamento das matérias-primas, fechamento do forno, fusão, refino, vazamento e reinício em aproximadamente uma hora (NAKAYAMA e KUBO, 2001).

Na aciaria elétrica, a carga é introduzida no FEA com auxílio de transportadores chamados de cestas ou “cestões”, providos de um sistema de abertura na sua parte inferior. A carga constitui-se em sua maior parte de sucatas ferrosas acompanhada de ferro-gusa e escorificantes (JONES, 2007). Após o carregamento, os eletrodos são introduzidos no forno e estabelece-se a tensão necessária à fusão. A temperatura de operação destes fornos varia de 1590 a 1700 °C (ARAÚJO, 1997). Durante a fusão, injeta-se oxigênio que tem a finalidade de reagir com o excesso de carbono da carga e gerar calor adicional, favorecendo a fusão. Outra forma de introdução de calor no processo é a utilização de queimadores de um gás combustível (gás natural ou GLP).

A operação de um forno elétrico a arco compreende etapas de carregamento, fusão em condições oxidantes mais ou menos intensas, fervura e formação de escória. Por ocasião da formação da escória, a injeção de carbono pulverizado promove a redução de parte do óxido de ferro (FeO) existente, gerando bolhas de monóxido de carbono, formando-se uma escória denominada “espumante”, cujas principais finalidades são a redução das perdas térmicas do banho e a proteção da abóboda do forno do excesso de calor. Ao final da corrida, é feita a retirada da escória e vazamento do aço fundido na panela. Em cada ciclo de fusão, é usual reter-se uma certa quantidade de metal líquido ao fundo do forno, com a finalidade de proteção da soleira (JOHN, 2009).

Atualmente, para maior produtividade, a função principal do FEA é efetuar a fusão da carga, descarburar e desfosforar. As demais funções de refino e ajuste de ligas são executadas no forno-panela - FP, que recebe a carga líquida do forno elétrico (ARAÚJO, 1997). Tendo em vista o alto grau de competitividade do setor siderúrgico, vários procedimentos foram sendo implementados nos últimos anos com vista ao aumento da produtividade do FEA e redução de custos. Alguns destes aperfeiçoamentos são a redução

dos tempos entre as corridas, pré-aquecimento de sucata e a utilização de ferro-gusa sólido ou líquido como parte da carga e fornecedor de energia química.

Embora com um menor número de plantas em operação, a aciaria elétrica também pode operar de forma contínua, como por exemplo através do processo Consteel (MEMOLI, 2009). Este processo diferencia-se do convencional por possuir uma ponte rolante de carregamento contínuo onde há uma seção de pré-aquecimento da sucata pelos gases de exaustão do FEA. Em geral estas plantas utilizam em parte do carregamento, além de sucata, um percentual de ferro-gusa e normalmente são projetadas para escalas maiores de produção. Por estas características, este processo tem a vantagem de efetuar um melhor aproveitamento energético, reduzindo assim o dispêndio de energia total por tonelada de aço produzido, em média de 400 kWh/t para 335 a 355 kWh/t. Tendo em vista que a seção do túnel transportador dedicada ao pré-aquecimento da sucata é maior que a de exaustão de gases no sistema convencional, há uma redução na velocidade dos fumos que saem do FEA. Por esta razão as partículas de poeira de maior tamanho que acompanham os fumos se depositam na parte inferior do túnel, retornado ao FEA e reduzindo a taxa de geração de poeira de aciaria da usina em torno de 20 a 30% (MEMOLI, 2009).

Por outro lado, segundo Toulouevski e Zinurov (2013), os processos contínuos de carregamento (tipo Consteel), com pré-aquecimento da carga, têm o inconveniente de gerar maior quantidade de dioxinas, que não são completamente destruídas considerando que a temperatura de saída dos gases é baixa (600 a 700°C). Para a eliminação ou redução destes compostos, é necessário utilizar sucata de boa qualidade e/ou elevar novamente a temperatura dos gases com queimadores, o que na prática, segundo estes autores, reduz as vantagens do processo.

Uma visão geral da produção atual de aço através de aciaria elétrica pode ser verificada nas Tabelas 1 e 2, mediante compilação de dados estatísticos disponíveis, tanto para o Brasil (Tabela 1) quanto para outros países e em nível mundial (Tabela 2).

Tabela 1. Produção brasileira de aço bruto por aciaria elétrica nos anos de 2012 a 2016.

	2012	2013	2014	2015	2016
10³ t	8.114,5	8.578,2	7.877,4	6.720,3	6.600,3

Fonte: Instituto Aço Brasil (2015, 2017).

Tabela 2. Produção mundial de aço bruto por aciaria elétrica, anos de 2011 a 2015. Unid 10³ t.

Países	2011	2012	2013	2014	2015	Maiores produtores
UE	75.825	70.487	66.292	66.039	65.497	Itália, Alemanha
América do Norte	71.840	72.506	72.526	74.691	69.421	EUA, México
Outros países da Europa	28.275	29.547	27.579	26.715	23.368	Turquia
C.I.S.	24.826	27.437	25.576	27.452	26.959	Rússia
América do Sul	16.807	16.160	16.465	15.233	13.479	Brasil, Argentina
África	10.603	10.344	10.730	10.237	8.562	Egito, África do Sul
Oriente médio	20.934	22.822	24.054	27.262	27.022	Irã
Ásia	203.601	197.644	183.351	181.023	173.024	China, Índia, Coreia, Japão, Taiwan
Oceania	1.487	1.403	1.334	1.298	1.337	Austrália
Mundo	454.198	448.349	428.808	430.042	408.670	China

Fonte: WSA (2015,2017).

4.1.1 A qualidade da sucata e sua influência na aciaria elétrica

Em geral, as usinas semi-integradas operam com um ou dois fornos de fusão com capacidades variando entre 30 a 120 toneladas de carga por corrida. Assim, tendo em vista a capacidade limitada dos equipamentos de fusão, foram desenvolvidas outras técnicas para obtenção de ganhos de produtividade, sendo uma delas a qualificação da carga metálica, cujo principal componente é, em geral, sucata ferrosa. Esta melhoria pode ser obtida mediante o aumento do teor de ferro metálico da sucata e redução da quantidade de impurezas. Este objetivo é alcançado mediante a classificação e preparação da sucata, procedimento adotado em várias usinas, com a finalidade de obter maior produtividade, eficiência e melhor qualidade do aço produzido (RECKZIEGEL, 2012).

A qualificação da carga permite uma utilização mais eficiente do FEA, incrementando a produção através do aumento da densidade, o que corresponde a um maior conteúdo metálico. Com a diminuição do grau de impurezas, ocorre também a redução do retorno de corridas em razão da presença de elementos residuais no aço, em teores acima das especificações. Uma outra vantagem é a redução das interrupções do processo por carregamento excessivo do FEA, devido à sucata de densidade variável. Finalmente, com esta preparação pode-se obter uma redução na taxa de emissões gasosas e do teor de contaminantes no pó de aciaria.

Com esta intenção, um planejamento cuidadoso é dedicado à operação do Pátio de Sucatas. As atividades deste setor são essenciais para garantir a estabilidade e o contínuo fornecimento de matéria-prima para o forno elétrico a arco (FEA), bem como contribuem para o bom resultado final no que se refere à qualidade, custo, segurança e meio ambiente (BUZIN, 2012). A pré-inspeção, a classificação e armazenamento por tipos, a redução de tamanho das sucatas de maior dimensão ou de pacotes e a retirada de corpos estranhos ou materiais identificáveis que possam perturbar o processo são algumas das tarefas rotineiras. Em algumas usinas o procedimento de preparação da sucata obedece a requisitos específicos em função de especificações do processo e manutenção da qualidade e produtividade (AMERISTEEL, 2008). A disponibilidade das diversas sucatas no mercado, a escala de produção, fatores econômicos, geográficos e logísticos também podem influenciar nas decisões de aquisição dos lotes de sucata.

As sucatas ferrosas caracterizam-se por ser uma matéria-prima que apresenta grande variabilidade, em função de sua qualidade e diversidade dos objetos presentes, sendo em geral classificadas por tipos. Por exemplo, a sucata pesada e de ferro fundido (Figura 1) é caracterizada tanto pelas maiores dimensões quanto pelo maior conteúdo de carbono, inerente a este tipo de material. A sucata ferrosa de obsolescência (Figura 2) se constitui de uma miscelânea de peças de dimensões e origens variadas, provenientes do fim do ciclo de vida de objetos de uso corrente, como eletrodomésticos, bicicletas, e equipamentos em geral. A sucata de cavaco (Figura 3) é caracterizada por fragmentos de pequenas dimensões, originados do trabalho mecânico ou retífica de peças maiores. A sucata de Shredder (Figura 4) se constitui de fragmentos originados do processamento mecânico de peças de maiores dimensões.



Figura 1. Sucata pesada e de ferro fundido.
Fonte: www.alibaba.com



Figura 2. Sucata mista ou de obsolescência.
Fonte: sucata e metais Dois Irmãos Ltda.



Figura 3. Sucata de cavaco.
Fonte: www.alibaba.com



Figura 4. Sucata de Shredder.
Fonte: www.avkispat.com

Nas Figuras 5 e 6 observa-se que alguns tipos de sucatas comumente recebidas pelas usinas contêm contaminantes como tintas, espumas e borracha. Estes materiais muitas vezes estão incorporados à sucata e podem ser retirados em parte através do processamento mecânico anteriormente mencionado (shredder), seguido de processos de separação magnética e eletrostática (RECKZIEGEL, 2012).



Figura 5. Sucata galvanizada e com tinta.
Fonte: do autor



Figura 6. Sucata com resíduos de polímeros.
Fonte: do autor

Algumas sucatas também podem apresentar em sua composição elementos residuais tais como cobre, estanho e outros, que uma vez incorporados no aço, são difíceis de serem removidos. Além destes metais, outros elementos como o chumbo, cádmio, zinco e o cloro, têm a tendência de concentrar-se nas poeiras de aciaria (JENSEN & WOLF, 1997). O zinco, por exemplo, é proveniente de partes galvanizadas, como se observa na Figura 5. O maior percentual de peças galvanizadas nas sucatas tem como resultado o aumento do teor

de zinco no PAE, já que é neste resíduo que o zinco vai se concentrar preferencialmente em condições normais de operação do FEA. Para fins de qualificação, a avaliação da composição química das sucatas nas usinas é um processo que não é muito fácil de ser executado. A razão maior reside na ampla diversidade das fontes geradoras e dos tipos de sucata. Além disso, o grande fluxo desta matéria-prima recebida diariamente, muitas vezes em cargas misturadas ou não classificadas, dificulta esta tarefa (VAZ, 2011).

Segundo Chatterjee *et al.* (2001) a diversificação do uso do aço e a sofisticação de alguns produtos, têm levado a um uso maior de metais não ferrosos e materiais não metálicos em associação com o aço nos produtos. Este fator traz uma deterioração da qualidade das sucatas de obsolescência e torna mais difícil seu uso como fonte de ferro. De acordo com esses autores, as principais formas ou tipos de impurezas contaminantes das sucatas são: (i) metais não ferrosos associados ao aço, como em rotores de motores elétricos (Cu); (ii) impurezas presentes em camadas superficiais, como finos recobrimentos de metais não ferrosos (Zn, Sn) e películas de pintura e polímeros; (iii) elementos de liga (Ni, Cr, Mo, etc), incorporados à sucata, originários dos produtos anteriormente elaborados. A seguir, na Tabela 3, são mostrados exemplos de composição de alguns tipos de sucatas.

Tabela 3. Composição típica de alguns tipos de sucatas.

Constituinte (%)	Sucata de desmonte industrial	Sucata de Shredder	Sucata industrial selecionada
Ferro	95 - 96	93 - 97	95 - 97
Metais não ferrosos: Ni, Cr, Cu, Sn, Pb, Zn, etc.	0,20 – 0,50	0,20 – 0,50	0,10 – 0,30
Oxigênio	1,4 – 1,6	0,5 – 1,0	0,3 – 0,4
Ganga: SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, CaO, Na ₂ O	1,0 – 3,0	1,0 – 3,0	2,0 – 3,0
Não metálicos: P, S	0,10 – 0,15	0,005 – 0,10	0,05 – 0,15
Carbono	0,2 – 1,0	0,2 – 1,0	0,05 – 0,5
Tamanho	Abaixo de 150 cm	variável	variável

Fonte: Chatterjee *et al.* (2001).

Com relação aos componentes de natureza orgânica existentes nas sucatas, Nakayama e Kubo (2001) informam que o teor de materiais como óleos, plásticos e tintas pode atingir 2% de sua massa. A questão da aferição da qualidade das sucatas, em função da maior ou menor quantidade de impurezas presentes, tem levado à adoção de critérios de classificação das sucatas, como por exemplo o ESGS – European Scrap Grading System (BIRAT

et al., 2001), onde as sucatas são classificadas de acordo com a origem e várias outras características, como os níveis de metais residuais. Exemplos desta modalidade de classificação encontram-se descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Classificação de sucatas ferrosas segundo ESGS (% em massa).

Categoria	Espec	Descrição	Espes (mm)	Dimensões L x l x h(m)	Densidade (t/m ³)	Estéreis (%)	Cu (%)	Sn (%)	Cr+Ni+Mo (%)
Sucata antiga	E3	Sucata grossa	≥ 6	<1,5x0,5x0,5	≥ 0,6	≤ 1,0	≤0,250	≤0,01	Σ≤0,250
	E1	Sucata fina	< 6	<1,5x0,5x0,5	≥ 0,5	≤ 1,5	≤0,400	≤0,02	Σ≤0,300
Sucata nova Sem pintura, baixo nível de residuais	E2	Sucata nova grossa	≥ 3	<1,5x0,5x0,5	≥ 0,6	≤ 0,3		Σ≤0,300	
	E8	Sucata nova fina	< 3	<1,5x0,5x0,5	≥ 0,4	≤ 0,3		Σ≤0,300	
	E6	Sucata nova fina prensada	< 3	<1,5x0,5x0,5	≥ 1,0	≤ 0,3		Σ≤0,300	
Sucata Shredder	E40	Sucata triturada Class.		< 0,20m	> 0,9	< 0,4	≤0,250	≤0,02	-----
Sucata de cavacos	E5H	Cavacos			É necessário análise preliminar				
	E5M	Cavacos	----	-----	-----	-----	≤0,400	≤0,03	Σ≤1,0
Sucata com alto teor de residuais	EHRB	Sucata Geral	----	<1,5x0,5x0,5	≥ 0,5	< 1,5	≤0,450	≤0,03	Σ≤0,35
	EHRM	Peças mecânicas	-----	<1,5x0,5x0,5	≥ 0,6	< 0,7	≤0,400	≤0,03	Σ≤1,0
Sucata processada de incineradores de RSU	E46	Sucata de Incinerador		< 0,20m	≥ 0,8	Teor de Fe > 92%	≤0,500	≤0,07	-----

Fonte: adaptado de Birat *et al.* (2002) e European Steel Scrap Specification, ESGS, (2015).

Segundo Birat *et al.* (2001), considerando a classificação do ESGS, a quantidade total de materiais orgânicos e inorgânicos presentes na sucata deve ser menor que 1,5% para as categorias E1 e EHRB, 1% para E3 e menor que 0,4% para E40. A preocupação com o teor de materiais orgânicos existentes nas sucatas está relacionada com as características do processo de aciaria elétrica, onde ocorrem reações de pirólise destes materiais, seguido de combustão e reações de síntese, onde moléculas orgânicas são produzidas (VOCs ou THC)¹ e após destruídas no interior do FEA. Entretanto, uma parcela destas moléculas pode escapar dos limites do FEA, e o sistema de pós-combustão dos gases de exaustão do processo possui

¹ VOC – Volatile Organic Compounds; THC – Total Hydrocarbon Compounds.

também a importante função complementar de reduzir estes compostos, principalmente as dioxinas (PCDDs) e furanos (PCDFs), conforme adiante será visto.

Birat *et al.* (2001) também ressaltam a importância da preparação e classificação da sucata. Esta operação, principalmente se aplicada na sucata de obsolescência, é uma forma de melhorar a qualidade ambiental desta matéria-prima e, em paralelo, reduzir o teor de elementos residuais (Sn, Cu, Ni, Cr, Mo, etc). Segundo estes autores, a redução de material orgânico pela preparação também favorece um melhor controle das emissões do processo. A quantidade excessiva destes materiais na sucata promove a geração de picos de VOCs. Estes picos de emissão podem saturar o sistema de controle, reduzindo sua eficiência, residindo neste fato a importância do seu correto dimensionamento (ACOSTA, 2003). Isto ocorre justamente após o carregamento de cada cestão durante a operação do FEA, momento onde a pirólise e a combustão destes materiais acontece de modo mais significativo, conforme se observa na Figura 7.

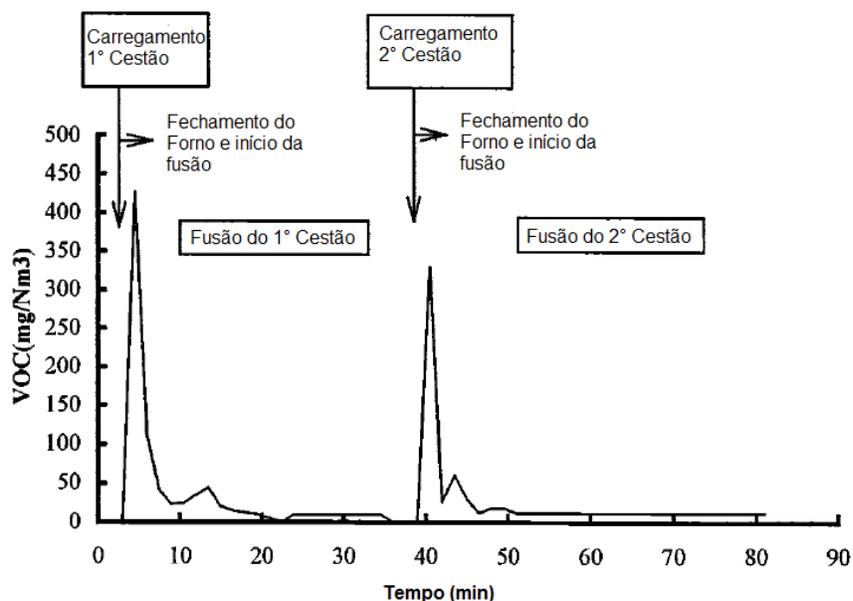


Figura 7. Emissões de VOCs durante a operação do FEA.

Fonte: adaptado de Antoine *et. al.* (1997).

A preparação de sucata, além dos procedimentos rotineiros de classificação, já descritos, pode ser feita com o emprego de moinhos trituradores de grande capacidade, denominados “Shredders”. Estes moinhos têm a finalidade de desagregar as peças de sucata de obsolescência, tais como veículos, geladeiras e outros objetos, separando a parte

metálica ferrosa da fração metálica não-ferrosa e dos materiais não metálicos. Neste processo a sucata resultante contém menor teor de impurezas e uma densidade maior. Um inconveniente deste processo é a geração de um resíduo denominado de “fluff”, cujo montante e composição vai depender do grau de impurezas existente na sucata processada.

O “fluff” é uma mistura complexa de plásticos (rígidos e espuma), borracha, vidro, madeira, papel, couro, textil, areia, além de outras impurezas. Reckziegel (2012) obteve o valor médio de 22,3% em porcentagem de massa, para a geração de “fluff” em relação ao total de sucata processada em uma usina siderúrgica semi-integrada. Este autor informa que a composição do resíduo possuiu uma variação muito ampla, e que depende do tipo de sucata que é processada. O estudo das características físicas e químicas do “fluff” tem sido objeto de várias pesquisas objetivando ampliar as possibilidades para sua destinação ou aproveitamento (BOUGHTON e HORVATH, 2006; MORIOKA *et al.*, 2005).

Lanoir *et al.* (1997) realizaram a caracterização de um resíduo de shredder com objetivo de estudar a combustão conjunta em uma planta de incineração de resíduos sólidos urbanos. Entretanto, dentre as demais características, o teor de cloro encontrado foi de 3,5%, em massa, o que atualmente é considerado elevado para esta finalidade. Por outro lado, apesar da desvantagem da geração de um novo resíduo, a composição do “fluff” indica que uma parcela significativa das impurezas que acompanham a sucata pode ser removida com o tratamento no shredder e separação mecânica e eletrostática de impurezas (Eddy Current). Assim, é de se esperar com relação ao quesito cloro, que as sucatas preparadas terão um teor mais baixo deste elemento e em consequência, ocorrerá um menor acúmulo de cloro tanto no PAE resultante quanto nas emissões gasosas do processo.

Na Tabela 5, encontram-se valores de composição típica do “fluff” citados na literatura, destacando-se os teores de cloro, chumbo e cádmio. Percebe-se então que contaminantes retidos no “fluff” constituem um melhoramento da qualidade ambiental das sucatas, influenciando a composição das correntes de saída do processo de aciaria elétrica (aço, escória, emissões gasosas e poeiras).

Tabela 5. Composição típica do resíduo de shredder (fluff) – principais elementos.

% em massa	SAXENA 1995	DAS 1995	RAUSA 1997	PATIERNO 1998	TROUVÉ 1998	MARK 1999	ROY 2001	KONDOH 2001	MIRABILE 2002	KELLER 2003
C	39,7	30	56,6	17,5	50,8	–	32-45	60,2	44,5	43,67
H	4,6	3,7	7,9	2,1	6,5	–	5,3	6,6	5,3	5
N	0,9	1,7	2,7	0,5	3	–	0,6-3,1	1,7	4,5	0,9
O	11,8	7	21,4	17,4	–	–	–	7,8	6,9	–
S	0,25	0,3	0,2	0,25	0,3	–	0,2-1,0	–	0,2	0,6
Cl	–	1,4	–	0,05	3,7	1,25	0,1-3,4	2,5	0,5	1,8
Fe	–	13	–	–	–	13,6	0,9-15	–	25	14,1
Cr	0,02	0,18	–	–	–	0,05	0,07	–	0,08	0,12
Pb	0,01	–	–	–	0,14	0,5	0,2-0,6	–	0,2	0,5
Cd	0,016	0,001	–	–	–	<0,008	0,0065	–	–	0,006
Ni	–	0,15	–	–	–	–	0,009	–	–	0,12
Zn	–	–	–	–	1,2	–	0,8-6,1	–	1,9	0,9
Cu					1,6	1,48	0,5-7,1		1,2	1,1

Fonte: adaptado de compilação feita por Reckziegel (2012), apud Jody *et al.* (2006).

4.1.2 A geração e controle das emissões na operação do FEA

A fabricação de aço através do FEA gera uma quantidade considerável de emissões, tanto originárias da pirólise e combustão da matéria de natureza orgânica que acompanha as sucatas, quanto em decorrência de reações químicas típicas do processo. Estas emissões contêm compostos ou elementos no estado gasoso e sólidos, na forma de particulados arrastados ou em suspensão, os quais, quando coletados, constituem as poeiras de aciaria. As emissões do FEA, originadas das etapas de fusão e refino, são classificadas de primárias e as emissões provenientes de outras fontes, como as que ocorrem durante os períodos de carregamento e vazamento são denominadas de secundárias (MANTOVANI, 1996).

Os gases tipicamente gerados no processo são: hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂). Nestes gases encontra-se também água (H₂O) proveniente da umidade natural da atmosfera, combustão de hidrocarbonetos e da evaporação da água existente na carga e de refrigeração dos eletrodos. Segundo Grant (2000), as principais fontes de CO são as seguintes:

- a) pirólise e/ou combustão de hidrocarbonetos e outras impurezas orgânicas presentes na carga;

- b) oxidação parcial do carbono existente no banho metálico pela injeção de oxigênio (descarburação);
- c) redução do FeO pelo carbono na formação da escória espumante.



E para o hidrogênio, as principais origens são:

- a) craqueamento de hidrocarbonetos existentes na sucata;
- b) redução de água existente na atmosfera e introduzida no processo para a refrigeração dos eletrodos, gaseificação dos eletrodos e eventuais vazamentos do painel refrigerado, através dos seguintes mecanismos:



Estes gases são acompanhados por outros, provenientes da atmosfera, principalmente nitrogênio e oxigênio, e menores quantidades de VOCs, compostos inorgânicos de cloro (HCl, Cl₂), SO_x e NO_x (NAKAYAMA, 2001) e Birat *et al.* (2001). Como adiante será visto, as emissões gasosas do processo de aciaria elétrica são parte determinante da constituição do ambiente termodinâmico de formação das poeiras de aciaria e dos compostos de cloro existentes na fase gasosa e condensados (incorporados nas poeiras). O perfil de geração de gases durante o funcionamento do FEA tem flutuações correspondentes à etapa do processo que está sendo executada (carregamento, fusão ou refino). Dados sobre a variação do perfil desta atmosfera, em relação aos principais gases gerados, são possíveis de serem obtidos através do monitoramento da composição dos gases que saem do FEA. Esta medição pode ser feita através da colocação de sonda refrigerada para captura e análise de gases no quarto furo da abóboda do FEA, que corresponde ao cotovelo de exaustão de gases e particulados (os demais três furos correspondem aos eletrodos). Existem também métodos mais modernos, como por exemplo, o sistema LINDARC_{TM} (2013), que executa a avaliação das concentrações de gases que saem do FEA em tempo real ($t < 1s$), através de medições à laser, monitorando as concentrações de oxigênio (O₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e Hidrogênio (H₂). Este monitoramento tem como uma de suas finalidades efetuar o controle dinâmico da geração e

queima dos gases combustíveis (CO e H_2) no espaço livre entre a escória e a abóboda, objetivando a otimização do uso do oxigênio no ambiente do FEA (GRANT, 2000) e a manutenção de uma atmosfera ligeiramente redutora neste espaço (MAIOLO et al., 2007).

Toulouevski e Zinurov (2013) informam que há momentos ou picos de maior geração de gases na operação do FEA. O primeiro deles ocorre durante o carregamento e nos primeiros minutos, ocasião em que há a evaporação da umidade e queima dos materiais combustíveis aderidos à sucata, provocado pelo choque térmico da carga em contato com as paredes do FEA. Nesta etapa ocorrem as maiores concentrações de hidrogênio, originando-se este gás por meio da pirólise e combustão da matéria orgânica com insuficiência de oxigênio, e pela decomposição de vapor de água na zona do arco. A quantidade de hidrogênio cai rapidamente durante a fase de banho líquido e no final do aquecimento. O segundo momento ocorre durante a etapa de descarburização do banho metálico, e os gases gerados em maior proporção nesta etapa são o monóxido e o dióxido de carbono, provindos da reação do carbono existente no banho com o oxigênio injetado pelo sopro (CO) e pela combustão completa de parte do CO . Além destes pontos característicos, o perfil da geração de gases pode variar de uma instalação à outra, dependendo das condições de operação. Exemplos de perfis deste tipo podem ser visualizados na Figura 8, para um FEA de 100 t de capacidade, com carregamento através de três cestões (TOULOUEVSKY e ZINUROV, 2013) e na Figura 9, para uma instalação com dois carregamentos.

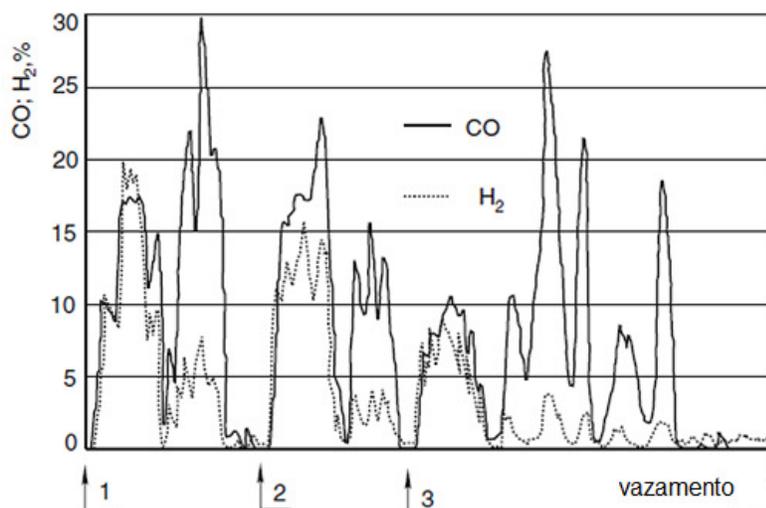


Figura 8. Perfil de geração dos gases H_2 e CO para um FEA de 100 t e três carregamentos. (assinalados pelos n°s 1, 2 e 3 na figura).

Fonte: Toulouevski e Zinurov (2013).

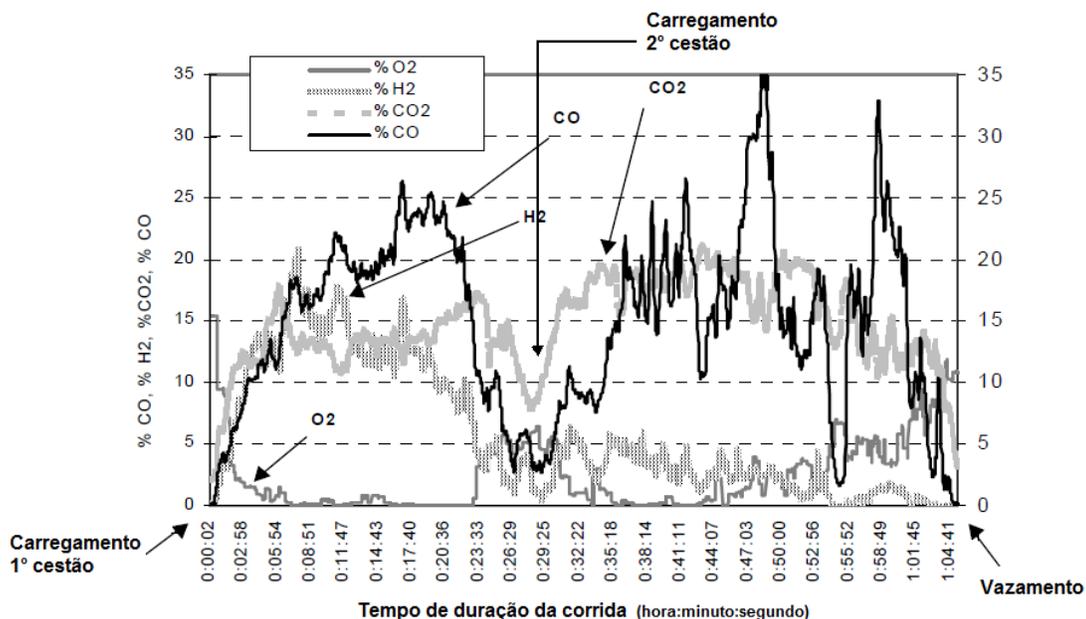


Figura 9. Perfil de geração dos gases H_2 , CO , CO_2 e O_2 para FEA com dois carregamentos.
Fonte: adaptado de Grant, 2000.

O grande volume de gases originado no processo e o ar aspirado juntamente com as emissões primárias e secundárias, levaram ao aperfeiçoamento dos sistemas de exaustão de gases e despoejamento das usinas. As modificações sofridas pelo processo também trouxeram um incremento na geração de gases de exaustão do FEA. Estes gases atingem temperaturas entre 400 a 600°C no início do carregamento e fusão do primeiro cestão, podendo atingir a temperatura de 1500 a 1600°C no período de oxidação intensiva do banho (TOULOUÉVSKY e ZINUROV, 2013). Estes gases são extraídos do FEA por exaustão, ajudando a criar uma pressão negativa no forno, favorecendo a entrada de ar do ambiente da usina, usualmente designado de “ar falso”, o qual auxilia na queima do CO e H_2 . Entretanto, cerca de 10 a 30% do CO e 10% do H_2 não são queimados (LABISCSAK et al, 2011). Como estes gases possuem elevado poder calorico, necessitam de combustão após a saída do forno a fim de evitar explosões nos dutos do sistema de despoejamento (NAKAYAMA e KUBO, 2001).

A prática usual de efetuar a queima destes gases é conduzi-los através do quarto furo a um compartimento construído especialmente para esta tarefa, denominado “câmara de combustão”, localizada próxima ao FEA. Durante a saída dos gases é efetuada a mistura destes com ar atmosférico, o qual fornece o oxigênio necessário para sua queima e auxilia na redução da temperatura (NAKAYAMA e KUBO, 2001). A quantidade de ar admitida é

controlada pela regulagem de um espaço (gap), existente entre o FEA e a entrada da câmara de combustão. Em consequência da pós-combustão e do ar admitido, as emissões primárias mudam seu perfil de composição a partir de sua geração inicial no interior do FEA, eliminando os gases redutores (CO e H_2). Na Figura 10 pode ser observado um diagrama do sistema de mistura de ar ao gás de exatão do FEA, destacando-se os pontos de entrada de ar e a zona de combustão dos gases.

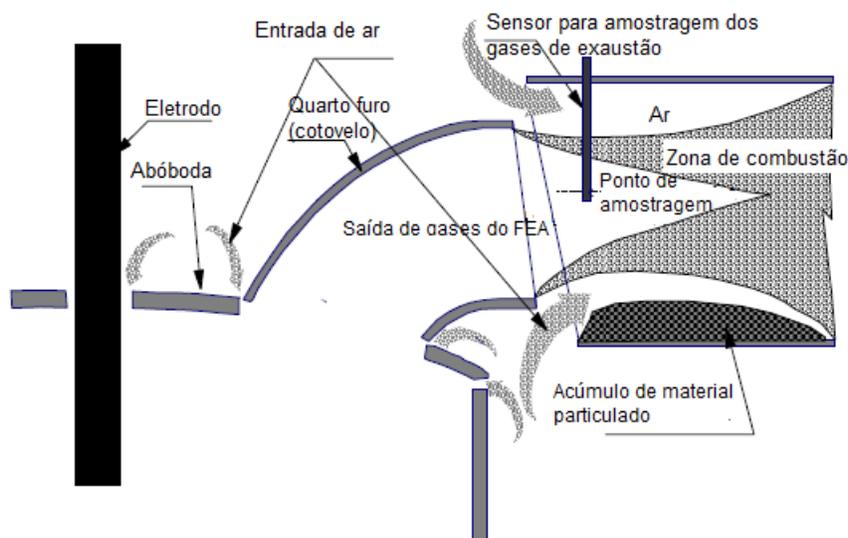


Figura 10. Esquema para admissão e mistura de ar e gases provenientes do FEA, seguido da combustão.

Fonte: adaptado de Grant (2000).

A pós-combustão dos gases do FEA foi inicialmente projetada para a função de queima de gases combustíveis provenientes do FEA. Entretanto, atualmente também inclui a tarefa de destruição dos compostos orgânicos – VOCs (BIRAT et al, 2001), principalmente organo-clorados e os compostos genericamente denominados dioxinas e furanos - PCDD e PCDF, os quais possuem alta toxicidade a organismos vivos (ASSUNÇÃO e PESQUERO, 1999) . Estes compostos têm sua origem vinculada a pirólise e/ou queima de hidrocarbonetos (óleos, polímeros, etc., misturados às sucatas) que contém cloro, em temperaturas relativamente baixas, ocorrendo a maximização da geração de dioxinas na faixa entre 250 e 400°C (ASSUNÇÃO e PESQUERO, 1999). A destruição térmica dos compostos orgânicos que contém cloro promove, na fase inicial, principalmente a formação de ácido clorídrico (HCl) (BIRAT et al, 2001), o qual, segundo Nakayama (2001), exerce influência na aceleração do processo corrosivo das tubulações, conforme adiante será visto na seção 4.3.2.

A temperatura dos gases provenientes das emissões primárias pode variar amplamente em função da etapa do processo que lhes deu origem, além da energia adicionada pela combustão. Um perfil destas temperaturas em diversos pontos de passagem das emissões primárias é apresentado na Figura 11. Pode ser observado que as temperaturas mais altas dos gases ocorrem durante a etapa de fusão e refino (descarburização) do banho metálico, tanto na saída do FEA (cotovelo) quanto na câmara de combustão.

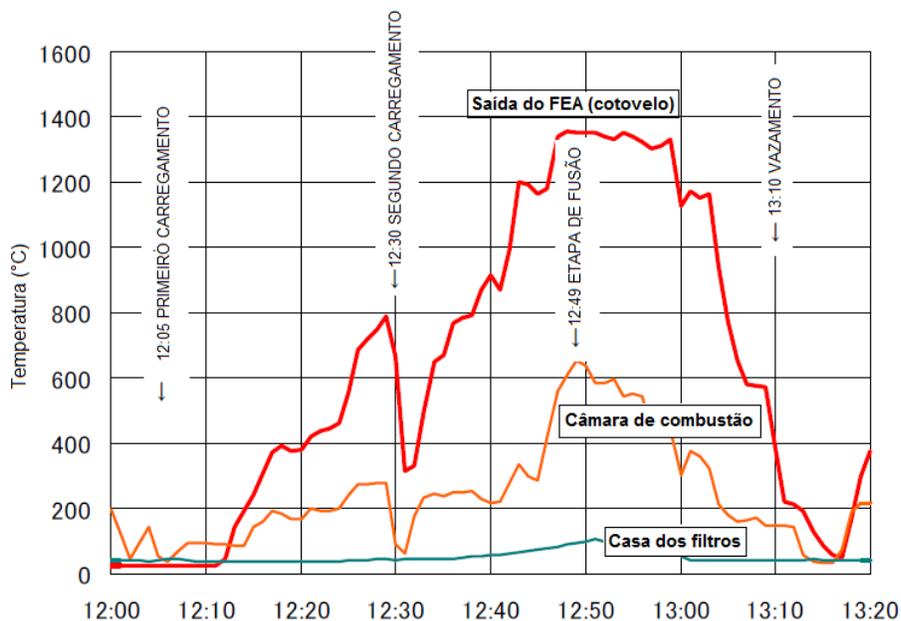


Figura 11. Exemplo de variação do perfil de temperaturas das emissões primárias de um FEA.
Fonte NAKAYAMA (2012).

A retenção dos particulados e controle das emissões provenientes da operação do FEA pode ser feita através de vários procedimentos (ACOSTA, 2012). Modernamente, uma configuração bastante empregada é o tratamento conjunto das emissões primárias e secundárias. Isto é feito de modo a utilizar o grande volume de ar capturado juntamente com as emissões secundárias, em temperaturas mais baixas ($\sim 100^{\circ}\text{C}$), para auxiliar na redução da temperatura global dos gases que saem da câmara de pós-combustão próximo a 1000°C . A necessidade de redução do nível de temperatura antes da passagem pelo sistema de abatimento, é porque este sistema não suporta temperatura muito elevada em razão do material de que são fabricados os filtros de manga (em geral tecidos sintéticos). Estes gases são então resfriados pela passagem em tubos refrigerados com água até temperaturas próximas de 350°C . Em sequência, são misturados com a corrente de emissões secundárias,

captadas por uma (ou mais) coifa(s) posicionada acima do FEA, junto ao teto. O fluxo unificado dos gases é então direcionado à casa dos filtros, onde as poeiras que os acompanham são retidas. No diagrama da Figura 12 pode ser visualizado um esquema genérico de tratamento de gases oriundos do FEA, sendo apontadas temperaturas máximas que podem ser observadas em pontos específicos da instalação, de acordo com valores indicados por Nakayama e Kubo, (2001).

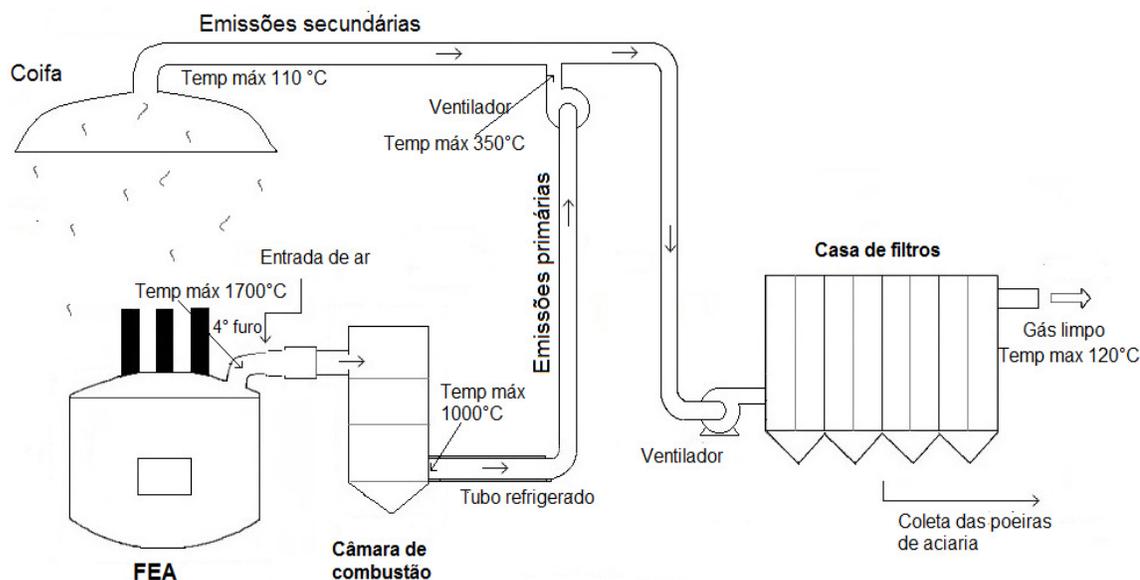


Figura 12. Esquema geral simplificado do sistema de tratamento de gases e coleta de particulados.

Fonte: do autor, com valores indicados por Nakayama e Kubo (2001).

4.1.3 A geração e características do Pó de Aciaria Elétrica

O PAE é um resíduo constituído por um material particulado de baixa granulometria, composto principalmente por óxidos de ferro e zinco, e que tem sua origem vinculada às reações típicas do processo de aciaria elétrica. Sua geração inicia-se tão logo há o carregamento do FEA, onde a pirólise dos materiais combustíveis geram gases que entram em combustão com o ar circundante, formando-se também particulados que são arrastados pela corrente ascendente e capturados pela coifa (NAKAYAMA e KUBO, 2001). Em sequência, durante a etapa de fusão, as altas temperaturas existentes no arco elétrico formado pelos eletrodos de grafita e a carga promove a vaporização (e oxidação) de uma pequena fração do metal da carga, em especial os não ferrosos de baixo ponto de vaporização (Zinco e chumbo), contribuindo para a geração do PAE.

Com o término da fusão é feito o refino, ajustando carbono e fósforo, etapa em que é injetado oxigênio no banho metálico através de uma lança ou modernamente através de bico injetor. Durante o refino há a formação de bolhas de monóxido de carbono (CO) através da reação do oxigênio injetado com o carbono dissolvido no banho. Segundo Guézennec *et al.* (2005), o colapso destas bolhas pela oxidação da camada externa, promove a formação de partículas pequenas que são arrastadas pelo sistema de exaustão do FEA e representam uma parcela significativa da geração de poeiras. De acordo com estes pesquisadores, cinco mecanismos contribuem para a formação do PAE:

- volatilização de metais nas regiões do arco elétrico e da injeção de oxigênio;
- ejeção de gotas do banho nos pontos de contato do arco e de impacto da lança de oxigênio no banho fundido;
- projeção de pequenas gotas geradas pelo colapso de bolhas de monóxido de carbono (CO), formadas pela descarburização do banho de aço;
- colapso de gotas na interface livre do banho com a atmosfera oxidante;
- arraste direto de partículas durante a introdução de materiais particulados no FEA;

Através da quantificação experimental de cada um destes fenômenos, foi concluído que aproximadamente 27% da poeira é formada pelos mecanismos de volatilização e cerca de 60% é formada pelo colapso de bolhas de monóxido de carbono (CO). O arraste de partículas sólidas que corresponde ao restante da formação do PAE pode se tornar bastante limitada se forem tomadas medidas operacionais de controle. Guézennec *et al.* (2005), também informam que a maior parte das partículas geradas nos pontos de impacto do arco e da lança de oxigênio terminam retornando ao banho metálico devido ao seu tamanho. O pó de aciaria elétrica é gerado em sua maior parte por ocasião da operação do FEA, entretanto, quantidades menores são também geradas no FP. Como foi apresentado, todas as etapas de operação do FEA contribuem para a geração do PAE. Em função disto, os mecanismos de formação deste resíduo são complexos e várias transformações físicas e químicas dos elementos presentes na carga contribuem para sua formação. Por esta razão, a ocorrência das poeiras é inevitável e é uma característica do processo de aciaria elétrica, demandando recursos para o controle e captura destas emissões e sua posterior gestão, devido ao impacto ambiental que ocasionam.

Na Figura 13, pode ser observada uma representação esquemática do FEA em funcionamento, indicando os principais aspectos do processo e a geração de gases e particulados.

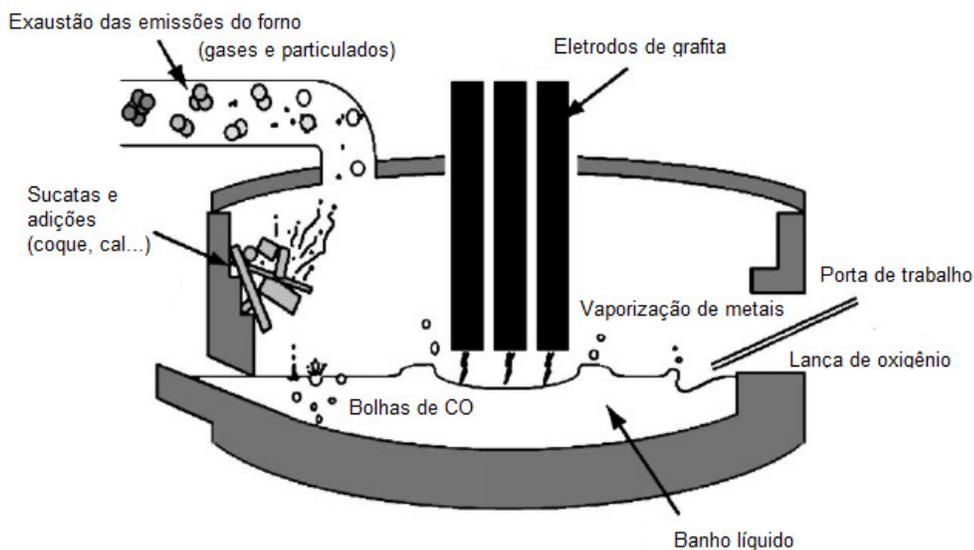


Figura 13. Representação esquemática de um forno elétrico a arco em funcionamento.
Fonte: adaptado de Guézennec *et. al* (2005).

Como já foi visto, para evitar a dispersão dos particulados gerados pelo processo de aciaria elétrica na atmosfera, são instalados sistemas para retenção destes materiais. A soma do material particulado originado pelas emissões primárias e secundárias e coletado na casa de filtros localizada ao final do sistema de tratamento de emissões consiste no PAE.

Como já informado anteriormente, o método mais utilizado para a retenção dos particulados existentes nas emissões gasosas são os filtros de manga (LUCENA, 2009). Estes elementos filtrantes consistem de meios porosos capazes de coletar as partículas contidas nos gases que os atravessam. Normalmente tem o formato de sacos ou tubos e o gás (mistura de ar atmosférico com as emissões do FEA), carregado de partículas, passa pela parte interna saindo pela externa. Os particulados retidos são retirados através do esvaziamento periódico destes filtros. O PAE coletado é removido para um silo de armazenamento temporário, com capacidade de armazenamento mínimo de três dias de operação (ACOSTA, 2003).

O PAE é o resultado final de uma série de fenômenos que ocorrem desde a sua formação no interior do FEA até os sucessivos equilíbrios químicos pelos quais passa durante sua trajetória até a captação no sistema de despoejamento e que definem sua composição química e mineral. A composição do PAE depende diretamente da composição química dos materiais que são introduzidos na carga do FEA (sucatas, cales, ligas metálicas, impurezas, etc.), onde os elementos existentes tendem ao equilíbrio termodinâmico com a fase gasosa com a qual estão em contato, principalmente sob temperaturas elevadas, formando as diversas espécies minerais existentes nas poeiras de aciaria, especialmente entre ferro, zinco e oxigênio (BUZIN *et al.*, 2013). Por esta razão, se a carga fosse constituída somente de ferro puro, o PAE resultante seria composto essencialmente por óxidos de ferro; entretanto, tendo em vista a presença de diferentes tipos de sucata, contendo impurezas variadas, a composição do PAE se torna bastante complexa.

Na Tabela 6 são mostrados exemplos de composição de poeiras de aciaria elétrica para a maioria dos elementos tanto do Brasil quanto de outros países, elaborada a partir de estudos disponíveis na literatura.

Tabela 6. Exemplos de composição de poeiras de aciaria elétrica. (% em massa).

Elemento	Keyser (1981)	Mordogan (1997)	Brehm (2004)	Sófilic (2004)	Machado (2006)	Martins (2008)	Tsubouhi (2010)	Sobrinho (2012)
Fe	24,9-46,9	30,18	31-41	41,08-48,58	42	36,46	24,9-41,4	38,9
Zn	11,1-26,9	23,0	09-13	3,75-8,1	12	28,47	10,8-36,4	11,7
Cl	0,51-2,36	5,88	1,04-2,0	-	-	1,48	1,9-8,0	4,64
Pb	1,09-3,81	5,05	0,14-1,29	0,94-2,07	1,26	4,05	0,72-2,2	1,48
Cd	0,03-0,15	0,15	0,01-0,05	0,01-0,03	0,03	0,07	-	0,03
Cr	0,06-0,58	0,15	0,45-3,30	0,19-0,33	3,2	-	-	0,21
Ni	0,01-0,12	-	0,15-0,80	-	0,17	0,04	-	-
Cu	0,06-2,32	0,26	0,25-0,39	0,22-0,30	0,36	0,35	0-0,24	0,28
Si	1,35-2,49	3,8	-	1,79-2,24	-	1,12	1,4-2,4	1,66
Mn	2,46-4,60	0,97	1,4-2,04	5,0-5,96	1,65	1,95	0,31-2,8	2,27
Mg	0,77-2,93	0,42	1,82-4,38	2,0-2,83	2,21	0,23	0-2,0	1,33
Ca	1,85-10,0	3,11	4,75-6,80	-	4,87	1,73	1,2-3,0	3,06
Al	-	0,70	0,33-0,60	0,21-0,28	0,36	0,11	0,72-2,7	0,32
K	0,06-1,12	0,94	0,91-1,32	0,48-1,26	1,32	0,77	1,2-1,8	1,87
Na	0,29-2,31	1,88	1,0-1,8	0,36-0,66	1,6	-	0,8-3,0	-

Com relação ao teor de cloro nas poeiras, fez-se uma compilação de dados existentes na literatura, constando desde mais antigos até mais recentes, conforme se observa na Tabela 7.

Tabela 7. Evolução do teor de cloro em poeiras de aciaria para vários países de 1981 a 2013.

Autor	Teor de cloro (% em massa)	País	Ano
Keyser	0,51 – 2,36	EUA	1981
Cruells	0,3 – 1,7	Espanha	1992
McCrea	4,05	Canadá	1995
Strohmeier	1-1,5	Alemanha	1996
Mordogan	5,88	Turquia	1999
López	4,53	Espanha	2002
Menad	2,41	Espanha	2003
Yoo ⁽¹⁾	5,84	Coréia	2004
Brehm	1,04-2,0	Brasil	2004
Yoo ⁽²⁾	5,69	Coréia	2005
Bruckard	2,14	Austrália	2005
Badia da Silva	1,6	Brasil	2006
Lee	5,95	Coréia	2007
Martins	1,48	Brasil	2008
Nakayama	5,1	Japão	2009
Tsubouchi	1,9-8,0	Japão	2010
Oustadakis	3,62	Grécia	2010
Grillo	2,93	Brasil	2011
Wei-Sheng	7,02	Taiwan ²	2011
Sobrinho	4,64	Brasil	2012
Alsheyab	5,27	Jordania	2013

Pode ser observado pelos dados constantes da Tabela 7 que a concentração de cloro de poeiras em anos mais recentes apresenta em geral níveis mais elevados do que em épocas mais antigas. Este fato pode ser creditado ao aumento da utilização de sucata de obsolescência, que atualmente vem acompanhada de maior quantidade de impurezas orgânicas contendo cloro.

² De acordo com Beyzavi e Mattich (2000) em Taiwan é de uso corrente a prática de adicionar sal à cal queimada (CaO) utilizadas pelas usinas siderúrgicas, com objetivo de evitar a absorção de umidade e geração de finos. Devido a este fato, segundo estes autores, o teor de cloro no PAE gerado em Taiwan se situa na faixa de 4,5 a 5,8%.

Com relação aos demais elementos, segundo Nyirenda (1991), a composição das poeiras é extremamente variável, podendo ter alterações não somente de um dia para o outro, mas de corrida para corrida de uma mesma usina. Verificando os dados da Tabela 6, além de outros trabalhos dedicados à caracterização ou aproveitamento do PAE, tanto no Brasil quanto em vários países, os resultados de caracterização de poeiras sempre mostram o zinco e o ferro como os principais metais constituintes. Estes dois elementos encontram-se majoritariamente combinados entre si e com o oxigênio. Tendo em vista as propriedades químicas do zinco e as particularidades do processo de aciaria elétrica, há uma tendência de acúmulo deste metal nas poeiras de aciaria. A presença do zinco nas poeiras é um dos principais motivadores da reciclagem do PAE.

Pickles (2009a) cita a presença do cálcio como o terceiro metal em maior quantidade no PAE e numerosos outros elementos são encontrados em baixas concentrações, como chumbo, silício, alumínio, manganês, magnésio cromo, níquel, cobre e cádmio. A maior parte destes constituintes aparece combinada com o oxigênio e o cloro encontra-se principalmente na forma de cloretos. Aparecem também fluoretos, sulfatos e sulfetos. A composição do PAE além de depender da composição da sucata e insumos (cales, coque de petróleo, etc), recebe também influência dos parâmetros específicos de cada usina, principalmente na formação das diferentes espécies minerais que o compõe, na medida que estes parâmetros fornecem o ambiente e as condições termodinâmicas e cinéticas para sua formação. Em vista disto, a composição do PAE é química, física e mineralogicamente complexa, podendo variar amplamente.

As principais espécies minerais de zinco são a Franklinita ou Ferrita de zinco (Fe_2ZnO_4) e Zincita (ZnO) (MACHADO *et al.*, 2006). Também pode existir uma pequena parte do zinco na forma de cloreto (ZnCl_2) (PICKLES, 2009a). Para o ferro, além da quantia existente na Franklinita, aparece principalmente como Magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3) ou em combinação com o cálcio, formando ferritas de cálcio ou ainda com a sílica, formando silicatos de ferro. O chumbo é tipicamente encontrado como óxido (PbO) e cloreto (PbCl_2) (PICKLES, 2009a,b). Na Tabela 8 são apresentados dados sobre as principais espécies minerais onde se apresentam os elementos constituintes do PAE, elaborada originalmente por Nyirenda (1991) e modificada por Silva (2006).

Tabela 8. Espécies minerais presentes em poeiras de aciaria elétrica.

Elemento	Espécies minerais que contêm o elemento
Fe	Magnetita (Fe_3O_4) é a principal fase. Os cátions de ferro são substituídos em vários graus por Zn, Mg, Ca, Cr, Mn, etc.
Zn	Em geral, a maior parte do zinco encontra-se associada ao ferro, formando um espinélio denominado Franklinita (Fe_2ZnO_4). Em poeiras com elevado teor de zinco parte do metal aparece na forma de óxido (ZnO). Pequenas quantidades de Zn podem formar sulfetos, silicatos, aluminatos ou cloreto.
Cd	Devido à baixa concentração não tem uma distribuição muito bem estabelecida para o cádmio, podendo ser semelhante à do zinco.
Pb	O chumbo aparece principalmente como óxido (PbO) ou também como sulfato (PbSO_4) e cloreto (PbCl_2)
Cr, Ni	Em geral substituem os cátions de ferro em Fe_3O_4 .
Ca	O cálcio apresenta-se principalmente como óxido (CaO) e o restante pode estar na forma de fluoretos, ferritas ou silicatos.
Mn	Aparece principalmente como espinélios : $(\text{Zn, Fe, Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$.
Na, K	Apresentam-se como cloretos e preenchem em muitos casos os vazios de outras partículas.

Fonte: adaptado de Silva, (2006).

O PAE também apresenta como características físicas principais a baixa densidade e granulometria. Estes aspectos tem relevância tanto no manuseio quanto na execução dos processos de reciclagem destas poeiras. Silva (2006), adaptando dados de Nyirenda (1991), elaborou os dados constantes da Tabela 9.

Tabela 9. Propriedades físicas do PAE e sua interferência nos processos de reciclagem.

Propriedades	Intervalos citados na literatura	Desvantagens
Granulometria	Maioria das partículas são menores que $10 \mu\text{m}$, onde a aglomeração de partículas ocorre em grande extensão.	Após a lixiviação apresenta dificuldade na separação sólido/líquido.
Densidade aparente	$1,1 \text{ g/cm}^3$ a $2,5 \text{ g/cm}^3$	Volume considerável quando se visa o transporte ou o armazenamento. Difícil de ser reintroduzido no processo de produção de aço sem aglomeração ou técnicas de injeção.
Área superficial específica	$2,5 - 4,0 \text{ m}^2/\text{g}$ medida pelo método BET.	Devido à área superficial relativamente alta, há necessidade de grande quantidade de reagente no caso de processo hidrometalúrgico.
Umidade	0,1% - 5% de umidade para sistemas de captação à seco. Em sistemas de captação à úmido, o pó pode apresentar até 50% de umidade.	Pós úmidos apresentam aglomeração e pós secos ficam em suspensão, sendo difícil sua retirada dos depósitos.

Fonte: adaptado de Silva, (2006).

Verifica-se na Tabela 8 que as espécies minerais onde o ferro e o zinco se encontram majoritariamente são os espinélios: (i) magnetita (Fe_3O_4) e (ii) franklinita (Fe_2ZnO_4); além de zinco na fase zincita (ZnO). O ferro e o zinco são os principais constituintes metálicos do PAE e o seu conteúdo somado pode atingir teores de 50 a 65% (BUZIN *et al.*, 2014a). Por este motivo, o estudo do equilíbrio termodinâmico destes metais com o oxigênio tem chamado a atenção dos pesquisadores, tanto para o conhecimento dos mecanismos de formação de escórias em processos de fusão/refino de zinco (HANSSON *et al.*, 2004) quanto durante a formação do PAE, para aplicação em sistemas de reintrodução das poeiras no processo de aciaria elétrica (KASHIWAYA *et al.*, 2004). Outros equilíbrios termodinâmicos, como o sistema Fe-Zn-Cl também têm sido estudados, principalmente pela potencial aplicação do cloro na reciclagem das poeiras (SANTOS *et al.*, 2015; PICKLES, 2009a).

A possibilidade de tratamento do PAE através da sua reintrodução no processo produtivo de aço motivou o estudo termodinâmico do sistema Fe-Zn-O por vários autores (PICKLES, 2011; SUETENS *et al.*, 2015; BUZIN *et al.*, 2012a, 2013 e 2014d). Neste caso, dentre os objetivos dos pesquisadores encontra-se a verificação das condições de formação dos diferentes óxidos de zinco e ferro, já que há diferenças significativas de propriedades entre os minerais zincita (ZnO) e franklinita (Fe_2ZnO_4), sendo esta última mais estável quimicamente. Estas diferenças exercem considerável influência nos processos de reciclagem, principalmente hidrometalúrgicos, como adiante será visto.

Deve ser esclarecido que os diagramas termodinâmicos mostram um modelo simplificado, onde as concentrações das espécies químicas em equilíbrio são mantidas constantes numa determinada condição pré-determinada, e os obstáculos de natureza cinética são desconsiderados. Daí decorre o relativo afastamento das condições reais. Hansson (2004) construiu diagramas Fe-Zn-O na formação de escórias em equilíbrio com a atmosfera ($p_{\text{O}_2}=0,21$), utilizando o Software FactSage descrito por Bale *et al.* (2002), comparando com dados experimentais em várias temperaturas e obtendo, dentre outros, o diagrama de fases constante da Figura 14. Neste diagrama ficam delimitados os campos de existência da zincita (à esquerda) e à direita o campo do espinélio – franklinita e magnetita. A linha vertical direita representa o mineral hematita. Os campos intermediários representam soluções sólidas de proporções variadas entre as espécies minerais dos campos adjacentes.

Em temperaturas elevadas ($T > 1600^{\circ}\text{C}$) aparece escória líquida, representada por uma mistura de óxidos fundidos.

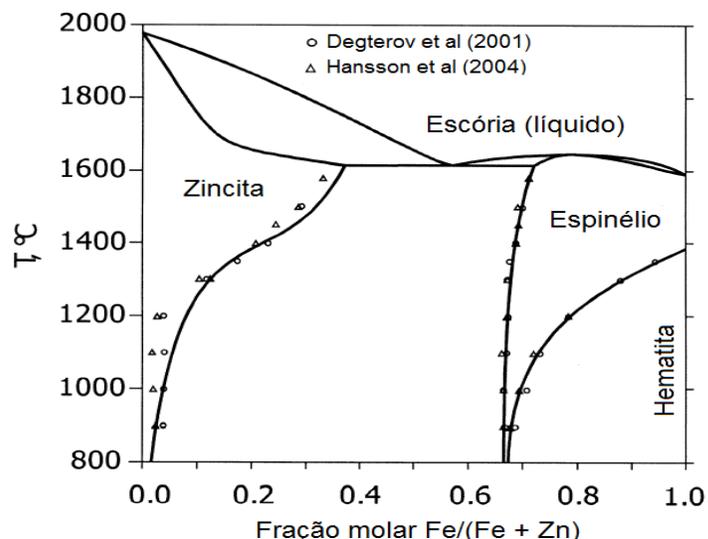


Figura 14. Diagrama de fases do sistema Fe-Zn-O nas temperaturas de 800 a 2000°C e $p_{\text{O}_2}=0,21\text{atm}$.
Fonte: adaptado de Hansson *et al.* (2004).

No diagrama da Figura 14 também pode ser observado que para as temperaturas usuais da aciaria elétrica (1550 a 1600°C) o zinco tende a aparecer na espécie zincita em poeiras com alto teor de zinco (relação $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Zn}) < 0,67$). Por outro lado, em poeiras com elevado teor de ferro e menor teor de zinco (relação $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Zn}) > 0,67$), o zinco aparece preferencialmente na espécie espinélio (Franklinita). Sob o ponto de vista prático, alguns autores (NYIRENDA, 1991; SILVA, 2006) relatam a constatação empírica do aparecimento de zincita somente para poeiras com teores de zinco acima de 15%. Apesar deste valor encontrar-se abaixo do previsto teoricamente, esta constatação pode ser explicada pela existência de equilíbrios localizados e questões de ordem cinética além da relativa imprecisão dos modelos teóricos, que em geral consideram um número menor de variáveis para descrever um sistema bem mais complexo (BUZIN *et al.*, 2013).

Também deve ser considerado que o diagrama constante da Figura 14 reflete a hipótese da existência de uma atmosfera fixa ($p_{\text{O}_2}=0,21\text{atm}$) em equilíbrio com as fases sólidas e líquida. Considerando as variações da atmosfera no interior do FEA, conforme a etapa do processo, e a posterior passagem pelo sistema de pós-combustão e coleta final, percebe-se que os equilíbrios químicos e cinéticos que determinam a formação das diversas espécies minerais existentes no PAE podem sofrer alterações desde sua gênese inicial no FEA

até a coleta final do PAE (BUZIN *et al.*, 2013). Ou seja, o PAE, ao se formar, pode estar num momento em uma atmosfera levemente redutora (interface escória-abóboda), passando para uma atmosfera oxidante (câmara de pós-combustão com acesso de ar externo – com pO_2 nos gases de saída entre 0,08 a 0,13 atm) e após passando pelos tubos refrigerados e misturando-se com ar coletado pelo sistema de coleta de emissões secundário, onde as poeiras estarão em contato com uma atmosfera próxima à normal, porém em baixa temperatura (entre 100 e 350°C). Percebe-se assim que a formação do PAE é dinâmica e o material coletado na casa dos filtros é o resultado final da passagem das poeiras por estes diversos ambientes (BUZIN *et al.*, 2014c).

Um dos meios para visualizar esta variabilidade, é através da geração de um diagrama tridimensional (BUZIN *et al.*, 2013; 2014a) - Figura 15, onde estão plotados os eixos de composição (Zn puro, Fe puro e X_i a fração molar $Fe/(Fe+Zn)$) e os eixos da temperatura e do logaritmo da pressão parcial de O_2 – pO_2 (forma simplificada de visualizar a atmosfera em equilíbrio). Equilíbrios específicos podem ser visualizados como “cortes” neste diagrama (Plano A – Isotérmico, Plano B – isobárico ($\log pO_2$), Plano C para uma determinada composição), podendo, por exemplo, ser observado o caso particular descrito por Hansson (2004) para $pO_2=0,21$, que é um corte tipo “B”.

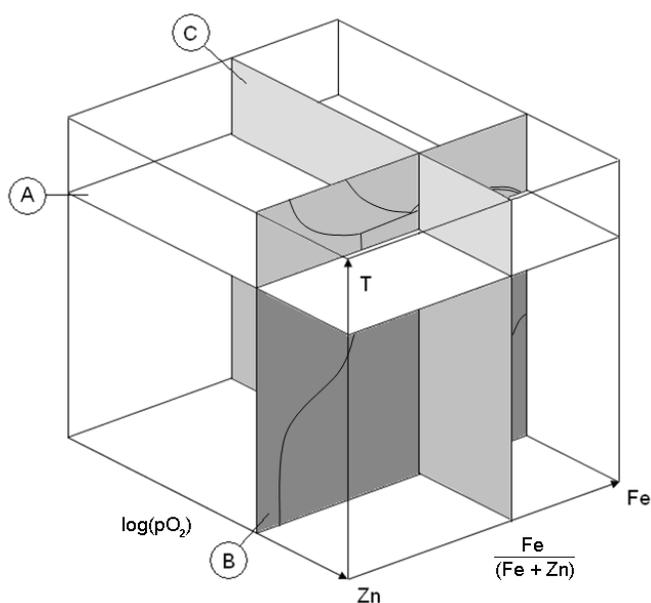


Figura 15. Representação esquemática dos diagramas de fases em equilíbrio para o sistema Fe-Zn-O. Os planos correspondem a (A) Isotérmico; (B) Isobárico e (C) Composição, para uma determinada fração de massa $Fe/(Fe+Zn)$.

Fonte: Buzin *et al.* (2014a).

4.2 Métodos de tratamento do PAE

Em decorrência das maiores exigências ambientais e questões econômicas envolvidas, o processo de gestão ambiental das poeiras de aciaria foi sendo aperfeiçoado ao longo do tempo e muitos processos foram desenvolvidos para a reciclagem ou destinação das poeiras. Em uma análise preliminar, Pickles, (2009a), relata que existem duas formas principais de gerenciamento do PAE: (i) condicionamento para encaminhamento a aterros de resíduos ou (ii) a reciclagem para a recuperação dos metais. Além destas alternativas, ainda é possível, com limitações, a incorporação do PAE em outros materiais e a reintrodução do PAE ao processo produtivo de aciaria elétrica (LÓPEZ *et al.*, 2002); KASHIWAYA, 2004); McCREA e PICKLES, 1995). Considerando a primeira alternativa (i), em razão de sua periculosidade, os custos de destinação ambiental do PAE em ARIPs tem se elevado nos últimos anos, tanto em razão das maiores exigências e controle dos locais de destinação, quanto em função da logística.

Com relação à reciclagem ou incorporação (ii), pode-se dizer de forma geral que em sua maior parte são processos de execução ou controle complexo, considerando as características e composição do PAE. Mesmo o retorno deste resíduo ao processo produtivo de aço, praticado em algumas usinas, tem limitações e dificuldades operacionais requerendo investimentos e um alto nível de controle para sua implementação (KASHIWAYA, 2004). Pickles (2009a) também ressalta que os processos de reciclagem propostos possuem caráter hidrometalúrgico, pirometalúrgico ou misto. Entretanto somente os processos pirometalúrgicos – HTMR – (High Temperature Metals Recovery) tem alcançado maior êxito comercial.

Com a destruição térmica das impurezas orgânicas no processo de aciaria elétrica, o cloro transfere-se para as poeiras majoritariamente na forma de cloretos metálicos, e para as emissões gasosas, principalmente na forma de compostos simples (Cl_2 e HCl) (BIRAT, 2001; BUZIN, 2014b; 2014d). Por este motivo, muitas vezes o cloro é o elemento mais abundante no PAE após ferro, zinco e oxigênio. O comportamento do cloro é especialmente importante, uma vez que os cloretos constituem impurezas que interferem nos processos piro e hidrometalúrgicos de reciclagem e também nos processos de incorporação.

4.2.1 Características do PAE com influência no seu processamento

De forma geral, verifica-se que algumas características das poeiras exercem uma influência significativa no seu processamento ou destinação. A baixa granulometria – a maioria das partículas do PAE é menor que 10 μm - e a densidade aparente entre 1,1 e 2,5 g/cm^3 (NYIRENDA, 1991) implica na necessidade de aglomeração prévia (briquetagem ou pelotização) antes do seu processamento na maioria dos processos pirometalúrgicos. Isto se deve à possibilidade de arraste pneumático (ROSLER *et al.*, 2014), e à necessidade de adicionar outros componentes (cal, sílica e agentes redutores) como ocorre no processo Waelz. Em processos hidrometalúrgicos, a baixa granulometria dificulta a separação líquido-sólido, ocasionando a retenção de grandes quantidades de soluções de processo nas poeiras, como por exemplo, no processamento das poeiras em meio básico (XIA e PICKLES, 1999).

O teor de zinco das poeiras é o principal motivador da reciclagem e tem importante influência na viabilidade econômica dos processos. Além disto, a *espécie mineral* (zincita ou franklinita) em que o zinco se encontra numa poeira específica exerce considerável influência no seu processamento via rota hidrometalúrgica. A zincita reage mais facilmente aos meios (ácidos ou bases) empregados para sua dissolução em meio aquoso. A Franklinita, por sua vez, é um óxido mais estável e necessita de condições termodinâmicas mais enérgicas para sua decomposição (BUZIN, 2014c). Estas condições são mais facilmente alcançadas em processos pirometalúrgicos, sendo esta uma das razões da existência de maior número de plantas de reciclagem desta natureza.

A presença de haletos, em especial os cloretos, como já mencionado, pode exercer uma influência variável, dependendo do teor e do processo. A existência de outros metais nas poeiras, como Pb, Cd, Ni e Cu, geralmente determina a implementação de etapas prévias de separação antes da recuperação do zinco em processos hidrometalúrgicos (recuperados geralmente como cimentos) (PENCHEL JR *et al.*, 2013b). Em processos pirometalúrgicos onde há recuperação do ferro, o cobre se incorpora a este metal e pode limitar as aplicações do produto.

4.2.2 Características dos processos pirometalúrgicos de reciclagem

De forma geral, nos processos pirometalúrgicos, o PAE é posto a reagir com um agente redutor (geralmente um material carbonáceo, como carvão mineral ou coque) em alta temperatura, com objetivo de recuperar metais. Outra alternativa, apesar de menos utilizada, são processos onde o redutor (carbono) encontra-se dissolvido no banho metálico, tal como o processo 2sDR (ROSLER *et al.*, 2014). Nos processos pirometalúrgicos, os óxidos de zinco e chumbo existentes nas poeiras são reduzidos para o estado metálico, sendo simultaneamente vaporizados. Para o zinco, isto ocorre porque a temperatura de redução é superior ao seu ponto de ebulição e esta é menor que a temperatura do processo. Paralelamente, a pressão de vapor do chumbo é suficientemente alta para provocar sua acumulação junto com o zinco na fase vapor. O fundamento de muitos processos pirometalúrgicos é buscar a redução seletiva dos óxidos dos metais não ferrosos, permanecendo o ferro na forma oxidada nos resíduos do processo (caso não haja a recuperação do ferro) (SINCLAIR, 2005).

Na prática operacional da maior parte destes processos não é viável recuperar o zinco e o chumbo na forma metálica; ambos são recuperados na forma de seus óxidos. O óxido de zinco bruto contém a maior parte do zinco, chumbo, haletos (cloretos e fluoretos vaporizados na etapa de redução) e pequenas quantidades de outros materiais arrastados do forno (SINCLAIR, 2005). Apesar de numerosos agentes redutores terem sido propostos, tal como monóxido de carbono, hidrogênio, metano e ferro metálico, o redutor mais utilizado tem sido o carvão. O uso deste redutor também é favorecido pela quantidade significativa de energia que fornece ao sistema e que é consumida pelas reações endotérmicas de redução e vaporização (PICKLES, 2009a). Nestes processos geralmente existe um excesso energético e por esta razão não há uma influência significativa da espécie mineral portadora do zinco (zincita ou franklinita), o que se constitui numa vantagem considerável.

Segundo Nakayama (2009), o excesso de cloretos no PAE tem dado causa a problemas na condensação do óxido de zinco em algumas instalações. Devido à temperatura de fusão relativamente baixa dos cloretos de sódio e potássio (~800°C), estas substâncias podem se liquefazer e aderir às paredes do equipamento durante a etapa de resfriamento, perturbando a condensação do ZnO. Em razão disto, processos que operam em

temperaturas mais elevadas, do tipo ESRF, e providos de sistemas especiais de resfriamento para obter a condensação em separado dos cloretos volatilizados, conseguem minimizar o problema e obter um óxido bruto com maior teor de zinco. Nos demais processos, os cloretos e fluoretos que se acumulam no óxido bruto de zinco devem ser previamente retirados antes do processamento para a recuperação eletrolítica do zinco. Essa operação é geralmente realizada através de lixiviação alcalina, processo onde são removidos os sais solúveis, compostos principalmente de cloretos de sódio, potássio e sulfato de sódio (PENCHEL JR *et al.*, 2013a).

O óxido bruto de zinco, livre de haletos, é posteriormente tratado para a recuperação do seu conteúdo metálico de zinco, chumbo e outros metais. Uma das deficiências apontadas por Pickles (2009a) para os processos pirometalúrgicos é a sua inabilidade para separar e recuperar o níquel e o cobre eventualmente existente nas poeiras processadas, bem como eliminar o enxofre. Estes metais se acumulam na escória gerada ou fase rica em ferro, de onde não são recuperados. O cobre é considerado um elemento deletério na composição do aço e sua presença inibe uma maior utilização dos resíduos dos processos na fabricação de aço.

Rutten (2006) informa que o processo Waelz e suas variações apresenta atualmente o maior êxito comercial, representando mais de 80% do volume de PAE reciclado atualmente, em nível mundial. A abordagem dos processos baseados na tecnologia Waelz é buscar a redução seletiva da maioria dos óxidos dos metais não ferrosos existentes no PAE, principalmente zinco e chumbo, mantendo o ferro na forma oxidada (embora, na prática, uma pequena parte dos óxidos de ferro tende a se reduzir). Este objetivo, conforme Sinclair (2005), só é alcançado sob condições termodinâmicas controladas. Apesar do ferro ser mais nobre do que o zinco, esta tendência (pela redução do óxido de ferro) pode se inverter em temperaturas altas (>1400°C). Contudo, esta não é uma temperatura adequada ao processo, pois, além do aporte de energia adicional, há possibilidade de formação excessiva de cascões (anéis compostos de material com baixo ponto de amolecimento), que acabam por reduzir a seção de trabalho do forno, provocando paradas não-programadas.

Através de um controle das concentrações dos óxidos de Zn e Fe, e da quantidade de agente redutor, o limite inferior pode ser reduzido até uma zona mais favorável, com

temperaturas entre 1100 – 1200°C (SINCLAIR, 2005). Em processos com a tecnologia Waelz, há a combustão conjunta de carbono (coque, finos de coque, carvão antracítico) com outro combustível, para prover o aquecimento da carga e a energia necessária às reações de redução. Desta maneira, o conteúdo de zinco dos gases é diluído e normalmente existe uma alta concentração de CO₂ e mesmo H₂O na corrente gasosa que transita pelo equipamento (SINCLAIR, 2005), o que provoca a reoxidação do zinco que já se encontra na fase gasosa. Uma desvantagem do uso de carvão mineral é a presença do enxofre, que pode se concentrar nos resíduos de óxido de ferro do processo.

Além dos problemas de acumulação de cloretos no óxido bruto de zinco obtido, a presença do cloro na carga do processo Waelz está relacionada à formação de dioxinas e furanos nas emissões (MAGER *et al.*, 2003). Este processo é operado no Brasil pela Cia. Votorantim Metais, localizada em Juiz de Fora- MG e um esquema geral pode ser visualizado na Figura 16. Na mesma planta também há recuperação de outros metais como coprodutos (cobre, cádmio, chumbo).

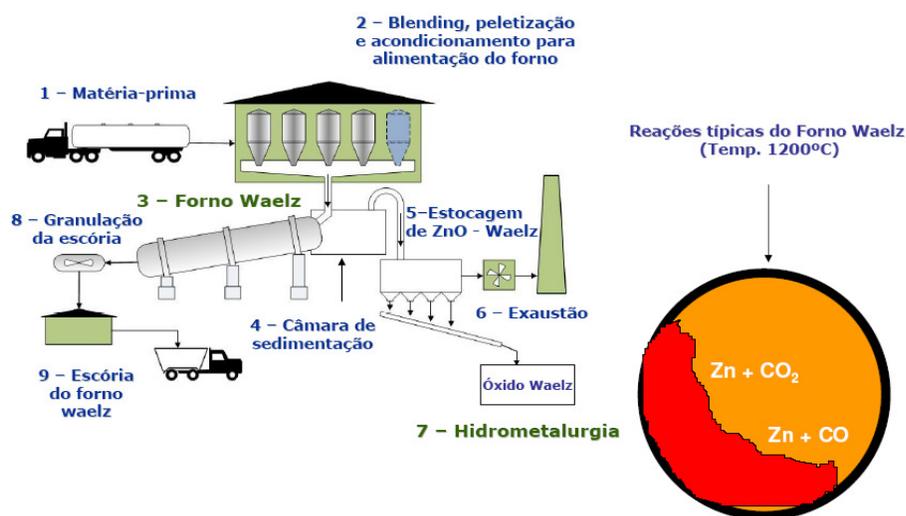


Figura 16. Esquema geral do processo Waelz Votorantim Metais S/A.
Fonte: Votorantim polimetálicos (2008).

Segundo Rutten (2006), o processo Waelz normalmente se desenvolve em três unidades:

- a) A unidade de preparação das matérias-primas, onde o PAE é misturado ao agente redutor (finos de coque) e um agente formador de escória (cal ou sílica);
- b) A unidade de redução que é um forno tubular onde é produzida a escória de Waelz e o óxido bruto de zinco;

c) A unidade de desalogenação onde são removidos os sais solúveis do óxido bruto de zinco, compostos principalmente de cloretos de sódio, potássio e sulfato de sódio. Estes sais tanto podem ser recuperados na forma sólida e a água de dissolução recuperada para reuso ou esta solução ir para um sistema de tratamento de efluentes.

A “escória ou clínquer de Waelz”, resíduo resultante do processo, contém óxidos de ferro e cálcio e tem o potencial de reciclagem de ferro se o preço do metal for compatível. Entretanto, pode conter elementos indesejados, como enxofre, carbono ou cobre. A escória do Waelz é utilizada em alguns países na construção de estradas (RUTTEN, 2006). Na etapa hidrometalúrgica, o óxido de zinco purificado é dissolvido em ácido sulfúrico e submetido à eletrólise para a recuperação de zinco. Na Figura 17 pode ser observado um fluxograma simplificado do processo produtivo utilizado pela Cia. Votorantim Metais S.A., onde minérios de zinco e outras matérias-primas são misturados com poeiras de aciaria e preparados (blendagem, pelletização e acondicionamento) e submetidos à redução em um forno Waelz, sendo depois o “óxido bruto de zinco” purificado e processado eletroliticamente para a recuperação do zinco. Os cloretos (NaCl e KCl) originados da lixiviação do óxido bruto de zinco (etapa de desalogenação) são recuperados e comercializados como “sal misto” para uso na reciclagem de alumínio (PENCHEL JR *et al.*, 2013a). Esta mistura age como fundente, formando um eutético que exerce o papel de proteger o alumínio da oxidação, reduzindo as perdas de metal (VALENTIM e OLIVEIRA, 2011).

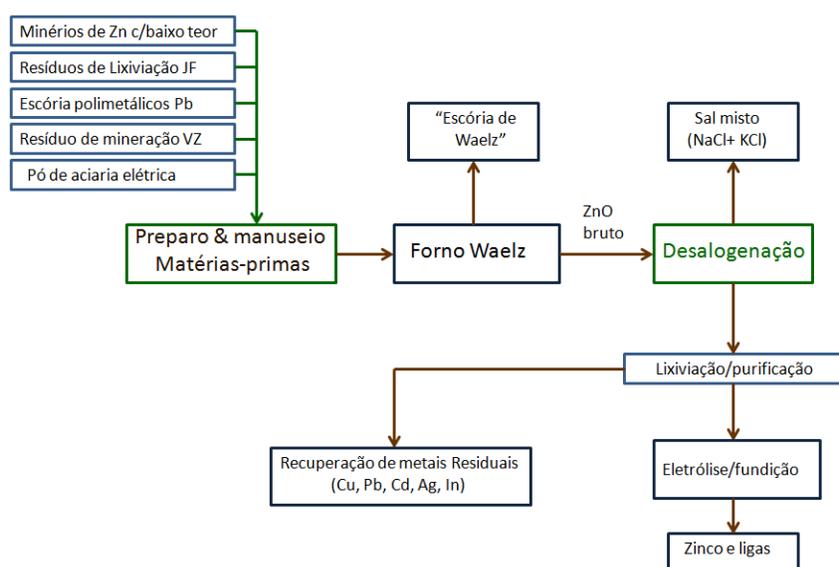


Figura 17. Fluxograma simplificado do processo Waelz – Votorantim Metais S.A.
Fonte: adaptado de Teixeira (2011).

Outra prática pirometalúrgica utilizada por algumas usinas siderúrgicas, que pode melhor ser entendida como um processo de tratamento - ao invés de um típico processo de reciclagem - é a reintrodução das poeiras nos processos de aciaria elétrica. Este procedimento tem como principal objetivo a redução da quantidade global de poeira gerada. As técnicas utilizadas para a introdução do material no FEA podem incluir: (i) *in natura* – sem aglomeração - injetado através de lança no banho ou na escoria (KASHIWAYA, 2004), ou em contêineres (bags) junto com a carga; (ii) aglomerado (com ou sem redutor) na forma de pelotas ou briquetes (LOPEZ *et al.* 2002). O zinco e o chumbo tendem a se acumular até certo ponto na nova poeira formada, aumentando assim o teor destes metais nesta corrente. Isto constitui um segundo objetivo deste procedimento já que valoriza as poeiras para fins de reciclagem (JENSEN & WOLF, 1997). Por outro lado, alguns fatores adversos associados a esta prática podem ser citados: possível deterioração da qualidade do aço, aumento do consumo energético; aumento do teor de cloretos nas novas poeiras formadas e risco de saturação do sistema de despoeiramento pelo arraste pneumático da poeira reinjetada (KASHIWAYA, 2004; MA, 2011).

4.2.3 Características dos processos hidrometalúrgicos de reciclagem

Os processos hidrometalúrgicos de reciclagem do PAE têm como um dos principais motivadores a possibilidade de implementar a reciclagem das poeiras junto ou próximo aos pontos de geração (NAKAMURA *et al.* 2008). Isto se dá em razão de que várias técnicas hidrometalúrgicas têm potencial para operar em menor escala, resultando em menores custos de transporte e investimento. A literatura apresenta um grande número de propostas que têm como princípio geral a atuação de compostos químicos específicos sobre o PAE em meio aquoso, geralmente por via ácida ou básica. Alternativamente, também existem processos fundamentados na dissolução-complexação da zincita (ZnO) ou ainda utilização de solventes orgânicos para separação de compostos de zinco de soluções previamente preparadas (FRIAS, 2009). Em muitos processos hidrometalúrgicos, o principal objetivo é obter uma solução rica em zinco com pureza suficiente para um processamento posterior, tanto para a obtenção do metal (HGI) quanto de um composto puro – tal como um óxido ou sulfato. Diferentemente dos processos pirometalúrgicos, dependendo da tecnologia empregada, existe a possibilidade de recuperação do cobre e de outros metais originalmente presentes no PAE (PENCHEL JR. *et al.*, 2013b).

Apesar das diversas alternativas para as rotas hidrometalúrgicas, algumas dificuldades são comuns à todas elas. A principal refere-se à relativa incapacidade de lidar com a diversidade de composição do PAE, tanto no aspecto químico quanto no mineral (SOUTHWICK, 2010). O maior conteúdo de zinco na espécie mineral zincita (ZnO) favorece os processos hidrometalúrgicos em razão de que se trata de um composto de fácil dissolução tanto em meio ácido como básico, podendo também ser complexada por outras substâncias, como por exemplo, sais de amônio. Entretanto, salvo em poeiras com teores maiores de zinco (NYIRENDA, 1991) a zincita geralmente encontra-se em concentrações bem menores que a franklinita. Este importante aspecto da composição mineral das poeiras foi abordado anteriormente, no item 4.1.3.

Neste contexto, sabe-se que poeiras com conteúdo elevado de zinco têm tendência a apresentar uma fração maior de zinco na fase zincita do que outras (BUZIN, *et al.*, 2014a). A Franklinita (Fe_2ZnO_4), por sua vez, é mais estável, requerendo condições mais enérgicas para a liberação do zinco. Portanto, no caso de implementação de processos hidrometalúrgicos, um processamento prévio pirometalúrgico para o aumento do teor de zinco no PAE pode ser necessário. Este enriquecimento de zinco pode, por exemplo, ser efetuado com a recirculação da poeira no forno elétrico a arco (JENSEN & WOLF, 1997). Porém, há casos em que as poeiras são processadas de modo direto, com o estabelecimento dentro do próprio processo hidrometalúrgico de uma etapa preliminar pirometalúrgica, com a função de decompor a Franklinita. É o que acontece, por exemplo, no processamento do PAE em meio básico proposto por Xia e Pickles (1999). Em outras situações, como a do ataque direto com ácido sulfúrico, existe a necessidade do controle do pH e da temperatura para dissolver seletivamente o zinco, evitando-se a dissolução conjunta de quantidades significativas de ferro (HAVLIK *et al.*, 2006).

Outra influência importante nos processos hidrometalúrgicos é o conteúdo de cloretos no PAE. Esta interferência dos cloretos ocorre na eletrólise de soluções de sulfato de zinco – que é a etapa final comum a vários processos, tanto pirometalúrgicos como hidrometalúrgicos. Por esta razão muitos deles necessitam de uma etapa prévia de lixiviação para remoção dos cloretos solúveis. Na eletrólise são utilizados anodos de chumbo e cátodos de alumínio. Sinclair (2005) informa que a presença do íon cloreto em concentrações já na faixa de 400 mg/L provoca a corrosão e geração de gás cloro no anodo, prejudicando o

ambiente laboral e impurificando as soluções de trabalho. Assim, baixas concentrações de cloretos nas soluções de sulfato de zinco – na faixa de 50 a 100 mg/L – são requeridas (FRIAS, 2009). Para contornar este problema foram desenvolvidos processos à base de compostos de cloro, como o Ezinex, que utiliza soluções de cloreto de amônio para dissolver a zincita. A solução de cátions, após purificação para remoção de chumbo, cobre e cádmio, é eletrolisada. Como as condições são muito severas, com geração de cloro no anodo, este é confeccionado com grafita e o cátodo com titânio. Outra solução para o problema dos cloretos é a separação da solução de sulfato de zinco das impurezas (cloretos e metais como cobre e cádmio) através de solventes orgânicos específicos – como no processo Zincex (FRIAS, 2009). Com este procedimento é gerada uma solução purificada de sulfato de zinco para a eletrólise do metal.

4.2.4 A incorporação do PAE em outros materiais

Considerando as destinações do PAE, além dos processos de reciclagem, tem sido estudada a possibilidade de incorporação deste resíduo em outros produtos ou materiais. O objetivo destas iniciativas não é só aproveitar as poeiras como matérias-primas, mas também inibir a ação de elementos existentes nas poeiras (Pb, Cd, Cr) que são deletérios ao meio ambiente, realizando seu confinamento. Dentre as propostas, a incorporação em materiais cerâmicos (tijolos) (VIEIRA *et al.*, 2013); (SILVA, 2006) e produtos de cimento (VARGAS, 2002) tem recebido maior atenção dos pesquisadores pela grande demanda de produtos desta natureza, fabricação controlada e padronização industrial.

Por outro lado, aspectos relacionados à composição das poeiras devem ser considerados quando este resíduo é incorporado, tanto em temperatura ambiente (cimento e blocos de construção), quanto em altas temperaturas (materiais cerâmicos, fabricação de clínquer na indústria cimenteira e outros). Por exemplo, para o caso de ser adicionado em misturas para confecção de concreto armado, o teor de cloretos é fator limitante (ALMUTLAQ, 2011), já que estes compostos aceleram a corrosão das armaduras (SALES *et al.*, 2014).

No caso do coprocessamento em indústria cimenteira, como adiante será visto, os teores de cloro existentes no PAE encontram-se, na maior parte dos casos, acima dos limites aceitáveis para matérias-primas utilizadas na fabricação de clínquer.

4.2.5 O coprocessamento de resíduos e do PAE na Indústria Cimenteira.

O processo de fabricação do cimento tem como base a elaboração do clínquer, o qual consiste na calcinação e fusão parcial de uma mistura de argilas, calcário e pequenas porções de óxidos de ferro e alumínio (ROCHA, 2011). O processo de clínquerização normalmente é feito em fornos tubulares rotativos, na temperatura de 1450°C. O cimento propriamente dito é elaborado a partir da mistura do clínquer moído e adições de gesso, cinza leve e outros materiais, como escória de alto-forno amorfa. A fabricação do clínquer demanda grandes quantidades de energia e matérias-primas, razão pela qual a inclusão de materiais alternativos com alto poder calorífico foi uma das primeiras iniciativas na busca de uma melhor competitividade do setor. Na Figura 18, encontra-se um esquema geral do processo de fabricação de cimento.

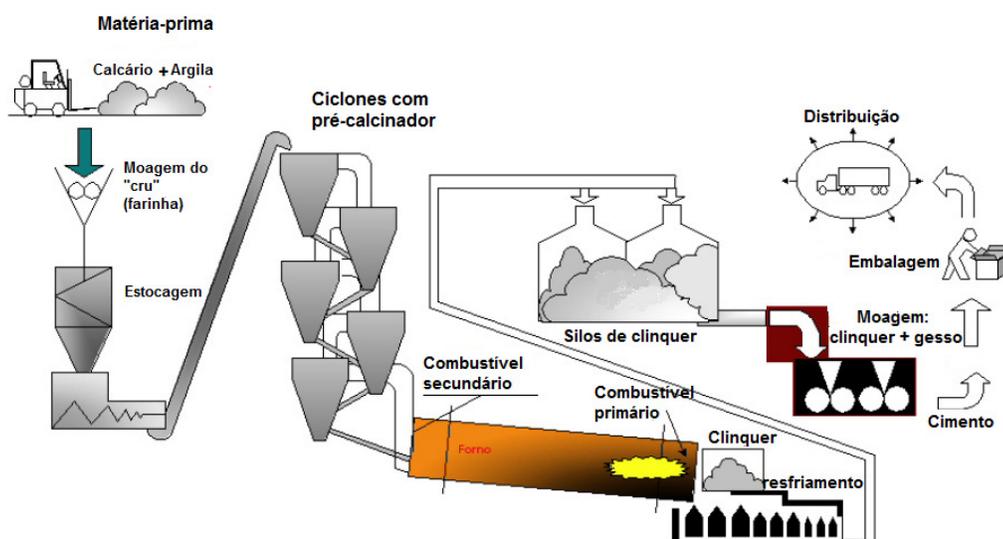


Figura 18. Etapas da fabricação do cimento.

Fonte: CARPIO (2005).

O coprocessamento de resíduos na indústria do cimento é a substituição de parte das matérias-primas ou insumos tradicionais por resíduos no processo. O objetivo do coprocessamento é dar um destino final aos resíduos, incorporando a fração mineral destes no clínquer e/ou substituir parte da fonte energética por energia proveniente do resíduo. Este poderia ser o caso das poeiras de aciaria, as quais seriam uma fonte alternativa de ferro, segundo Hilton (1998), que propõe a inclusão deste resíduo na fabricação do clínquer, após estabilização com cal dolomítica e sulfato ferroso. A Figura 19 mostra os pontos de inclusão de resíduos e combustíveis alternativos – AFR - no processo de fabricação de clínquer.

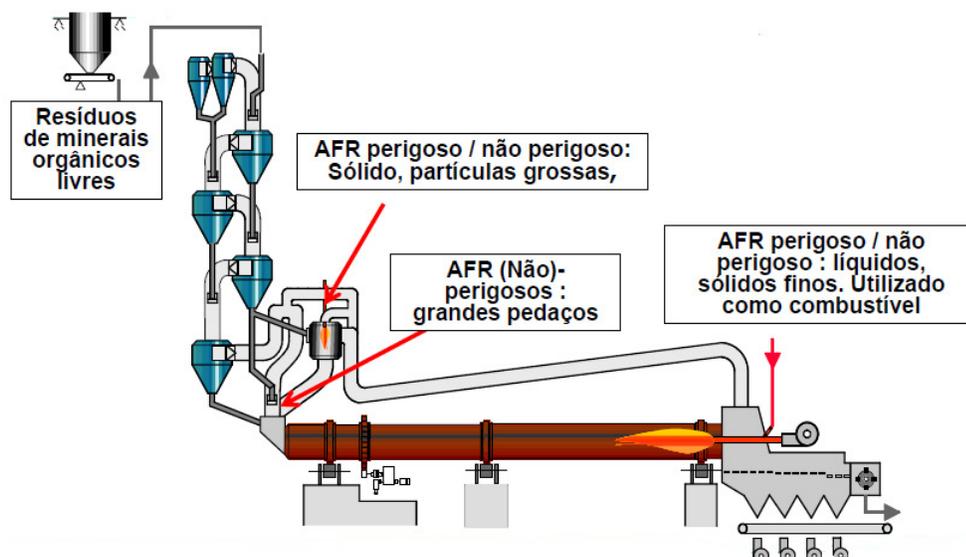


Figura 19. Pontos de introdução de AFR no processo de fabricação de clínquer.

Fonte: adaptado de Souza (2008).

Segundo a Resolução CONAMA n° 264 (1999), são passíveis de serem coprocessados os resíduos que possuam composição compatível com a substituição de parte das matérias-primas ou que tenham poder calorífico suficiente para substituir parte do combustível utilizado no processo. Na Tabela 10 visualiza-se os limites de emissão de poluentes exigidos para sistemas de coprocessamento de resíduos segundo a Resolução CONAMA 264/1999.

Tabela 10. Limites máximos de emissão de poluentes segundo Res. CONAMA n° 264.

Poluente	Limites Máximos de Emissão
HCL	1,8kg/h ou 99% de redução
HF	5 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
CO*	100 ppmv, corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
MP	70 mg/Nm ³ farinha seca, corrigido a 11% de O ₂ (base seca)
THC (expresso como propano)	20 ppmv, corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Merúrio (Hg)	0,05 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Chumbo (Pb)	0,35 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Cádmio (Cd)	0,10 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Tálio (TI)	0,10 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
(As+Be+Co+Ni+Se+Te)	1,4 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
(As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn+Te+Zn)	7,0 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)

Fonte: CONAMA 264, adaptado de Lisboa e Kawano (2007).

Uma particularidade da fabricação do clínquer referida por Santi (2003) é a existência de ciclos químicos na rota de produção, que englobam a etapa de pré-aquecimento das matérias primas até a zona de clinquerização. Estes ciclos são originados pela presença de substâncias voláteis nas condições do processo, as quais passam para a fase vapor nas regiões mais quentes, sendo arrastadas pela corrente dos gases. Estas espécies químicas são condensadas nas regiões mais frias, sendo reintroduzidas na corrente de matérias-primas. Este processo repetitivo de evaporação e condensação provoca a formação de ciclos internos e têm como causa principal a presença de compostos de metais alcalinos, cloretos, sulfatos e alguns óxidos metálicos com alta volatilidade nas condições do processo, os quais tem dificuldades de serem incorporados ao clínquer. Aliado a isto, tem-se a reintrodução no processo das poeiras coletadas no sistema de depuração de gases da unidade de clinquerização, caracterizando ciclos externos de materiais. A solução para evitar o acúmulo destes materiais é a adoção de sistemas de purga, com objetivo de manter o nível destas substâncias em patamares aceitáveis, o que varia de uma planta para outra.

Especificamente com relação ao cloro, este elemento é introduzido no processo de fabricação do clínquer através das matérias-primas ou combustíveis. O cloro liberado pela pirólise de compostos orgânicos reage com os metais alcalinos formando cloretos, que são voláteis nas condições do processo e quando em concentração elevada favorecem a coalescência e formação de anéis nos refratários dos fornos (SANTI, 2003). Existe ainda a possibilidade do cloro reagir com produtos de combustão incompleta e formar dioxinas e furanos, que são compostos químicos persistentes e serão lançados na exaustão de gases da instalação. Ainda, segundo Barros *et al.* (2004), a incorporação do chumbo e cádmio no clínquer é prejudicada pela presença do cloro, que favorece a volatilização destes elementos na forma de cloretos. Em função das limitações ambientais e operacionais impostas pela presença de certos elementos nos resíduos ou matérias-primas, as indústrias cimenteiras no Brasil estabelecem limites de aceitabilidade para a concentração de cloretos ($\leq 0,3\%$) e vários metais, em grupos (ECO-PROCESSA, 2014). Devido a estas limitações, em especial o nível de cloretos, verifica-se, por exemplo, que as carepas têm possibilidade de serem coprocessadas devido ao baixo conteúdo de cloro. Com relação ao PAE, conforme será visto na seção 7.1.1, os níveis de cloro atualmente existentes tornam impraticável o coprocessamento sem um tratamento prévio para ajustar este parâmetro ao nível de aceitação.

4.3 O cloro e o processo de aciaria elétrica

A existência de cloro nas matérias-primas usualmente empregadas na aciaria elétrica, dentro dos níveis atualmente encontrados, traz poucas interferências na fabricação do aço em si, através do uso do FEA, considerando uma visão de produto. Entretanto, há aspectos colaterais da presença do cloro no processo, sendo talvez de maior importância o relacionado à questão ambiental. Paralelamente, a decomposição térmica de compostos orgânicos que contém cloro gera ácido clorídrico (HCl), que exerce marcada influência nos processos corrosivos da instalação. Outro impacto indireto é o acúmulo de cloro nas poeiras, que prejudica seu tratamento e originou métodos para redução do teor de cloro no PAE. Estas questões serão apresentadas na sequência deste trabalho.

4.3.1 Influência do cloro nos impactos ambientais do processo de aciaria elétrica

A possibilidade de formação de dioxinas – PCDD e furanos – PCDF em situações de pirólise, combustão e em processos industriais que envolvam materiais que gerem ou que contenham cloro tem sido amplamente estudada nos últimos anos. Isto é em razão dos efeitos deletérios que pequenas quantidades destes compostos provocam no homem e em organismos vivos (PEREIRA, 2004). Dentre as possíveis fontes geradoras de dioxinas e furanos, a siderurgia e a reciclagem de metais por fusão, por serem processos que ocorrem em altas temperaturas, possuem elevado potencial para geração destas substâncias. A origem é a matéria orgânica associada ao cloro, geralmente existente nas matérias-primas, a qual nas condições dos processos pode dar causa à gênese destas substâncias.

Tendo isto em consideração, Birat *et al.* (2001) propõem uma visão integrada da fabricação do aço nas aciarias elétricas, considerando, além do aspecto relacionado ao produto - aço, o controle da geração e do abatimento de compostos orgânicos potencialmente agressivos ao homem e ao meio ambiente, gerados durante a operação do FEA e disseminados nas emissões gasosas. Com esta visão, e conforme foi previamente apresentado neste trabalho, a preparação das matérias-primas e a adequação do sistema de pós-combustão e retenção de particulados assumem funções relevantes no processo. Birat *et al.* (2001) também informam sobre níveis potenciais típicos de geração de compostos poluentes derivados de impurezas de natureza orgânica carregadas no FEA, juntamente com

a sucata. Dependendo do material e condições de pirólise e oxidação, cada 1g de impureza de natureza orgânica tem potencial de geração de 10^{-1} g de VOCs, 10^{-2} g de moléculas do grupo BTEX³, 10^{-3} g de PAH⁴, 10^{-5} g de compostos clorados CB e CP⁵, e possivelmente 10^{-10} g de dioxinas (PCDD) e furanos (PCDF), podendo parte destes compostos condensarem-se junto às poeiras de aciaria. Nakayama (2011) refere valores entre 0,5 a 5,0 ng TEQ condensado por grama de poeira.

A partir deste conhecimento, infere-se que os polímeros, óleos, tintas e outros materiais orgânicos que contêm cloro e que geralmente acompanham as sucatas são potenciais formadores de PCDD e PCDF durante o seu processamento no FEA. Segundo Toulouevski e Zinurov (2013) temperaturas altas na câmara de pós-combustão ($t > 1250^{\circ}\text{C}$), seguido de um rápido resfriamento, possibilitam a destruição destes compostos e a inibição de sua formação secundária. Informam também que na maioria dos países o limite de concentração de dioxinas e furanos nas emissões atmosféricas de processos industriais é bastante baixo, na ordem de 10^{-10} g/Nm³. No Brasil, o limite de concentração para estes compostos em emissões de sistemas para tratamento térmico de resíduos é da ordem de 0,5 ng/Nm³, expresso em TEQ (CONAMA 316/2002).

Sob o ponto de vista experimental, Tysklynd (1989) efetuou um estudo da geração destes compostos numa planta piloto de fusão de sucata composta de um forno de fusão elétrico com capacidade de 10 t. Nos ensaios foi utilizada matéria-prima com teores variáveis de cloro, colocada no forno em diferentes condições operacionais, tanto com carregamento contínuo como em batelada. A sucata utilizada foi preparada de modo a conhecer-se a totalidade de cloro inserida no processo. A classificação dos lotes foi: a) “sem cloro”, b) sucata adicionada de cloreto de cálcio – 0,3 kg Cl/t, c) sucata com óleos de corte contendo aditivos clorados – 0,4 kg Cl/t e d) sucata contendo cloro proveniente de polímeros de PVC – 1,3 kg Cl/t.

Três tipos de sistema de carga foram empregados: a) batelada de 1,0 t/hora, b) batelada dividida em quatro carregamentos de 0,2 t/hora e c) carregamento contínuo até 1 t/hora. Os carregamentos a) e c) foram efetuados através da tampa do forno e para o

³ BTEX – Benzene, Toluene, Ethylbenzene e Xileno – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno.

⁴ PAH – PolyAromatic Hydrocarbons – Hidrocarbonetos poliaromáticos.

⁵ CB e CP – Chlorobenzenes and Polichlorinated biphenyls – Clorobenzenos e Bifenilas policloradas.

experimento “b”, o carregamento foi efetuado com o forno aberto, sendo adaptado um coletor especial para captura dos gases, estimando-se a quantidade não retida no equipamento. No total foram coletadas 26 amostras de gases de exaustão para análises de PCDD e PCDF. Estas amostras foram coletadas antes e depois dos sistemas de limpeza, sendo testados filtros de manga, precipitadores eletrostáticos e lavador tipo Venturi. Os níveis mais elevados de dioxinas e furanos foram observados por ocasião do carregamento em batelada com a tampa do forno aberta, sendo o maior valor para a sucata com óleo de corte clorado - 110 ng/Nm³. Já para o carregamento contínuo através da tampa do forno, o maior valor foi observado para a carga com PVC – 5,9 ng/Nm³. Verificou-se redução dos níveis após a passagem dos gases pelo sistema de limpeza, variando a eficiência entre 50 e 60%.

Outras pesquisas também foram efetuadas acerca da emissão de compostos orgânicos clorados diversos, potencialmente deletérios ao meio ambiente, originados de processos metalúrgicos, em especial na aciaria elétrica, reconhecendo o papel desempenhado pela presença do cloro na sucata na formação destes compostos. Nesta linha, Tsubouchi *et al.* (2010) efetuaram um estudo acerca da presença de hexaclorobenzeno – HCB e sua existência no PAE, em razão de que a formação deste composto tem lugar na temperatura aproximada de 300 °C. Esses autores informam que os cloretos metálicos existentes nas poeiras atuam como catalisadores da síntese do HCB durante a fase de resfriamento das emissões e particulados do sistema de exaustão do FEA.

As concentrações de HCB nas poeiras foram obtidas através de extração por Soxhlet. Paralelamente às espécies minerais existentes no PAE, Tsubouchi *et al.* (2010) também observaram padrões de DRX para o cloreto de sódio (NaCl) nas amostras de maior conteúdo de cloro (5,6 - 8,0% em massa), sendo sugerido que devido à sua estabilidade, este composto pode ser proveniente das matérias-primas ou ainda de que tenha se originado através de reações secundárias de espécies químicas contendo sódio existentes nas matérias-primas, com o ácido clorídrico ou cloro, originados no processo. Com relação à presença dos HCBs, nas poeiras o estudo procurou relacionar a formação destes compostos ao número de sítios de carbono ativo existentes na superfície de carbono não queimado, sendo um importante fator de controle da extensão do surgimento da ligação covalente C-Cl. Os HCBs foram encontrados em quatro amostras de poeiras, em concentrações variando entre 3,8 a 64 ng/g.

4.3.2 O cloro e os processos corrosivos na aciaria elétrica

Além do aspecto ambiental, a pirólise dos compostos que contém cloro durante a operação do FEA também pode gerar quantidades significativas de compostos inorgânicos, principalmente ácido clorídrico (HCl), que tem influência nos processos de corrosão dos dutos (NAKAYAMA e KUBO, 2001). Os gases saem da câmara de pós-combustão em temperaturas de até 1000°C, que é reduzida em tubos resfriados com água até próximo de 350°C. Esta tubulação sofre danos, principalmente nas suas partes mais aquecidas, decorrentes principalmente do estresse térmico (elevada temperatura de erosão) e devido aos componentes corrosivos presentes nos gases.

A partir de exames detalhados foi observado por Nakayama e Kubo (2001) que o nível de corrosão era maior próximo aos pontos de entrada de água de arrefecimento e quando a superfície da tubulação estava coberta por uma camada de poeira. Os componentes corrosivos do gás foram mensurados com objetivo de investigar o fenômeno e os seguintes dados foram obtidos:

- a) Para os gases dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio, que possuem caráter ácido, foram encontrados níveis de vários ppm. Entretanto, gás clorídrico (HCl) mostrou uma concentração bastante alta (1000 ppm) durante a fase inicial do período de fusão da carga.
- b) A umidade relativa dos gases de exaustão é constante a 8-9%, mas é reduzida para cerca de 2% quando a água de refrigeração dos eletrodos é suspensa.

Foi presumido, a partir destes dados, que o processo corrosivo surge pela absorção de ácido clorídrico pela água condensada no interior do duto de exaustão, durante os períodos de baixa temperatura (abertura, carga e fechamento do FEA). Na Figura 20 é mostrado o teor de ácido clorídrico (HCl) em água condensada para condições usuais da aciaria elétrica, sendo possível uma visão dos principais parâmetros que interferem na formação de soluções ácidas contendo HCl no interior dos dutos de exaustão de gases do FEA. As retas descendentes mostram diversos percentuais de HCl no gás de exaustão, em equilíbrio com linhas correspondentes a diversas concentrações de água no gás. O encontro das duas curvas mostra no eixo horizontal o teor de HCl na solução ácida formada (condensada) e à esquerda o respectivo ponto de orvalho da mistura.

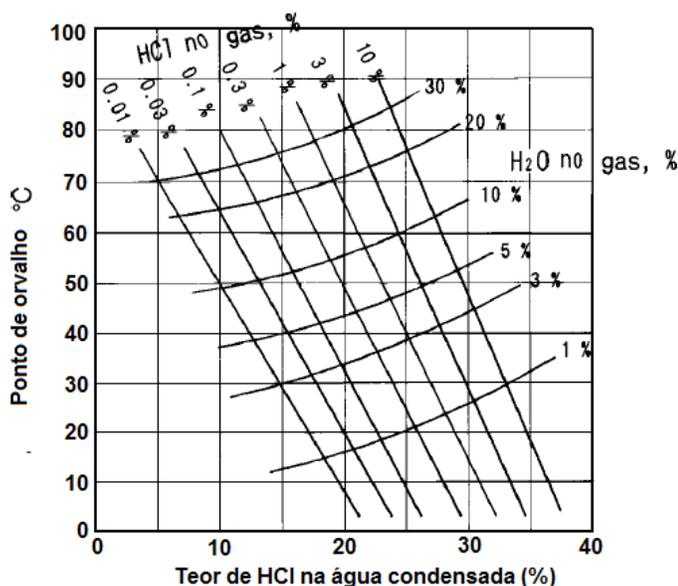


Figura 20. Curvas de equilíbrio de HCl em água condensada em condições da aciaria elétrica.
 Fonte: adaptado de Nakayama e Kubo (2001).

Por exemplo, no gráfico da Figura 20, considerando a concentração de HCl no gás de 1000 ppm – 0,1% e umidade no gás de 9%, obtém-se a concentração estimada de HCl na solução formada de aproximadamente 16% e com ponto de orvalho próximo a 50°C. Como a temperatura da água de resfriamento é de cerca de 35°C, a temperatura da superfície da tubulação abaixo de uma eventual camada de poeira facilmente pode atingir valores mais baixos que as temperaturas de condensação de soluções ácidas (NAKAYAMA e KUBO, 2001). Esses autores também informam que a corrosão do aço das tubulações acelera-se com o aumento da concentração de ácido clorídrico na água condensada e que até o momento não há material economicamente viável, substituto ao convencional, que possa fazer frente ao problema. Como forma de reduzir este processo corrosivo de natureza ácida são sugeridas algumas ações: (i) atuar no sentido de reduzir a concentração de cloro nas matérias-primas (sucatas) e adições; (ii) redução na quantidade de água de resfriamento de eletrodos e (iii) uso de água morna para efetuar o resfriamento da tubulação de exaustão de gases do FEA.

Outros estudos realizados neste campo (GELFI *et al.*, 2012) chegaram a recomendações semelhantes como forma de reduzir a corrosão dos dutos. Evidenciou-se que em baixas temperaturas do gás de exaustão, a corrosão provocada por agentes agressivos presentes na corrente de gás (cloro, enxofre e fósforo) condensados junto com água nas paredes frias da tubulação é o mecanismo mais provável, ressaltando o papel conjunto do ácido sulfúrico (H₂SO₄).

4.4 O cloro e as poeiras de aciaria elétrica

O cloro que é introduzido no processo de aciaria elétrica, além de potencial causador de problemas ambientais e de corrosão nas instalações, concentra-se de forma significativa nas poeiras de aciaria. Segundo Ye (2000), a maior parte do cloro existente nas poeiras é composto de cloretos de sódio e potássio. Outros autores informam também quantidades menores de cloretos menos solúveis, como cloreto de chumbo (PbCl_2) e cloreto básico de zinco (ZnOHCl) (BEYZAVI e MATTICH, 2000). Em poeiras envelhecidas, com exposição ao ar, Martins *et al.* (2008) relatam a presença de cloreto básico de chumbo (Pb(OH)Cl – Laurionita, fato também informado por Wei-Sheng *et al.* (2011).

Como foi visto na seção 4.2, a presença de cloro nas poeiras de aciaria introduz perturbações em vários processos de tratamento. Por esta razão tem sido conduzidas pesquisas com objetivo de reduzir o nível de cloro aos teores de aceitabilidade de cada processo ou, ao invés, utilizar-se das propriedades químicas do cloro e cloretos para efetuar a reciclagem de metais existentes no PAE, principalmente zinco e chumbo. Alguns destes estudos, os quais podem situar-se no campo pirometalúrgico ou mistos, encontram-se descritos em sequência.

4.4.1 Processos em alta temperatura para redução do teor de cloro no PAE

Segundo Ye (2000) um dos principais problemas encontrados nos processos pirometalúrgicos de recuperação do zinco a partir de poeiras de aciaria é a presença de haletos, os quais perturbam a etapa de condensação do zinco ou impurificam o óxido de zinco obtido, reduzindo seu valor. Informa também que para uma recuperação eletrolítica satisfatória do zinco é necessário que o teor de haletos nos produtos (ZnO bruto) situe-se abaixo de 100 ppm. De acordo com este autor, a redução do teor de haletos das poeiras de aciaria ou do óxido bruto de zinco (óxido de Waelz) foi bastante pesquisada em anos passados e os métodos propostos podem ser basicamente enquadrados em duas categorias:

- a) lixiviação das poeiras de aciaria ou óxido de Waelz por soluções em meio alcalino (Na_2CO_3). Por esta técnica podem ser obtidas concentrações finais de haletos na faixa de 200 a 400 ppm;
- b) tratamento térmico das poeiras de aciaria.

Ye (2000) também esclarece que considera desvantajosos os métodos de lixiviação aquosa para redução do teor de haletos, devido à necessidade de inclusão de uma etapa de secagem, caso haja em sequência um processo pirometalúrgico de tratamento. Por esta razão defende a hipótese que o tratamento térmico das poeiras é mais apropriado nestas situações. Dentre os possíveis processos em alta temperatura para redução do teor de haletos, Ye (2000) lista os seguintes: (i) clinquerização - aquecimento em alta temperatura das poeiras; (ii) pirohidrólise – reação dos haletos com água em alta temperatura e (iii) ustulação sulfatante – reação dos haletos com dióxido de enxôfre (SO₂) e água em alta temperatura.

As respectivas reações químicas, em termos genéricos (4 a 6), encontram-se na sequência⁶ e o valor das constantes de equilíbrio químico, correspondendo a vários tipos de haletos (cloretos e fluoretos) encontram-se na Tabela 11:

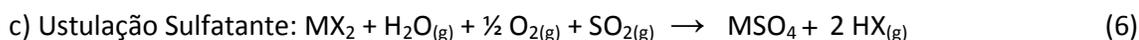
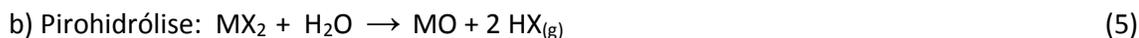


Tabela 11. Constantes de equilíbrio químico para as reações de clinquerização, pirohidrólise e ustulação sulfatante para remoção de haletos na temperatura de 800°C.

Haletos	K _{eq} clinquerização	K _{eq} pirohidrólise	K _{eq} ustulação sulfatante
ZnCl ₂	2,8	0,36	20,5
PbCl ₂	0,17	5,5.10 ⁻⁵	50,2
2 NaCl	1,3.10 ⁻⁷	2,8.10 ⁻⁷	666
2 KCl	3,4.10 ⁻⁷	2,6.10 ⁻²²	253
CaCl ₂	2,6.10 ⁻⁷	2,4.10 ⁻⁵	2,4.10 ⁻⁵
ZnF ₂	6,5.10 ⁻⁵	15,2	874
PbF ₂	8,3.10 ⁻⁴	8.10 ⁻³	7240
2 NaF	5,9.10 ⁻¹²	9,6.10 ⁻¹⁵	2,3.10 ⁵
2 KF	1,8.10 ⁻⁸	5,4.10 ⁻⁷	5,2.10 ⁷
CaF ₂	4,1.10 ⁻¹²	3,7.10 ⁻⁸	361

Fonte: Ye (2000).

Baseando-se na comparação dos valores das constantes de equilíbrio das reações e em ensaios em planta piloto destas tecnologias, Ye (2000) concluiu que o processo mais favorável é a ustulação sulfatante a 800°C, sendo que tanto a clinquerização como a

⁶ MX₂ representa um cloreto do tipo PbCl₂ ou ZnCl₂.

pirohidrólise necessitam de temperaturas mais altas (acima de 1000°C) para uma boa eficiência e mesmo nestas condições, a remoção dos haletos não é satisfatória. O processo de ustulação sulfatante também produz como coprodutos sulfatos de sódio e potássio, juntamente com o sulfato de zinco. Estes sais são separados por lixiviação do resíduo de óxido de ferro III (Fe_2O_3) que se forma no processo e a solução resultante é encaminhada para uma etapa de recuperação eletrolítica do zinco.

Zabett e Lu (2008) consideram que nos processos pirometalúrgicos a presença de haletos alcalinos e compostos de chumbo é causa de muitos problemas na etapa de condensação do zinco e tem sido a razão da inviabilidade operacional de muitos deles. Então, sugerem um processo pirometalúrgico alternativo para a remoção destes compostos do PAE, o que é feito mediante sua volatilização controlada. Para este objetivo é proposto um sistema fechado, composto de dois compartimentos conectados, mantidos em diferentes temperaturas. A pressão de vapor das espécies voláteis no compartimento quente é muito maior que a pressão das mesmas espécies no compartimento frio. Isto causa a vaporização das espécies voláteis no compartimento quente e sua condensação no compartimento frio.

Zabett e Lu (2008) realizaram uma análise teórica do processo sugerido, feita mediante a aplicação de ferramentas termodinâmicas, sob o argumento de que esta abordagem pode vir em auxílio aos trabalhos práticos na medida em que delimita as condições mais favoráveis à formação de fases ou da ocorrência de fenômenos físico-químicos. Também consideraram que um gás ($\text{O}_2 + \text{N}_2$) é o veículo carreador das espécies a partir do compartimento quente para o frio, considerando um processo contínuo, e assumindo que consiste em várias bateladas individuais sendo esta a metodologia utilizada por vários outros pesquisadores. Na simulação termodinâmica foram consideradas a temperatura, aditivos, atmosfera e pressão total do reator. Tendo sido atingido o equilíbrio, a fase gasosa é removida do sistema e novos cálculos são feitos utilizando as fases condensadas remanescentes, juntamente com nova quantidade de gás carreador, em igual quantidade. O procedimento continua até a total remoção das espécies voláteis.

Esses autores também determinaram que nos estágios iniciais, considerando um equilíbrio entre sódio, potássio e chumbo, e uma composição hipotética para o PAE, os cloretos de potássio e sódio são removidos mais rapidamente que os de chumbo, porém

decaindo ao longo do processo enquanto as taxas de remoção de chumbo permanecem mais ou menos constantes, conforme se observa na Figura 21.

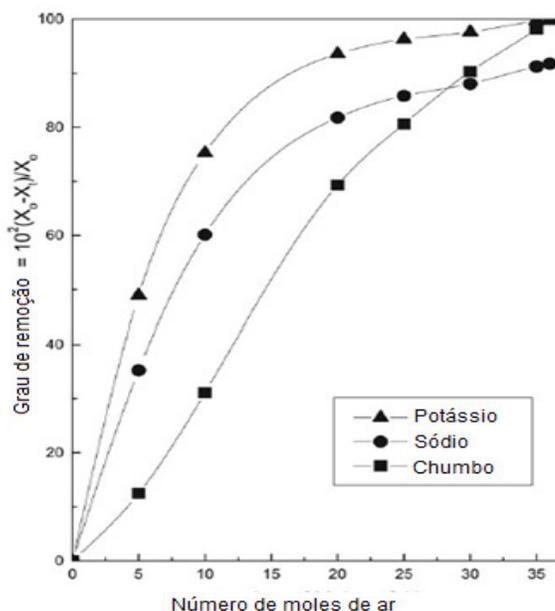


Figura 21. Grau de remoção de potássio, sódio e chumbo na forma de cloretos a 1000°C.
Fonte: adaptado de Zabett e Lu (2008).

Zabett e Lu (2008) concluem que, dentro de condições termodinâmicas adequadas, espécies voláteis podem ser separadas de substâncias de menor pressão de vapor existentes em resíduos, através da vaporização e condensação, aplicando-se este conceito à remoção de cloretos do PAE. Adicionalmente, indicam que cloretos alcalinos e compostos de chumbo podem ser vaporizados e removidos do PAE em temperaturas próximas a 900°C. Esta separação pode ser feita através de um gás carreador das espécies ou através da redução da pressão em um sistema fechado.

Considerando processos para a recuperação do zinco das poeiras mediante introdução deste resíduo em banhos de gusa líquido⁷, verifica-se a volatilização paralela dos cloretos existentes nas poeiras, perturbando a condensação do óxido de zinco obtido e diminuindo seu valor. A clinquerização tem sido uma opção utilizada para a remoção prévia dos cloretos, como por exemplo no processo 2sDR, onde é executada como uma etapa preliminar, na temperatura de 1150°C (ROSLER, 2011).

⁷ Nestes processos o carbono necessário à redução dos óxidos de ferro e zinco existentes nas poeiras encontra-se dissolvido no banho metálico.

Na segunda etapa, as poeiras previamente conformadas na forma de aglomerados são adicionadas a um banho de gusa líquido em movimento, com tempo de tratamento em cada batelada de aproximadamente 150 min para uma carga de gusa de 40 kg e de “clinker” de 10 kg. Com a redução do teor de carbono do banho metálico pelas reações de redução dos óxidos metálicos (principalmente de Fe e Zn), há o aumento do ponto de fusão do banho líquido. A renovação do potencial de redução deste banho é feita através da adição de “carreadores de carbono”, como coque de petróleo ou mesmo carvão vegetal.

4.4.2 Processos em meio líquido para redução do cloro no PAE

A literatura tem reportado que a maior parte do cloro no PAE está na forma de cloretos metálicos solúveis em meio aquoso (NYIRENDA, 1991; BRUCKARD *et al.*, 2005). Ye (2000) também confirma que acima de 90% do cloro existente nas poeiras encontra-se sob a forma de cloretos solúveis em meio aquoso, principalmente cloretos de sódio e potássio. De forma contrária, Wei-Sheng *et al.* (2011) informam que há também possibilidade de formação de cloretos básicos, dentre estes $Pb(OH)Cl$ – Laurionita, pouco solúvel, que pode comprometer a eficiência da lixiviação aquosa. Entretanto, estes compostos são mais comuns em poeiras “envelhecidas” ou submetidas às intempéries, e também podem ser solubilizados em condições especiais.

Pelas razões anteriormente expostas da necessidade de redução do teor de cloro das poeiras, estudos ou práticas operacionais foram desenvolvidas, utilizando-se das propriedades de solubilidade dos cloretos em meio aquoso, existentes tanto nas poeiras de aciaria quanto em produtos de processos de reciclagem pirometalúrgicas (ZnO). Com isto foram propostas técnicas para lixiviação do PAE, as quais podem ser agrupadas principalmente nos seguintes grupos: (i) lixiviação em água, sem aditivos; (ii) lixiviação em solventes polares, adicionados de água e (iii) lixiviação em água adicionada de sais inorgânicos de caráter básico, sendo referida na literatura e adotada na prática industrial a adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3). Esta última técnica é empregada visando a dissolução de cloretos básicos e fluoretos, obtendo-se uma redução mais acentuada do teor de haletos (Cl e F), principalmente de produtos de processos pirometalúrgicos, como o óxido de Waelz. Exemplos de estudos e aplicações destas técnicas estão descritos na sequência.

i) Lixiviação com água

Bruckard *et al.* (2005) estudaram o problema da presença de cloro no PAE e propuseram um procedimento cujo objetivo foi reduzir os níveis de cloro e em paralelo incrementar o de zinco no resíduo. Isto foi feito mediante um processo que combina lixiviação com água proveniente da rede pública, seguido de uma separação magnética, a qual remove a porção mais rica em ferro e produz uma fração com maior conteúdo de zinco que a poeira original, além da redução do teor de cloro.

No estudo, os pesquisadores utilizaram um PAE contendo 23,1% de zinco, 27,1% de ferro e 2,1% de cloro. Relatam que uma simples lixiviação com água na temperatura ambiente, durante 60 minutos, tem potencial para extrair cerca de 99% dos cloretos, resultando num resíduo com somente 200 ppm de cloro. Os ensaios de lixiviação foram conduzidos na temperatura de 25 e 60°C, em pH 8 (ajustado mediante adição de ácido nítrico) e 12 (pH natural da solução), utilizando-se de 100g de amostra e 300 mL de água comum, proveniente do sistema de tratamento local, durante quatro horas. Esta água continha um teor de cloro na ordem de 40 ppm (0,004%). Além da obtenção de dados relativos ao nível de remoção de cloro através da lixiviação com água, verificou-se quais outros elementos também podem ser dissolvidos no mesmo procedimento. Na Tabela 12 encontram-se os dados referentes à caracterização da amostra bruta e relativamente aos teores remanescentes de metais e cloro nas amostras, após a lixiviação nas temperaturas de 25 e 60°C.

Tabela 12. Dados referentes à amostra bruta e após a lixiviação em pH 8 e 12 e nas temperaturas de 25 e 60°C.

Descrição	Elemento (%) em massa												
	Zn	Fe	Cl	K	Na	Ca	Mn	Mg	S	F	Pb	Cd	Cr
Caracterização Amostra bruta	23,1	27,1	2,14	0,92	1,86	6,33	1,96	1,27	0,42	0,3	1,78	0,05	0,15
Amostra lixiviada pH 12 - 25°C	24,7	28,5	0,02	0,06	0,94	5,46	2,09	1,37	n.d.	0,30	1,39	0,05	0,16
Amostra lixiviada pH 12 - 60°C	24,5	29,2	0,01	0,06	0,93	5,52	2,10	1,39	n.d.	0,40	1,43	0,03	0,16
Amostra lixiviada pH 8 - 25°C	23,7	31,0	0,04	0,03	0,91	4,80	2,09	1,33	n.d.	0,45	1,84	0,04	0,17
Amostra lixiviada pH 8 - 60°C	25,1	29,2	0,03	0,05	0,96	4,58	2,05	1,30	n.d.	0,40	1,95	0,06	0,16

Fonte: Bruckard et al, (2005).

Verifica-se pelos dados da Tabela 12 que outros elementos, além do íon cloro, tiveram passagem significativa para a solução lixiviante tal como o potássio (95%) e cerca da metade do sódio – provavelmente ambos na forma de cloretos. O enxofre também foi praticamente todo solubilizado, indicando a possibilidade da existência de sulfatos solúveis. Com relação ao chumbo, observou-se uma maior dissolução do metal em pH 12, cerca de 18 %, em comparação com a lixiviação em pH 8, que foi bem reduzida. O zinco e o ferro passaram em muito pequena extensão para o lixiviado. A solução final continha 6500 ppm de cloro (0,65%), incluindo o teor inicial contido na água utilizada (40 ppm).

O uso de temperatura mais elevada que a ambiente (60°C) provocou somente um pequeno incremento na eficiência da extração dos cloretos. Nos ensaios, os pesquisadores obtiveram uma redução do teor de cloro no PAE de 2,14 para menos que 0,02 – 0,04%. As soluções utilizadas mantiveram a razão 3:1 – líquido/sólido, sendo necessário utilizar agitação em batelada ou três ou quatro agitadores em série. Um dado significativo encontrado é que cerca de 15% da massa inicial do PAE tratado é removida pela lixiviação, tratando-se de sais ou compostos solúveis nas condições dos ensaios. Bruckard et al. (2005) também sugerem o tratamento das águas residuais do processo com sulfeto de sódio para precipitar cátions metálicos existentes, como o chumbo.

Finalizando o estudo, é sugerido um processo para efetuar a remoção dos cloretos do PAE e separação de uma fração enriquecida em zinco, podendo ser dimensionado para operar em batelada ou continuamente. Basicamente o processo proposto possuiu uma etapa de lixiviação do PAE com água e separação do material lixiviado para tratamento. Numa segunda etapa é feita a separação magnética ou por hidrociclone de uma fração de maior teor em zinco (29 a 31%), e outra com maior teor de ferro (32,6%).

Industrialmente, um procedimento de lixiviação aquosa de poeiras de aciaria para redução do nível de cloretos foi proposto pela empresa Oxindus Holding SAS, como parte de um processo de reciclagem constando de uma etapa pirometalúrgica - enriquecimento de zinco de poeiras através do retorno de briquetes autorredutores ao FEA, denominada “Black line”, seguido de uma etapa hidrometalúrgica - redução de cloretos da poeira enriquecida por lixiviação aquosa (LEVY *et al.* 2013). Esta operação é necessária devido ao acúmulo de cloro na poeira enriquecida de zinco, situando-se em valores entre 4 e 8,5% em massa.

A etapa de remoção de cloretos, denominada de “White line”, é executada através de agitação mecânica das poeiras com água, (razão sólido líquido entre 1:1 e 1:4), seguido de filtração por filtro prensa. Este processo de remoção de cloretos é executada em dois estágios, ocorrendo em contracorrente, sendo que as águas utilizadas na lavagem final são reaproveitadas na lavagem primária. Após a lavagem final, as poeiras necessitam de uma operação de secagem para eliminação da água residual. Na Figura 22 pode-se observar um diagrama resumido deste processo.

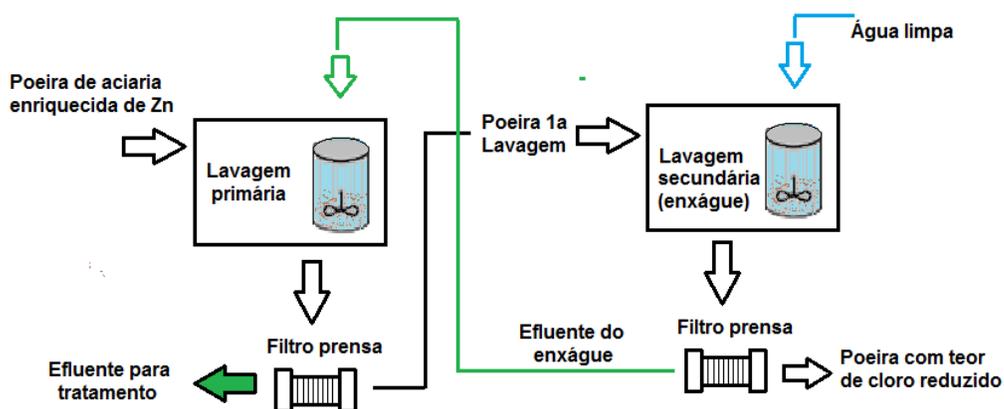


Figura 22. Esquema para redução do nível de cloretos em PAE por lixiviação aquosa pelo processo Oxindus.

Fonte: adaptado de conceito Oxindus (LEVY, 2013).

Na Tabela 13 podem ser visualizados valores médios de concentração de metais nos efluentes finais do processo Oxindus, encaminhados para tratamento antes de disposição final, sendo que os principais elementos são cloro, sódio e potássio, podendo ser estimada uma concentração salina de aproximadamente 16,1 g/L no efluente final.

Tabela 13. Concentração de metais e cloro em efluentes finais da lixiviação das poeiras.

Elemento	Concentração no efluente
Na	5,5 g/L
K	3,5 g/L
Cl	6,9 g/L
Zn	0,4 mg/L
Pb	<0,4 mg/L
Fe	0,3 mg/L
Cd	<0,4 mg/L
Ca	220 mg/L
Mg	<4,0 mg/L
Al	0,6 mg/L

Fonte: adaptado de Deziz - Oxindus.

Outra referência relacionada à eficiência de remoção do cloro em poeiras de aciaria através de lixiviação aquosa simples é fornecida por Delalio *et al.* (1999). Estes pesquisadores informam que ensaios de lixiviação aquosa efetuados em amostras de PAE, mediante uso de água destilada a 25°C, com agitação, durante 24 horas obtiveram uma taxa de extração de 97% do cloro, 99% do sódio e 92% do potássio, para razões líquido/sólido entre 3:1 a 20:1, mantendo-se estes valores praticamente constantes em todos os testes.

A técnica da lixiviação aquosa também tem sido utilizada para retirar compostos solúveis de cloro de outros tipos de poeiras geradas em processos siderúrgicos. Cui *et al.* (2009) pesquisaram o processo de lixiviação aquosa com objetivo de recuperar cloreto de potássio de poeiras originadas no processo de fabricação de sinter, considerando estes autores um potencial de recuperação de 500.000 toneladas anuais de cloreto de potássio na China. Este sal é formado no processo de sinterização e alcança teores próximos de 20% em massa das poeiras. Um objetivo complementar é obter a redução do nível de cloretos das poeiras, viabilizando sua reutilização na fabricação de sinter. A lixiviação é feita em um reator, sob agitação, com relações líquido/sólido variando de 2:1 a 10:1, em sistema de contracorrente, em quatro estágios (Figura 23).

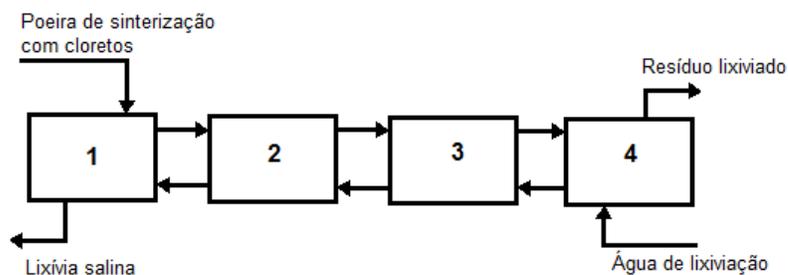


Figura 23. Diagrama de lixiviação em contracorrente para poeiras de sinterização.

Fonte: adaptado de Cui *et al.* (2009).

O diagrama de uma planta de demonstração, construída para comprovar a viabilidade da tecnologia e com capacidade de 10 kg/h de poeira pode ser visto na Figura 24. O processo é dividido em três partes: extração, evaporação e cristalização. A carga inicial de poeira é tratada com soluções de concentração decrescente, estágio por estágio, com objetivo de obter uma solução de maior concentração, favorável à recuperação de KCl, por cristalização fracionada.

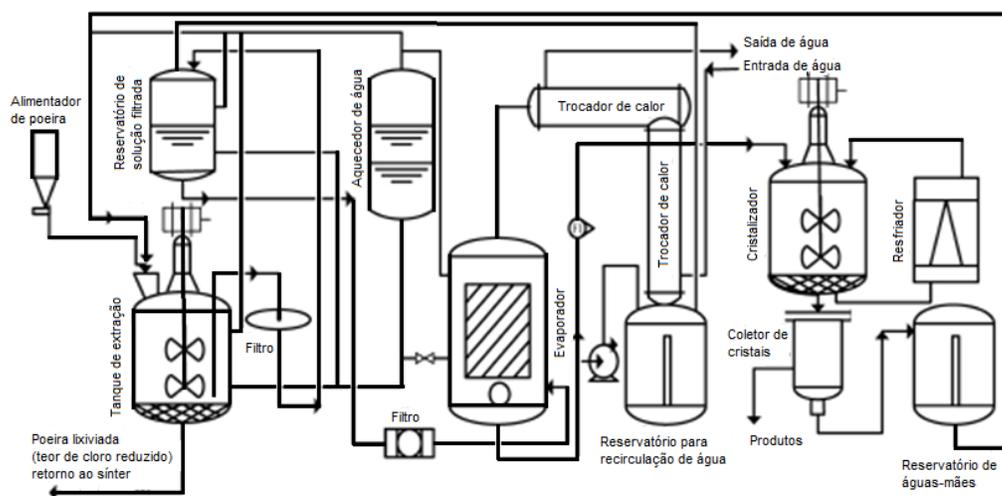


Figura 24. Diagrama da planta de demonstração para remoção de cloretos de poeiras de sinterização. Fonte: adaptado de Cui *et al.* (2009).

Cada estágio é representado pela lixiviação da carga de poeira em contato com água durante meia hora. Após, a mistura é deixada decantar por mais meia hora, retirando-se a solução sobrenadante, repetindo-se o processo para cada estágio. Ao final, a solução concentrada é purificada, removendo-se metais contaminantes (Pb, Zn, Cu, Cd, Mn), encaminhando-se ao evaporador, onde é aquecida na temperatura de 95°C, para ajuste de concentração, seguido-se de resfriamento a 18°C para cristalização do cloreto de potássio.

Outra iniciativa, conduzida por Mei *et al.* (2015), foi o estudo da recuperação de cloreto de potássio através de lixiviação controlada, partindo de poeiras originadas da operação de alto-forno. Tendo em vista as características destas poeiras, o processo é dividido nas seguintes etapas: (i) lixiviação aquosa sob agitação, utilizando uma razão sólido/líquido de 1:4; (ii) remoção de cianeto pela adição de cloreto ferroso e ajuste para pH 8 pela adição de carbonato de sódio; (iii) descoloração da solução obtida mediante carvão ativo; (iv) evaporação da solução obtida de composição 51,8 g.L⁻¹ de KCl e 4,02 g.L⁻¹ de NaCl; (iv) cristalização do cloreto de potássio.

A cristalização do KCl é obtida concentrando-se as águas-mãe até um nível adequado, seguido de resfriamento do licor nas temperaturas de 0°C, 5°C e 10 °C sob agitação de 120 rpm, durante quatro horas. Após, os cristais de cloreto de potássio são separados do licor residual, obtendo-se um rendimento de 72,7%, 79,5% e 71,09% respectivamente. A pureza do sal obtido é em torno de 96%.

ii) Lixiviação com misturas de solventes e água

Yoo *et al.* (2004) relatam que além da existência de metais pesados, a presença de cloro imobilizado na forma de íons cloreto (Cl^-) é um fator crítico para a ampliação das possibilidades de destinação das poeiras de aciaria, existindo a necessidade de um tratamento para a redução do teor de cloretos. Informam também que um dos métodos mais simples para redução de cloro do PAE é a lixiviação com água, mas que este procedimento leva à retenção de uma quantidade significativa de água residual junto com o lodo. Este inconveniente leva à necessidade de uma operação adicional de secagem do resíduo antes de qualquer aplicação prática, como por exemplo, aditivo de cimento. Entretanto salientam que qualquer processo de secagem possui alto custo e é dependente de propriedades específicas do resíduo que podem afetar a dinâmica da secagem.

Tendo isto em consideração, Yoo *et al.* (2004) propõem um processo de lixiviação com solventes orgânicos polares, como álcool (metanol e etanol) e acetona, utilizando-os na forma pura ou como soluções, com mínimas quantidades de água. Nos experimentos, 5g de amostra de dois tipos de PAE foram submetidas inicialmente a ensaios de lixiviação através do contato com 20 mL de solvente puro e com solvente diluído com água destilada, sob agitação, durante vinte minutos. Foi verificada a influência do volume total de solvente, variando a quantidade utilizada até 300 mL. Após este tratamento, as amostras foram filtradas e o resíduo colocado em estufa a 110°C para evaporação completa do solvente. Após, o resíduo seco foi imerso em água destilada para complementar a extração. A eficiência da remoção promovida pelo solvente foi avaliada a partir da concentração residual de compostos de cloro na solução extraída na segunda etapa.

Yoo *et al.* (2004) observaram uma maior eficiência de extração com metanol puro em comparação com etanol ou acetona. A adição de 20% de água na solução de metanol, promoveu um incremento na eficiência da extração de 90 para 95%. Comportamento similar foi observado para os outros dois solventes, que alcançaram eficiência de 97% com uma diluição de 50% com água. Foi considerado, entretanto que este incremento pode ter sido mais influenciado pela adição de água do que pelo solvente orgânico. A alta polaridade da água traz para esta substância um grande potencial para extrair cloretos de polpas ou suspensões. Na prática, mais do que 99% dos cloretos são extraídos do resíduo quando este

é lixiviado com água pura, sendo confirmado quantitativamente por cromatografia de íons. Por outro lado, esses autores informam que a eficiência da lixiviação depende também de propriedades intrínsecas de cada poeira, as quais podem afetar a taxa de penetração dos solventes nos resíduos.

No estudo também foi analisado o efeito de lixiviações repetidas, em série, como forma de maximizar a eficiência e minimizar a adição de água. As amostras de PAE foram lixiviadas três vezes com solvente recém preparado e 10% de diluição com água, em ensaios de 20 minutos cada. Foi concluído que as lavagens sequenciais resultam numa maior extração de cloretos, ponderando que a otimização de uma operação prática deverá considerar a secagem do resíduo, a segurança ambiental e o custo das lixiviações sequenciais. O efeito do volume do solvente também foi avaliado, efetuando-se ensaios variando a quantidade dos solventes de 50 a 300 mL, na concentração de 90% em volume. A maior eficiência foi alcançada pelo metanol, alcançando 98% com 300 mL de volume, sendo que o etanol e a acetona apresentaram menor eficiência. Os autores também verificaram a possibilidade de recuperação dos solventes utilizados na lixiviação dos cloretos através da destilação, obtendo aproximadamente 90% de recuperação, na pureza de 98%.

iii) Lixiviação com água adicionada de sais de caráter básico

Esta é uma técnica cujas principais referências acham-se relacionadas à descloração do óxido de zinco produzido em processos pirometalúrgicos de reciclagem de poeiras do tipo Waelz. Neste óxido concentra-se a maior parte do cloro que entra no processo junto com as matérias-primas, gerando um produto com teor elevado de cloreto. Segundo Beyzavi e Mattich (2000), cerca de 95% do cloro existente nas poeiras de aciaria, tratadas em atmosfera redutora pelo processo Waelz, acumula-se no óxido de zinco bruto gerado, principalmente na forma de cloretos de sódio, potássio, zinco e chumbo. Estes autores informam teores de cloro no óxido de Waelz na faixa entre 3 a 6% para plantas europeias e em média 11,1% para plantas em Taiwan. Há também pequenas quantidades de fluoretos (0,1 a 0,3%). Para o processamento posterior deste óxido de zinco por via eletrolítica ou para a fabricação de outros produtos ou ainda como suplemento em misturas (rações) como microelemento (JAROSINSKI *et al.*, 2010) é necessário a redução dos teores de haletos.

Apesar da possibilidade de processamento por “cliquerização” do óxido bruto de zinco (SINCLAIR, 2005), a prática operacional mais moderna emprega a lixiviação aquosa em meio básico (proporcionado pela adição de Na_2CO_3) como meio de redução de haletos em dois estágios de extração (RUTTEN, 2006). O meio básico proporcionado pelo carbonato de sódio promove a decomposição dos cloretos de zinco, chumbo e cádmio, formando sal comum (cloreto de sódio) e os correspondentes carbonatos de zinco, cádmio e chumbo (BEYZAVI e MATTICH, 2000).

Menad *et al.* (2003) reportam o processamento industrial do “óxido de Waelz” em duas etapas, sendo a primeira com solução de Na_2CO_3 em $\text{pH} = 9,0$ durante 1,5 hora em temperatura entre 60 a 90°C, informando que nestas condições a dissolução paralela de chumbo e zinco é mínima. A segunda etapa envolve a lixiviação da torta resultante com água limpa de padrão industrial, em temperatura entre 40 e 45°C. Os efluentes totais originados deste processo de lixiviação contém cloretos, sulfatos e traços de fluoretos, junto com pequenas quantidades de metais (Pb, Zn, etc..). Estes efluentes são então tratados com sulfeto ácido de sódio (NaHS) visando a precipitação destes metais. Com este tratamento, informam reduções no teor de cloro para 100 ppm (0,01%) e o teor de fluor para 700 ppm (0,07%) e incremento no teor de zinco do óxido processado.

Jarosinski *et al.* (2010) efetuaram um estudo em nível de laboratório para a remoção de haletos de um óxido bruto de zinco originado em processo pirometalúrgico de resíduos industriais da siderurgia. Este óxido de zinco apresentou antes do tratamento teores para o cloro de 5,9% e para o flúor de 0,12%. O tratamento foi efetuado em duas etapas, sendo que em ambas é empregada uma razão líquido/sólido de 9:1. No primeiro estágio foi feita uma lixiviação somente com água, na temperatura de 60°C, objetivando eliminação dos cloretos. Na segunda etapa foi empregada uma solução de Na_2CO_3 , cuja função é a remoção dos fluoretos e dos cloretos remanescentes. Foram efetuados ensaios com soluções de 5, 10 e 15% em massa de Na_2CO_3 , em temperaturas de 60 e 90°C, durante duas horas. Na Tabela 14 encontram-se os dados de eficiência de remoção de cloro e flúor (em percentagem de massa), referentes ao tratamento global e correspondentes às soluções de carbonato de sódio empregadas.

Tabela 14. Grau de remoção(% em massa) de cloretos e fluoretos de óxido bruto de zinco com soluções de carbonato de sódio de 5, 10 e 15% (em massa) para t de 60 e 90°C.

Concentração das soluções de Na ₂ CO ₃ (%em massa)	Temperatura (°C)	Grau de remoção (%) Cloro	Grau de remoção (%) Fluor
5,0	60	99,58	45,11
	90	99,70	61,91
10,0	60	99,65	51,17
	90	99,82	70,81
15,0	60	99,70	56,41
	90	99,83	72,91

Fonte: Jarosinski *et al.*(2010).

Jarosinski *et al.* (2010) concluíram que nas condições dos ensaios, a remoção de cloro atinge praticamente a totalidade, sendo pouco influenciada pela temperatura de lixiviação. Por outro lado, a remoção de fluoretos em termos percentuais é menor que a de cloretos, situando-se na faixa entre 45 e 73%, e tendo uma maior dependência da temperatura de tratamento.

4.4.3 Processos híbridos (piro e hidrometalúrgicos) de redução do cloro no PAE

Wei-Sheng *et al.* (2011) estudaram em nível de laboratório um processo híbrido para redução do teor de cloro em poeiras de aciaria. Informam preliminarmente que em Taiwan o processo Waelz é a principal rota tecnológica utilizada para a reciclagem destas poeiras. Entretanto, em comparação com autores de outros países, os níveis de cloro nas poeiras são mais elevados (Tab. 7, p 47). Apontam também como principais problemas decorrentes da presença do cloro nas poeiras tratadas por processos pirometalúrgicos, os seguintes: (i) baixo valor do óxido de zinco bruto, caso seja necessária uma descloração posterior; (ii) a ameaça da emissão de dioxinas resultantes das plantas de reciclagem, sendo o cloro um dos grandes contribuidores para esta geração; (iii) A corrosão em alta temperatura dos dutos e sistemas de controle de emissões das plantas de reciclagem e (iv) dificuldade de filtração durante a lixiviação do óxido bruto de zinco devido à presença de lodos ou massas de cloretos. Nos experimentos, os autores utilizaram uma poeira de aciaria com a composição elementar mostrada na Tabela 15, onde se observa o elevado teor de cloro e de chumbo.

Tabela 15. Composição elementar da poeira de aciaria utilizada por Wei-Sheng *et al.* (% em massa).

Fe	Zn	Pb	Ca	Mn	Mg	Na	K	Al	Si	Cd	Cl	Cu	Cr
21,3	30,0	3,17	7,23	1,55	0,53	2,82	2,68	0,72	3,32	0,05	7,02	0,08	0,11

Fonte: adaptado de Wei-Sheng *et al.* (2011).

Wei-Sheng *et al.* (2011) informam também que um processo de lixiviação aquosa pode ser utilizado como uma etapa de pré-tratamento para remoção dos cloretos solúveis, antes da implementação da reciclagem das poeiras propriamente dita. Entretanto, as poeiras de aciaria podem reagir com a umidade e o dióxido de carbono da atmosfera, formando cloretos pouco solúveis, principalmente de chumbo⁸. Esses pesquisadores demonstraram este fato através de tratamento da poeira em uma câmara de umidificação com injeção de CO₂. Estes cloretos pouco solúveis podem dificultar uma lixiviação aquosa dos cloretos, reduzindo a eficiência de sua remoção. Com isto, Wei-Sheng *et al.* (2011) comentam que o processo proposto por Bruckard *et al.*, (2005) - anteriormente descrito - é plenamente eficiente somente quando as poeiras contém majoritariamente cloretos solúveis.

Por outro lado, esses autores comentam que o cloro pode ser removido das poeiras através de um tratamento em alta temperatura. Entretanto, este tratamento conduz a perdas de metais recicláveis e reduz o valor comercial do óxido de zinco produzido. Por esta razão, propõem um processo de tratamento térmico para as poeiras que denominaram de ustulação reativa, em temperaturas relativamente mais baixas que os processos térmicos convencionais, seguido de uma lixiviação aquosa para remoção dos cloretos solúveis (cloretos de sódio e potássio), utilizando uma razão sólido-líquido de 1:10.

O processo de ustulação reativa proposto por Wei-Sheng *et al.*, (2011) compreende o contato da poeira com diferentes gases, em ensaios separados (Ar/CO₂/SO₂), juntamente com vapor d'água, em temperaturas que variaram de 200 a 600°C para tempos entre 1 e 5 horas em cada ensaio. O intervalo de temperaturas foi selecionado com o propósito de reduzir ao mínimo as perdas de metais, como chumbo e zinco. Estes ensaios mostraram que a ustulação sulfatante a 600°C, seguido de lixiviação, obteve eficiência de remoção de cloro de 83%, sendo que para a ustulação com gás carbônico a eficiência foi de 81%. Para fins de comparação, a lixiviação aquosa da poeira testada obteve uma eficiência de 75%.

⁸ Wei-Sheng *et al.* (2011) detectaram principalmente a presença de PbOHCl – cloreto básico de chumbo, mencionando também a existência de Pb₂CO₃Cl₂ – cloreto-carbonato de chumbo e cloretos básicos de zinco.

Através dos resultados e analisando o processo de envelhecimento das poeiras, o qual leva a uma maior tendência de formação de compostos de cloro menos solúveis, Wei-Sheng *et al.* (2011) recomendam que se proceda à lixiviação aquosa com poeiras recém produzidas⁹. Comentam, caso isto não seja possível, que uma ustulação com dióxido de carbono a 600°C, seguido de lixiviação aquosa, pode inibir a formação de cloretos básicos de zinco e chumbo, melhorando o grau de remoção de cloro das poeiras.

Também na rota híbrida, Porter (1991) informa sobre um processo utilizado pela Ryoko Recycle Co. Ltd. para tratamento de poeiras de aciaria e remoção de cloretos. Este processo constitui-se em submeter as poeiras inicialmente a um tratamento térmico a 1250-1270°C por quatro horas, com objetivo de eliminar o chumbo. Após moagem e lixiviação para remoção de compostos solúveis, o material é pelletizado, juntamente com outros resíduos e 12% de água. As pelotas são posteriormente sinterizadas em alta temperatura para a eliminação dos cloretos e do chumbo remanescente. Ao final, este sinter é misturado com coque, sendo a mistura submetida a um processo pirometalúrgico para recuperação do zinco.

4.4.4 Tratamento do PAE com cloro ou agentes clorantes

Um outro aspecto abordado em pesquisas, e que aqui é apresentado como um complemento da visão do cloro e as poeiras de aciaria, é aquele que envolve as propriedades químicas do cloro – ou a utilização de agentes de cloração, tanto orgânicos como inorgânicos para o tratamento do PAE. Apesar do assunto encontrar-se em oposição circunstancial ao proposto nesta Tese – redução do teor de cloro em poeiras de aciaria - pode também ser visto como uma tentativa de contornar as dificuldades que a presença do cloro traz ao processamento das poeiras e, ao contrário, verificar a ação deste elemento, sob determinadas condições, sobre as poeiras, utilizando-se de uma adição intencional de compostos portadores de cloro.

Estes trabalhos se fundamentam na vaporização seletiva de cloretos metálicos em certas condições de temperatura e pressão, buscando-se tanto a recuperação quanto separação de metais específicos existentes no PAE, na forma de cloretos. Dentro desta linha

⁹ Este é um importante critério a ser adotado na lixiviação aquosa de poeiras de aciaria com objetivo de obter-se altas taxas de remoção de cloretos.

de pesquisa verifica-se que os estudos dividem-se em duas linhas principais: (i) exploração de aspectos teóricos da interação de cloro com os componentes do PAE; (ii) estudos experimentais baseados neste conceito. Ambos os casos são fundamentados em propriedades físico-químicas dos cloretos formados em determinadas condições termodinâmicas e procuram fornecer dados para o posterior desenvolvimento de processos baseados na cloração do PAE.

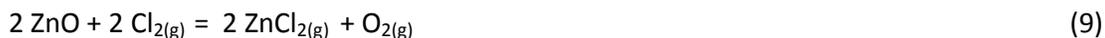
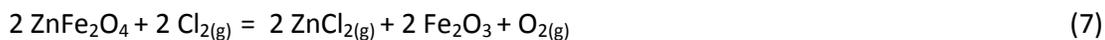
Os estudos teóricos são estruturados com base em simulações termodinâmicas computacionais, utilizando-se de softwares específicos. O objetivo, de forma geral, é verificar em teoria quais as condições termodinâmicas necessárias para separação dos metais existentes no PAE, na forma de cloretos, com ênfase no chumbo e no zinco. Já os estudos experimentais avaliam em ensaios em nível de laboratório o resultado da interação do cloro com o PAE. Em ambos os casos os pesquisadores buscam as condições mais favoráveis para a cloração seletiva de metais de interesse existentes no PAE. Utilizam-se tanto de cloro gasoso como de agentes fornecedores de cloro, como cloretos inorgânicos ou mesmo PVC ($(C_2H_3Cl)_n$). A seguir, serão mostrados alguns estudos que abordam tanto uma como outra hipótese.

i) Estudos teóricos da formação seletiva de cloretos de metais do PAE

Pickles (2009a), dentro do contexto da formação de compostos clorados a partir constituintes do PAE, propõe a modelagem termodinâmica de um processo que utiliza uma adição intencional de cloro com objetivo de volatilizar e separar os metais existentes no resíduo. Este procedimento de cloração seletiva seria uma alternativa aos processos pirometalúrgicos atualmente utilizados. Cita como vantagens potenciais de um processo desta natureza a separação do chumbo e do zinco do ferro, o qual permaneceria na forma oxidada e sem contaminação de carbono. Para o estudo e construção desta simulação termodinâmica envolvendo equilíbrios do cloro com os demais componentes do sistema, foi utilizada uma composição teórica para o PAE, consistindo principalmente de óxidos de zinco, chumbo, ferro, cálcio, silício e alumínio e carbono.

Segundo este estudo, de forma similar aos processos pirometalúrgicos de redução, a cloração seletiva é alcançada limitando a temperatura do processo e/ou a quantidade de agente clorante utilizado. Foram consideradas reações de cloração dos óxidos de chumbo

(PbO), zinco (ZnO), cálcio(CaO) e da ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) com o cloro gasoso. As reações dos óxidos com o cloro consideradas foram as seguintes (Reações 7 a 12):



Pickles (2009a) efetuou a determinação da evolução da energia livre de cada reação em função da temperatura obtendo o gráfico mostrado na Figura 25.

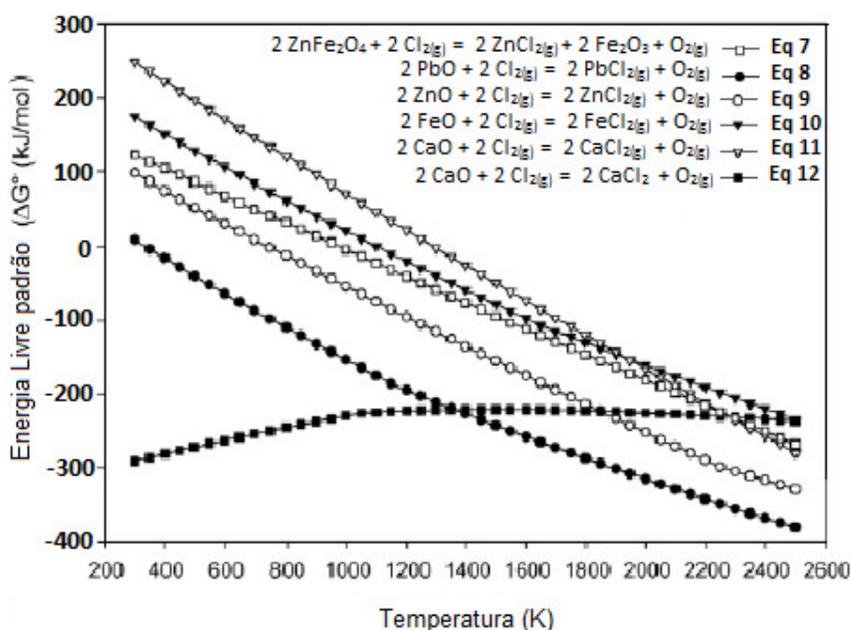


Figura 25. Variação da Energia Livre Padrão (ΔG° em KJ/mol) em função da temperatura para a formação de cloretos de chumbo, zinco, ferro e cálcio a partir da reação com o cloro de seus óxidos e ferrita de zinco.

Fonte: Pickles, (2009a).

Observando-se no gráfico da Figura 25 a variação da energia livre de cada reação (7 a 12), verifica-se que o cloreto de chumbo gasoso ($PbCl_{2(g)}$)^(Eq8) é mais estável que o cloreto de zinco gasoso ($ZnCl_{2(g)}$)^(Eq9), o qual por sua vez é mais estável que o cloreto de ferro gasoso ($FeCl_{2(g)}$)^(Eq10). O cloreto de cálcio gasoso ($CaCl_{2(g)}$)^(Eq11) é estável em altas temperaturas enquanto que esta mesma espécie na forma condensada ($CaCl_2$)^(Eq12) é estável através de todo o intervalo de variação de temperatura. Observa-se também que a transformação de

ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) em cloreto de zinco gasoso ($ZnCl_{2(g)}$) e hematita (Fe_2O_3)^(Eq7) é termodinamicamente possível em altas temperaturas. Pickles (2009a) também considerou reações de cloração com a participação do carbono – carbocloreção, onde há a formação de monóxido de carbono ($CO_{(g)}$), verificando que estas reações têm uma energia livre mais baixa do que sem a participação do carbono. Justifica-se este fato pela formação do monóxido de carbono em altas temperaturas. Em todos os casos, a separação do zinco e do chumbo do ferro é possível.

Utilizando a quantidade estequiométrica de cloro necessária à realização das reações (7), (8) e (9), referente à cloração do zinco e do chumbo, sob pressão de 1 Bar, variando-se a temperatura, Pickles (2009a) obteve o gráfico da Figura 26, onde é mostrada a variação percentual de formação de cloretos a partir dos componentes do PAE nestas condições.

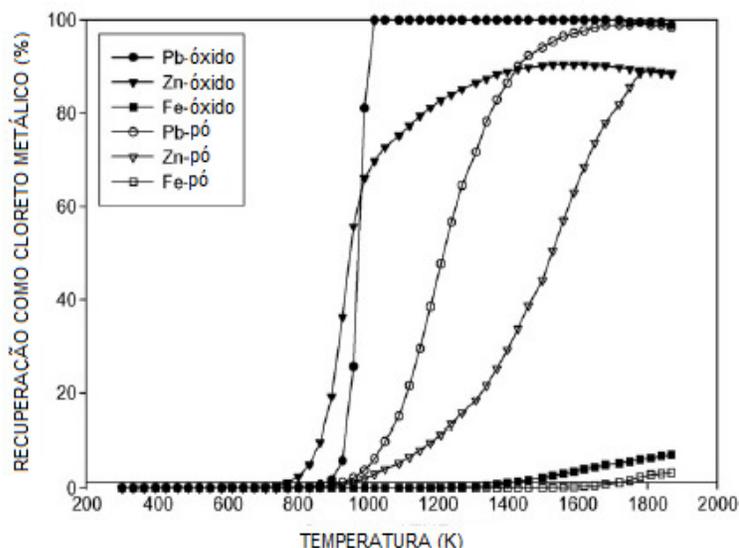


Figura 26. Comparação da recuperação de chumbo, zinco e ferro como cloretos metálicos em função da temperatura para uma mistura de óxidos metálicos e para os metais no PAE (pó).

Fonte: Pickles (2009a).

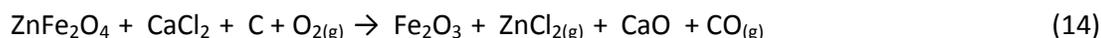
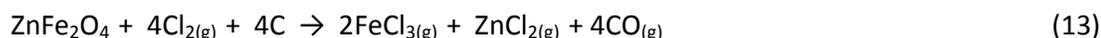
Percebe-se na Figura 26 que a formação de cloretos dos metais zinco e chumbo a partir de seus óxidos se torna possível já no intervalo de temperaturas entre 800 e 1000 K e que os óxidos de ferro somente começam a reagir com o cloro em temperaturas próximas a 1500 K. Este fato possibilita uma separação, em teoria, dos metais zinco e chumbo na forma de cloretos voláteis, restando em fase condensada a maior parte do ferro sob a forma de óxidos.

Na mesma linha, Wang *et al.* (2003), através de um estudo termodinâmico, mostraram a possibilidade da reação do PAE com cloreto ferroso (FeCl_2), gerando cloretos de chumbo, zinco, cádmio e cobre em temperaturas entre 873 e 1173 K. Para poeiras com elevado teor de óxido de cálcio, foi demonstrado que uma adição de sílica melhora a eficiência de recuperação dos metais não-ferrosos.

Efetuando-se uma comparação do trabalho de Pickles (2009) com o estudo termodinâmico de Zabett e Lu (2008), anteriormente descrito, observa-se que a principal intenção destes foi volatilizar os componentes do PAE por controle da pressão total e temperatura. Já Pickles efetua a separação mediante a cloração e volatilização dos metais adicionando um excesso de cloro no sistema.

ii) Estudos experimentais da cloração seletiva do PAE

Brocchi *et al.* (2007) conduziram um estudo experimental, precedido de um estudo teórico, voltado para o tratamento da poeira de aciaria através de cloração. O objetivo principal foi avaliar a possibilidade de remoção seletiva do zinco e o simultâneo enriquecimento do resíduo em ferro de forma a permitir o seu reaproveitamento. Foram utilizados nos experimentos cloro gasoso (Cl_2), ácido clorídrico (HCl) e cloreto de cálcio (CaCl_2). Com a finalidade de uma melhor seletividade, esses pesquisadores utilizaram-se também de cloração redutora a qual foi obtida através de acréscimo de grafita na carga na razão de $\frac{1}{4}$ em relação à quantidade estequiométrica necessária à reação de decomposição da Franklinita (ZnFe_2O_4), que é a principal forma onde aparece o zinco na amostra estudada, conforme as reações 13 e 14.



A poeira utilizada apresentou os seguintes teores metálicos, conforme a Tabela 16, a seguir:

Tabela 16. Composição de PAE utilizada por Brocchi *et al.* (2007) em percentagem de massa.

Fe	Zn	Pb	Ca	Mg	Mn	Cr
31,50	19,51	1,00	2,79	1,33	2,01	0,24

Fonte: Brocchi *et al.*(2007).

O aparato experimental consistiu em um forno tubular vertical com alimentação gasosa pela parte superior. As amostras, com aproximadamente 1,0 g, foram colocadas em um cadinho com pequenos orifícios em sua parte inferior de modo a facilitar a transferência de massa. Uma vez alcançada a temperatura desejada para a reação, era admitido o gás cloretante na taxa de 0,15 L/min, contando-se o tempo de reação. Ao final de cada ensaio, a amostra residual era retirada e analisada para verificação dos níveis de conversão. A ação direta do cloro foi avaliada na temperatura de 800°C, resultando numa perda de massa de 40,32% do ferro e 99,73% do zinco. Já para o ácido clorídrico (HCl), na temperatura de 700°C e fluxo de 0,2L/min, em tempos de 15 e 90 minutos, os pesquisadores obtiveram uma remoção do zinco acima de 95%, mantendo a do ferro em 45% aproximadamente.

A cloração redutora (carbocloração) apresentou seletividade, entretanto ocorreu reação com grande parte da amostra, cerca de 83%. Com relação à ustulação com cloreto de cálcio, houve seletividade, porém ainda assim houve reação com o ferro na faixa de 15,3% de ferro e 52,4% do zinco reagidos no tempo de 30 minutos, por exemplo. Os autores concluíram que com exceção da cloração redutora os demais métodos permitem uma maior remoção do zinco em comparação com a do ferro, sendo que a utilização de HCl provocou um desgaste excessivo do equipamento.

Lee e Song (2007) propuseram um estudo semelhante, argumentando que um típico processo pirometalúrgico para recuperação do PAE envolve a adição de um aditivo ao pó e submetendo a mistura a aquecimento. O ponto importante, segundo os autores, é que o chumbo e o cádmio podem ser recuperados como cloretos. Citam o exemplo do processo Waelz, onde o PAE é misturado com um redutor e é aquecido num forno tubular na temperatura aproximada de 1200°C. Embora este método recupere junto com o zinco (na forma de óxido – ZnO) também o chumbo e o cádmio, estes últimos metais aparecem na forma de cloretos e a fonte do cloro é a própria poeira. Então, o estudo proposto parte da ideia de que os metais de interesse existentes no PAE podem ser recuperados como cloretos volatilizados.

Como fonte de cloro, os pesquisadores adotaram o PVC ((C₂H₃Cl)_n), o qual contém 57% de cloro e 43% de hidrocarboneto, (% de massa). Este composto inicia a formação de gás clorídrico (HCl) em temperatura próxima de 300°C, restando o hidrocarboneto, que pode

agir como agente de redução (RODOLFO JR. e MEI, 2007). O objetivo proposto é a recuperação dos metais zinco, chumbo e cádmio do PAE utilizando PVC e ajustando o processo de tal forma que o resíduo do processo possa ser reinjetado no forno elétrico a arco. Para os experimentos, uma amostra de PAE caracterizada foi misturada com PVC em pó puro, sendo confeccionados briquetes com formulação na razão de 10 a 45% de PVC (% em massa) e com massa total de 3 g. Estes briquetes foram submetidos a diferentes temperaturas num forno especial sob atmosfera e fluxo de argônio e os efeitos do tratamento térmico e da taxa de aquecimento foram investigados. Os ensaios foram feitos com cinco briquetes de cada vez e os cloretos formados foram recolhidos em um condensador.

Nos experimentos, Lee e Song (2007) utilizaram uma amostra de poeira caracterizada em seus teores metálicos, expressos na forma de óxidos, que pode ser vista na Tabela 17.

Tabela 17. Composição do PAE utilizado por Lee & Song (2007), componentes metálicos na forma de óxidos (% em massa).

Fe₂O₃	ZnO	PbO	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	Al₂O₃	CdO	Cl₂	CuO
32,46	27,39	4,48	3,23	2,69	3,11	5,23	1,27	0,07	5,95	0,31

Fonte: Lee e Song (2007)

Alguns ensaios utilizaram briquetes com 30% de PVC (% em massa) os quais foram aquecidos em temperaturas variando entre 300°C e 1000°C durante uma hora. Os autores verificaram que a volatilização do zinco, chumbo e cádmio aumentou com o incremento da temperatura e particularmente a partir de 600°C. A volatilização do cádmio termina a 800°C e o chumbo e o zinco a 1000°C. Verificaram, entretanto que 17% do ferro é volatilizado a 300°C. A explicação para este comportamento dos cloretos metálicos é dada pela diferença entre as pressões de vapor dos diferentes cloretos formados nas condições dos experimentos.

A Figura 27 apresenta uma visão geral da variação das pressões de vapor das principais espécies químicas formadas em função da temperatura, explicando a razão da maior taxa de volatilização do chumbo e cádmio a partir de 600°C.

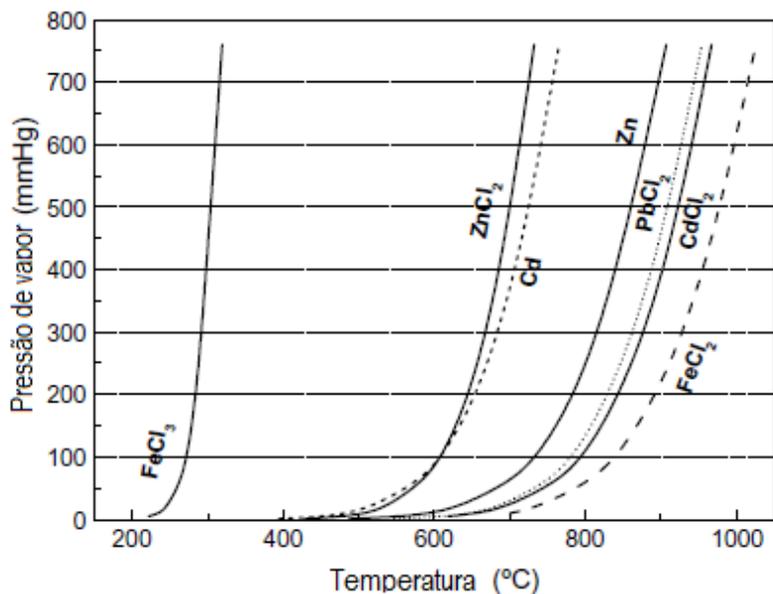


Figura 27. Variação da pressão de vapor de cloretos metálicos com a temperatura.
Fonte: Lee e Song (2007).

Segundo Lee e Song (2007), apesar da variação da energia de Gibbs ser mais baixa para a formação dos cloretos de zinco, chumbo e cádmio, ocasionando a formação preferencial destes compostos, a volatilização de ferro na forma de cloreto férrico (FeCl_3) é ocasionada pelas altas concentrações de ácido clorídrico originadas pela rápida pirólise do PVC, o que aumenta as possibilidades da reação. No estudo, foi verificado que caso a taxa de aquecimento fosse reduzida, ocorreria a redução da quantidade de ferro volatilizada na forma de cloreto.

Observando-se o gráfico da Figura 24, esses pesquisadores sugerem a possibilidade do uso alternativo de cloreto ferroso (FeCl_2) como agente fornecedor de cloro devido à sua maior temperatura de volatilização. Testando esta possibilidade, verificaram que ainda fica restando cloro no resíduo, principalmente devido à presença de cloretos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos. Isto implica numa lixiviação prévia para o caso de reintrodução do resíduo no forno elétrico a arco. Ao final, utilizando-se de briquetes com 40% em massa de PVC, foi obtida uma recuperação de 96,2% do zinco, 97,4% do chumbo e 98,8% do cádmio, sendo que o resíduo final continha 46% de ferro e 20,9% de carbono.

4.5 Os processos hidrometalúrgicos de lixiviação

Como parte da revisão da literatura, são apresentados a seguir aspectos relacionados aos processos de lixiviação de minérios e à dificuldade em lidar com materiais argilosos e geradores de lamas com alto conteúdo de umidade. Na sequência também são abordados tópicos referentes ao caso particular da extração em fase líquida. Estes temas, como adiante será visto, tem estreita ligação com os métodos propostos neste trabalho.

4.5.1 A lixiviação de minérios e a retenção de líquidos nas lamas e resíduos de processo.

Uma análise de processos metalúrgicos descritos na literatura mostra que na metalurgia, historicamente, as técnicas pirometalúrgicas de trabalho visando a produção e recuperação de metais detiveram uma primazia tecnológica durante muito tempo (ULLMANN, 1952). Entretanto, o aumento da demanda de certos metais como o cobre e o ouro bem como o esgotamento dos depósitos minerais de maior teor, direcionou esforços para o desenvolvimento de novas tecnologias para concentração e recuperação de metais ou aproveitamento de jazidas com menor teor. Uma destas técnicas é a lixiviação, que consiste na remoção sob a forma de solução de uma fração solúvel associada a uma fase sólida permeável e insolúvel. O constituinte solúvel pode estar incorporado, combinado quimicamente, adsorvido ou retido mecanicamente na estrutura porosa do material insolúvel (PERRY & CHILTON, 1980).

Um dos exemplos de aplicação desta técnica é a complexação/dissolução dos metais ouro e prata através de soluções diluídas de cianeto (CN^-), o que permite o tratamento de minérios de baixo teor e refratários aos processos gravimétricos tradicionais (DORR e BOSQUI, 1950). A mesma situação é encontrada na lixiviação de minérios de cobre com soluções complexantes à base de compostos de amônio ou mesmo de ácido sulfúrico. Nestes processos, os metais dissolvidos ou complexados encontram-se na fase líquida, que é separada dos resíduos sólidos (ganga) para tratamento e recuperação dos metais.

A água, solvente de maior uso na hidrometalurgia, é utilizada não só devido a sua relativa abundância mas também em razão de suas propriedades características. Nas moléculas de água, o oxigênio tende a atrair o elétron do hidrogênio, assumindo uma carga

levemente negativa. Com isto, o hidrogênio fica com carga positiva e tende a se aproximar do oxigênio de uma molécula vizinha, formando “pontes de hidrogênio”. Este tipo de ligação permite a manutenção da água em estado líquido nas condições ambientes e a estrutura aproximadamente tetraédrica que se forma gera espaços entre as moléculas, facilitando a dissolução de gases e a difusão de cátions (FREE, 2013). Por esta razão, a água é denominada de “solvente universal” e o meio aquoso envolve um grande número de técnicas hidrometalúrgicas.

Uma etapa importante da hidrometalurgia é o modo como é propiciado o contato entre a espécie química que contém o metal e o meio solvente, como a água – processo que pode ocorrer na natureza, por exemplo, a geração de drenagem ácida de minas (MENEZES, 2009), originando soluções contendo metais. Baseado em diferentes maneiras de efetuar este contato, foram criadas várias técnicas, as quais servem para objetivos específicos. Dentre estas técnicas, pode-se citar a lixiviação por agitação em tanques, lixiviação por percolação em pilhas, ou mesmo a lixiviação *in situ*, entre outras (HAYES, 1993). Estes meios permitem, mediante simples dissolução, ou através de reações químicas específicas, a passagem do metal ou composto de interesse, do estado sólido para o meio aquoso. Após a dissolução, outros métodos são utilizados para efetuar a concentração ou purificação da solução, tais como evaporação, adsorção, troca iônica, cementação, precipitação, redução eletrolítica ou mesmo a utilização de solventes orgânicos especiais para efetuar a separação de um cátion específico de outros, estando o conjunto em dissolução (FREE, 2013).

Em geral, a técnica hidrometalúrgica a ser utilizada numa determinada aplicação depende de vários fatores, como a logística, concentração da espécie de interesse, valor dos produtos recuperados, cinética desejada, custo de tratamento, entre outros. É importante salientar que alguns processos hidrometalúrgicos podem consumir volumes significativos de água e ter como principal impacto ambiental a geração de grande quantidade de efluentes que necessitam de tratamento, implicando numa cuidadosa gestão dos recursos hídricos. Esta situação muitas vezes se constitui num projeto paralelo ao objetivo principal (VEGA VIVEROS e CORREA PEÑA, 2013).

Sob o ponto de vista teórico, a viabilidade ou não da ocorrência de reações de dissolução de uma espécie química em condições específicas pode ser infomada pela

termodinâmica, a qual também mostra a relativa estabilidade dos compostos formados. Os campos ou regiões de estabilidade dos compostos podem ser observados em diagramas E_h -pH (POURBAIX, 1973), os quais permitem visualizar regiões de dissolução de um composto num determinado meio (HAYES, 1993). Por exemplo, para o sistema Zn-H₂O, a 25°C (Figura 28) percebe-se que a partir do ZnO é possível a obtenção de concentração relevante de íons de zinco (1M) em meio ácido (pH<5,5), formando-se Zn⁺², e em pH fortemente básico, forma-se o ânion complexo ZnO₂²⁻. É importante salientar que as linhas dos diagramas Eh-pH, não indicam limites absolutos de estabilidade, mas regiões onde há a predominância de íons de uma determinada espécie química (HAYES, 1993).

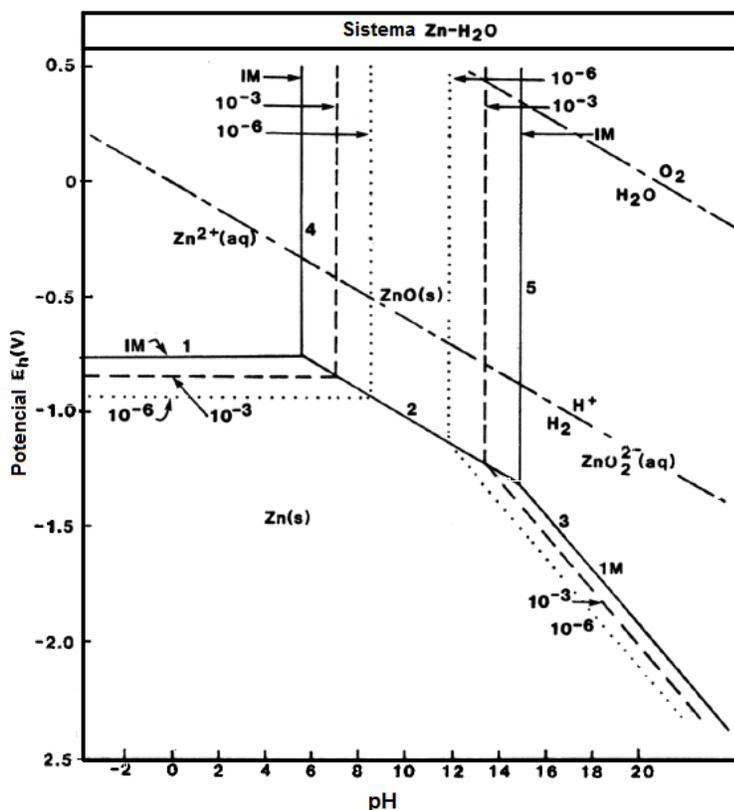


Figura 28. Diagrama Eh-pH para o sistema Zn-H₂O.

Fonte: HAYES (1993).

A cinética das reações também é importante para a hidrometalurgia e a taxa global depende na maioria dos casos de fenômenos de transporte de massa das espécies reagentes. Dentre estes, a convecção e difusão interferem de forma importante, já que têm influência na cinética do processo de lixiviação (ROSENQVIST, 1974). Além das propriedades físicas, químicas e termodinâmicas das substâncias envolvidas no processo, a permeabilidade

do meio onde se encontra a espécie química a ser dissolvida assume um papel de relevo, já que interfere na mobilidade do meio hídrico dissolvente na massa de material a ser tratado (HAYES, 1993). Uma elevada área de contato da solução dissolvente com a espécie química a ser dissolvida é importante tanto para a cinética quanto para o rendimento do processo.

Outro fator determinante para o êxito das operações de lixiviação de minérios é a separação líquido/sólido quando se tratarem de materiais de baixa granulometria ou argilosos. Estes materiais apresentam maior capacidade de retenção de líquidos, o que dificulta ou inviabiliza a operação. Este é um aspecto que pode se tornar crítico na viabilização de um processo hidrometalúrgico aplicado em materiais de baixa granulometria. Uma das primeiras tentativas de solução deste problema foi através da mistura entre finos e materiais mais grosseiros, de modo a permitir a percolação das soluções lixiviantes entre os materiais colocados em tanques de lixiviação (DORR e BOSQUI, 1950). Posteriormente, a separação das soluções lixiviadas dos sólidos de minérios ou materiais de baixa granulometria pôde ser efetuada através de filtros à vácuo, filtros-prensa ou leitos de drenagem. Alguns destes equipamentos ou técnicas são utilizados nos dias atuais para a separação de lodos provenientes de Estações de Tratamento de Efluentes. Entretanto, certos tipos de lodos ou materiais finíssimos, têm a tendência de colmatar nestes filtros, reduzindo a produtividade ou obrigando a sucessivas limpezas (GUYER, 1998; BARROSO, 2007).

O problema da lixiviação e separação das soluções das lamas de características argilosas contendo metais foi abordado por Dorr (1950), para o caso de minérios auríferos, desenvolvendo um separador contínuo para areia e lama. As areias separadas são lixiviadas por percolação e as lamas diluídas processados numa instalação denominada "Dorr thickener". Este equipamento é, em essência, um decantador/separador contínuo de solução e lama. Estes decantadores podem ter grandes dimensões e capacidade de processamento. Equipamentos semelhantes são muito utilizados na atualidade para a separação de polpas, tratamento de água, esgoto e efluentes industriais em grandes volumes. Tanto num como noutro caso, os lodos ou resíduos resultantes ainda retêm grandes quantidades de líquidos. Sendo assim, no caso da mineração, muitas vezes é necessário mais de um estágio de dissolução/separação para reduzir o teor de metal residual nos rejeitos (lamas) e assim aumentar o índice de recuperação.

Por outro lado, estes processos utilizam grandes volumes de solução, que necessitam ser reutilizadas. Mesmo no tratamento de efluentes industriais ou domésticos, onde há a geração de resíduo (lodo), é importante a obtenção de lodos com a menor quantidade de água possível, tendo em vista os custos de destinação e transporte ao local de disposição final. Nestes tratamentos é usual a utilização de filtros-prensa ou centrífugas para a separação líquido/sólido e mesmo assim os lodos saem com alto teor de umidade, em torno de 60 a 80% (QUEIROZ *et al.*, 1999).

Considerando este problema, existindo interesse na reciclagem da fase sólida lixiviada ou lama resultante de um tratamento de efluentes, a operação pode ter custos acrescidos significativamente no caso da necessidade de secagem prévia do resíduo (YOO, 2004). Este fato tem inviabilizado algumas propostas de recuperação de resíduos ou materiais resultantes de tratamento de efluentes contendo metais ou que necessitem de um pré-tratamento envolvendo soluções aquosas, ou mesmo o emprego de técnicas hidrometalúrgicas de recuperação. Esta é uma situação que acontece na aplicação de alguns processos hidrometalúrgicos de poeiras de aciaria, levando à necessidade de aplicação de técnicas mais dispendiosas para a recuperação de água ou soluções de processo, como a evaporação (VEGA VIVEROS & CORREA PEÑA, 2013).

Entretanto, questões operacionais e ambientais (geração de efluentes contendo CN⁻), associada ao processamento de minérios de ouro e cobre com baixo teor ou difícil lixiviação levou ao desenvolvimento de tecnologias com objetivo de viabilizar economicamente o seu tratamento. Isto pode ser feito através da aglomeração de minérios de natureza argilosa com uso de ligantes específicos, em especial o cimento (MACLELLAND *et al.*, 1983). Este pré-tratamento tem a finalidade de condicionar física e químicamente os minérios, em especial o material argiloso, favorecendo a etapa posterior de lixiviação com soluções complexantes.

Vethosodsaka (2012), citando os trabalhos de Maclelland, ressalta que com esta técnica tornou-se viável o aproveitamento por lixiviação de minérios com partículas abaixo de 0,074mm sem instalações ou processos especiais. Os ganhos são no incremento da recuperação de metal, do tempo de lixiviação e possibilidade de trabalhar em escalas menores de produção. É referido também que a estabilização de minérios em baixa granulometria na forma de agregados com cimento, reduz a quantidade de solução lixiviante

empregada no processo. A maioria dos trabalhos realizados com esta técnica dedicaram-se exclusivamente ao pré-tratamento por aglomeração de minérios de ouro, utilizando o cimento. Este ligante, além de possuir baixo custo, favorece o processamento posterior com as soluções de cianeto, já que auxilia na neutralização do excesso de acidez do minério e não é um agente químico antagônico, uma vez que tanto o cianeto como o cimento têm caráter básico. As adições de cimento ao minério são geralmente de 0,5 a 0,7% em massa e o tempo de cura do minério aglomerado antes do processamento hidrometalúrgico fica entre 8 e 36 horas (VETHOSODSAKA, 2012).

É importante ressaltar que o objetivo maior da aglomeração em minérios não é necessariamente formar corpos de formato geométrico regular, mas sim estabilizar o material particulado e argiloso para permitir a lixiviação. Por outro lado, Dhawan *et al.* (2013), revisando aplicações de aglomeração de minérios, informam que o controle inadequado do processo e a má qualidade da aglomeração podem resultar em estratificação de finos e partículas maiores, o que geralmente leva à redução da permeabilidade da pilha de minério. Os aglomerados podem ser elaborados por equipamentos variados, como cintas transportadoras, adequadas para minérios com teores próximos a 15% em massa de particulados menores que 0,104 mm ou tambores de aglomeração. O esquema de funcionamento destes sistemas pode ser visualizado na Figura 29 para as cintas transportadoras e na Figura 30, para tambores de aglomeração.

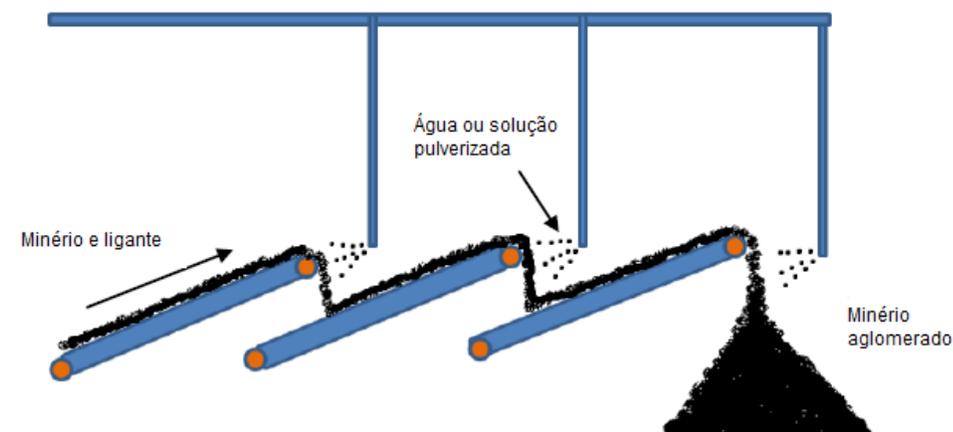


Figura 29. Diagrama aglomeração por cintas transportadoras.

Fonte: adaptado de Vethosodsaka (2012).

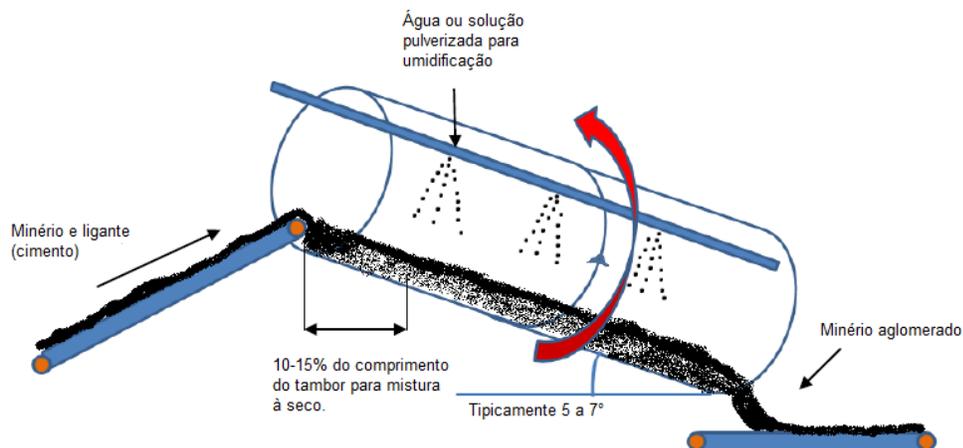


Figura 30. Diagrama aglomeração de minério por tambor rotativo.
Fonte: adaptado de Vethosodsaka (2012).

Kawatra *et al.*, (2007) sugeriu a extensão do conceito de aglomeração para o tratamento por lixiviação ácida de minérios de cobre de baixa granulometria, utilizando ligantes resistentes ao meio ácido de lixiviação em vez de cimento. Na Figura 31, à esquerda, é mostrado o escoamento em minério sem tratamento e à direita a influência que a aglomeração dos particulados promove na circulação de solução lixiviante no leito de minério. Com a aglomeração, é favorecida uma lixiviação mais uniforme e rápida, reduzindo o arraste de particulado fino para o fundo da pilha e a criação de caminhos preferenciais.

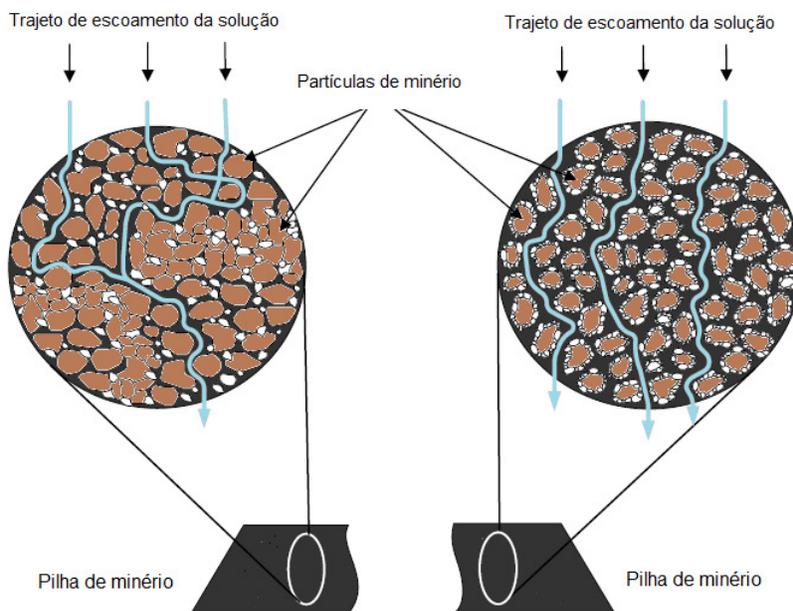


Figura 31. Efeito da aglomeração das partículas no fluxo de solução lixiviante nas pilhas de minério.
Fonte: adaptado de Kawatra *et al.*, (2007).

4.5.2 Os processos de extração em fase líquida

Os processos de separação dos componentes de uma solução que dependem de uma distribuição desigual dos componentes entre dois líquidos imiscíveis são denominados de extração em fase líquida ou extração por solvente (PERRY e CHILTON, 1980). Esta técnica tem ampla aplicação na hidrometalurgia, como por exemplo a recuperação de cobre de soluções aquosas diluídas. Neste processo, líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis são postos em contato para que possa ocorrer transferência de massa dos constituintes (soluto) de um líquido para o outro. Quando os líquidos estão em equilíbrio, não há modificação nas concentrações do soluto nas soluções com o tempo, caracterizando um estágio teórico ou ideal (FOUST *et al.* 1982).

Em cada estágio, após o equilíbrio, a solução residual da alimentação, pobre em solvente e com o soluto parcialmente removido pela extração se denomina *refinado*. A solução rica em solvente, contendo o soluto extraído da alimentação, se denomina *extrato*, e é retirada em cada etapa para a recuperação do solvente e do soluto. Se procura utilizar um solvente adequado que extrai preferentemente um ou mais componentes de interesse. Uma propriedade importante para a extração é a distribuição de massa do soluto no equilíbrio entre o refinado e o extrato, podendo ser definido um coeficiente de distribuição ou de partição K (eq. 1) que é a razão entre a concentração em massa do soluto no extrato (Y_e) e a concentração em massa do soluto no refinado (X_r) (LOPES, 2012). Quanto maior o valor de K , mais facilmente será extraído o soluto.

$$K = \frac{Y_e}{X_r} \quad (1)$$

Em geral o processo de extração é feito em vários estágios e as concentrações de equilíbrio para os sistemas ternários (componentes A, B e S) são lançados muitas vezes em diagramas, plotados em triângulos equilátero e/ou retângulo, conforme se vê na Figura 30, onde A representa o líquido onde o soluto B está dissolvido e S o solvente utilizado na extração. A curva no triângulo equilátero representativo do sistema ternário mostra as concentrações delimitantes das duas fases líquidas e o ponto P representa uma situação crítica onde não é possível a separação, uma vez que a composição do extrato e do refinado já se encontram em equilíbrio, não ocorrendo a transferência efetiva de massa de um líquido para o outro. O solvente A e S dissolvem-se de forma limitada, formando soluções

mutuamente saturadas, indicadas pelos pontos G e H da Figura 32. O soluto B se distribui entre as fases saturadas formando soluções em equilíbrio, como nos pontos m e n, unidas pelas linhas de amarração (linha pontilhada). Na projeção da curva de concentrações no triângulo retângulo ao lado, a reta inclinada em 45°C representa a linha de operação da extração e X_{BS} a fração ponderal de B na solução rica (extrato) em S e X_{BA} a fração ponderal de B na solução rica em A. A composição dos refinados encontram-se sobre a linha que une os pontos G, m e P e a composição dos extratos estão sobre a linha H, n e P. A composição da alimentação fica no intervalo A-Q. No intervalo Q-B não é possível processar pois os líquidos do sistema não formam duas fases.

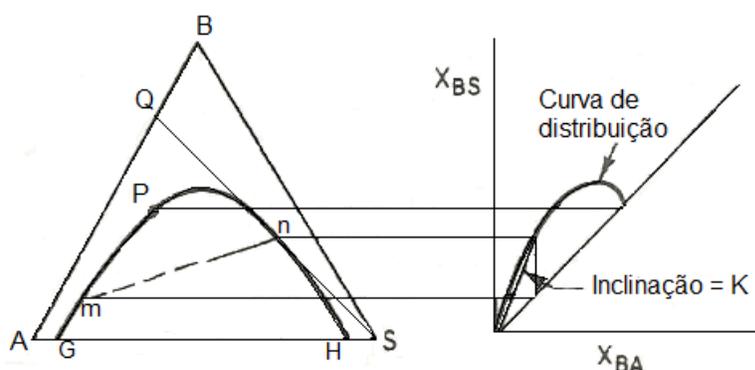


Figura 32. Diagramas representativos das fases em equilíbrio em extração líquido-líquido.
Fonte: adaptado de Perry e Chilton (1980).

Um caso particular de interesse para este trabalho é a extração sólido-líquido. Neste situação há um soluto que se deseja extrair de uma fase sólida em vez de um líquido. Na prática industrial esta operação é comumente encontrada na indústria de alimentos, como por exemplo a extração do açúcar de cana (BUCHANAN, 1968), a extração de óleos vegetais (soja, girassol, etc.) e na metalurgia extrativa, a lixiviação de ouro de minérios como já foi abordado.

Em um grande número de casos a parcela inerte onde está alojado o soluto que se pretende extrair pode ser considerada praticamente insolúvel no solvente utilizado. Entretanto, em cada estágio de extração, parte da solução resultante permanece aderida ao resíduo insolúvel. Assim, um estágio teórico de equilíbrio pode ser definido como aquele em que o líquido aderente ao sólido inerte que sai do estágio tem a mesma composição que o extrato líquido que sai do mesmo estágio (MACCABE e SMITH, 1976).

Geralmente, as seguintes etapas podem ocorrer na extração sólido-líquido (CHANIOTI *et al.*, 2015):

- 1- transferência de solvente da solução de processo para a superfície da matriz sólida;
- 2- penetração ou difusão do solvente nos poros da matriz sólida;
- 3- dissolução do soluto no solvente;
- 4- transferência do soluto para a superfície da matriz sólida;
- 5- migração do soluto extraído da superfície externa da matriz sólida para a solução de processo;
- 6- separação do extrato(solvente + soluto) da matriz sólida.

Um estágio de equilíbrio pode ser visualizado esquematicamente na Figura 33. Considerando L a fase sólida e V a fase líquida, se as quantidades e as composições das correntes afluentes (L_0 e V_2) forem conhecidas, o cálculo das quantidades existentes na massa global (Σ) em equilíbrio pode ser obtido através de um balanço de massa.

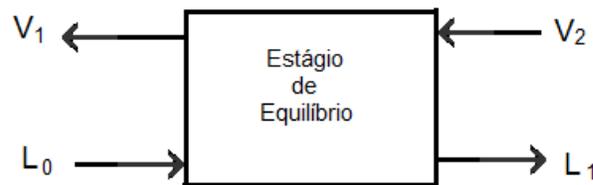


Figura 33. Correntes de massa de entrada e saída em um estágio de equilíbrio isolado.
Fonte: FOUST *et al.*,(1982).

Balanço global de massa (M = massa total) para um sistema com os componentes a,b e c:

$$L_0 + V_2 = L_1 + V_1 = M \quad (2)$$

Balanço de massa para os componentes – X_i e Y_i são as frações de massa do componente (i) respectivamente nas correntes L_i e V_i :

$$L_0 X_{a0} + V_2 Y_{a2} = L_1 X_{a1} + V_1 Y_{a1} = M X_{am} \quad (3)$$

$$L_0 X_{c0} + V_2 Y_{c2} = L_1 X_{c1} + V_1 Y_{c1} = M X_{cm} \quad (4)$$

Dentre os métodos empregados na extração sólido-líquidos a literatura destaca o método de extração simples, em estágios múltiplos (correntes de saída cruzadas ou não) e o método de extração em estágios em contracorrente (PERRY e CHILTON, 1980; FOUST *et al.* 1982; MACCABE e SMITH, 1976), que são adiante descritos:

a) Extração simples em estágios múltiplos (correntes cruzadas)¹⁰

Neste método é feita a extração de um soluto a partir de uma mistura inicial F (soluto + inerte) mediante uma quantidade Q de solvente subdividida em etapas conhecidas (Q_0, Q_1, \dots, Q_{n-1}), em cada estágio de extração sendo que as correntes de saída podem ser retiradas separadamente ou estarem cruzadas (agrupadas em um volume total $Q_{\text{saída}}$). Este método é empregado em algumas operações industriais como a secagem ou lavagem de um pigmento de tinta insolúvel por correntes sucessivas de água, onde não há o interesse em recuperar os componentes dissolvidos (FOUST, 1982). O método também pode ser apropriado para extrações que possam ser executadas em poucos estágios ou estágio único, já que para vários estágios consome mais solvente que o método em contracorrente e gera soluções progressivamente mais diluídas. De forma análoga a um estágio de equilíbrio único (Fig. 30), a composição das diversas correntes de saída global e de cada estágio pode ser obtida através de um balanço de massa, conhecendo-se a composição das correntes afluentes.

Na Figura 34 pode ser visualizado um esquema de extração em estágios múltiplos com correntes de saída cruzadas.

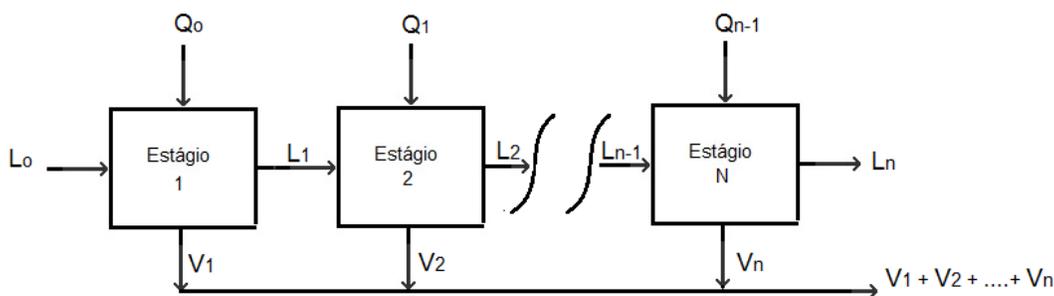


Figura 34. Extração simples em estágios múltiplos com correntes de saída cruzadas.

Fonte: adaptado de FOUST *et al.*, (1982).

b) Extração em estágios múltiplos em contracorrente

A extração sólido-líquido em estágios em contracorrente é um método amplamente utilizado em diversas indústrias, em especial a de alimentos e em processos hidrometalúrgicos. Uma das vantagens deste método é a otimização do uso de solvente, o que é especialmente útil quando se pretende recuperar o soluto dissolvido. Neste processo os

¹⁰ Este método é bastante utilizado em estudos de laboratório para obtenção de dados e por ser de fácil execução e permitir a avaliação global ou em separado das correntes de saída de cada estágio de extração.

sólidos contendo o soluto são submetidos no primeiro estágio à extração com a solução mais concentrada que vai sair do processo até a solução mais diluída admitida na bateria de extração (cascata) (PERRY e CHILTON, 1980)¹¹. Em muitas aplicações, principalmente na indústria de alimentos, o sólido é movimentado em equipamentos especiais no sentido contrário à admissão de solvente. Na hidrometalurgia extrativa há casos em que o soluto de interesse (metal ou composto metálico) encontra-se distribuído em pequena proporção (Cu, Au, Ag, etc...) em ganga (inerte) constituída de areias. Nestas situações, em vez de movimentar o minério estágio a estágio, podem ser utilizados vários tanques ou pilhas para tratamento alternado, com soluções de concentração decrescente.

Na Figura 35 visualiza-se um esquema para tratamento em contracorrente em múltiplos estágios, conforme notação sugerida por McCabe e Smith (1976). Na figura, os estágios estão numerados em direção ao fluxo de sólido. A fase V é o líquido que passa pela corrente superior (overflow) de estágio a estágio, em direção contrária ao do sólido, dissolvendo o soluto enquanto se move do último ao primeiro estágio. A fase L representa o sólido se movendo do primeiro ao último estágio. Os sólidos exauridos deixam o estágio N e a solução concentrada sai do primeiro estágio.

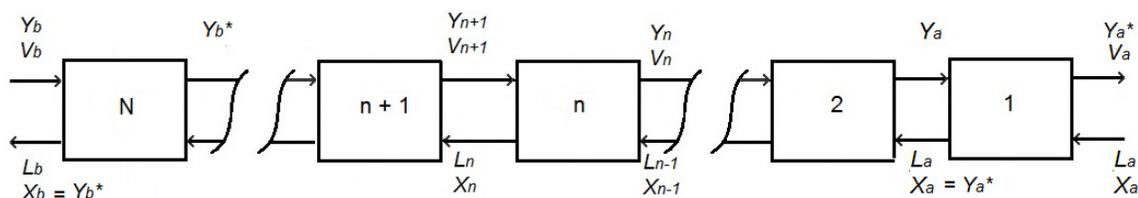


Figura 35. Diagrama representativo de uma bateria de extração em contracorrente.

Fonte: adaptado de McCabe e Smith (1976).

Um caso ideal ocorre quando é possível considerar que a fração inerte (sólido) não se dissolve no solvente. Consequentemente, a taxa de sólido que atravessa a bateria de extração é constante. Na extração sólido-líquido geralmente ocorre a retenção de parte do solvente pelo sólido e no caso ideal considera-se que todo o soluto se dissolve na quantidade total de solvente (overflow + solvente aderido ao sólido) já no primeiro estágio. A partir desta consideração é possível adotar concentrações idênticas de sólido no solvente que sai de qualquer estágio (corrente superior e aderido ao sólido). Nestas condições é possível calcular o número de estágios teóricos necessários para obter uma certa taxa de extração (fixada para o inerte que sai) utilizando-se da equação

¹¹ A corrente de sólidos (corrente de lama) é usualmente denominada “underflow” e a corrente de líquido, “overflow”.

proposta por McCabe-Smith (1976), (eq. 5). Como em muitos casos a corrente de sólido de entrada não contém o solvente, ou este não se encontra no nível de saturação constante que o sólido vai manter a partir do segundo estágio, é necessário fazer um balanço de massa para o primeiro estágio de modo que tanto a corrente superior como a inferior se mantenham constantes. Assim, o número total de estágios teóricos é obtido somando-se um estágio ao resultado obtido da equação (5).

$$N - 1 = \frac{\log[(Y_b - Y_{b*}) / (Y_a - Y_{a*})]}{\log[(Y_b - Y_a) / (Y_{b*} - Y_{a*})]} \quad (5)$$

Onde, observando-se a notação das correntes na Figura 35, e sendo possível o uso de qualquer unidade conveniente, como fração molar, fração de massa ou como segue, em massa de soluto por massa de solvente (McCABE e SMITH, 1976):

Y_b = concentração de massa de soluto na corrente de solvente de entrada do estágio N;

$Y_b^* = X_b$ = concentração de massa de soluto na saída de inerte do estágio N (base solvente);

Y_a = concentração de massa do soluto na corrente de solvente de saída do 1º estágio;

$Y_a^* = X_a$ = concentração de massa de soluto na saída de inerte do 1º estágio (base solvente).

Nos casos reais, considerando-se o soluto uniformemente disperso na matriz sólida, o material mais próximo à superfície tende a se dissolver primeiro, deixando uma estrutura porosa no resíduo sólido. Para alcançar uma dissolução posterior, o solvente necessita se difundir por esta camada externa, operação que se torna progressivamente mais difícil, tornando as taxas de extração menores. Por esta razão, na extração sólido-líquido, em geral a eficiência de extração real frente à teórica é menor. Além de fatores específicos de cada processo, a eficiência de cada estágio num processo de lixiviação depende do tempo de contato sólido/solução e da taxa de difusão do soluto através do sólido até a incorporação no volume global de solução lixiviante. Para a estimativa de um valor para a eficiência real, pode-se utilizar, por exemplo, o modelo de Murphree (eq 6) para partículas esféricas, a partir de dados experimentais de taxa de difusão volumétrica D'_v t (cm²/s) (MACCABE e SMITH, 1976):

$$E_M = 1 - \theta \left(\frac{D'_v t}{r_p^2} \right) \quad (6)$$

Onde: t = tempo de contato em segundos; r = raio da partícula esférica; θ = notação de fator de formato geométrico, obtido graficamente a partir do valor obtido no parênteses. O número total de estágios necessários fica sendo igual a N/E_M .

4.6 O processo de pelotização

O processo de pelotização é uma técnica de aglomeração de partículas finas, inicialmente idealizada para o aproveitamento de minério de ferro de baixa granulometria ou finos provenientes de processos de classificação de minério de ferro. Este processo teve seu desenvolvimento iniciado no começo do século XX, na Suécia, e seu principal objetivo foi transformar finos de minério de ferro em material com propriedades físicas e químicas adequadas à utilização em aparelhos de redução.

A pelota clássica de minério de ferro é um aglomerado de forma esférica, obtida por rolamento em tambores, discos ou outros dispositivos, contendo óxidos de ferro finamente moídos junto com adições e teor de umidade adequado. Após, as pelotas obtidas são submetidas à secagem e queima, desenvolvendo-se nesta última operação a consolidação da pelota pelo intercrescimento dos grãos de óxido de ferro constituintes, reforçada pela escória resultante das impurezas normais do minério e os aglomerantes adicionados. (BOHOMOLETZ, 1963). O maior destino das pelotas de minério de ferro é fazer parte do carregamento do alto-forno, onde a forma esférica das pelotas é favorável à passagem dos gases através da carga. Alguns fatores com influência na pelotização são os seguintes:

- a) *granulometria*: a pelotização é uma técnica basicamente aplicável a materiais finos, já que as forças e os fenômenos envolvidos se desenvolvem com maior intensidade nestes materiais. Segundo Bohomoletz (1963) o tamanho de partícula ideal para pelotização é pelo menos $80\% < 0,044\text{mm}$.
- b) *teor de umidade*: a umidade do material a ser pelotizado tem uma faixa de viabilidade crítica. Abaixo do teor mínimo as pelotas terão umidade insuficiente e terão pouca força de coesão inicial entre as partículas. Por outro lado, um teor superior à média de umidade trará dificuldades de pelotização, podendo formar lamas. Por exemplo, para a maioria dos minérios de ferro, a umidade se encontra entre 7 e 10%.
- c) *utilização de um "binder" – ligante adequado*: para pelotas de minério de ferro é a argila bentonita.
- d) *regulagem do equipamento de pelotização*: interfere no processo a rotação, inclinação e taxa de carregamento. Estes fatores influenciam o tamanho, produtividade e qualidade das pelotas obtidas.

A pelotização é uma técnica versátil, podendo ser aplicada a uma gama variada de materiais em baixa granulometria tais como fertilizantes, cinzas de termelétricas, resíduos siderúrgicos, alimentos e outros materiais. De forma geral é aplicada para condicionamento de materiais de baixa granulometria para diversos fins, como transporte, facilidade de aplicação, manutenção de coesão e muitos outros. Exemplos destas aplicações são a pelotização a frio – *Cold Bonded Pelletizing* - de poeiras e lamas provenientes de convertedores a oxigênio – BOF, com uso de cimento como ligante (SU et al, 2004) e o estudo do aproveitamento da cinza volante – *fly ash* - através da pelotização (BAYCAL, 2000).

Considerando-se a operação do processo, um disco ou tambor inclinado e em rotação é alimentado com os materiais finamente cominuídos e agentes de aglomeração. Caso necessário, recebe jatos de água que unem as partículas sólidas molhadas, formando núcleos que crescem pela adição de mais partículas. A pelota pronta é descarregada continuamente dos equipamentos, seguindo para processamento posterior (secagem e queima). As pelotas de finos de minério de ferro são aglomerados de cerca de 8 a 12 mm, e são em sua maioria confeccionadas em discos pelotizadores de alta capacidade de produção.

Segundo Meyer (1981) existem importantes fatores que influenciam a ligação entre as partículas e a formação das pelotas “verdes”. Estes fatores podem ser divididos em grupos da seguinte forma:

- a) forças físicas: incluem-se neste grupo as forças de Van Der Waals, magnéticas e eletrostáticas;
- b) fatores dependentes da superfície: distribuição e tamanho das partículas, sua forma e estrutura cristalina;
- c) fatores dependentes do material a ser pelotizado: molhabilidade, capacidade de absorção devido à estrutura porosa, propriedades químicas, propriedades expansivas;
- d) fatores dependentes da capilaridade e tensão superficial relacionados ao líquido utilizado como ligante, normalmente água.

Alguns fatores como os dependentes de matéria-prima não são variáveis, porém influenciam a formação das pelotas verdes. Outras forças são variáveis, como a quantidade de água, o estado de divisão e a forma das partículas, bem como as forças atuantes nos equipamentos de pelotização, podendo assim ser produzidas pelotas com propriedades

particulares mediante ajuste da intensidade dos fatores variáveis. A formação das pelotas verdes dependem do aumento das forças de coesão entre as partículas, a água e o ar. Estas forças são a tensão superficial do ligante aquoso e a capilaridade desenvolvida nas pontes líquidas entre as partículas. O crescimento das pelotas ocorre por camadas, umas sobre as outras ou mesmo pela aglomeração de pelotas menores ou agregação de partículas. A superfície molhada é móvel, o que facilita o contato com outras partículas.

Quando partículas sólidas entram em contato com água, sua superfície fica coberta com um filme líquido. Em muitos pontos as partículas molhadas tocam umas nas outras e em razão da tensão superficial do filme de água são formadas pontes líquidas entre as partículas. Com o movimento no equipamento de pelotização e da junção das partículas cobertas de água, as forças de coesão começam a agir e os primeiros aglomerados são formados, porém com muitos vazios na estrutura, formando um aglomerado poroso e com baixa resistência.

A adição de maior quantidade de água provoca a aproximação das partículas intensificando as forças de adesão, tornando as pelotas mais densas. A melhor situação é atingida quando todos os poros estão ocupados por líquido. Na Figura 36 é mostrada a seqüência de formação de uma pelota desde a cobertura da partícula por um filme de água, o choque com outras partículas molhadas, o surgimento e incremento das forças de coesão, adensando as partículas e culminando com a formação da pelota, com todos os poros ocupados pelo líquido.

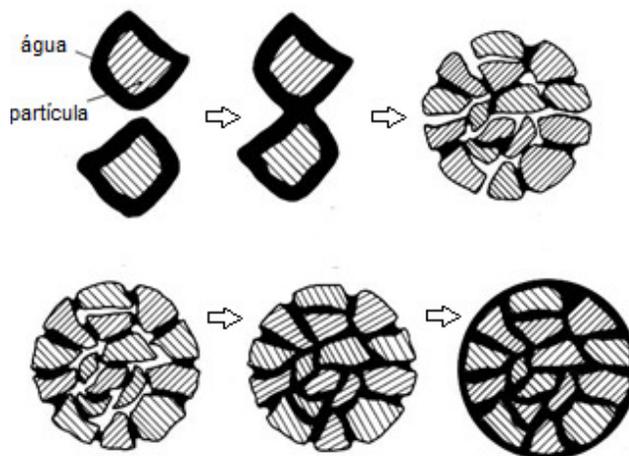


Figura 36. Etapas do processo de aglomeração de partículas molhadas.

Fonte: Meyer, (1981).

5 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE E DEFINIÇÃO DO PROCESSO PARA REDUÇÃO DO CLORO NO PAE

Neste capítulo são apresentados comentários sobre o estado da arte e do conhecimento referente à presença e influência do cloro no processo de aciaria elétrica juntamente com os fundamentos que embasaram a solução proposta para a redução do teor de cloro em poeiras de aciaria.

5.1 Comentários ao estado da arte do cloro na aciaria elétrica e no PAE

Visualizando-se uma usina siderúrgica como uma entidade com foco econômico, pode parecer que a presença do cloro nas matérias-primas represente uma preocupação de menor importância. Isto se justifica pela percepção de que não há uma interferência significativa do cloro, nos níveis atuais, na qualidade do principal produto das usinas que é o aço. Entretanto, como foi visto, a presença do cloro exerce uma importante influência colateral nas etapas preparatórias ou complementares do processo, destacando-se os aspectos ambientais, de saúde laboral, de manutenção das instalações e influência no potencial de reciclagem das poeiras.

Em tempos mais antigos, o controle do cloro nas matérias-primas da aciaria elétrica pode ter sido mais incidental do que intencional, já que os objetivos iniciais da classificação e preparação das sucatas tinham como meta preferencial a melhoria da qualidade do aço e o aumento de produtividade. Entretanto, observou-se que esta ação de qualificação da sucata na aciaria elétrica tem como reflexo colateral uma redução no teor de cloro da carga através da redução no nível de contaminantes das sucatas. Paralelamente, a maior competitividade atual do setor siderúrgico em nível mundial e as maiores exigências ambientais de alguns países, têm levado a maiores custos no controle das emissões do processo e na gestão dos resíduos, fato que tem impacto na rentabilidade das empresas siderúrgicas. Com isto, existe a busca permanente de alternativas, como a implantação de sistemas de produção mais limpa e a viabilização de opções para a destinação mais econômica dos resíduos. Em razão disto, os desenvolvimentos e material publicado relacionado ao tema cloro na aciaria elétrica, têm se concentrado principalmente nas questões ambientais ou emissões do processo, especialmente de dioxinas e furanos e os mecanismos de controle destas substâncias.

Além desta temática, estudos têm sido realizados envolvendo aspectos relacionados à corrosão das tubulações provocada pelo ácido clorídrico gerado pela pirólise das impurezas que acompanham a sucata ferrosa. Devido a estas questões, aumentou o interesse pelo estudo e aperfeiçoamento das técnicas de preparação e qualificação da sucata para aciaria elétrica e sua influência nas emissões do processo.

De outra parte, com referência ao tratamento das poeiras, houve a constatação que a elevação do teor de cloro traz como consequência a piora das condições operacionais de muitos destes processos. Assim, a questão do cloro apresenta um novo desdobramento, já que a presença deste elemento está entre os principais obstáculos à viabilização de rotas alternativas de destinação, como o coprocessamento, incorporação em outros materiais e a maioria dos processos hidrometalúrgicos de reciclagem. Uma solução economicamente viável para a redução do nível de cloro no PAE, na medida em que auxilie tanto na redução de custos de processo quanto na viabilização de outras alternativas de reciclagem ou aproveitamento, pode agregar valor ao resíduo e transformar o que é hoje um passivo ambiental de alto custo em fator gerador de receita.

Os processos hidrometalúrgicos de reciclagem do PAE, que poderiam ser alternativas de destinação mais próximas das usinas geradoras, em geral necessitam de uma etapa preparatória de desalogenação em meio aquoso, existindo poucas referências na literatura com relação a este aspecto. Observando cuidadosamente estes estudos, verifica-se que para uma redução do teor de cloretos satisfatória, os pesquisadores tiveram que valer-se de volumes de solução lixiviante significativamente maiores do que a massa de PAE empregado, na faixa mínima de 3:1, atingindo até 20:1 de razão líquido/sólido.

Considerando a necessidade da remoção dos cloretos, Sinclair (2005) fornece informações acerca de alguns tratamentos em alta temperatura empregados pela indústria para redução do nível de haletos do óxido bruto de zinco. Entretanto, questões referentes à eficiência destes processos e, em tempos atuais, aspectos relacionados ao controle das emissões – geração de dioxinas – têm levado ao desenvolvimento de outras tecnologias para redução do teor de cloro, em especial a lixiviação em meio básico. Estas restrições de ordem ambiental são mais evidentes em países desenvolvidos, onde as exigências legais são mais severas.

Verifica-se, por exemplo, na prática industrial da desalogenação em meio aquoso do óxido bruto de Waelz, a utilização de tanques agitados e filtro prensa para separação da torta de material tratado (ZnO). Ou seja, há necessidade de consumo de energia e dos equipamentos necessários à operação. Procedimento similar também pode ser aplicado diretamente ao PAE para efetuar sua desalogenação, porém com consumo significativo de água, existindo a necessidade de uma operação posterior de secagem e a gestão dos efluentes do processo (tratamento ou evaporação). Uma outra abordagem para o problema do cloro nas soluções de processo tem sido a utilização de sistemas de purificação por extração por solventes. Entretanto, mesmo estes métodos não impedem a geração de lamas nas etapas de preparação.

Conforme foi visto anteriormente, o problema da retenção de soluções de processo por lamas de processamento mineral gerou soluções criativas tanto em relação a equipamentos quanto ao processamento, procurando viabilizar minérios ou matérias-primas de difícil tratamento. Neste contexto de informações é que surge a abordagem sugerida nesta Tese, que é apresentada na sequência.

5.2 Apresentação da solução proposta

Conforme apresentado, verifica-se que a presença de cloro no PAE exerce influência negativa nos processos de reciclagem ou incorporação deste resíduo. Por esta razão, existe uma tolerância máxima do nível deste elemento em vários processos de tratamento, o que em geral não é atendido pelos níveis de cloro do PAE tal qual é coletado.

Na busca de uma solução para o problema, efetuou-se uma análise do processo de aciaria elétrica, da dinâmica de geração das poeiras e da influência das matérias-primas no teor de cloro residual das poeiras. Em paralelo, através de pesquisa na literatura de estudos relacionados à redução do teor do cloro no PAE, verificou-se que muitos destes encontram-se ainda em escala laboratorial. Estes estudos, porém, trazem informações importantes sobre a especiação dos compostos de cloro nas poeiras de aciaria. Por outro lado, métodos integrantes de processos industriais ou citados em Patentes de Invenção (VEGA VIVEROS & CORREA PEÑA, 2013), apesar de operacionais, apresentam carência quanto ao quesito da ecoeficiência.

Estas informações, juntamente com uma avaliação das propriedades destas poeiras ampliou o conhecimento do tema, proporcionando uma integração com conceitos e métodos originários de outras áreas. Foram também observadas características de processos de reciclagem do PAE e propriedades dos compostos de cloro existentes nas poeiras. Com isto, foi feita uma análise das possibilidades e elaborou-se uma sequência de ações que levou ao desenvolvimento de um método para redução do teor de cloro do PAE, ajustável aos níveis de aceitação de vários processos posteriores de tratamento.

5.2.1 Análise das possibilidades de controle do teor de cloro no PAE

Ao estudar-se a questão, verificou-se que, em princípio, três são as principais possibilidades de controle do teor de cloro no PAE:

- a) restrição da entrada de cloro no processo através de seleção e controle das matérias-primas;
- b) redução do teor de cloro no PAE através de um processo pirometalúrgico ou misto, onde este resíduo é em geral submetido a aquecimento em temperaturas na faixa de 800 a 1200°C, com ou sem adição de outros reagentes, ocorrendo a volatilização ou decomposição dos cloretos presentes;
- c) redução do teor de cloro no PAE através de lixiviação deste resíduo em um solvente adequado, tal como a água, tendo em vista que a maioria dos cloretos existentes no resíduo são solúveis neste meio, à exceção de alguns cloretos básicos existentes em pequenas concentrações.

Analisando a primeira das três alternativas, pode-se tomar como base que é nos compostos orgânicos que impurificam as sucatas que o cloro se concentra. Em razão disto, a redução do nível destes contaminantes traz uma redução da entrada de cloro no processo de aciaria elétrica e, em consequência, uma diminuição do teor deste elemento nas poeiras geradas. Nas operações correntes da maioria das usinas verifica-se que a retirada dos contaminantes contendo cloro (e outras impurezas) das matérias-primas é em geral limitada à classificação nos pátios das usinas e/ou ao processamento mecânico das sucatas, seguido de separação. O nível de redução do teor de cloro possível de ser alcançado desta maneira está relacionado com o tipo e qualidade das sucatas utilizadas e a eficiência tanto do

processo de separação e classificação prévia quanto da preparação através de equipamentos tipo “Shredder”. Entretanto, na prática operacional do processamento e classificação de sucatas, há certamente o estabelecimento de um limite técnico e econômico para a redução do teor de impurezas orgânicas que em geral acompanha as sucatas (tinta, borrachas, polímeros, óleos, etc.). Apesar da melhoria da qualidade das sucatas, as concentrações de cloro remanescente nas poeiras ainda se situam acima dos limites aceitáveis para muitos processos de reciclagem ou incorporação. Em consequência, a seleção e controle das matérias-primas representa uma possibilidade de redução parcial do teor de cloro nas poeiras.

Também deve ser levado em conta que as quantidades e o custo de aquisição e seleção de sucatas de alta qualidade (com baixo teor de cloro) é geralmente incompatível com a escala de produção e as margens de rentabilidade das usinas para os aços mais comuns. Outro motivo que dificulta um maior controle da qualidade é que grande parte das sucatas apresenta-se bastante heterogênea e contém as impurezas contribuintes de cloro em sua própria estrutura, amplamente disseminados, como as tintas e os polímeros. A questão do valor da sucata também é relevante, já que a competitividade entre os mercados e a busca permanente da redução de custos incentiva as usinas a adquirirem sucatas de menor preço, e muitas vezes de pior qualidade no quesito cloro.

Com relação à segunda alternativa, que é o processamento pirometalúrgico para redução do teor de cloro, verifica-se que está principalmente fundamentado na volatilização de cloretos metálicos em alta temperatura. Entretanto, apesar de existirem estudos e processos industriais desenvolvidos com este objetivo (YE, 2000; PICKLES, 2008; ZABETT, 2008; SINCLAIR, 2005), há necessidade de que o valor dos produtos recuperados ou os benefícios técnicos e econômicos compensem os custos, especialmente se a redução do teor de cloro é o único objetivo do processo.

No caso do PAE, considerando-se ainda a grande quantidade de material a ser processado em alta temperatura, existirá a necessidade de equipamentos apropriados e sistemas de coleta e controle de emissões, além de considerável emprego de energia e operações adicionais para separar, recuperar ou converter os cloretos metálicos e outras substâncias obtidas em produtos com valor agregado e demanda no mercado. Processos,

como a ustulação sulfatante (YE,2000) são sugeridos, mas como parte integrante de um processo de reciclagem em alta temperatura, já que faz uso intensivo de energia e equipamentos especiais. Desta forma, pela complexidade apresentada e alto custo de implementação, optou-se neste estudo em não seguir a rota pirometalúrgica para a redução do teor de cloro.

A terceira alternativa é a redução do teor de cloro através de lixiviação aquosa ou com soluções. Este é o procedimento geralmente indicado na literatura, tanto para o pré-tratamento de poeiras (XIA e PICKLES, 1999) quanto para a redução do teor de cloro no óxido bruto de zinco obtido em processos industriais de reciclagem (PENCHEL JR *et al.*, 2013a). Esta alternativa tem como principal fundamento a boa solubilidade que grande parte dos cloretos existentes nas poeiras possuem em meio aquoso ou misturas específicas de solventes (YOO, 2004).

Entretanto, no caso específico das poeiras, tendo em vista a baixa granulometria, qualquer processo hidrometalúrgico, inclusive uma simples lixiviação, pode encontrar dificuldades para sua execução. Ao serem dispersas e agitadas em meio aquoso, seguido de filtração, as poeiras de aciaria absorvem grande quantidade de água, transformando-se numa espécie de lama, cujo teor de umidade fica em torno de 60 a 75%. A baixa granulometria também dificulta notadamente a separação da fase sólida da líquida durante a etapa de filtração. Esta circunstância pode ser observada nas Figuras 37 e 38.



Figura 37. Aspecto do PAE umedecido.



Figura 38. Formação de lama estável de PAE com alto conteúdo de umidade.

A grande retenção de água por lamas de baixa granulometria é um fenômeno conhecido na área de tratamento de efluentes, sendo um dos fatores que dificulta o manuseio e disposição final destes materiais. Ye (2000) cita esta questão relevante, desaconselhando os processos de lixiviação tendo em vista a dificuldade e o custo de secagem destes lamas para introdução em outros processos, em especial os pirometalúrgicos, onde o teor de umidade afeta de forma significativa o balanço energético.

Outro fator adverso da lixiviação direta das poeiras é a necessidade de equipamentos específicos (tanques com agitação e sistemas de filtragem especiais) e volumes expressivos de água de lixiviação - principalmente devido à água retida - e a quantidade adicional necessária para promover a emulsão do material e possibilitar a agitação apropriada. Para atingir um nível de redução do teor de cloro satisfatório são necessárias várias etapas ou estágios de lixiviação, demandando maior quantidade de energia para suprir os equipamentos e resultando na geração de grandes volumes de efluentes diluídos a serem tratados. Estas são as principais razões que contribuem para a inviabilidade operacional de muitos processos hidrometalúrgicos de recuperação de metais cuja matéria-prima são lamas ou materiais que geram lamas ao serem postos em contato com soluções aquosas.

5.2.2 Conceitos empregados no desenvolvimento do processo de redução do teor de cloro em poeiras

Pelo anteriormente exposto, pode-se perceber que a oportunidade de tornar ecoeficiente (baixo consumo de água e/ou energia) e viável um processo de lixiviação das poeiras pode ser concretizado caso seja possível interferir na estrutura física do PAE, de forma a criar novas propriedades e características, dentre as quais a inibição da formação de lamas. Evitando-se este fenômeno, há a redução da capacidade de retenção de água pelo resíduo, possibilitando a lixiviação com volumes menores de água ou soluções. A concepção que emerge a partir destas considerações é a necessidade da construção da estabilidade do PAE numa estrutura estável e resistente a um processo de lixiviação aquosa. Este formato deve ainda possuir permeabilidade compatível, apresentar um baixo custo de fabricação e ser facilmente manuseável.

Examinando as tecnologias aplicáveis, tendo em vista as características de fina divisão do resíduo, considerou-se o processo de pelletização, já consagrado na siderurgia, e que surge como uma alternativa de conformação possível. Verificou-se também a prática de algumas usinas de pelletizar o pó de aciaria com simples adição de água, com objetivo de transporte das poeiras. Entretanto, ao tomar-se uma amostra destas pelotas, após secagem natural por sete dias, e submetê-las a um ensaio simples de lixiviação em água na temperatura ambiente e a 40°C, em placas de Petry, verificou-se a destruição da coesão das pelotas pelo contato com a água, sendo quase instantânea na temperatura de 40°C.

Como consequência, pode-se dizer que apesar do PAE apresentar características físicas favoráveis a um processo de pelletização, para desenvolver uma técnica de lixiviação em pelotas de poeira de aciaria é necessário primeiramente interferir na composição destas pelotas de modo que estes aglomerados adquiram propriedades adequadas. Neste contexto é que surge a abordagem sugerida nesta Tese, que é estabilizar o PAE na forma de pelotas resistentes a um processo de lixiviação com água ou soluções salinas, objetivando a remoção dos cloretos através de um processo ecoeficiente.

Dentre os demais aspectos de natureza técnica e científica relacionados ao tema cloro-poeiras de aciaria elétrica, o desenvolvimento destas pelotas e da técnica de lixiviação adequada, representam a parte central deste trabalho.

Na sequência são mostradas as diversas etapas desenvolvidas e os métodos empregados visando demonstrar estas proposições .

6. METODOLOGIA

Como forma de sistematizar a pesquisa, foi planejada e executada uma metodologia dividida em quatro eixos principais: (i) seleção, coleta de amostras de poeiras de aciaria e caracterização; (ii) estudo qualitativo da passagem do cloro pelo processo de aciaria elétrica; (iii) composição, técnica de confecção e propriedades das pelotas adequadas ao processo de lixiviação proposto e (iv) ensaio e avaliação do processo para redução do teor de cloro no PAE. Estas etapas de estudo, uma vez integradas, permitiram estabelecer as condições para o alcance dos objetivos do presente trabalho.

De forma simplificada, os aspectos gerais relacionados aos quatro eixos desenvolvidos na metodologia da pesquisa estão representados no diagrama de blocos constante da Figura 39 e detalhados na sequência do trabalho.

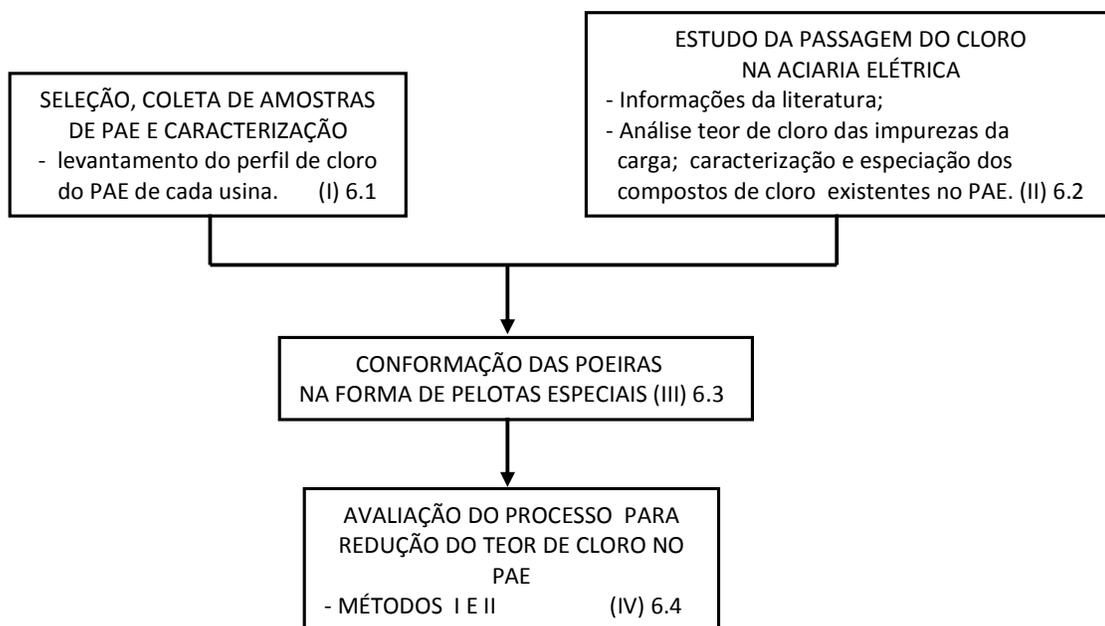


Figura 39. Principais aspectos abordados na metodologia de pesquisa – Eixos I a IV.

6.1 Seleção, coleta das amostras de poeiras de aciaria e caracterização

Inicialmente, foi necessário estabelecer a fonte da poeira a ser empregada no estudo para a redução do teor de cloro. Considerando a diversidade das poeiras e a intenção de desenvolver um processo aplicável a um grupo considerável delas, com origens e características distintas, optou-se em coletar amostras de três usinas semi-integradas

brasileiras, com características e perfil de produção independentes. Com a utilização deste critério foi possível, além da avaliação da tecnologia em bases mais amplas, a verificação do nível de cloro nas poeiras destas usinas. Para este fim foram coletadas amostras diárias e posteriormente confeccionadas amostras compostas, conforme adiante descrito, representativas de cada usina. Complementando esta etapa, foram feitas análises de caracterização para o conhecimento dos principais parâmetros das poeiras utilizadas.

No Fluxograma da Figura 40 pode-se visualizar as diferentes ações desenvolvidas na etapa de seleção, coleta e caracterização das amostras de PAE utilizadas neste trabalho.

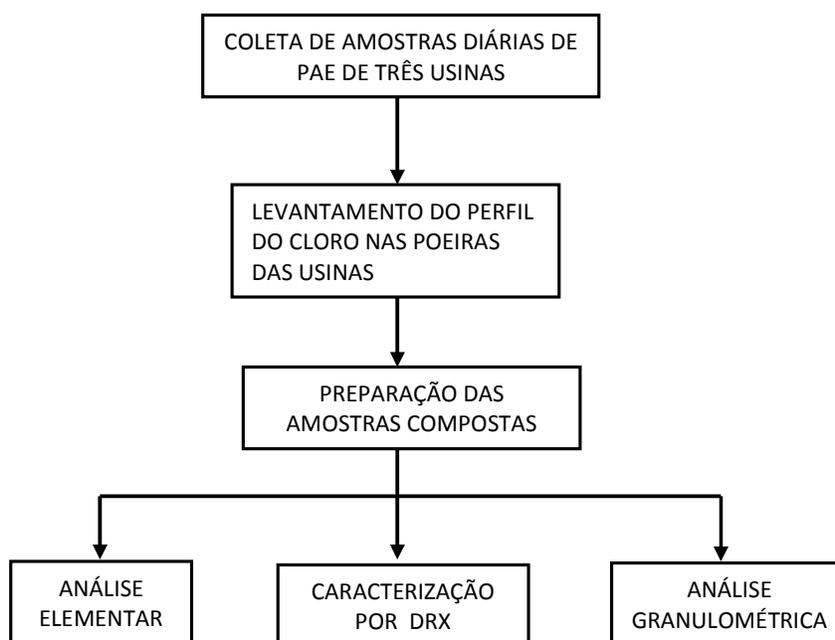


Figura 40. Ações desenvolvidas na etapa de coleta e caracterização das amostras de PAE.

6.1.1 Coleta das amostras de PAE de três usinas diferentes

Foram coletadas amostras de PAE para cada uma das três usinas, em dez (10) dias diferentes de produção, totalizando dez amostras para cada usina. O critério de escolha destas usinas fez-se em função do tipo de aço produzido, conforme segue:

- a) usina produtora de aços especiais, com e sem uso de shredder – AECSS;
- b) usina produtora de aços comuns com uso de shredder – ACCS;
- c) usina produtora de aços comuns sem uso de shredder – ACSS.

As amostras foram coletadas pela equipe de cada uma das usinas, seguindo recomendações da NBR 10.007 (ABNT, 2004), assinalando-se a data da coleta para referência. Após o recebimento, as amostras foram desembaladas, homogeneizadas e quarteadas, retirando-se alíquotas representativas para avaliação do perfil da concentração de cloro, conforme item 6.1.2. Em seguida as amostras foram reembaladas em sacos plásticos identificados e armazenadas para procedimentos posteriores, adiante descritos.

6.1.2 Levantamento do perfil do cloro no PAE de cada usina

Para este estudo, efetuou-se o ensaio do teor de cloro solúvel¹², através do método de Mohr (MENDHAM *et al.*, 2002), adaptado, descrito no item 6.1.3. Este sistema também foi adotado por se tratar de um método de baixo custo, de fácil aplicação e treinamento, podendo ser utilizado no monitoramento operacional em um processo industrial. Estes ensaios foram realizados nas instalações do LEAmet – Laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia, localizado no Centro de tecnologia – Campus do Vale, UFRGS. As análises de teor de cloro foram efetuadas em cada uma das dez (10) amostras diárias coletadas de cada usina, em triplicata, obtendo-se o valor médio, e nas amostras compostas, preparadas como se descreve no item 6.1.4, obtendo-se um valor global, representativo para o PAE de cada usina.

6.1.3 Metodologia para avaliação do teor de cloro no PAE e soluções contendo cloretos

Roteiro:

1) preparação das amostras:

1. Aquecer em chapa elétrica cerca de 400 ml de água destilada em um béquer a 70-80 °C.
2. Pesar ao redor de 3 g, com precisão de micrograma, de pó de aciaria e colocar em um béquer de 250 ml.
3. Adicionar em torno de 45 ml da água destilada aquecida.

¹² Este método foi adotado considerando-se o nível de precisão para o objetivo a ser alcançado (~0,30% teor de cloro residual em PAE) e que em poeiras recém coletadas, em sistema à seco, a quase totalidade do cloro pode ser solubilizada em meio aquoso. Para concentrações menores de cloro e material ensaiado através de bomba calorimétrica (contendo materiais orgânicos) EPA 5050 – Bomb preparation Method for solid waste – procedimento adotado por empresas fabricantes de cimento e de blendagem de materiais para coprocessamento, pode ser utilizado método potenciométrico para mensuração do íon Cl⁻, análise por cromatografia de íons ou titulação pelo método EPA 9253 – Chloride (titrimetric, Silver Nitrate).

4. Agitar por 5 minutos com bastão de vidro para lixiviar os cloretos presentes.
5. Filtrar para dentro de um Erlenmeyer de 300 ml o material utilizando um funil de vidro com filtro de papel de média porosidade. Caso o pó atravesse, utilizar um filtro de papel de granulometria fina.
6. Colocar a água aquecida em uma piseta.
7. Lavar o béquer e o bastão de vidro sobre o funil com o filtro de papel com a água quente.
8. Lavar o pó retido no filtro de papel com pequenas quantidades de água destilada aquecida em quantidade suficiente que resulte em aproximadamente 150 ml de filtrado.
9. Medir o pH com fitas indicadoras marca Merk. Caso esteja ácido, adicionar carbonato de cálcio livre de cloreto. Caso esteja básico, neutralizar com solução diluída de ácido sulfúrico p.a. O pH deve estar na faixa entre 7 e 8.
10. Adicionar de 4 a 5 gotas do indicador cromato/dicromato de potássio.

II) Titulação

1. Com o auxílio de uma bureta, adicionar lentamente ao filtrado, sob agitação constante, solução padrão de nitrato de prata (0,1 N) até que a cor vermelha que se forma por adição de cada gota comece a desaparecer mais lentamente. Isto indica que a maior parte do cloreto precipitou.
2. Continuar a adição gota a gota até que ocorra uma fraca, mas distinta mudança de cor. Esta cor marrom avermelhada leve deve persistir após agitação rápida. Na Figura 41. pode-se visualizar os pontos inicial, intermediário e final da titulação de cloreto pelo método de Mohr.



Figura 41. Ponto inicial à esquerda, ponto em andamento ao centro e ponto final à direita da titulação pelo método de Mohr.

Fórmula utilizada no cálculo do teor de cloro:

$$\% \text{Cl} = \frac{0,1 \times \text{volume titulado (sol. AgNO}_3\text{)} \times \text{normalidade (sol. AgNO}_3\text{)} \times 35,45}{\text{massa da amostra}}$$

Esta mesma metodologia foi empregada para avaliação do teor de cloro presente nas soluções lixiviadas provenientes dos ensaios de redução de cloro, adiante descritos, feitos nas amostras compostas das poeiras das usinas e nas pelotas confeccionadas com estas poeiras.

6.1.4 Preparação de amostras compostas para caracterização e ensaios

Tendo-se em vista as diferenças naturais entre as poeiras, evidenciadas por ocasião da avaliação do teor de cloro das amostras diárias do PAE das usinas, foram confeccionadas amostras compostas, representativas do PAE de cada usina. Estas amostras foram preparadas mediante a reunião, mistura, homogeneização, quarteamento e remistura de 10 subamostras retiradas daquelas recebidas de cada usina (amostras diárias). Cada subamostra participou com 10% em massa nestas amostras compostas, sendo preparados lotes de 10 kg. Estas amostras compostas, em número de três, referem-se a cada uma das usinas que forneceram poeiras para este trabalho (AECSS, ACCS e ACSS), conforme descrito no item 6.1.1. Sua confecção teve a finalidade principal de observar as características e o comportamento típico do PAE de cada usina frente ao processo de redução do teor de cloro. Objetivando a obtenção de outros dados de caracterização, separou-se 1 kg de amostra composta de cada usina para esta finalidade. Em seguida foram separados lotes de 5 kg de amostra composta de cada usina, para pelotização e avaliação de propriedades físicas e químicas das pelotas obtidas. Estes lotes para pelotização foram preparados sempre que necessário à continuidade dos ensaios.

6.1.5 Análise elementar das amostras compostas

As amostras compostas de cada usina tiveram os elementos Ca, Mg, K, Na, Cu, Zn, Fe, Sn, Cd, Cr, Pb, As, Se, Ba, Co, Ni, Mn e Al determinados através de análise quantitativa por Espectroscopia de Emissão Atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP – AES). A preparação e digestão das amostras para análise elementar por ICP seguiu metodologia adaptada de Machado (2004) e Brehm (2004).

Para este procedimento, as amostras foram previamente secas em estufa a 105°C, durante 24 horas. O procedimento de digestão consistiu em pesar exatamente 1,0 g de amostra composta de cada usina, às quais foram adicionados 20 ml de solução 1:3 de ácido nítrico e clorídrico respectivamente. A mistura ácido + PAE foi posteriormente submetida a aquecimento (temp 95°C ± 5°C) durante três horas em chapa elétrica, mantendo-se o volume com adição de água deionizada. Após a digestão, com a finalidade de reduzir a acidez da solução de metais, manteve-se o aquecimento das três amostras à 70°C, durante mais duas horas, mantendo-se o volume com água deionizada. Após esta etapa, as soluções foram filtradas e a solução de metais resultante avolumada a 100 mL com água deionizada. Retirou-se uma alíquota de 1mL desta solução inicial, que foi novamente avolumada a 100 mL (equivalente a uma diluição 1:10.000), sendo esta solução submetida à análise por ICP. A leitura dos extratos foi realizada no equipamento marca Perkin Elmer ICP-OES mod 7300, localizado no Laboratório de Análises de solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS e o resultado (expresso em mg/L) fornece diretamente o percentual de cada elemento na amostra.

6.1.6 Caracterização das espécies minerais das amostras de PAE por DRX

A caracterização da estrutura cristalina das amostras compostas correspondentes às três usinas foi efetuada por difração de raios-X, realizada em um difratômetro marca Philips, modelo XPert MPD, existente no LACER-UFRGS. Este equipamento é provido com monocromador curvado de grafite e ânodo rotativo de cobre, operando a 40 KV e 40 mA. O Intervalo de ângulos analisados foi de 5 a 120° 2 θ , com fendas de divergência e anti-espalhamento de ½° e máscara de 20mm. Passo utilizado de 0,04 °/s e radiação Cu K α (1,54060 Å). As amostras de PAE foram preparadas em granulometria abaixo de 0,074 mm. A identificação das espécies minerais relevantes foi feita com o auxílio do software X'pert Highscore, versão 2.0, produzido pela empresa PANalytical B.V.

6.1.7 Análise granulométrica das amostras compostas

A distribuição granulométrica das amostras compostas de PAE das diferentes usinas foi efetuada com auxílio do granulômetro de difração à laser marca CILAS, modelo 1064, existente no LAPROM – UFRGS.

6.2 Estudo qualitativo da corrente do cloro no processo de aciaria elétrica.

Em paralelo ao desenvolvimento do processo de redução do teor de cloro do PAE foi efetuada uma análise para melhor conhecer a trajetória deste elemento no processo de aciaria elétrica. Neste estudo, complementar ao objetivo principal, buscou-se gerar informações que contribuam para o entendimento das principais influências do processo de aciaria elétrica na formação dos compostos de cloro encontrados nas poeiras e nos gases de exaustão. Este estudo foi feito com foco na formação dos compostos inorgânicos contendo cloro e com base em integração de informações da literatura, da indústria e de propriedades físicas, químicas e termodinâmicas das substâncias envolvidas. Considerou-se também dados analíticos das poeiras, emissões gasosas e a dinâmica do processo de aciaria elétrica. Complementa-se com dados experimentais acerca dos compostos solúveis de cloro nas poeiras e avaliação do teor de cloro em materiais de natureza orgânica (tintas, borrachas, óleos) que em geral contaminam a sucata, identificando as principais fontes de cloro no processo. Considerando a pequena parcela de cloro associada a certos compostos em relação ao total que ingressa no processo; a possível geração de dioxinas, furanos e outros compostos orgânicos de cloro no processo de aciaria elétrica não é abordada nesta análise. Na Figura 42 visualiza-se um diagrama de blocos mostrando a origem dos dados utilizados e a sequência de atividades executadas nesta parte do estudo. Através da integração das informações providas das fontes citadas e dos ensaios experimentais descritos nos itens 6.2.1 e 6.2.2, foi elaborada uma descrição qualitativa da passagem do cloro pelo processo de aciaria elétrica.

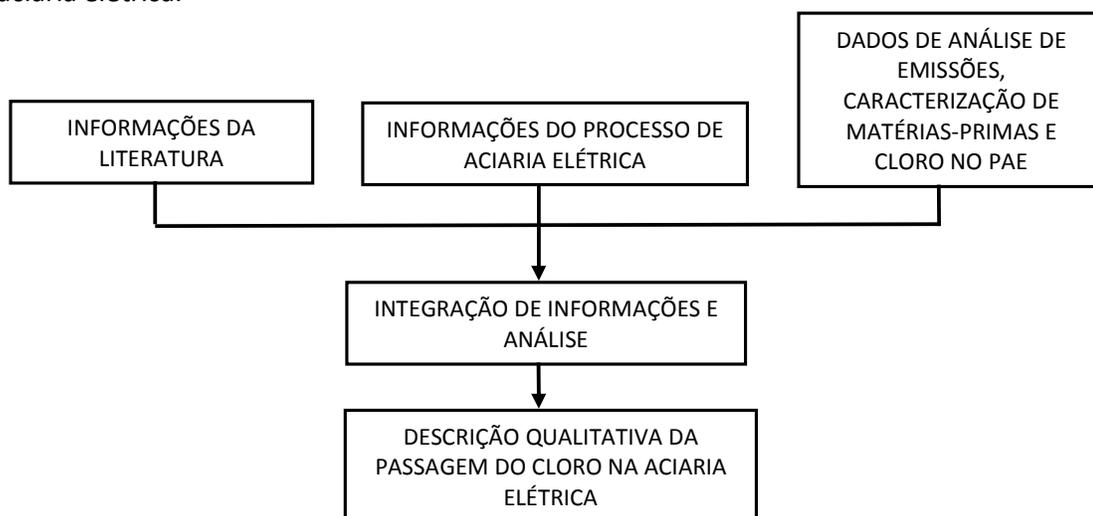


Figura 42. Integração de dados e informações para descrever a passagem do cloro na aciaria elétrica.

6.2.1 Identificação dos principais compostos contendo cloro solúvel presentes no PAE de cada usina.

Sabe-se pela literatura que parcela significativa de compostos contendo cloro existentes no PAE é constituída por cloretos (XIA & PICKLES, 1999). Porém, tendo-se em vista o percentual relativamente pequeno destas espécies químicas em relação aos outros constituintes do PAE, bem como a variabilidade nas proporções e na composição de cada um, há dificuldades na caracterização mineral quando eles são avaliados juntamente com os componentes majoritários das poeiras. Por esta razão, são encontrados na literatura poucos estudos abordando especificamente este tema. Desta forma, para um melhor conhecimento a respeito da fração de cloro solúvel presente nas poeiras de aciaria, foi feita a sua separação dos demais constituintes do PAE.

Para esta finalidade, foi executado um ensaio de lixiviação de amostras compostas do PAE de cada usina (AECSS, ACCS e ACSS), tal como coletadas, com a finalidade de se obter soluções contendo os sais de natureza inorgânica. Estas soluções foram posteriormente evaporadas para recuperação destes sais. Para obtenção de uma massa significativa, apropriada a uma posterior preparação e avaliação por DRX e análise de cátions por ICP, os extratos foram preparados conforme o roteiro a seguir indicado:

1. preparar uma amostra com massa de 1,5 kg de cada usina;
2. colocar cada amostra, individualmente, em funil apropriado, sobre papel de filtro;
3. submeter cada amostra a três conjuntos de adições intercaladas de água deionizada, aquecida a 90°C, com volume total de 1800 mL cada, e intervalo de 24 horas. Cada conjunto de adições deve ser subdividido em adições parciais de 300 mL. Em cada adição, agitar a massa com auxílio de um bastão de vidro, enquanto se aguarda a drenagem e coleta da solução eluída para uso posterior (o volume total de água utilizado em cada amostra foi de 5400 mL, colocados e drenados durante três dias de ensaio);
4. repetir o processo para um segundo lote de amostras, como consta no item 1;
5. a seguir, evaporar o volume total de soluções coletadas das amostras de cada usina (AECSS, ACCS e ACSS) em recipientes de vidro temperado, na temperatura de 70°C;
6. coletar os sólidos formados e efetuar a secagem final deste material em estufa, na temperatura de 105°C.

7. após a secagem completa, submeter as amostras à cominuição em gral (almofariz) e pistilo de cerâmica, aquecidos previamente em estufa a 100°C, a fim de prevenir a deliquescência. Do material cominuído separar através de peneiramento, uma fração (~30g) menor que 0,149mm, das amostras de sais de cada usina, e guardar imediatamente em frasco hermético. Estas amostras, após preparação adequada, foram submetidas à análise por difração de raios X conforme item 6.1.6, possibilitando conhecer-se as espécies minerais majoritárias existentes neste extrato.

A análise dos principais cátions existentes (K, Na, Ca, Mg, Zn, Fe, Cd, Cr, Pb) foi executada mediante avaliação por ICP de uma solução diluída na proporção 1:10000, feita mediante a dissolução de 1g de amostra de cada usina na quantidade necessária de água deionizada, de modo similar ao descrito no item 6.1.5. Da mesma forma (redissolução de 1 g de amostra) foi analisado o teor médio de cloro dos sais lixiviados de cada usina, utilizando o método descrito no item 6.1.3. Com isto pôde ser feita uma avaliação comparativa dos elementos e compostos solúveis existentes nas poeiras das três usinas de referência.

6.2.2 Avaliação do teor de cloro de componentes da carga do FEA

Partindo do princípio de que o cloro entra no processo de aciaria elétrica através das matérias-primas e insumos, em especial através das impurezas de natureza orgânica, efetuou-se uma avaliação do teor de cloro de vários materiais que comumente acompanham as sucatas. A seleção destes materiais se deu em função de observações em pátios de sucatas de aciarias elétricas e classificação de amostras de sucatas processadas com shredder e sucata mista de uma usina siderúrgica, recolhendo-se amostras de materiais orgânicos presentes.

Coletou-se também amostras de tintas de cobertura de sucatas ferrosas e amostras de cales calcítica e dolomítica empregadas na aciaria elétrica. Foram avaliadas 8 amostras de borrachas, 9 amostras de polímeros variados (misturas de plásticos, espumas, etc.), 7 amostras de materiais variados (madeira, tecidos, papel), 10 amostras de tintas removidas de sucatas e chapas metálicas através de raspagem, 1 amostra de cal calcítica e 1 amostra de cal dolomítica. As análises foram efetuadas nos laboratórios do Setor de Química Industrial e Ambiental – SQIA, do Depto. de Química da UFSM, utilizando-se da metodologia de piroidrólise (ANTES *et al.*, 2010).

6.3 Composição, técnica de confecção e características das pelotas adequadas ao processo de lixiviação proposto.

Inicialmente, com base em fundamentos do processo de pelletização (item 4.6), estabeleceu-se o procedimento de conformação das poeiras de aciaria numa pelota especial, adequada a sofrer um processo de lixiviação. Foram implementadas algumas etapas em estudos preparatórios, que se tornaram integrantes do procedimento metodológico adotado neste trabalho, e que serão adiante discriminadas:

- estabelecimento das principais características e propriedades a serem alcançadas pelas pelotas;
- determinação da composição da pelota, em especial, do ligante adequado;
- estabelecimento da técnica de pelletização e ensaio expedito de qualidade das pelotas;
- ensaios de resistência física e química das pelotas;
- determinação de outras características e propriedades das pelotas (resistência química e física à lixiviação com soluções de compostos ativos de caráter ácido e básico, em temperatura ambiente (25°C) e na temperatura de 60°C.

Para a obtenção das pelotas, foram considerados os fundamentos do processo de pelletização e uma composição adequada. Neste processo, três questões fundamentais foram abordadas: (i) estabelecimento das qualidades desejadas para as pelotas; (ii) estabelecimento de um ligante apropriado e (iii) estabelecimento da umidade necessária à obtenção de um aglomerado com qualidades técnicas aceitáveis. Isto se deve ao fato que o PAE em geral é captado à seco, o que torna necessário viabilizar a pelletização dos materiais nesta condição. Após, tendo em vista as características particulares do PAE e seu estado de apresentação na indústria, estabeleceu-se uma técnica apropriada à sua pelletização.

No diagrama de blocos mostrado na Figura 43 são apresentados os aspectos considerados e as ações executadas visando o estabelecimento tanto do método de obtenção quanto a verificação das características das pelotas de PAE empregadas no processo de redução do teor de cloro.

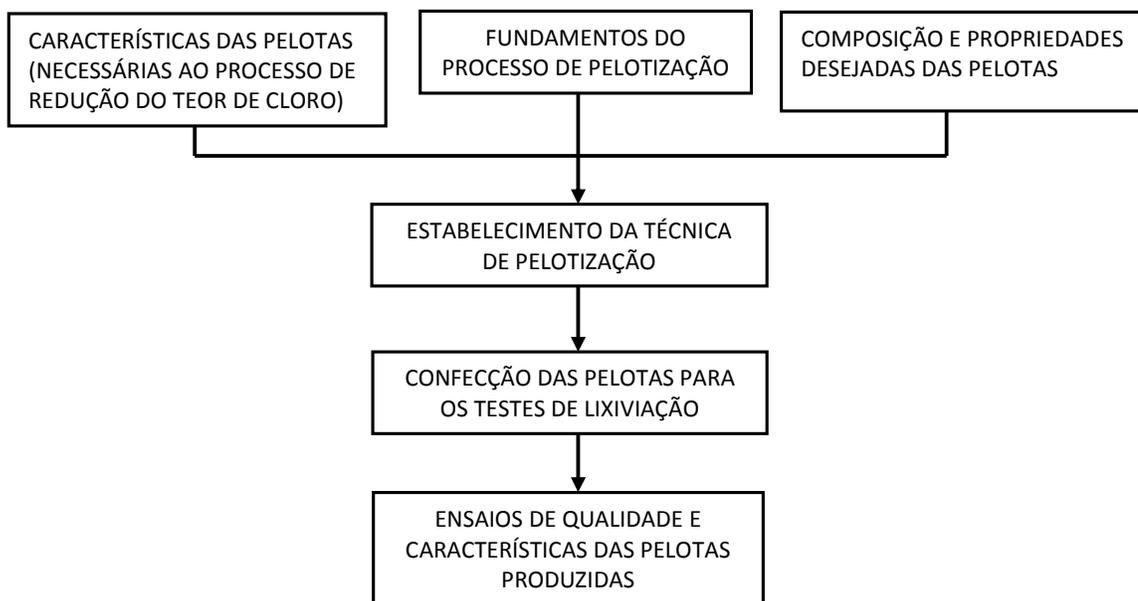


Figura 43. Aspectos considerados e ações executadas para preparação das pelotas necessárias aos ensaios para redução do teor de cloro.

6.3.1 Características de pelotas confeccionadas com PAE para utilização em um processo hidrometalúrgico de redução do teor de cloro.

Buscou-se neste estudo a elaboração de uma pelota apropriada não só para utilização em um processo hidrometalúrgico para redução do teor de cloro no PAE, mas que também exibisse propriedades que possibilitem seu emprego posterior em outros processos de tratamento. Algumas das principais características almejadas encontram-se listadas a seguir:

- a) resistência mecânica e química compatível ao manuseio, transporte e ao processamento hidrometalúrgico;
- b) versatilidade, admitindo a utilização em sua confecção, além do resíduo (PAE), materiais disponíveis, úteis e/ou compatíveis com outros processos;
- c) resistência da matriz ao agente lixiviante, no caso do processo em meio aquoso, à água ou soluções salinas;
- d) permeabilidade adequada aos processos de transporte e difusão de cátions;
- e) baixo custo de fabricação;
- f) possibilidade de ter a composição ajustada para possíveis tratamentos posteriores, tornando-se uma “plataforma” para implementação de outros processos, tais como:

coprocessamento, retorno ao processo produtivo de aço ou mesmo outros tratamentos hidrometalúrgicos e utilizações. Algumas destas possibilidades estão comentadas ao final deste trabalho, no item “Potenciais aplicações da tecnologia e sugestões de trabalhos futuros”.

6.3.2 Composição e proporções do ligante para a pelotização do PAE

Na pelotização do PAE, para o objetivo deste estudo, a questão fundamental concentrou-se primeiramente no estabelecimento do agente ligante adequado à estabilização das pelotas sob a ação da água. Em estudos prévios (CAMARGO, 2013; BUZIN *et al.*, 2014e), determinou-se que a cal é um ligante conveniente para ser utilizado no processo uma vez que, após cura mínima de 4 a 7 dias, possibilita a manutenção da estabilidade das pelotas imersas em água tanto em temperatura ambiente quanto em temperaturas de até 80°C. A cal pode ser utilizada na forma de óxido (CaO) ou na forma de cal hidratada (Ca(OH)₂/Mg(OH)₂), em proporções a partir de 1% da massa de PAE a ser pelotizado.

Considerando as cales comerciais, estas possuem pureza variável, sendo classificadas como CH I, CH II e CH III, de acordo com a NBR 7175 (ABNT 2003), conforme a sua qualidade, sendo a melhor a do tipo CH I. Entretanto, segundo Paiva (2007) mesmo as cales classificadas pela NBR 7175 apresentam variabilidade em suas qualidades e teor de cálcio na forma hidratada. Por esta razão, adotou-se para a confecção das pelotas utilizadas no estudo cinético/quantitativo de remoção de cloro em nível de laboratório e avaliação dos lixiviados, o óxido de cálcio (CaO) da marca NEON, o qual apresenta teor de CaO de 95%. A proporção adotada de ligante à base de CaO foi de 2% nesta etapa do estudo.

Em sequência, com a finalidade de se avaliar tanto as condições de pelotização quanto a qualidade e eficiência do processo com o uso de cales comerciais, utilizou-se para os ensaios de lixiviação em bancada pelotas confeccionadas com cal hidratada - Ca(OH)₂, tipo CH II, da marca DB – Dagoberto Vasconcelos de Caçapava do Sul – RS, na proporção de 3%. Esta proporção foi adotada tendo em vista a menor pureza destas cales em comparação com o reagente analítico. A caracterização da cal CH II fornecida pela empresa encontra-se na Tabela 18.

Tabela 18. Características da Cal Hidratada tipo CH II marca DB (% em massa).

Item	CaO	MgO	Óxidos totais	Óxidos não hidratados	Resíduo insolúvel	Perda ao fogo	CO ₂	Umidade	Passante peneira 0,075mm
%	43,21	26,06	88,07	11,24	9,96	21,35	1,27	0,25	86,76

6.3.3 Procedimento de preparação das amostras de PAE para pelotização

A preparação das amostras de PAE para pelotização iniciou-se com separação de amostras compostas de cada usina (AECSS, ACCS e ACSS), preparadas como anteriormente descrito, com massa de 5 kg cada. A este material adicionou-se o agente ligante (CaO), na proporção de 2% da massa do PAE para os ensaios em nível de laboratório e 3% da massa do PAE para os ensaios de bancada ($\text{Ca(OH)}_2/\text{Mg(OH)}_2$). Após, a mistura foi submetida a um procedimento de uniformização, que foi executado depositando-se a mistura em uma superfície adequada e efetuando-se o tombamento lateral alternado do material com auxílio de pequenos revolvedores, por cinco vezes para cada lado. Após, o material foi redistribuído em um círculo de altura aproximada de cinco centímetros, sendo após quarteado e separado em duas porções individuais, que foram remisturadas entre si até a homogeneização. Esta mistura, após pelotização, deu origem às pelotas que foram utilizadas nos demais ensaios. O mesmo procedimento, quando necessário, foi observado na preparação de lotes suplementares de mistura seca para pelotização.

6.3.4 Técnica de pelotização adotada

Para a confecção dos lotes de pelotas foi utilizado o disco pelotizador DN600, marca Engendrar, localizado no Laboratório de Siderurgia – LASID, localizado no Campus do Vale – UFRGS. O equipamento possui dois discos de pelotização confeccionados em aço inox, intercambiáveis, de 40 e 60 cm de diâmetro cada e sistema de controle da rotação do disco. Dispõe ainda de mecanismo de regulagem do ângulo do disco de pelotização. As pelotas utilizadas neste estudo foram confeccionadas com o disco de 40 cm de diâmetro, rotação de 35 rpm (sentido anti-horário) e inclinação do disco de 53°. A alimentação e umidificação da mistura PAE + Cal foi feita manualmente em razão do equipamento não dispor de sistema automático para estas funções. O controle do processo é visual, requerendo uma certa experiência do operador.

Verificou-se nos trabalhos preliminares de pesquisa do ligante que a pelotização do PAE apresenta algumas dificuldades, principalmente de incorporação no material da água necessária à pelotização. Isto pode ser em razão de que a coleta das poeiras nos sistemas de despoeiramento das aciarias estudadas é feita à seco. Desta forma, as poeiras apresentam em geral baixo teor de umidade (~1%). Isto confere ao PAE um caráter inicial hidrofóbico, o que dificulta o crescimento e a conformação das pelotas no disco de pelotização.

Por este motivo, após ensaios preliminares, adotou-se uma técnica de pelotização contínua para preparação dos lotes correspondentes a cada usina. Neste procedimento, o material a ser pelotizado é introduzido aos poucos e continuamente no equipamento de pelotização. Ao mesmo tempo, a água necessária à aglomeração das partículas é aspergida sobre o material e as pelotas se formam e saem do disco continuamente. A seguir descreve-se o detalhamento da operação de pelotização a qual ocorre através das seguintes etapas:

- a) preparar a mistura de PAE e ligante (CaO ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$), conforme item 6.3.3;
- b) preparar previamente a quantidade estimada de água a ser consumida no lote de pelotas que está sendo confeccionado, a qual fica à disposição do operador em aspersores manuais (~20% da massa seca de mistura a ser pelotizada);
- c) ligar o equipamento, verificando a rotação e o grau de inclinação do disco de pelotização;
- d) iniciar a colocação da mistura de PAE e CaO juntamente com a aspersão de água. Na Figura 44 é observado o início do processo, onde começa a formação de pelotas, porém ainda com água insuficiente para sua conformação;



Figura 44. Início do processo de pelotização da mistura PAE + CaO .

- e) na sequência, Figura 45, ir adicionando água continuamente, a qual promove e ajusta a conformação das pelotas. Este modo de operação favorece o crescimento e a aglutinação das pelotas menores entre si. Na medida em que as pelotas crescem, com a adição de água, percebe-se o momento onde a umidade começa a ficar excessiva pela formação de um “vazio” no centro do movimento circular das pelotas, como se observa na Figura 46, local assinalado com a seta;



Figura 45. Conformação das pelotas.



Figura 46. Saturação de água e formação de “vazio” ao centro, assinalado com seta.

- f) quando ocorre a formação do “vazio”, deve-se introduzir novas quantidades de mistura seca de modo a impedir a aglutinação excessiva, reduzindo-se a aspersão de água. A mistura seca se deposita sobre as pelotas úmidas, formando uma nova camada e absorvendo o excesso de água, conforme se visualiza na Figura 47.



Figura 47. Efeito da adição de mistura seca às pelotas úmidas.

Neste sistema, o tamanho das pelotas e o tempo de residência da mistura PAE + Cal no equipamento é função da taxa de adição da mistura e de água. As pelotas formadas saem naturalmente na base do disco pela ação da gravidade (ângulo de repouso) e a força centrífuga exercida nas pelotas, sendo coletadas em uma bandeja. As pelotas com o intervalo de diâmetro escolhido ($\varnothing > 8,0$ mm ou $4 < \varnothing < 8,0$ mm) são separadas com peneiras e as menores retornam ao pelletizador.

A quantidade de água necessária à confecção das pelotas é estabelecida visual e operacionalmente em função da técnica de pelletização adotada, sendo aquela que tem capacidade de produzir pelotas com qualidade aceitável para o processo de redução do teor de cloro adiante descrito. O teor de água das pelotas foi verificado por secagem de amostras de 100 g das pelotas prontas (verdes) de diversos lotes, na temperatura de 105°C, encontrando-se valores médios de 18,0 % para as usinas AECSS e ACSS e de até 20% para a usina ACCS. Durante a confecção das pelotas, o operador pode avaliar qualitativamente o andamento do processo mediante um ensaio expedito que consiste em tomar uma pelota e esmagá-la entre o polegar e o indicador. A deformação resultante, em forma de moeda com trincas, sem esfarelamento, indica que o teor de umidade está em níveis aceitáveis. Na preparação das pelotas para os ensaios de bancada, adiante descritos, foi possível a preparação de pelotas na taxa de até 40 kg/h por este procedimento.

Nas Figuras 48 e 49 observa-se pelotas confeccionadas com as poeiras das usinas ACSS e ACCS, respectivamente.



Figura 48. Pelotas produzidas com PAE de usina siderúrgica ACSS.



Figura 49. Pelotas produzidas com PAE de usina siderúrgica ACCS.

6.3.5 Ensaios de qualidade e características das pelotas

São apresentados na sequência ensaios para caracterização de propriedades físicas e químicas das pelotas.

I) Testes de queda

Com a finalidade de mensurar a resistência ao manuseio das pelotas recém formadas, efetuou-se em todos os lotes confeccionados ensaios de queda. Neste ensaio utilizou-se o método de avaliação de pelotas verdes (pelotas recém preparadas) sugerido por Meyer (1980). Inicialmente, separa-se do lote em questão uma amostra aleatória de 10 pelotas com diâmetros entre 8,0 e 10,0 mm.

O ensaio é feito tomando-se uma pelota por vez, deixando-a cair de uma plataforma situada a 460 mm de altura do ponto de impacto. O local de impacto é uma superfície rígida, confeccionada em aço. Anota-se o número de quedas necessárias ao rompimento de cada pelota. O resultado é a média do número de quedas do lote testado. Segundo Meyer (1980), pelotas verdes com resistência média igual ou superior a quatro quedas são satisfatórias.

II) Testes de resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram efetuados com pelotas das três usinas (AECSS, ACSS e ACSS) com tempo de cura de 30 dias, selecionando-se aleatoriamente 10 pelotas com diâmetros entre 8,0 mm e 10,0 mm de lotes de pelotas de cada usina. Os testes foram realizados em pelotas antes e após o processo de remoção do cloro. Estes ensaios foram efetuados no equipamento de ensaios de compressão marca Instron Mod 3369 com célula de carga de 2kN, e velocidade de compressão regulada de 1mm/min, existente no Laboratório de biomateriais & cerâmicas avançadas – Labiomat, localizado no Campus do Vale – Ufrgs.

O ensaio é feito tomando-se uma pelota por vez, posicionando-a entre os pontos de contato de pressão e acionando-se o equipamento até o rompimento da pelota. Este ensaio foi também aplicado a uma amostra de pelotas confeccionadas com PAE da usina AECSS, utilizando Ca(OH)_2 como ligante, fabricadas em equipamento industrial, para fins de comparação com as pelotas confeccionadas em laboratório.

III) Testes qualitativos de resistência química

Com o objetivo de verificar a resistência das pelotas à vários agentes químicos, desde a água até possíveis reagentes que possam ser empregados no processamento posterior das pelotas, foram feitos ensaios envolvendo as seguintes soluções:

- água deionizada em temperatura ambiente (25°C) e à 80°C;
- solução de carbonato de sódio a 5% em massa na temperatura ambiente e a 60°C;
- solução de hidróxido de sódio nas concentrações de 5, 10, 15 e 20% em massa na temperatura ambiente e a 60°C;
- soluções salinas (KCl e NaCl) a 20 % em massa na temperatura ambiente e a 60°C;
- solução de NH_4Cl a 5 e 10% em massa na temperatura ambiente e a 60°C;
- solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 5 e 10% em massa na temperatura ambiente e a 60°C;
- solução de ácido acético a 5% em massa em temperatura ambiente;
- solução de ácido sulfúrico a 5% em massa em temperatura ambiente.

Cada ensaio foi efetuado individualmente, colocando-se 100 g de pelotas com tempo mínimo de cura de 30 dias, confeccionadas com poeiras das usinas em um frasco erlenmeyer de 250 mL, adicionando-se após a solução de teste, deixando-a em contato por 2 horas nas temperaturas indicadas e após repouso por mais 2 horas. O resultado é feito por avaliação visual, constatando-se ou não a degradação da amostra e expresso como “suporta” ou “não suporta”.

IV) Densidade aparente

Com auxílio de um copo bécker graduado de 1000 mL, enche-se com as amostras de pelotas a serem aferidas e nivela-se na marca. Após pesa-se o conteúdo e multiplica-se por 1000, obtendo-se o valor da densidade aparente das pelotas em kg/m^3 .

V) Ângulo de repouso

É o ângulo formado pela superfície da pilha de material com a superfície horizontal onde está depositado. O ângulo de repouso é uma função da granulometria, forma, umidade, grau de compactação e métodos de formação da pilha. Determina-se experimentalmente, fazendo-se com que o material flua por um funil e caia, livremente, sobre uma superfície. A altura (h) e o diâmetro do cone (2r) resultante são medidos e o ângulo de repouso Θ pode ser calculado através de $\tan \Theta = h/r$.

VI) Caracterização microestrutural das pelotas e dos compostos de cloro existentes

Para esta caracterização utilizou-se de microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), através do equipamento MEV JSM 5800 existente no Centro de Microscopia Eletrônica - CME, localizado no Campus do Vale – UFRGS. As amostras foram acopladas em suportes apropriados e metalizadas previamente com platina. Este procedimento foi utilizado para identificar e avaliar as estruturas que contêm cloro nas pelotas antes e após a implementação do processo de redução do teor de cloro.

6.4 Avaliação do processo para redução do teor de cloro no PAE.

Dispondo-se das pelotas de PAE das três usinas (AECSS, ACCS e ACSS), foram efetuados ensaios de lixiviação com objetivo de avaliar duas possíveis técnicas. Esta pode ser considerada a parte central do estudo para o desenvolvimento do processo de redução do teor de cloro do PAE. Neste tópico é feita uma avaliação da eficiência e dinâmica de cada técnica e uma correlação com dados de lixiviação de poeiras da literatura e da indústria. Considerando também que se trata de um processo em meio aquoso, cujo principal impacto ambiental é a geração de efluentes, efetuou-se uma avaliação dos principais cátions encontrados nas soluções originadas do processamento das pelotas.

Na primeira etapa, referente aos testes em nível de laboratório e laboratório estendido foi utilizada técnica de extração em estágios múltiplos (seção 4.5.2, item a). Nestes ensaios as pelotas são colocadas em recipientes adequados e totalmente cobertas por água deionizada. Após determinado tempo a solução resultante é drenada e monitorada em parâmetros de interesse, repetindo-se o processo em cada estágio. Numa segunda etapa foram executados ensaios de lixiviação de bancada, onde quantidades maiores de pelotas foram empregadas (75 kg). Nestes ensaios, as pelotas colocadas em contêineres plásticos foram lixiviadas por aspersão. Nesta técnica as pelotas são borrifadas em sua superfície livre com água deionizada e/ou soluções salinas, em volumes pré-determinados, em três modalidades distintas. As soluções drenadas foram monitoradas como adiante se descreve.

Ao final, através dos dados obtidos nos ensaios de lixiviação em nível de laboratório, foi feita uma extensão teórica do processo para utilização de estágios em contracorrente, com base em princípios e metodologia proposta por McCabe e Smith (seção 4.5.2, item b).

Nas Figuras 50 e 51 pode ser observada uma representação esquemática das duas técnicas adotadas.

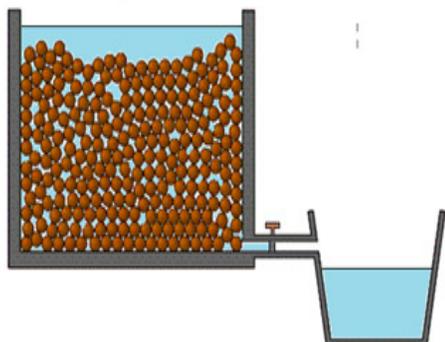


Figura 50. Técnica de lixiviação por imersão, em estágios múltiplos.

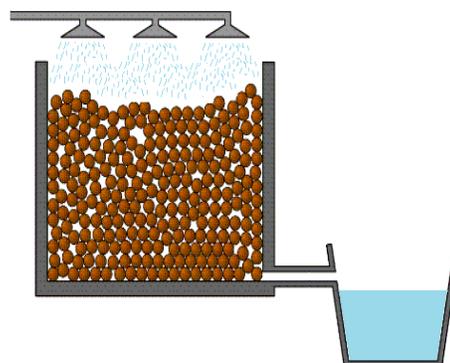


Figura 51. Técnica de lixiviação por aspersão.

Um diagrama de blocos mostrando em linhas gerais o direcionamento da avaliação do processo de redução de cloro no PAE, considerando as duas técnicas adotadas e suas variantes, pode ser visualizado na Figura 52.

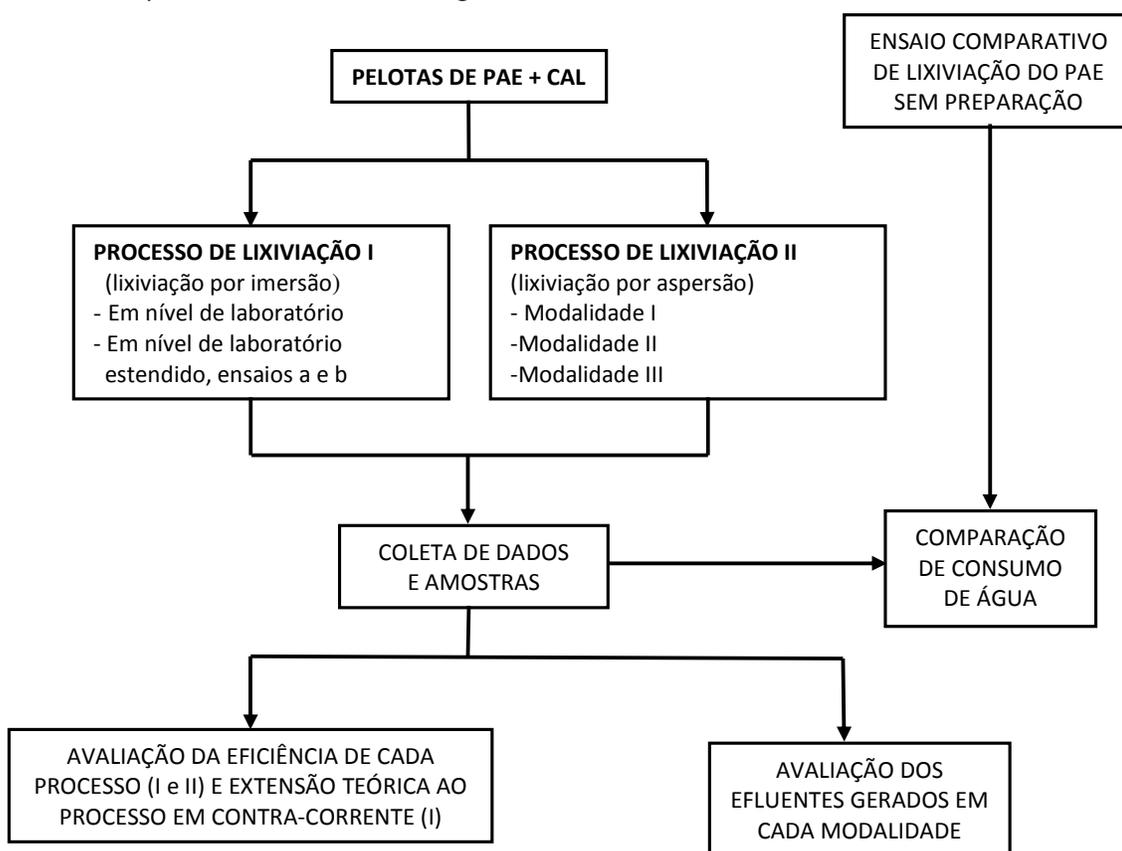


Figura 52. Sistematização dos ensaios para avaliação das técnicas de lixiviação das pelotas.

6.4.1 Ensaio comparativo de lixiviação de poeiras sem preparação

Apesar de existirem referências na literatura acerca do volume necessário de água para desclorar poeiras de aciaria (entre 3 e 5 vezes a massa das poeiras), efetuou-se um ensaio comparativo de redução do teor de cloro por lixiviação aquosa em etapas nas poeiras das usinas AECSS, ACCS e ACSS, observando que esta é a técnica geralmente utilizada. Para esta finalidade foi preparada 1 kg de amostra composta de cada uma das usinas, previamente seca a 105°C por 24 horas, colocada individualmente em funil apropriado, sobre papel de filtro. Estas amostras foram lixiviadas com água deionizada (T=25°C) em etapas de 500 mL cada, totalizando 5000 mL para cada amostra. Conhecendo-se o teor de cloro inicial de cada uma das amostras e medindo-se o volume de solução extraída em cada etapa, pôde-se calcular a massa de cloro extraída e identificar o ponto (volume total de água consumida) onde é atingida a concentração de cloro residual $\leq 0,3\%$. Os cálculos foram feitos conforme indicado no tópico 6.4.2, item “a”. Foi também medida a quantidade de água retida pelas poeiras após 24 horas de repouso, em contato com o ar, através de secagem de uma amostra a 105°C em estufa. Este valor e o volume total de água utilizado foram comparados com os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação das pelotas de PAE.

6.4.2 Ensaios de lixiviação das pelotas em nível de laboratório

Nos ensaios iniciais em nível de laboratório, as pelotas confeccionadas com as misturas de PAE das diversas usinas foram armazenadas em contato com o ar para um período de cura entre 7 e 15 dias. Em sequência, foram submetidas a ensaios de lixiviação em estágios múltiplos por correntes cruzadas (seção 4.5.2, item a), objetivando a redução do nível de cloretos e comparação com a lixiviação direta das poeiras (item 6.4.1). Para este fim, as pelotas foram classificadas por tamanhos. Esta classificação foi feita com objetivo de verificar o comportamento cinético da lixiviação dos sais solúveis em dois intervalos diferentes de diâmetros de pelotas:

- pelotas com diâmetro entre 8 e 12,5 mm - $8,0 < \varnothing < 12,5$ mm;
- pelotas com diâmetro entre 4 e 8,0 mm - $4,0 < \varnothing < 8$ mm.

Nestes ensaios de lixiviação as pelotas do diâmetro escolhido foram submetidas a uma extração com água dos sais solúveis mediante etapas sucessivas de lixiviação (estágios).

Os ensaios foram feitos simultaneamente para as três usinas, com água em temperatura ambiente (25°C) e em 60°C, com objetivo de verificar a influência da temperatura da água no processo. A seguir, descreve-se em detalhe as etapas destes ensaios.

- I) Separa-se previamente do lote de pelotas de cada usina a ser ensaiado uma porção de aproximadamente 50 g para *avaliação do teor de umidade do dia*, executado mediante secagem desta porção em estufa a 105°C durante 24 horas. Isto é feito levando-se em conta que o teor de água das pelotas pode sofrer alterações ao longo do tempo em função da cura, condições climáticas e outros fatores. Isto é realizado para fins de comparação em mesmas bases (base seca) e considerando que poderá existir alterações na umidade nos vários lotes processados em dias diferentes. Procedeu-se a esta avaliação para cada amostra composta ensaiada (AECSS, ACCS e ACSS). O teor de umidade obtido é utilizado para corrigir a massa de pelotas utilizada em cada ensaio.
- II) Para os ensaios de lixiviação são colocados lotes de 500 g de pelotas da classificação de diâmetro escolhido em funis de separação com capacidade de 01 Litro. Após, adiciona-se 250 mL de água deionizada (*quantidade necessária para cobrir as pelotas*), na temperatura de ensaio escolhida (25 ou 60°C) para a 1ª extração e deixa-se em equilíbrio com as pelotas durante 30 minutos, anotando-se o tempo de início e fim da extração. Transcorrido a passagem do tempo, drena-se a solução de sais lixiviada, aferindo-se o volume drenado, e reserva-se para avaliação posterior. O tempo de extração adotado foi estabelecido em função de ensaios prévios.
- III) Analogamente, a partir da segunda extração é feita uma adição de somente 200 mL de água deionizada. Isto se deve a que as pelotas encontram-se já “saturadas” de água e este volume é suficiente para cobrir as pelotas. Segue-se o mesmo procedimento descrito na alínea “II”, com relação ao tempo de equilíbrio e a drenagem e coleta da solução de sais.
- IV) Executam-se quantas etapas de lixiviação forem julgadas necessárias em vista do objetivo de redução do teor de cloro a ser alcançado. O número de etapas de lixiviação foi estabelecido inicialmente em sete para as usinas com menor teor de cloro (AECSS e ACCS) e em oito para a usina com maior teor de cloro no PAE (ACSS).

Na Figura 53 observa-se a montagem do sistema de lixiviação, já com as pelotas colocadas dentro dos funis de separação. Observa-se logo acima da torneira de separação a

colocação de um cilindro confeccionado de esponja polimérica com diâmetro aproximado de 2,0 cm. Este dispositivo tem finalidade de evitar que particulados provenientes das pelotas possam causar obstrução do estreito canal de drenagem das torneiras de vidro. Ao fundo visualizam-se frascos Erlenmeyer com capacidade de 400 mL já preparados para a coleta das soluções, identificados, e com o número da extração correspondente.



Figura 53. Montagem para execução dos ensaios de lixiviação das pelotas em nível de laboratório: à esquerda ACCS, ao centro ACSS e à direita AECSS.

Em seqüência, encontram-se detalhados os procedimentos adotados para cálculo da massa retirada de cloro em cada extração e para avaliação dos cátions extraídos juntamente com o cloro.

a) Ensaios analíticos e cálculo da massa de cloro retirada em cada etapa.

Através da aferição do volume total drenado em cada extração é possível avaliar a massa de cloro retirada em cada etapa. O procedimento analítico é o mesmo descrito no item 6.1.3 (método de Mohr adaptado) porém, calculando-se a massa de cloro presente no volume total de solução extraída. Com o valor corrigido da massa das pelotas, conforme item 6.4.2, alínea "I", conhece-se a massa total de cloro no lote de pelotas em ensaio e pode-se acompanhar a evolução do processo de remoção do cloro. As etapas do procedimento são as seguintes:

- 1 - a partir das soluções provenientes de cada extração, separar uma alíquota cujos volumes variam de 2, 5, 5, 10, 15, 20, 20 e 25 mL respectivamente da 1ª até a 8ª extração para fins de avaliação da massa de cloro extraída. Colocar cada uma destas

- alíquotas num frasco Erlenmayer de 300 mL e diluir com aproximadamente 50 mL de água deionizada. A variação no volume da alíquota tomada é em razão da diferente concentração de cloro dos extratos e da concentração do reagente titulante de nitrato de prata (~0,1N).
- 2 - obter um fator de correção F (multiplicador) para avaliar a massa total de cloro presente em cada extrato que é calculado dividindo-se o volume total extraído em cada etapa de lixiviação pelo volume da alíquota separada para titulação.
 - 3 - separar aproximadamente 100 mL de cada solução extraída, em frascos identificados, para exame posterior de cátions dissolvidos.
 - 4 - calcular a massa de cloro retirada em cada extração utilizando-se da seguinte fórmula:

$$\text{massa de Cl retirada} = \frac{\text{volume titulado (sol. AgNO}_3\text{)} \times \text{normalidade (sol. AgNO}_3\text{)} \times 35,45 \times F}{1000}$$

- 5 - transcrever os valores da massa de cloro removida para uma tabela, avaliando a remoção cumulativa em cada etapa de extração e identificando o ponto onde foi atingida a meta de redução de cloro (<0,3%), comparando com a eficiência ideal.

b) Avaliação de cátions lixiviados.

A avaliação dos cátions majoritariamente presentes nos extratos aquosos provenientes das etapas de lixiviação é um parâmetro que possibilita fazer uma estimativa preliminar do tipo de efluentes que podem vir a ser gerados no processo. Após a coleta das alíquotas para análise do teor de cloretos, os extratos foram submetidos à análise dos seguintes cátions: K, Na, Ca, Zn, Fe, Cd, Cr e Pb. A escolha destes cátions ocorreu em razão de: (i) elevado percentual em massa no PAE de alguns elementos (Fe, Zn, Ca); (ii) elementos que conferem periculosidade (Cd, Pb, Cr) e (iii) elementos vinculados à presença do cloro (K, Na). Estes cátions foram determinados através de análise quantitativa por Espectroscopia de Emissão Atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP – AES). A leitura dos extratos aquosos foi realizada no equipamento marca Perkin Elmer ICP-OES mod 7300, localizado no Laboratório de Análises de solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS. A tabela completa dos dados encontra-se no Apêndice II e no capítulo referente aos resultados é apresentada uma tabela com a concentração acumulada até a etapa onde é atingida a meta de redução de cloro (<0,3%), considerando as correntes de efluente cruzadas (Σ dos efluentes).

6.4.3 Extensão dos dados de lixiviação em nível de laboratório para extração em contracorrente

Aproveitando-se dados obtidos nos ensaios em nível de laboratório, como massa de cloro nas pelotas, massa de sais extraídos, massa de água empregada e massa de água retida no sólido nas diversas condições de ensaio, efetuou-se a estimativa do número de estágios teóricos (N), num processo em contracorrente, necessários para atingir a meta de redução de cloro ao nível de 0,3%. Esta extensão foi feita para as usinas AECSS, ACCS e ACSS, conforme diagrama de correntes constante na Figura 54, sendo calculado com auxílio da equação de McCabe e Smith (equação 5), efetuando um balanço de massa para o primeiro estágio e utilizando a notação discriminada na seção 4.5.2, item b.

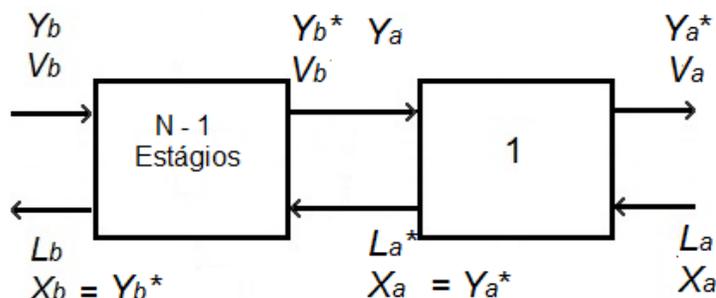


Figura 54. Diagrama de correntes de massa para o cálculo do número de estágios teóricos pela equação de McCabe-Smith.

Fonte: adaptado de McCabe e Smith (1976).

6.4.4 Ensaios de lixiviação das pelotas em nível de laboratório estendido

Com objetivo de aperfeiçoar o conhecimento da cinética da lixiviação e verificar a variação da eficiência do processo com o tempo e movimento da solução lixiviante, foram executados ensaios com quantidade maior de pelotas (5kg), distribuídas granulometricamente no intervalo entre 4 e 8 mm. Estes ensaios, feitos em duplicata (Ensaio A e B), foram realizados somente com pelotas do PAE da usina AECSS. As pelotas foram colocadas em recipientes cilíndricos confeccionados em vidro borossilicato, com altura de 55 cm e largura de 10 cm, providos de uma base interna de vidro sinterizado para o apoio das pelotas e de uma torneira posicionada na base para a drenagem da solução lixiviante. Nas Figuras 55 e 56 pode ser visualizada a montagem das pelotas acondicionadas na coluna de vidro, prontas para a execução do ensaio.



Figura 55. Aspecto geral da montagem.



Figura 56. Detalhe das pelotas no cilindro de teste.

Os ensaios foram realizados na temperatura ambiente, utilizando água da rede pública (conc. média cloro 2mg/L = 0,0002% em massa – DMAE/2014), e tiveram a finalidade de observar o comportamento da solução lixiviante em equilíbrio com as pelotas, o que é feito mediante o monitoramento da concentração de cloro com a recirculação da solução e o tempo. Também foi medida por diferença a quantidade de água máxima (solução lixiviante) retida pelas pelotas durante o ensaio e após 24 horas de repouso, através de secagem de uma amostra. O procedimento para a lixiviação encontra-se descrito a seguir:

1ª. Extração

- adicionar o volume de 2000 mL de água de lixiviação na coluna de vidro (cobrir totalmente as pelotas);
- aguardar o tempo de equilíbrio de 30 minutos;
- drenar a solução lixiviante, anotando o volume retirado (com a finalidade de verificar a quantidade retida nas pelotas) e fazer a coleta de uma amostra de 50 mL para análise de cloro;
- reintroduzir a solução lixiviante restante, já utilizada, e aguarda-se novamente 30 minutos;
- após, drenar novamente a solução lixiviante, anotando o volume e retirar uma nova amostra de 50 mL para análise de cloro;
- repetir a recirculação com retirada de amostra uma terceira vez.

2ª e 3ª. Extração

- após a completa drenagem da 1ª extração (duração de 1 hora), fazer uma adição de 1800 mL de uma nova quantidade de água de lixiviação (cobrir totalmente as pelotas);
- aguardar o tempo de equilíbrio de 30 minutos;

- drenar a solução lixiviante, anotando o volume retirado e coletar uma amostra de 50 mL para análise de cloro;
- reintroduzir a solução lixiviante que restou e aguardar novamente 30 minutos;
- drenar a solução lixiviante, anotando o volume, e retirar nova amostra de 50 mL para análise de cloro;
- repete-se o procedimento uma terceira vez.

4ª Extração

- efetuar uma nova adição de água limpa com volume de 1800 mL, aguardar 30 minutos. Após, drenar e recircular sem retirada de amostra, aguardando-se mais 30 minutos.
- executar uma drenagem final, medindo o volume extraído e reservar uma amostra de 50 mL para análise do teor de cloro.

Ao final de cada ensaio, deixa-se o experimento em repouso por 24 horas, e após retira-se a amostra da coluna de vidro, separando-se 100 gramas de pelotas descloradas para avaliação do teor de umidade residual ou retida após o escoamento. O resultado analítico do teor de cloro das soluções, permite avaliar a cinética de dissolução dos cloretos solúveis em cada extração intermediária nas condições do experimento. Um balanço de massa, baseado no volume retirado em cada extração, permite avaliar a fração de massa de cloro retirada das pelotas em cada etapa, as quais, quando somadas, fornecem a eficiência global do processo de lixiviação simples em estágios múltiplos nas condições do experimento. A taxa real de extração é comparada com a eficiência ideal. As pelotas descloradas resultantes dos ensaios feitos em duplicata foram guardadas em local arejado, sendo denominadas de amostra A e amostra B. Amostras de 1 kg destas pelotas com teor reduzido de cloro, após secagem natural, foram encaminhadas a uma empresa fabricante de cimento para avaliação do teor de cloro residual para fins de coprocessamento.

6.4.5 Ensaios de lixiviação das pelotas em bancada

Os ensaios de bancada foram realizados colocando-se lotes de 75 kg de pelotas em contêiner (caixa) de polietileno com dimensões úteis de 62 cm de comprimento, 41 cm de largura e 29,5 cm de altura. Nesta caixa foi instalado um registro na base para propiciar a drenagem das soluções e um estrado confeccionado em madeira impermeabilizada com verniz marítimo da marca Sparlak – Ypiranga. Este estrado foi ainda recoberto com uma tela

de polietileno com abertura de 2 mm, cuja finalidade foi manter as pelotas acima da base da caixa, evitando a obstrução da drenagem. A montagem empregada nestes testes pode ser visualizada nas Figuras 57 e 58.



Figura 57. Contêiner de polietileno.



Figura 58. Estrado para sustentação das pelotas durante os testes.

Nos ensaios, as pelotas posicionadas no contêiner são aspergidas de maneira uniforme com água proveniente da rede pública ou soluções salinas, conforme a modalidade do ensaio. A água ou solução percola através da camada de pelotas da parte superior para a base, dissolvendo e carreando os sais solúveis existentes nas pelotas. A corrente líquida é retirada continuamente pela torneira localizada na base e coletada. A drenagem é facilitada mediante a disposição da montagem na declividade aproximada de 2%.

A técnica de lixiviação por aspersão utilizada nestes experimentos se constitui de um somatório de extrações individuais – etapas de lixiviação, onde são utilizados “módulos” com volume de água ou soluções pré-definido, (entre 8 e 15 % da massa bruta de pelotas), conforme a extração. Em cada etapa o volume de solução drenado é recirculado no leito de pelotas até um nível de equilíbrio satisfatório na concentração de íon Cl^- na solução lixiviante da vez (exceto ensaio III), o que em geral demanda cinco a sete recirculações. O monitoramento deste equilíbrio pode ser obtido através de análise convencional do teor de Cl^- da solução ou através de método alternativo aproximado, que correlaciona a densidade da solução com o teor de cloro. Para a avaliação da densidade das soluções utilizou-se de um densímetro de bulbo marca Incoterm mod. 5582, escala 1,000 a 1,100.

Ao atingir-se a estabilidade da concentração de Cl^- (pode-se utilizar a estabilidade da densidade das soluções drenadas como um balizador deste equilíbrio), considera-se

encerrada a etapa de extração, e promove-se o esgotamento da solução lixiviante da vez. Após, deixa-se o experimento em repouso por uma hora (tempo para a drenagem da solução ainda em contato com as pelotas) antes de iniciar um novo módulo ou etapa de extração. As extrações baseadas neste conceito de “módulo”, são em número suficiente para alcançar o objetivo de redução de cloro ($\% \text{Cl} < 0,3 \%$). Para o monitoramento do processo foi executado o seguinte procedimento:

- a) estabelecer o volume de solução lixiviante da extração. Geralmente para a primeira extração é utilizado um volume equivalente a cerca de 15% da massa bruta das pelotas e para as demais entre 8 e 10%. Esta diferença é em razão da maior retenção de solução pelos sólidos (inertes) na primeira extração;
- b) medir a densidade das soluções drenadas com auxílio do densímetro;
- c) medir o teor de cloro existente na solução lixiviante durante a recirculação, se necessário, e ao final da extração (método descrito no item 6.1.3);
- d) medir a condutividade final de cada extração (condutímetro marca Digimed);
- e) medir o pH final de cada extração (equipamento marca Analion, modelo PM 608);
- f) quantificar a massa de sais dissolvidos na amostra final de cada extração mediante evaporação de 10 mL de solução lixiviante da vez em estufa, durante 24 horas a 105°C;
- g) aferir o volume total drenado em cada extração;
- h) confeccionar um balanço de massa para acompanhamento da retirada do cloro das pelotas, identificando-se o ponto de encerramento das extrações parciais ao atingir-se nível satisfatório de remoção de cloro para uma determinada aplicação.
- i) retirar uma amostra de 100 mL para monitoramento de parâmetros finais (itens b,c,d,e,f). Executar nesta amostra uma avaliação de cátions lixiviados (K, Ca, Zn, Fe, Cd, Cr, Pb, Na) por ICP no equipamento marca Perkin Elmer ICP-OES mod 7300, localizado no Laboratório de Análises de solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS sendo o resultado expresso em mg/L;
- j) ao ser atingido o número de extrações necessárias ao objetivo, retirar uma amostra das pelotas descloradas para avaliação da umidade residual;
- l) após 72 horas retirar as pelotas do contêiner e colocar em quatro baldes com capacidade de 15 L cada, para secagem ao ambiente. Após 30 dias de secagem, selecionar uma

amostra aleatória de pelotas com diâmetro próximo de 10 mm para avaliação de resistência mecânica após o processo de lixiviação.

A granulometria das pelotas em todos os ensaios situou-se majoritariamente na faixa entre 4 e 8mm (~65%) e entre 8 e 12,5 mm (~20%), aferidos por ensaio granulométrico. A aspersão e recirculação de água ou soluções foi feita mediante uma bomba submersa de pequenas dimensões, marca Sarlobetter mod. S90, e um difusor para espalhamento do líquido na forma de pequenas gotas sobre toda a interface livre das pelotas (parte superior, exposta ao ambiente). A aspersão foi realizada manualmente, cuidando-se de manter uma uniformidade de espalhamento, e intercalando-se na recirculação a taxa de $6,5 \text{ L.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ e $18 \text{ L.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ para evitar a formação de caminhos preferenciais e promover a ação da água ou solução sobre todas as pelotas. Na Figura 59 podem ser observadas as pelotas colocadas no contêiner e na Figura 60 a operação de lixiviação.



Figura 59. Pelotas posicionadas no contêiner.



Figura 60. Aspersão das pelotas com água ou soluções salinas.

Foram executadas quatro ensaios de bancada (Bancada I,II,III e IV), três destes com pelotas da usina AECSS, e um com pelotas da usina ACSS (maior teor de cloro), nas modalidades descritas a seguir:

I) Lixiviação com recirculação, utilizando somente água (pelotas das usinas AECSS e ACSS) – Bancada I e IV

Nesta modalidade de ensaio, em cada etapa, a solução lixiviante utilizada foi constituída somente de água captada da rede pública (conc. média de cloro $2\text{mg/L} = 0,0002\%$ em massa (Fonte: DMAE/2015)).

II) Lixiviação com recirculação, utilizando águas servidas de ensaio anterior – soluções salinas (pelotas da usina AECSS) – Bancada II

Nesta modalidade, foi utilizado como solução lixiviante na etapas de extração 1 a 4 os efluentes provenientes das etapas de extração de ensaio anterior (modalidade I), aplicada à pelotas da mesma usina (AECSS). Os efluentes das etapas 1 e 2 do ensaio anterior não foram utilizados (soluções concentradas). O principal objetivo deste ensaio foi verificar o potencial de redução de consumo de água e o aumento da concentração de sais com o reuso de soluções de processo. Na Tabela 19 encontram-se os dados referentes à origem das soluções utilizadas nas etapas de extração do ensaio de bancada II.

Tabela 19. Dados de referência das soluções de lixiviação empregadas no ensaio da modalidade II.

Etapa de extração	Origem da solução lixiviante (Bancada I, pelotas AECSS)	Densidade	Volume empregado (mL)
1	Mistura soluções extraídas etapas 3, 4 e 5	1,027	11.950
2	Mistura soluções extraídas etapas 6, 7 e 8	1,015	6950
3	Mistura soluções extraídas etapas 8 e 9	1,010	6950
4	Mistura soluções extraídas etapas 9 e 10	1,007	6950
5 a 10	Água da rede pública	~1,00	7000

III) Lixiviação sem recirculação, com passagem única de água no leito de pelotas (pelotas da usina AECSS) – Bancada III

O objetivo deste ensaio foi verificar o comportamento da lixiviação no caso de passagem única do fluxo de água no leito de pelotas, sem recirculação. Esta proposta pode ser útil em locais onde há favorecimento para o reuso de águas residuais de processo (com baixo teor de cloro) ou ainda para considerar a possibilidade de lixiviação em pilhas, onde a altura da coluna de pelotas é maior e esta modalidade, pela simplicidade, poderá ser atrativa.

Na Figura 61 visualiza-se um fluxograma que mostra as principais etapas da execução dos testes de bancada, nas modalidades I, II e IV.

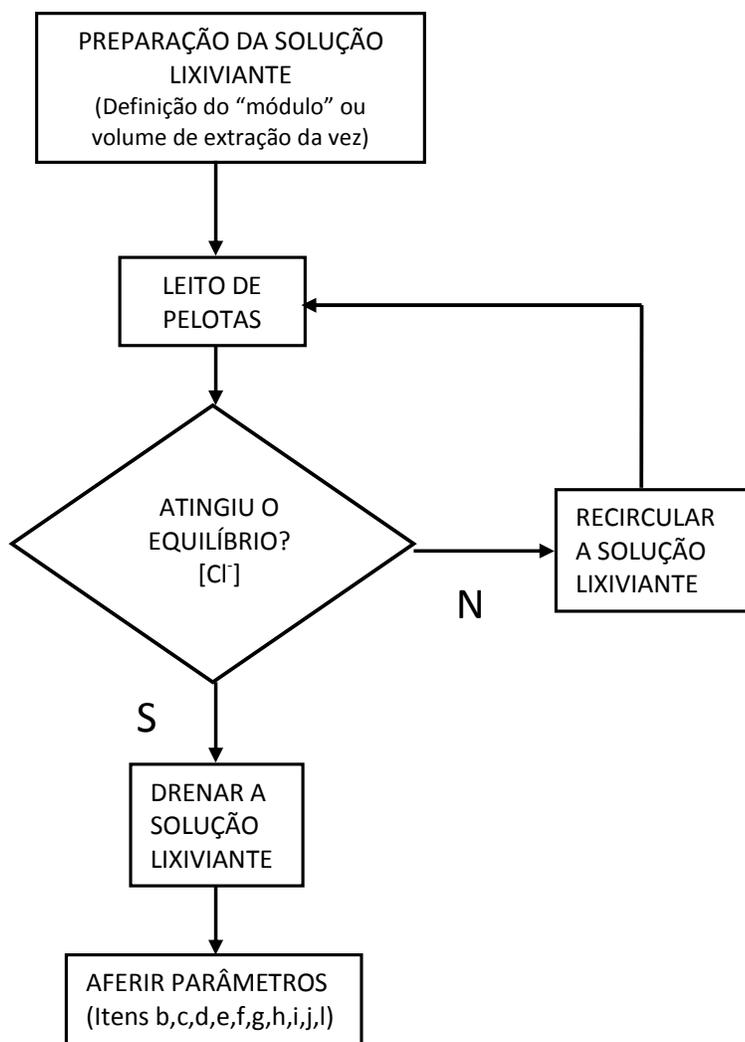


Figura 61. Etapas para a realização dos ensaios de bancada com recirculação de solução lixiviante (modalidade I e IV, somente com água e modalidade II, com soluções salinas).

Na sequência, no capítulo dedicado aos resultados e discussão, são apresentadas as tabelas completas com os dados destes ensaios juntamente com os demais resultados e a sua discussão, decorrentes da metodologia proposta nos eixos de I a IV, descritas anteriormente.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados a seguir, iniciando-se pelos dados referentes às poeiras de aciaria. Na sequência é apresentado o estudo qualitativo da passagem do cloro na aciaria elétrica juntamente com os resultados das análises do teor de cloro das impurezas existentes nas sucatas e de caracterização dos compostos solúveis de cloro das poeiras. Na parte referente ao estudo do processo de remoção de cloro em si, encontram-se primeiramente os dados referentes às pelotas e os resultados dos ensaios de remoção de cloro nas técnicas pesquisadas neste trabalho. Em paralelo à apresentação dos resultados é feita a discussão pertinente a cada caso.

7.1 Caracterização das amostras de PAE das usinas

Na caracterização das poeiras sob o ponto de vista deste trabalho, a informação a ser destacada é o levantamento do perfil da concentração de cloro de cada usina, vinculado às suas características de produção. Em segundo lugar, a análise elementar auxilia no entendimento das diferenças entre as três usinas, bem como sugere possíveis cátions associados ao cloro. As análises por DRX e granulométrica são complementares e dão um panorama geral sobre as poeiras utilizadas.

7.1.1 Resultados da avaliação do nível do teor de cloro no PAE nas usinas

Para melhor individualização, as amostras diárias coletadas nas usinas são rotuladas de A a J. Na Tabela 20 são apresentados os resultados da avaliação do teor de cloro nas poeiras da usina produtora de aços especiais com e sem utilização de sucata preparada com shredder - AECSS. Na Tabela 21 encontram-se os dados da usina produtora de aços comuns com preparação prévia da sucata com shredder - ACCS. Por último, na Tabela 22, encontram-se os dados da usina produtora de aços comuns sem pré-tratamento da sucata - ACSS.

Tabela 20. Teor de cloro (% em massa) em PAE de usina produtora de aços especiais com e sem shredder.

Amostra	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
% Cloro	1,92	1,84	1,79	2,02	2,32	2,02	1,60	1,86	1,92	2,69

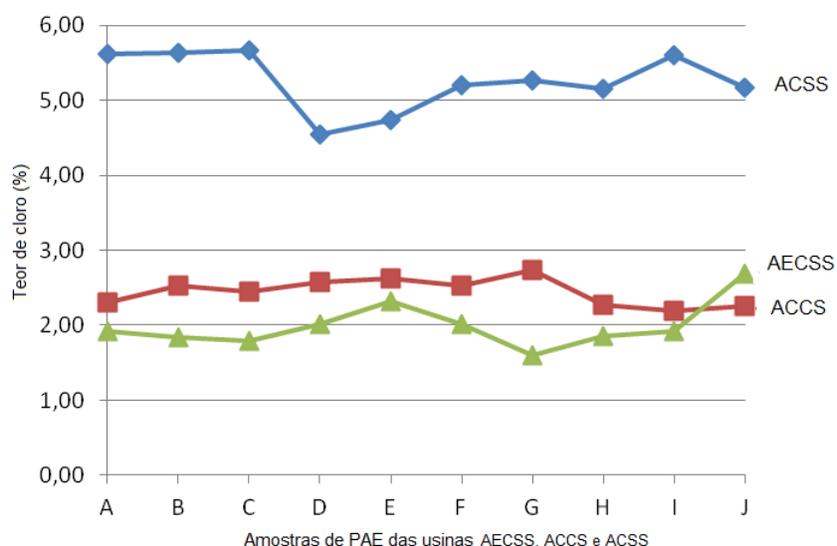
Tabela 21. Teor de cloro (% em massa) em PAE de usina produtora de aços comuns com shredder.

Amostra	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
% Cloro	2,28	2,48	2,41	2,53	2,58	2,49	2,53	2,23	2,16	2,02

Tabela 22. Teor de cloro (% em massa) em PAE de usina produtora de aços comuns sem shredder.

Amostra	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
% Cloro	5,61	5,63	5,67	4,55	4,74	5,20	5,26	5,16	5,60	5,17

Em sequência, para melhor visualização e comparação dos resultados, é mostrado na Figura 62 a plotagem em gráfico dos dados referentes ao perfil individual do teor de cloro para cada usina.

**Figura 62.** Perfil do nível de cloro da usinas AECSS, ACCS e ACSS.

Observando-se os dados, percebe-se a nítida influência da preparação da sucata nos níveis de cloro do PAE das usinas. Enquanto que para as usinas AECSS e ACCS os níveis encontram-se próximos entre si, na faixa entre 2 e 3%, para a usina produtora de aços comuns sem shredder (ACSS) - que não tem preparação da sucata, os níveis de cloro se situam em patamares bem mais altos, na faixa entre 5 e 6%, na maioria dos resultados. Assim, para os casos considerados, a preparação da sucata por “Shredder” mostra potencial para reduzir os teores de cloro no PAE gerado a partir destas sucatas em cerca de 50%, em comparação com usinas que não utilizam esta preparação.

Correlacionando estes resultados com dados da literatura (RECKZIEGEL, 2012), referentes à composição do “fluff” (Tabela 5), em especial em relação ao teor de cloro, verifica-se que a redução de compostos orgânicos nas sucatas através de preparação por trituradores tipo “Shredder”, melhora não só a produtividade dos fornos e a redução de contaminantes do aço mas também contribui para a redução do nível de cloro no PAE resultante, já que a quantidade de cloro que fica no “fluff” não entra no processo de fabricação do aço.

Comparando-se as usinas AECSS e ACCS entre si, observa-se um nível de cloro no PAE ligeiramente mais baixo para a usina AECSS, produtora de aços especiais. Isto pode ser explicado pela utilização na carga do FEA deste tipo de usina de lotes com sucatas de melhor qualidade, como estamparia ou fundidos por exemplo, as quais contêm menores quantidades de contaminantes, reduzindo-se em consequência a quantidade global de cloro que entra no processo.

A seguir, na Tabela 23 apresenta-se o resultado do teor de cloro das amostras compostas, preparadas como descrito no item 6.1.4

Tabela 23. Teor de cloro nas amostras de PAE de usinas AECSS, ACCS e ACSS (% de massa, b.s.)

Tipo de usina	AECSS	ACCS	ACSS
% Cloro	2,01	2,46	5,26

Os dados referentes ao teor de cloro das amostras compostas mostram o nível médio de cloro do PAE de cada usina e as diferenças apontadas anteriormente ficam em evidência. Deve-se considerar, entretanto, que os valores obtidos refletem a situação no momento da realização do estudo, podendo sofrer alterações motivadas principalmente por mudanças na composição da carga dos cestões. Sabe-se, por exemplo, que parte da carga do FEA é constituída por ferro-gusa, que é uma matéria-prima que para os efeitos práticos pode ser considerada sem cloro. Como o percentual de ferro-gusa na composição da carga fria do FEA pode variar em operação normal entre 5 a 25% (JONES, 2007; BADIA, 2012), a alteração na participação desta matéria-prima por razões técnicas ou econômicas, provoca modificações no percentual de outros tipos de matérias-primas (sucatas), o que pode levar a oscilações na quantidade de cloro que ingressa no processo.

Outra razão para variação no teor de cloro é a qualidade das sucatas empregadas. Muitas vezes, por questões logísticas, econômicas, competitividade ou aumento de produção, há redução da aquisição de sucatas de melhor qualidade. Com isto as usinas passam a utilizar sucatas de menor valor, ou disponíveis, as quais normalmente possuem uma maior presença de contaminantes (tintas, borrachas, etc.).

7.1.2 Caracterização das amostras compostas de PAE por ICP

A composição elementar das amostras compostas de PAE das usinas AECSS, ACCS e ACSS é apresentada na Tabela 24.

Tabela 24. Teor de metais e cloro em amostras compostas das usinas AECSS, ACCS e ACSS em percentagem de massa (%).

Elemento	AECSS (%)	ACCS (%)	ACSS (%)
Zinco	20,6	24,4	25,5
Ferro	30,2	21,5	22,4
Cálcio	2,5	2,4	2,0
Magnésio	1,3	1,7	1,4
Alumínio	0,45	0,20	0,38
Potássio	0,95	1,10	2,0
Sódio	0,96	0,98	2,0
Cádmio	0,01	0,03	0,03
Chumbo	0,92	1,2	2,2
Cromo	0,34	0,27	0,22
Bário	0,08	0,07	0,10
Níquel	0,02	0,01	0,01
Manganês	1,9	2,8	1,4
Cobre	0,17	0,14	0,30
Arsênio	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Selênio	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Cobalto	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Estanho	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Cloro	2,01	2,46	5,26

Observando-se o resultado da composição elementar do PAE das usinas, percebe-se que os elementos ferro e zinco são os componentes principais em todos os casos. Esta é uma característica geral de poeiras provenientes de fornos elétricos cuja carga, ou parte dela, contém sucata galvanizada (Tabela 6). Em razão do tipo de aço fabricado, o teor de zinco na poeira da usina AECSS é menor, já que utiliza sucata de melhor qualidade como matéria-prima em comparação com as outras usinas.

A usina ACSS é a que possui poeira com os maiores níveis de metais alcalinos sódio e potássio, além de chumbo e cobre. O teor mais elevado destes metais, em comparação com as outras usinas, pode ser creditado à maior quantidade de impurezas participantes da carga. Correlacionando com a concentração de cloro, é possível inicialmente presumir que este elemento na poeira pode estar em grande parte ligado a estes metais (Na, K e eventualmente Pb) uma vez que o teor mais alto de cloro da usina ACSS (Tab. 23) ocorre em paralelo à elevação do teor destes metais. Também se observa para esta usina que o cloro na poeira é o quarto maior elemento em abundância, após Ferro, Zinco e Oxigênio¹³. A presença significativa de cloro também se observa em algumas caracterizações de poeiras apresentadas na literatura, principalmente para países asiáticos (Tabelas 6 e 7). Considerando também os dados do teor de cloro em poeiras de usinas brasileiras e os dados obtidos neste trabalho, é possível supor de que em anos recentes as sucatas tem apresentado um aumento no percentual de impurezas contendo cloro. Finalmente, observando o teor de metais como cobre e chumbo nas poeiras avaliadas, verifica-se a influência da preparação da sucata por Shredder na redução da concentração destes metais no PAE.

7.1.3 Caracterização das amostras compostas de PAE por DRX

Os resultados obtidos pela análise por Difração de Raios X das amostras compostas das usinas AECSS, ACCS e ACSS encontram-se nas Figuras 63, 64 e 65 respectivamente. Foram identificadas por letras maiúsculas as principais espécies minerais presentes nos picos de maior relevância encontrados. Estes minerais estão identificados no quadro anexo às figuras.

¹³ O teor de oxigênio das poeiras varia entre 20 e 30% em grande parte dos casos (BUZIN, 2014), podendo ser avaliado através de análise química ou por estimativa, considerando-se que os metais se encontram no estado oxidado.

a) Resultado da análise por DRX do PAE da usina AECSS

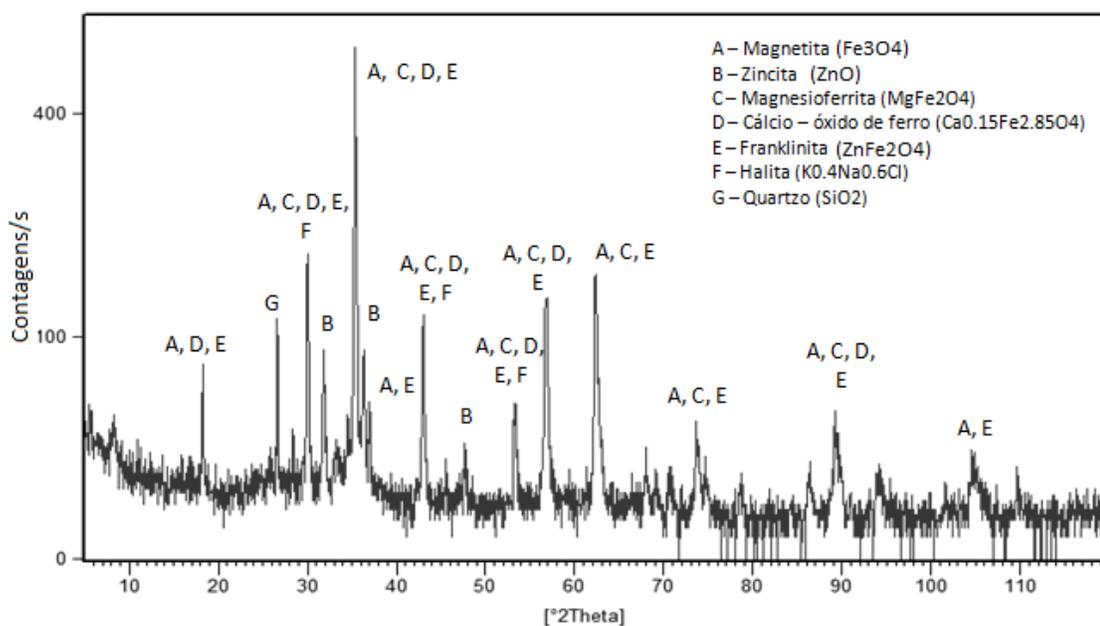


Figura 63. Difratoograma do PAE da usina AECSS.

b) Resultado da análise por DRX do PAE da usina ACCS

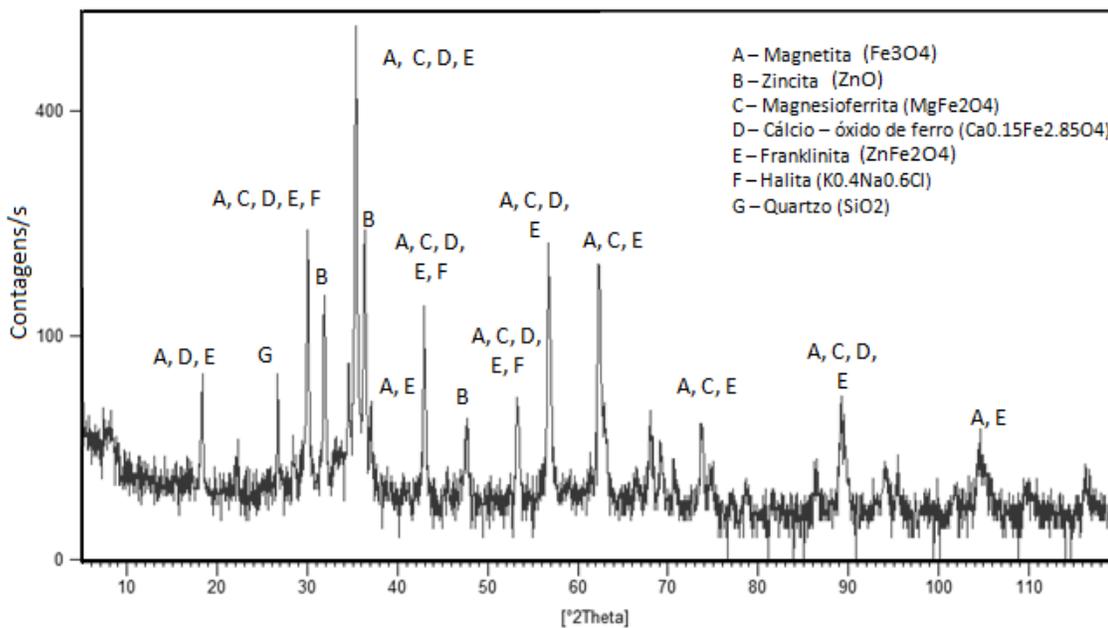


Figura 64. Difratoograma do PAE da usina ACCS.

c) Resultado da análise por DRX do PAE da usina ACSS

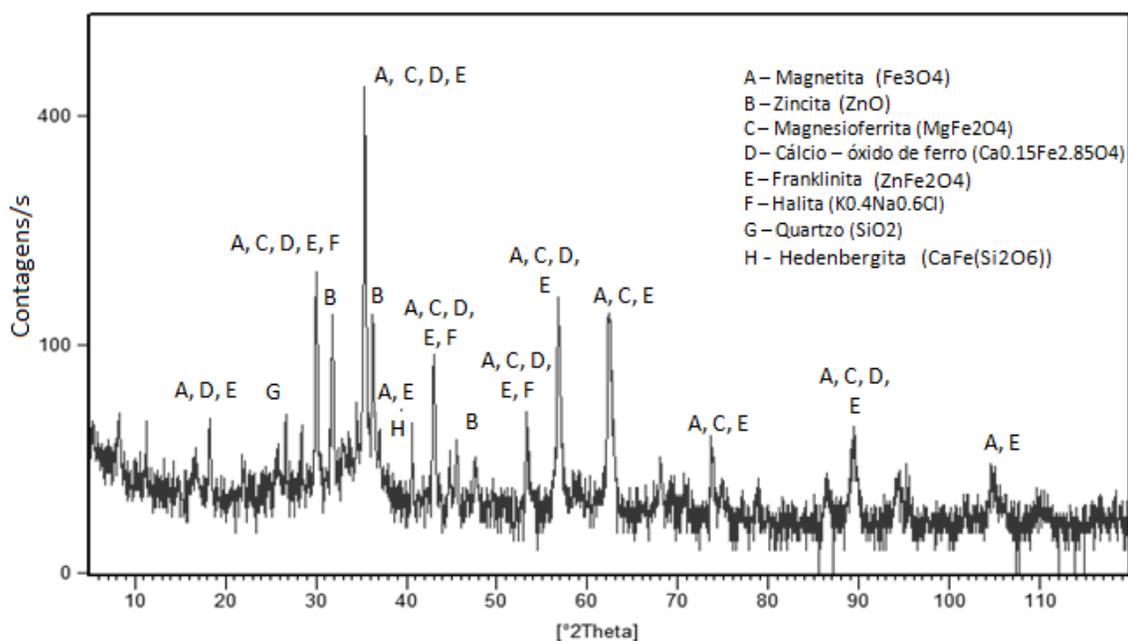


Figura 65. Difratograma do PAE da usina ACSS.

A distribuição das espécies minerais encontradas nas poeiras objeto deste estudo é em grande parte similar a dados de caracterização encontrados na literatura (MACHADO et al., 2006; SILVA, 2006), ressaltando-se a esperada variabilidade decorrente em grande parte das diferenças entre as usinas (sucatas empregadas e tipos de aço produzidos). Observando-se os difratogramas das poeiras pesquisadas, verifica-se que são semelhantes e a fase mais comumente encontrada é o espinélio (magnetita ou franklinita). Pode também ser observado uma sobreposição de picos, o que dificulta a identificação de minerais existentes em menores proporções, sendo este o caso dos cloretos. Verifica-se também que os picos referentes à zincita (ZnO) são mais salientes nas poeiras das usinas ACCS e ACSS, em comparação com a usina AECSS. O maior teor de zinco das poeiras daquelas usinas explica em parte esta constatação, já que tanto informações de caráter empírico, oriundas da literatura (NYIRENDA, 1991) quanto estudos termodinâmicos (BUZIN, 2013), indicam que o aumento do teor de zinco nas poeiras favorece o surgimento da fase zincita. A presença de quartzo (SiO_2) e ferritas de cálcio sugere a ocorrência de arraste de pequenas parcelas de materiais tipicamente pertencentes à escória, que se incorporam às poeiras de aciaria e são conjuntamente recolhidas por ocasião do abatimento na casa dos filtros.

7.1.4 Análise granulométrica das amostras compostas de PAE.

Os resultados da análise granulométrica das poeiras das usinas AECSS, ACCS e ACSS encontram-se respectivamente nas Figuras 66, 67 e 68.

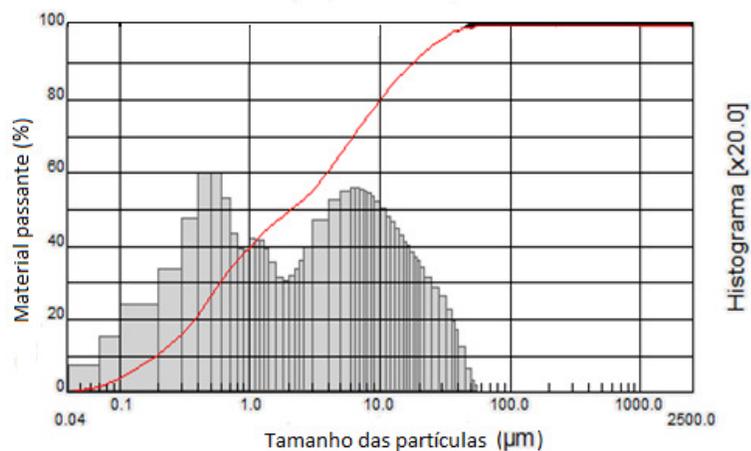


Figura 66. Distribuição granulométrica da poeira da usina AECSS.

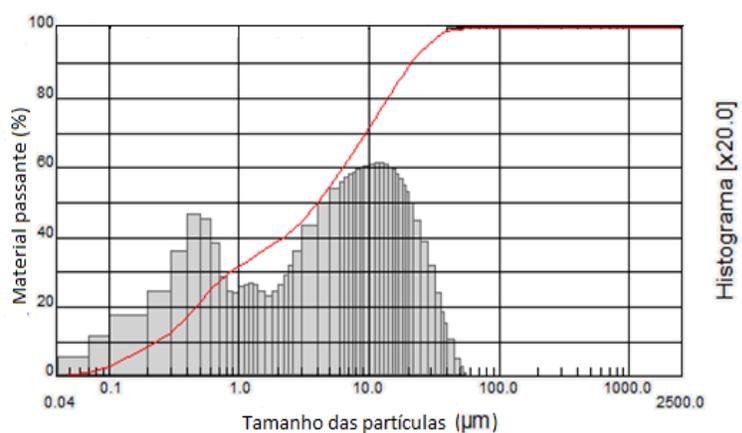


Figura 67. Distribuição granulométrica da poeira da usina ACCS.

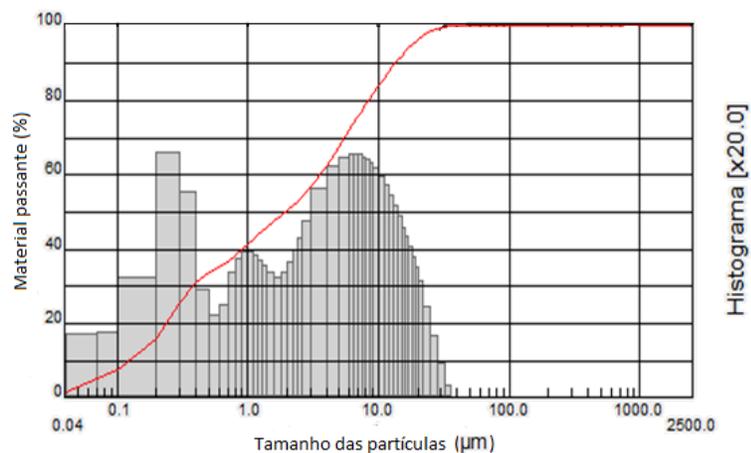


Figura 68. Distribuição granulométrica da poeira da usina ACSS.

A distribuição granulométrica das poeiras mostra que este resíduo se compõe de partículas de baixa granulometria. Uma comparação com dados encontrados na literatura (DUTRA *et al.*, 2006; CHIRILA & LUCA, 2011; SILVA, 2006) mostra resultados compatíveis porém com granulometria discretamente superior. Em todas as amostras a totalidade das partículas apresentou granulometria menor que 60 μm . Na Tabela 25 podem ser visualizados pontos de referência da análise granulométrica das usinas AECSS, ACCS e ACSS, destacando-se o D_{50} , que em todas as amostras situou-se abaixo de 5 μm .

Tabela 25. Dados comparativos da análise granulométrica das poeiras das usinas AECSS, ACCS e ACSS.

USINA	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	D_{100} (μm)	$D_{\text{MÉDIO}}$ (μm)
AECSS	2,08	17,74	< 60	6,04
ACCS	4,04	21,60	< 60	7,65
ACSS	1,94	13,33	< 40	4,63

7.2 Descrição e análise qualitativa da passagem do cloro no processo de aciaria elétrica

A descrição e análise da passagem do cloro no processo de aciaria elétrica a seguir apresentada considerou o possível comportamento de compostos orgânicos e inorgânicos contendo cloro associado à dinâmica do processo. Nesta análise, ainda incipiente, é inicialmente apresentada uma correlação entre as propriedades do cloro e a formação dos principais compostos inorgânicos portadores de cloro possíveis de serem formados, juntamente com uma descrição dos fluxos de massa e dos ambientes termodinâmicos associados. Após a discussão dos casos, apresenta-se também o resultado de análises para avaliação do teor de cloro de impurezas existentes nas sucatas, das emissões do processo e da caracterização dos compostos inorgânicos solúveis de cloro existentes nas poeiras.

7.2.1 O cloro e seus compostos no processo de aciaria elétrica

A passagem do cloro no processo de aciaria elétrica envolve fenômenos físicos e químicos onde ocorre a transformação das espécies químicas que contêm este elemento, ao longo das diversas condições termodinâmicas que se estabelecem durante o processamento

das matérias-primas. Apesar de que diversas práticas operacionais já se encontram consolidadas em grande parte das usinas, estes ambientes termodinâmicos são variáveis e dependem de cada etapa do processo, podendo também sofrer alterações em função das condições específicas de processamento de cada instalação.

O cloro é um elemento muito reativo, sendo digno de nota o poder de mobilização que apresenta em relação aos metais, principalmente alcalinos, formando cloretos¹⁴. Segundo Birat *et al.*(2001), a principal fonte do cloro e dos compostos orgânicos voláteis gerados no processo de aciaria elétrica é a sucata contaminada com materiais de origem orgânica, tal como polímeros, tintas, óleos, resíduos de borracha e outros, além de cloretos inorgânicos eventualmente presentes.

Em razão disto, existe o potencial de interferência do cloro nos equilíbrios termodinâmicos que tendem a formar as espécies químicas comumente encontradas principalmente nas poeiras e nos gases, as quais são ainda influenciadas pela passagem no sistema de exaustão e despoeiramento. O cloro pode formar vários cloretos metálicos, sendo alguns deles estáveis em alta temperatura, principalmente de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Estes cloretos são em geral voláteis nas temperaturas comumente encontradas na aciaria elétrica. Na Tabela 26 podem ser visualizados dados referentes aos pontos de fusão e ebulição, a 1 atm, de alguns destes cloretos metálicos.

Tabela 26. Pontos de fusão e ebulição a 1 atm de alguns cloretos inorgânicos (°C).

Espécie química	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
PbCl ₂	501	954
CaCl ₂	772	> 1600
MgCl ₂	712	1412
KCl	790	1500
NaCl	800,4	1413
ZnCl ₂	283	732

Fonte: Perry & Chilton (1980).

¹⁴ A reatividade do cloro é utilizada em vários processos metalúrgicos, como por exemplo, a metalurgia extrativa do titânio e do zircônio (VIGNES, 2012). Estudos também têm sido efetuados buscando a recuperação de metais das poeiras de aciaria (zinco e chumbo) através de cloração seletiva, como foi visto no capítulo 4, seção 4.4.4.

Entretanto, sabe-se que a tendência para formação de uma determinada espécie química num sistema termodinâmico onde há vários elementos constituintes, como é o caso da aciaria elétrica, vai depender de vários fatores. Dentre estes fatores encontra-se a atividade de cada elemento, a temperatura, a maior estabilidade relativa da espécie química considerada em relação aos outros compostos de mesma natureza possíveis de serem formados na mesma condição (ΔG° de formação), as possíveis mudanças de composição do sistema ao longo do tempo e as condições cinéticas mais ou menos favoráveis para atingir o equilíbrio.

Pode-se então inferir que as mudanças nas espécies químicas portadoras de cloro na aciaria elétrica vão depender em grande parte do percentual relativo de cloro que entra junto com a carga no processo, a composição da carga em termos dos demais constituintes, as propriedades físicas e químicas dos compostos formados e as demais condições termodinâmicas e cinéticas imperantes em cada etapa do processo. Para exemplificar, a Figura 69 mostra parte de um diagrama de energia livre de formação de alguns cloretos (Diagrama de Ellingham para cloretos) e a Figura 70 mostra a afinidade relativa de alguns elementos com o oxigênio e o cloro.

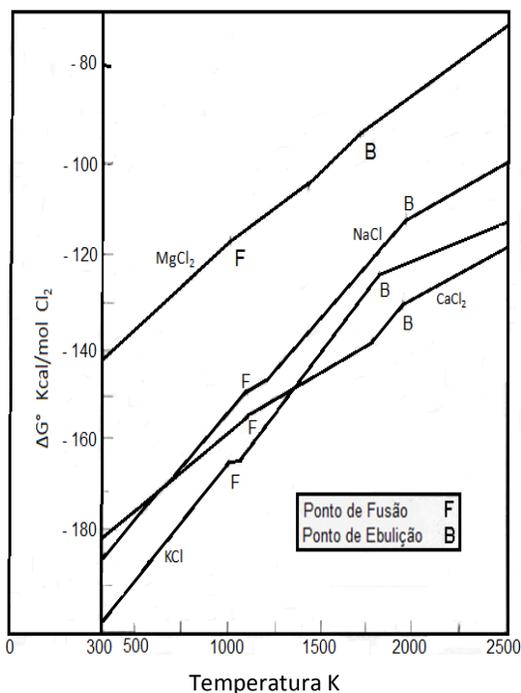


Figura 69. Energia livre padrão de formação de alguns cloretos metálicos.

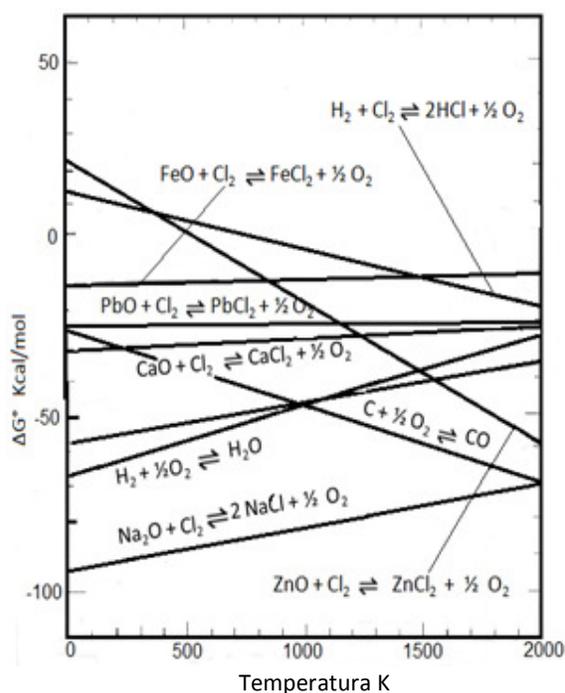


Figura 70. Afinidade relativa de alguns elementos com o oxigênio e o cloro.

Estes diagramas, específicos para compostos inorgânicos, mostram a relativa estabilidade de cloretos metálicos em situações possíveis de serem encontradas no processo de aciaria elétrica (altas temperaturas), e de óxidos metálicos em equilíbrio com o cloro, mostrando que em geral, os cloretos de metais alcalinos e alcalino-terrosos encontram-se entre os mais estáveis (menor ΔG° de formação), numa situação teórica de equilíbrio termodinâmico.

A passagem do cloro pelo processo de aciaria elétrica inicia-se pelo carregamento do FEA com as matérias-primas (sucatas, cales, etc...). Durante o processamento são geradas três correntes de massa de saída: (a) aço líquido, (b) escórias e (c) emissões, compostas de gases e poeiras. Para uma avaliação preliminar qualitativa da presença do cloro nas diversas correntes do processo, são feitas as seguintes considerações:

- a) na operação normal do FEA, as correntes correspondentes ao aço líquido e à escória somente saem do equipamento ao final de cada corrida e encontram-se numa temperatura próxima aos 1650°C;
- b) as emissões, ao contrário, são geradas em todas as fases de processamento;
- c) os compostos mais simples de cloro (HCl, Cl₂) encontram-se no estado gasoso mesmo na temperatura ambiente; já os cloretos com maior probabilidade de serem formados possuem em sua maioria pontos de fusão e ebulição abaixo da temperatura mais alta de processo (Fig. 61 e Tab. 24);
- d) o cloro é muito reativo, portanto é um gás que em princípio não se dissolve sem reagir no banho metálico; os eventuais cloretos inorgânicos formados a partir de reações do cloro (ou HCl) com metais existentes na carga são muito pouco solúveis no banho metálico (ROSENQVIST, 1974) e possuem densidade menor;
- e) considerando todas as etapas do processo e sistema de controle de emissões, somente uma pequena parte do cloro forma compostos organo-clorados;
- f) o tempo total de uma corrida no FEA (carregamentos-fusão-refino primário-vazamento) para um grande número de instalações é de cerca de 1 hora.

Inicialmente, pode-se dizer que há carência de estudos abrangentes sobre a distribuição do cloro nas diversas correntes de massa do processo de aciaria elétrica. Conforme já foi visto no item 4.1.2, a preocupação maior dos estudos já realizados com foco no cloro é a formação/destruição de compostos deletérios ao ambiente laboral, ao meio ambiente e às instalações (PCDD, PCDF, VOCs, HCl, etc.). Ainda, a temática da qualidade das matérias-primas (sucatas) e seu impacto na qualidade dos produtos e emissões possui expressivo interesse.

Por exemplo, para a escória proveniente da aciaria elétrica, há poucos trabalhos cujos dados de caracterização incluem o cloro, salvo informações relacionadas à lixiviação, para verificação do atendimento de parâmetros ambientais. Na tabela 27 encontram-se alguns dados referentes ao teor de cloro em escórias de aciaria elétrica e de alto-forno, verificando-se que em geral apresentam baixas concentrações de cloro.

Tabela 27. Dados de caracterização de cloretos (Cl⁻) em escórias de aciaria (% em massa).

Referência	Sófilic <i>et al.</i> (2010)	Araujo (2008)	Sas <i>et al.</i> (2015)	Pacheco (2006)	Rossa Junior (2009)
Tipo escória	FEA	FEA	FEA/alto-forno	FEA	Alto-forno
% Cl ⁻	0,02	0,02	0,003	Traços*	Entre 0,0 e 0,08

*traços <0,1%

Além disso, dados da literatura de processos relacionados, relatam a presença de cloro nas escórias. Por exemplo, para o processo Waelz (seção 4.2.2), Beyzavi e Mattich (2000) informam que cerca de 95% do cloro que entra no processo é volatilizado nas condições redutoras vigentes. O restante permanece na escória, informando-se valores residuais de cloro entre 0,03 e 0,05% em massa, sendo que Madias (2015), reporta concentrações de cloro na escória um pouco mais elevadas (0,1 – 0,5% em massa). A maior parte do cloro condensado junto com o óxido de zinco que resulta do processo se constitui de cloretos de sódio e potássio (PENCHEL JR *et al.*, 2013a).

Complementando, Mager *et al.*(2003) informam que o aumento da basicidade das escórias favore uma redução significativa no cloro livre (HCl) existente nas emissões gasosas, ocorrendo um aumento do cloro retido nas escórias. É assumido que os componentes básicos da escória (CaO) reagem com o cloro existente na corrente gasosa. Pode-se então inferir que no caso específico do processo Waelz, a temperatura do processo (~1200°C), a

composição da carga e da escória e o tempo de residência são fatores que influenciam na distribuição do cloro tanto nas emissões quanto nas escórias.

Para aplicações típicas da siderurgia, pode-se examinar dados de uma extensa pesquisa realizada na busca de um melhor entendimento da passagem do cloro e álcalis no alto-forno (LIN *et al.*, 2003). Esta pesquisa, baseada em informações obtidas em ensaios laboratoriais, simulações termodinâmicas e colhidas em instalações especialmente preparadas e industriais, resultou nas seguintes observações de interesse para este trabalho, com relação ao cloro:

- a) existe alta afinidade do cloro com os metais alcalinos, principalmente potássio, seguido do sódio, formando cloretos. Estes compostos são muito estáveis e uma vez gerados, têm a tendência a recircular em grande parte durante o processamento, podendo formar depósitos;
- b) a saída do cloro do processo é principalmente pelo topo, *devido a não terem sido encontradas quantidades significativas de cloro na escória, não sendo também observadas no metal aquecido*; as espécies químicas portadoras de cloro somente podem sair do alto-forno na forma de gotículas condensadas na superfície das poeiras (NaCl e KCl), ou como HCl, junto com o gás de topo;
- c) em situações de excesso de entrada de cloro, simulações termodinâmicas mostram que caso a razão cloro/potássio é maior que a estequiométrica, ocorre um aumento de HCl na fase gasosa;
- d) análises do gás de topo mostraram que em geral há um excesso de cloro em relação à estequiometria de formação dos cloretos (KCl e NaCl), significando que a não formação total de cloretos é devido à razões cinéticas ou por não ter ocorrido contato químico entre os metais alcalinos e o cloro (HCl);

Passando à análise da passagem do cloro no processo de aciaria elétrica, verifica-se que é bem mais complexa, já que na maior parte dos casos a operação é descontínua, diferentemente dos processos anteriormente discutidos. Entretanto, há semelhanças entre algumas das condições termodinâmicas existentes, o que pode sugerir uma tendência à geração de compostos similares. Sob este ponto de vista, pode-se visualizar o processo de

aciaria elétrica como sendo composto de carregamentos sucessivos e um período de processamento ao final do qual se encerra (lingotamento), reiniciando após um novo ciclo¹⁵. De acordo com esta visão, e com objetivo de analisar o trânsito do cloro, deve-se considerar inicialmente a dinâmica do processamento das matérias primas no FEA. Pode então ser percebido que a operação do FEA está dividida em duas etapas principais, com características distintas: (i) preparação e (ii) refino. Como já foi visto na seção 4.1.2, há ainda um terceiro fator que atua em sequência à operação do FEA, e que é decorrente do sistema de controle das emissões (pós-combustão de gases e sistemas de controle primário e secundário).

Através de uma análise integrada da literatura¹⁶, pode-se inferir que estas três circunstâncias formam os principais ambientes termodinâmicos que exercem influência tanto na formação dos compostos de cloro quanto das poeiras, a partir de uma determinada composição da carga que ingressa no processo de aciaria elétrica. Uma descrição dos fatores citados, com foco no trânsito do cloro, é feita a seguir:

a) Etapa de preparação: a preparação compreende as subetapas de carregamento e fusão, as quais são usualmente repetidas de duas a três vezes dentro de uma mesma corrida. A etapa de preparação se caracteriza pela intermitência e certa irregularidade, função das condições particulares de operação e, fundamentalmente, da composição da carga (sucatas, cales, aditivos, etc.). No intervalo entre corridas ou carregamentos, é feita a abertura do forno pelo deslocamento mecânico da abóbada, permitindo a descarga do cestão no interior do FEA. Durante o carregamento, em função do calor residual da corrida anterior, é comum observar-se a formação de labaredas e fumos, decorrentes da pirólise dos compostos orgânicos aderidos à sucata no momento em que a carga sofre o choque térmico do contato com as paredes do FEA. Parte dos gases combustíveis formados pela pirólise entra em combustão com o ar circundante e há formação de particulados. Estas emissões são

¹⁵ Este sistema de processamento é utilizado na maior parte das aciarias elétricas, com exceção dos processos onde há carregamento contínuo, como o Consteel.

¹⁶ A literatura que aborda aspectos do processo de aciaria elétrica é muito ampla, sendo que trabalhos relevantes para este estudo já foram comentados na revisão da literatura (capítulo 4). Em geral há referência a aspectos particulares do processo, tais como formação das poeiras (GUÉZENNEC *et. al* 2005); geração de compostos de cloro e dioxinas (BIRAT *et al.*, 2001; NAKAYAMA e KUBO, 2001; TYSKLIND, 1989); gases gerados no processo (GRANT, 2000; LABISCSAK *et al*, 2011); sistema de despoeiramento (ACOSTA, 2003); visão geral do processo (TOULOUEVSKI E ZINUROV, 2013), somente para exemplificar.

capturadas pelo sistema secundário de controle das emissões (coifa) e posteriormente misturadas com as que saem da operação propriamente dita do FEA (captadas pelo sistema primário).

Após o carregamento, há o fechamento da abóboda e a introdução dos eletrodos, iniciando-se a fusão da carga do cestão. Durante o carregamento do forno e a fusão da carga, as substâncias orgânicas onde o cloro está presente são destruídas e o cloro é liberado principalmente na forma de HCl (BIRAT, 2001; NAKAYAMA, 2001). Imediatamente, em função do ambiente termodinâmico formado, o cloro passa a se recombinar quimicamente formando compostos clorados (orgânicos e inorgânicos). Sabe-se, entretanto, que nem todo cloro que entra no processo forma compostos clorados condensados no resfriamento das emissões (cloretos inorgânicos e compostos organoclorados). Uma parte transita por todo o processo e permanece nas emissões gasosas como HCl ¹⁷. Esta particularidade encontra-se adiante discutida. Na Figura 71 pode ser visualizado um panorama geral do funcionamento do FEA logo após o carregamento e o fechamento da abóboda, ainda não estando completada a fusão da carga. Nesta etapa, além dos gases CO, CO₂, H₂ e VOCs, podem ser observadas as maiores concentrações de HCl, as quais podem atingir valores próximos de 1000 ppm no início da fase de fusão (NAKAYAMA e KUBO, 2001).

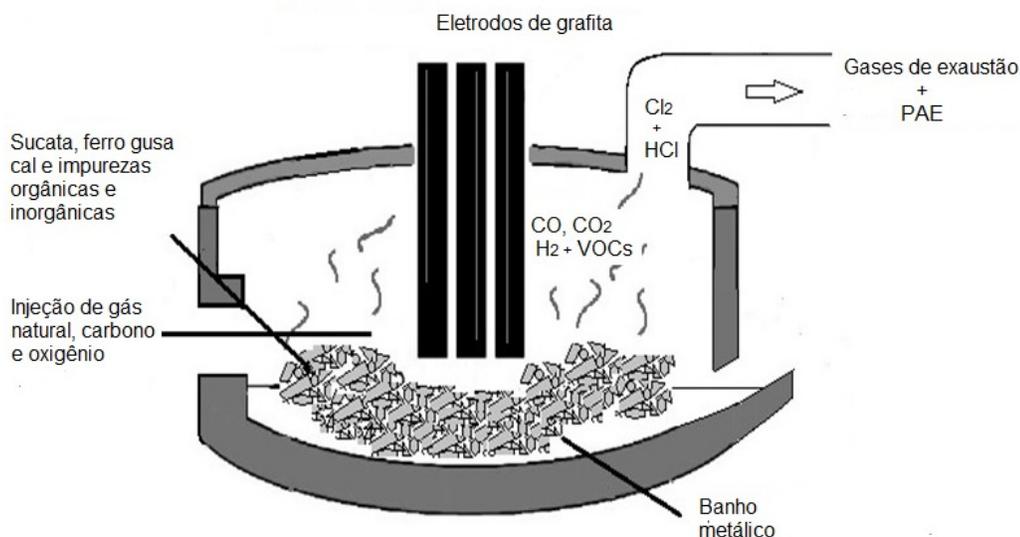


Figura 71. Panorama geral do início da fusão da carga no FEA, após a conclusão do carregamento.

Fonte: do autor, adaptado de concepção original de Guézennec *et al.*, (2005).

¹⁷ Este composto pode ser detectado mediante análise dos gases de exatuação final do processo (saída da casa de filtros) através da metodologia USEPA Method 026A .

O pico de concentração de cloro (HCl) na fase gasosa indica que a pirólise dos compostos portadores de cloro ocorre principalmente nesta etapa. Esta circunstância pode significar que nem todo o cloro encontra-se em equilíbrio termodinâmico com os demais constituintes da carga, tanto por questões cinéticas quanto por menor contato químico (rápida exaustão dos gases pelo quarto furo), sendo esta a provável razão para a ocorrência destes picos.

b) Etapa de refino: a etapa do refino compreende o ajuste da composição do aço, especialmente do carbono e fósforo, e é conhecida por “refino primário ou oxidante”. Em comparação com a etapa de preparação, se caracteriza por uma maior regularidade, fruto da homogeneização da totalidade da carga em um banho metálico único e das características do processo de refino aplicado. Nesta fase ocorre um maior desprendimento de CO a partir da oxidação do carbono do banho metálico pelo oxigênio injetado e a temperatura encontra-se elevada (~1650°C). Nestas condições pode-se considerar que já não há compostos orgânicos de cloro (inclusive HCl) sendo gerados no interior do FEA. Entretanto, é possível supor que pode ocorrer pequena entrada de cloro através do carbono injetado. Ainda, compostos inorgânicos de cloro (cloretos metálicos) já existentes na carga ou formados em razão de reações químicas e que ainda não foram volatilizados na etapa anterior, podem ter se acumulado na escória, sendo vaporizados em grande parte nesta etapa, passando para as emissões do processo. Segundo o mecanismo proposto por Guézennec (2005), a geração de bolhas de CO no banho metálico também favorece a formação de poeiras, as quais são arrastadas para a câmara de pós combustão e sistema de abatimento juntamente com os cloretos volatilizados.

c) Etapa de pós combustão e abatimento de particulados: nesta etapa ocorre inicialmente a queima dos gases combustíveis de saem do FEA com excesso de ar, caracterizando um ambiente oxidante em alta temperatura por onde transitam as emissões (gases e sólidos) que saem do forno (~1000°C). Nesta atmosfera podem ocorrer reações químicas que consolidam a formação das poeiras e compostos de cloro associados, além da destruição das dioxinas, furanos e organoclorados, liberando cloro que tanto pode permanecer nos gases quanto reagir quimicamente formando novos compostos. Estas emissões sofrem um contínuo resfriamento até a passagem pela casa dos filtros onde os particulados e material condensado são retidos. Após, os gases são liberados para a

atmosfera, podendo existir acréscimo de compostos de cloro provenientes das emissões secundárias que se juntam com as emissões primárias, conforme visto na seção 4.1.2, Fig.12. Ao final do trânsito pelo processo, o cloro que passou às emissões se distribui entre a fase gasosa (HCl, Cl₂) e a fase condensada (cloretos). Compostos organoclorados em pequena proporção podem se apresentar tanto nas emissões como condensados nas poeiras, dependendo das suas propriedades e condições de operação de cada usina.

A descrição das etapas por onde passa o cloro pode ser complementada com uma visão geral do comportamento deste elemento nas condições do processo de aciaria elétrica. Esta análise simplificada e com as limitações pertinentes a uma avaliação teórica de um processo complexo, baseia-se em trabalhos anteriores (BUZIN *et al.*, 2014b; 2014d). Através de estudos termodinâmicos, foi determinado que em situação de completo equilíbrio entre componentes da carga (sistema constituído de Fe, O, Zn, Cl, H, C, Na, K e Pb), nas condições do processo da aciaria elétrica (T inicial ~1600°C, decaindo até 100°C), em atmosfera de composição próxima à do ar (~78% vol N₂, 21% O₂), os metais alcalinos (Na e K) formam cloretos (NaCl e KCl). Estes compostos, dependendo da temperatura e da etapa do processo, podem estar na fase gasosa ou na fase condensada (T<800°C). Cloretos de chumbo e zinco também podem ser formados, dependendo da quantidade de cloro existente. O cloro em maior proporção pode mobilizar também parte do zinco existente na franklinita, tendo este caso sido demonstrado pelos estudos de processos de cloração das poeiras de aciaria (seção 4.4.4).

Na sequência são apresentados os resultados de análises do teor de cloro de compostos orgânicos comumente encontrados como impurezas na sucata, os dados de avaliação de compostos de cloro nas poeiras (análise elementar, DRX e teor de cloro solúvel) e nos gases de exaustão de uma usina. Ao final deste capítulo efetua-se uma estimativa da distribuição do cloro nas correntes de massa do processo de aciaria elétrica.

7.2.2 Avaliação do teor de cloro de componentes da carga do FEA

Na Tabela 28, encontram-se os dados obtidos da avaliação do teor de cloro de alguns materiais presentes na carga do FEA. Os resultados estão expressos em µg Cloro/g (microgramas de cloro por grama de material ou ppm) e em porcentagem de cloro (% em massa).

Tabela 28. Percentagem em massa de cloro de vários tipos de impurezas da sucata.

Amostra	Descrição da amostra	µg Cloro/g	Cl (%)
AM01	Resíduo borracha I	333.436	33,34
AM02	Resíduo borracha II	1.598	0,16
AM03	Resíduo borracha III	600	0,06
AM04	Resíduo borracha IV	557	0,06
AM05	Resíduo de borracha V	2425	0,24
AM06	Resíduo de borracha VI	526	0,05
AM07	Res. borracha amortecedor	244	0,02
AM08	Res. borracha retentor	1.828	0,18
AM09	Espuma de isolamento I	18.301	1,83
AM10	Polímero (plástico)	181.687	18,16
AM11	Polímero duro	53911	5,39
AM12	Polímero lacre conserva	232.728	23,27
AM13	Polímero espuma dura	75.949	7,59
AM14	Mistura plásticos II	1.634	0,16
AM15	Mistura plásticos I	1.364	0,14
AM16	Polímero (espuma)	1.764	0,18
AM17	Restos papel	7.189	0,71
AM18	Espuma de isolamento II	18.920	1,89
AM19	Materiais diversos	848	0,08
AM20	Restos fôrmica	236	0,02
AM21	Restos fibra de vidro	1.868	0,19
AM22	Restos de madeira	959	0,10
AM23	Restos tecidos I	36.958	3,69
AM24	Restos tecidos II	4.878	0,49
AM25	Tinta automotiva I	4.908	0,49
AM26	Tinta automotiva II	2.200	0,22
AM27	Tinta lata de conserva I	3.344	0,33
AM28	Tinta lata conserva II	3.189	0,32
AM29	Tinta chapa computador	1.247	0,12
AM30	Tinta chapa pintada	2.743	0,27
AM31	Tinta latas de tinta	1.606	0,16
AM32	Tinta chapa (lata)	1.451	0,15
AM33	Tinta acrílica (restos lata)	290	0,03
AM34	Tinta lata spray	2.206	0,22
AM35	Cal dolomítica	<5	< 0,0005
AM36	Cal calcítica	<5	< 0,0005

Ao observar-se os dados presentes na Tabela 28 percebe-se que o cloro encontra-se amplamente disseminado nas impurezas de natureza orgânica que normalmente acompanham as sucatas ferrosas. Os percentuais mais elevados encontrados referem-se a alguns tipos de borrachas e polímeros. Os maiores contribuidores de cloro nestes polímeros são as adições de PVC – Policloreto de vinil, fórmula $(C_2H_3Cl)_n$, teor de cloro de 56,8%. O PVC é o segundo termoplástico mais consumido no mundo e integra uma série de produtos de uso corrente (RODOLFO JR. & MEI, 2007). Por exemplo, as borrachas nitrílicas copolimerizadas com PVC podem conter entre 30 e 50% deste último (GARBIM, 2012). Borrachas com PVC são também utilizadas em cabos elétricos e espumas de isolamento, existentes em sucatas de refrigeradores e veículos automotores. Por outro lado, pode ser observado na Tabela 28, AM 35 e 36 que as cales utilizadas como escorificantes em usinas brasileiras praticamente não contribuem com o ingresso de cloro no processo, diferentemente do que ocorre em Taiwan (seção 4.1.3).

Todas as tintas examinadas apresentaram cloro em sua constituição. Uma das fontes de cloro nas tintas são os silanos, compostos híbridos inorgânico-orgânico, usados como aditivos. Um exemplo de silano muito utilizado é o Cloro-Propil $Cl-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$. Os silanos conhecidos como monossilanos possuem estrutura geral $X_3Si(CH_2)_nY$, no qual X representa um grupamento metóxi ou etóxi capaz de hidrolisar e o Y representa um grupo organofuncional como clorina, amino, etc. Sua principal função é melhorar a união entre polímeros e minerais, aumentando a ligação, a resistência da tinta e a sua durabilidade. São muito utilizados na indústria metal-mecânica e de linha branca, mas sua aplicação principal é na indústria automotiva (RAMOS, 2009).

O processamento mecânico através do shredder e classificação posterior retira grande parte das impurezas de natureza orgânica que geralmente acompanham as sucatas ferrosas. Entretanto, observando-se sucatas processadas nos pátios das usinas e os dados de composição do “fluff” (Tabela 5), verifica-se que parte destas impurezas ainda permanecem após o processamento (arrastadas ou aderidas). Com esta constatação, pode-se concluir que mesmo com o processamento mecânico de sucatas, há um controle parcial da entrada do cloro e cuja eficiência vai depender do processo de pré-tratamento empregado e do tipo de sucatas processadas.

Considerando ainda que as sucatas de melhor qualidade no quesito cloro, como de estamparia e fundidos, bem com o ferro gusa, possuem um valor de aquisição mais elevado, é difícil em termos econômicos uma redução dos níveis de entrada de cloro no processo a valores muito baixos através do controle direto das matérias-primas.

7.2.3 Análise elementar dos extratos salinos das usinas AECSS, ACCS e ACSS

Na Tabela 29 encontram-se os dados referentes à análise elementar dos sais extraídos das poeiras das usinas AECSS, ACCS e ACSS. Junto com os dados referentes aos elementos K, Na, Ca, Mg, Zn, Fe, Cd, Cr, Pb, encontra-se o teor de cloro total de cada amostra.

Tabela 29. Teor de metais e cloro em extrato salino das usinas AECSS, ACCS e ACSS em percentagem de massa (%).

Elemento	AECSS (%)	ACCS (%)	ACSS (%)
Potássio	13,07	15,28	13,18
Sódio	15,71	17,39	20,24
Cálcio	5,85	4,84	4,67
Magnésio	1,27	0,78	1,69
Zinco	0,034	0,018	1,28
Ferro	0,01	0,018	0,012
Cádmio	0,007	0,01	0,15
Cromo	0,002	0,007	0,003
Chumbo	0,006	0,005	0,12
Cloro	45,81	48,94	52,27
pH	7,0	7,5	5,5

O resultado das análises mostra que o cloro é o elemento majoritário. Portanto, os extratos solúveis das usinas se constituem de uma mistura de sais formada principalmente por cloretos. Os cátions em maior proporção são o sódio e o potássio, seguido do cálcio. É interessante notar que o extrato salino da usina ACSS, que possui o maior teor de cloro na poeira em comparação com as demais, apresenta uma proporção maior de zinco e chumbo solubilizado. Estes dados sugerem que uma maior quantidade de cloro tem potencial para mobilizar, além do sódio e potássio, quantidades adicionais de zinco e chumbo, o que é coerente com estudos termodinâmicos e com dados da literatura (seção 4.4.4).

7.2.4 Análise por DRX dos extratos salinos das usinas ACCS, ACSS e AECSS

Os resultados obtidos pela análise por Difração de Raios X da massa salina extraída das poeiras das usinas, ACCS, ACSS e AECSS encontram-se nas Figuras 72, 73 e 74 respectivamente. Foram identificadas por letras maiúsculas as principais espécies minerais nos picos de maior relevância encontrados, identificadas em anexo às figuras.

a) Resultado da análise por DRX do extrato salino da usina ACCS

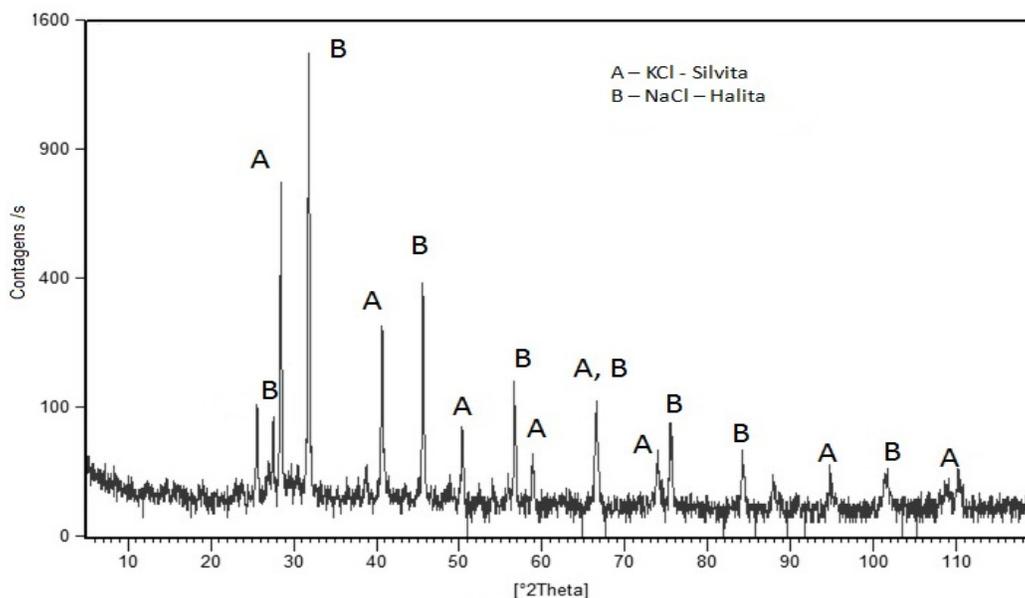


Figura 72. Difratograma do extrato salino do PAE da usina ACCS.

b) Resultado da análise por DRX do extrato salino da usina ACSS

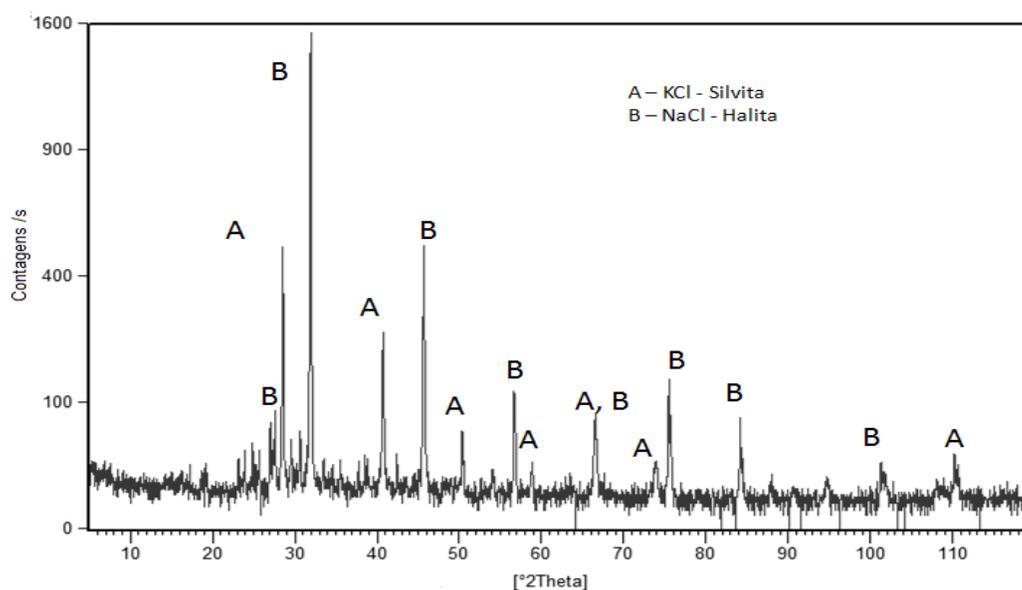


Figura 73. Difratograma do extrato salino do PAE da usina ACSS.

c) Resultado da análise por DRX do extrato salino da usina AECSS

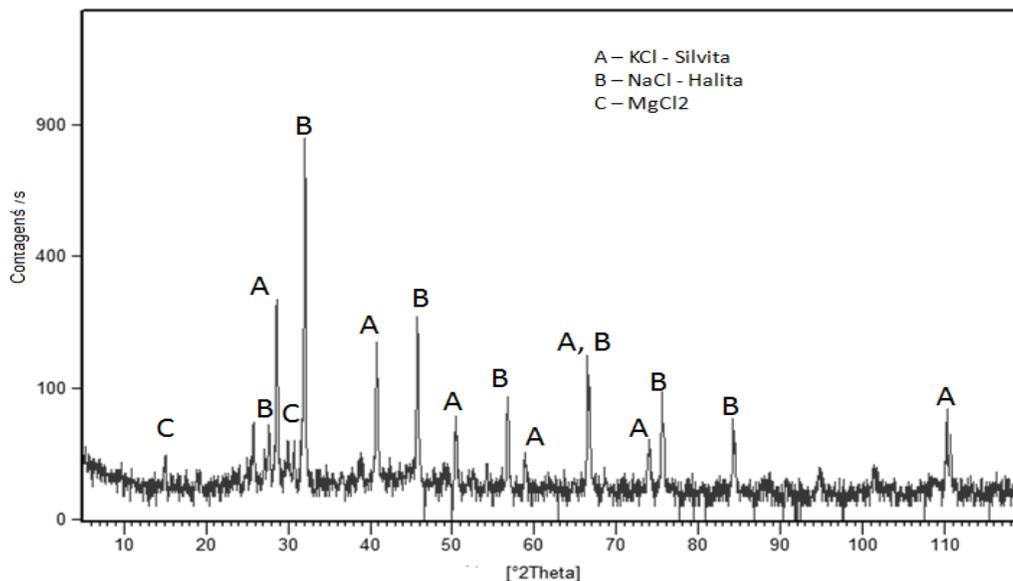


Figura 74. Difratograma do extrato salino do PAE da usina AECSS.

Observando-se os resultados das análises de caracterização elementar e os respectivos difratogramas dos extratos salinos das três usinas, constata-se que os principais constituintes dos sais são os cloretos de sódio e potássio. Este resultado encontra-se em linha com dados da literatura acerca de processos em alta temperatura onde coexistem metais alcalinos e cloro. Com base nos resultados e na análise das informações anteriormente descritas neste capítulo, podem ainda ser feitas as seguintes considerações:

- a) apesar do processo de aciaria elétrica possuir características próprias e diferentes de outros como o Waelz e a siderurgia integrada, o mecanismo de formação das fases condensadas de cloro é semelhante, e fundamenta-se na maior estabilidade dos cloretos de metais alcalinos em relação à outras espécies químicas portadoras de cloro possíveis de serem formadas no mesmo ambiente termodinâmico;
- b) o potássio e o sódio são impurezas incidentais presentes nas matérias-primas do processo de aciaria elétrica, porém exercem o papel de “coletores” de cloro, com o qual se combinam, formando fases condensadas (cloretos), e assim, de maneira indireta, reduzem a quantidade de cloro na fase gasosa;
- c) Com base nas premissas anteriormente expostas, pode-se concluir que para os efeitos práticos, o cloro (na forma de cloretos) não apresenta concentrações significativas (ou mesmo detectáveis) no banho metálico normalmente existente no FEA.

7.2.5 A presença do cloro nas correntes de massa da aciaria elétrica

Finalizando esta parte do estudo, apresenta-se uma avaliação aproximada da distribuição do cloro nas diversas correntes de massa de uma usina semi-integrada. Salienta-se que esta estimativa é de caráter genérico, podendo variar, já que esta distribuição pode ser influenciada pelas condições específicas e modo de operação de cada instalação. Com este objetivo, as informações mostradas anteriormente são complementadas com dados de caracterização de compostos de cloro presentes nas emissões finais (saída da casa de filtros), em valores médios, para uma usina siderúrgica semi-integrada, conforme pode ser observado na Tabela 30, em sequência.

Tabela 30. Taxa de emissão média de HCl e Cl₂ (kg/h) e composição média dos gases de exaustão (% em volume) de uma usina semi-integrada.

HCl (kg/h)	Cl ₂ (kg/h)	O ₂ (%v/v)	N ₂ (%v/v)	CO ₂ (%v/v)
2,55	2,36	19,6	79,1	1,24

Para esta estimativa, sabe-se que é difícil mensurar a quantidade de cloro que entra no processo. Por outro lado, dispõe-se de informações sobre a concentração de cloro nas diversas correntes de saída (emissões gasosas, PAE, escória). Considerou-se ainda uma usina semi-integrada com este padrão de emissões e as seguintes características gerais:

- produção de 50.000 t/mês de aço, operando 30 dias/mês, 24 h/dia: (~1667 t/dia);
- geração de PAE na taxa de 1,5% da produção de aço nominal da usina (~25.000 kg/dia);
- teor de cloro do PAE: 2% em massa (500 kg/dia Cl⁻, agregado ao PAE);
- taxa de emissão de cloro na fase gasosa (cloro do HCl + Cl₂ - Tab. 30): ~116,2 kg/dia;
- geração de escória: 140 kg/t aço¹⁸: 233,4 t/dia;
- teor de cloro na escória (dado literatura, Tab. 27): 0,02% em massa: (~46,7 kg/dia Cl⁻);
- cloro que sai na forma de organoclorados : pequena parcela, não sendo considerada.

A saída diária total de cloro do processo exemplificado será de 500 + 116,2 + 46,7 kg = 662,9 kg/dia de cloro. Do total, 616,2 kg correspondem ao cloro que sai com as emissões (PAE e gases), representando 93% do total e 46,7 kg saem com a escória (7% do total). Esta estimativa é semelhante aos dados já citados, referentes ao processo Waelz. Com o resultado desta análise pode ser concluído que a maior parte do cloro que entra no processo de aciaria elétrica sai com as emissões, na forma de cloretos condensados e gases (HCl e Cl₂).

¹⁸ Fonte: Badia da Silva (2012).

É importante salientar que esta estimativa mostra somente uma tendência (do cloro acumular-se preferencialmente nas emissões do processo), sendo necessários estudos adicionais acerca dos fenômenos envolvidos e espécies químicas formadas. Ainda, é necessário avaliar a influência da variação da composição da carga e de outros fatores presentes no processo na especiação e distribuição quantitativa de cloro em cada fluxo de massa, com vista ao desenvolvimento de tecnologias que possibilitem o controle do cloro livre (HCl e Cl₂) nas emissões do processo. Considerando que a escória tem uma capacidade limitada de absorção de cloro nas condições de operação do processo, pode-se também inferir que um aumento de cloro na carga tem como consequência um aumento do cloro nas emissões. A Figura 75 mostra um esquema simplificado da distribuição das correntes de massa no processo de aciaria elétrica, incluindo a estimativa da distribuição de cloro obtida anteriormente, mostrando o percentual de cloro em cada uma destas correntes.

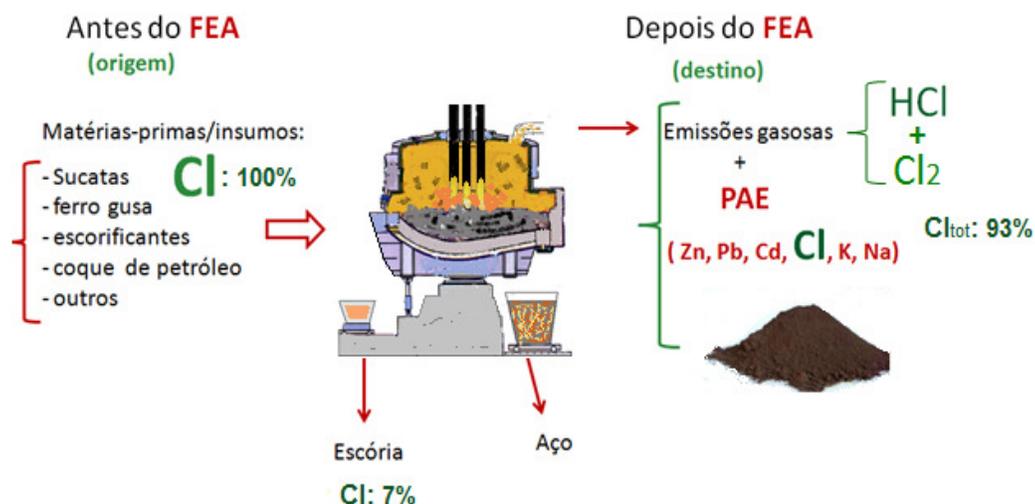


Figura 75. Fluxo preferencial do cloro na aciaria elétrica.
 Fonte: do autor.

7.3 Resultados dos ensaios de qualidade e características das pelotas

Encontram-se a seguir os resultados dos ensaios de qualidade das pelotas, iniciando-se pelos testes de queda, seguido pelos ensaios de resistência à compressão e comentários acerca de possíveis mecanismos com influência na resistência das pelotas. Os demais resultados referentes à características das pelotas são vistos em sequência. Ao final do capítulo são apresentadas algumas características microestruturais das pelotas, com ênfase nas estruturas portadoras de cloro.

7.3.1 Resultados dos testes de queda

Na Tabela 31 são mostrados os dados referentes a dois lotes de ensaio de pelletização de cada usina e mais os lotes destinados aos ensaios de lixiviação em bancada. Verifica-se que todos os lotes testados apresentaram índice de quedas superior a quatro.

Tabela 31. Resultados testes de quedas de pelotas das usinas AECSS, ACCS e ACSS.

Usina	AECSS		ACCS		ACSS		AECSS-ACCS	
	n° quedas		n° quedas		n° quedas		n° quedas	
CP	Lote 1	Lote 2	Lote 1	Lote 2	Lote 1	Lote 2	AECSS	ACCS
1	7	8	4	5	5	5	9	8
2	6	5	8	7	6	10	6	6
3	5	6	5	8	6	9	5	6
4	7	7	8	5	6	10	6	4
5	6	8	5	5	10	9	9	5
6	5	6	7	8	10	7	6	9
7	4	6	7	5	6	8	6	6
8	6	7	4	5	8	8	4	7
9	5	5	6	8	6	7	7	8
10	7	6	5	6	6	10	7	9
Média	5,8	6,4	5,9	6,2	6,9	8,3	6,5	6,8
D padrão	1,033	1,075	1,524	1,398	1,792	1,636	1,581	1,687

7.3.2 Resultados dos ensaios de compressão

Os resultados dos ensaios de compressão encontram-se na Tabela 32. Foram testadas pelotas antes e após a descloração e o lote preparado em equipamento industrial.

Tabela 32. Resistência à compressão das pelotas da usinas AECSS, ACCS e ACSS antes e após a descloração e ensaio de pelletização industrial (N/pelota).

Usina	AECSS		ACCS		ACSS		Pelotização industrial
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	
CP							
1	47,2	36,9	36,7	28,5	21,3	37,3	19,2
2	37,6	43,5	48,7	39,8	38,4	33,1	30,8
3	65,7	47,8	49,6	36,4	32,9	30,5	33,6
4	51,8	37,4	35,7	37,1	37,9	36,4	42,1
5	56,6	27,8	68,7	44,2	40,2	30,9	40,4
6	58,1	24,8	49,2	38,3	28,8	22,0	33,8
7	44,8	34,5	43,2	33,6	22,2	28,8	32,4
8	42,6	52,6	30,7	43,7	35,4	28,1	32,2
9	48,4	36,6	45,7	41,8	36,2	27,5	34,6
10	64,1	31,6	45,8	42,5	38,3	26,8	29,2
Média	51,69	37,99	45,40	38,59	33,16	30,14	32,83
D padrão	8,80	8,63	10,42	4,93	6,83	4,60	6,25
C var (%)	17	22,7	22,9	12,8	20,6	15,3	19

Nas Figuras 76 e 77 pode ser observada a distribuição de frequência da resistência à compressão das pelotas antes e depois do processo de redução de cloro.

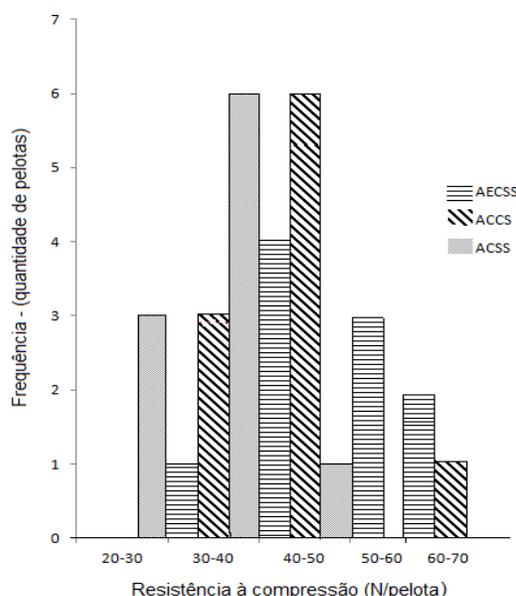


Figura 76. Frequência da resistência à compressão de pelotas *antes* da descloração.

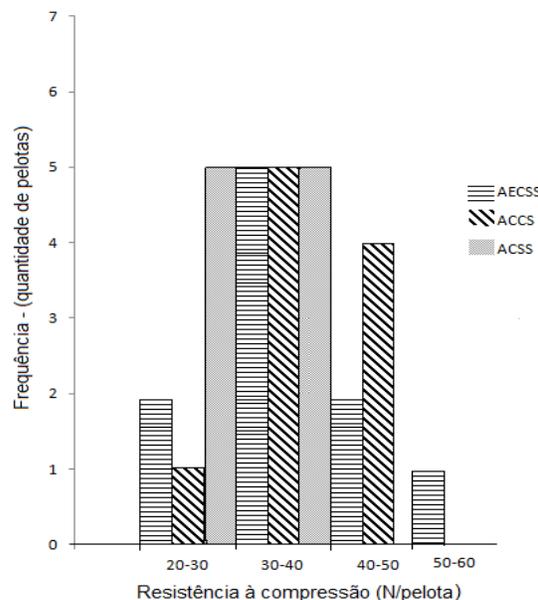


Figura 77. Frequência da resistência à compressão de pelotas *após* a descloração.

Ao observar-se os resultados, em ambos os casos verificam-se valores de resistência majoritariamente entre 30 e 50 N/pelota, que são aceitáveis para empilhamento estático de baixa altura (0,5 a 2m), considerando a massa da maioria das pelotas de 10 mm entre 1,2 a 1,5g. Os dados também sugerem uma perda de resistência após o tratamento para descloração. A média da resistência à compressão do lote de pelotas feitas em equipamento industrial apresentou-se um pouco abaixo das confeccionadas em laboratório, sendo que estas pelotas não foram submetidas aos ensaios de lixiviação. A variabilidade da resistência à compressão das pelotas, cujo índice relativo ao desvio padrão em cada caso se obtém pelo coeficiente de variação (C var na Tabela 32), pode ser em grande parte atribuída ao modo como as pelotas são formadas. As misturas de PAE e aglomerante são realizadas e pelletizadas à seco, sem pré-umidificação, sendo possível a ocorrência de distribuição desigual de umidade nas pelotas, o que pode influenciar a resistência. Este fator já foi verificado em outro estudo (CAMARGO, 2013), onde se observou diferentes teores de umidade em pelotas de tamanhos diferentes. Durante a confecção das pelotas foi também verificado que um dos mecanismos preferenciais de crescimento, neste método, é por meio de aglutinação de pelotas menores, o que pode favorecer o surgimento de planos de ruptura que contribuem para a distribuição da resistência à compressão num espectro maior.

Além dos fatores já citados, outros mecanismos têm influência no estabelecimento da resistência mecânica das pelotas:

a) carbonatação do CaO/Ca(OH)₂: o óxido de cálcio reage inicialmente com a água gerando cal hidratada que atua como ligante das partículas na pelota. Na sequência, a cal reage com o gás carbônico (CO₂) existente na atmosfera, recarbonatando. Entretanto, o progresso da reação (cura) é dependente da difusão do gás carbônico para o interior de cada pelota, iniciando-se pelas camadas mais externas e após difundindo-se para as mais internas. Considerando uma analogia às argamassas, a carbonatação forma cristais de carbonato de cálcio – calcita – maiores que as estruturas originais de hidróxido, trazendo rigidez ao entrelaçamento cristalino (GUIMARÃES, 1998). Em estudo utilizando cal como ligante em aglomerados, Rapp *et al.* (1992), informam que as reações de hidratação e recarbonatação da cal são as seguintes:



b) reações da cal com materiais pozolânicos: o hidróxido de cálcio utilizado como ligante também pode reagir quimicamente com materiais em fina divisão com características de pozolanicidade¹⁹. Estes materiais podem encontrar-se no PAE decorrentes do arraste de pequenas parcelas de escória (picos de quartzo identificados nas Figs. 55 a 57). Entretanto, as quantidades e características pozolânicas destes materiais podem apresentar grande variação, sendo difíceis de mensurar devido à sua pequena proporção no PAE. Com a reação com a cal, há formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e aluminato de cálcio hidratado (C-A-H), que conferem resistência adicional ao aglomerado (CORDEIRO, 2009). Neste sentido, Agra *et al.* (2015) verificaram em estudo de aglomerantes em pelotas de PAE que com a adição de cinzas de casca de arroz (3%) e cal hidratada (7%) como aglomerantes, foram obtidas pelotas com resistência à compressão superior àquelas onde foi somente utilizado cal como aglomerante (10%). Os valores médios obtidos foram de 225 N/pelota com adição de cinza e 60 N/pelota com adição de cal hidratada somente, no período de cura de 21 dias.

¹⁹ Pozolana é um mineral silicoso ou sílico-aluminoso que quando finamente moído e na presença de água pode reagir com o hidróxido de cálcio formando compostos com propriedades cimentíceas. São materiais com elevado teor de sílica reativa, podendo ser naturais (cinzas vulcânicas), artificiais (clínquer) ou até mesmo resíduos de processos industriais como por exemplo a cinza volante (fly ash), escória granulada de alto-forno e cinzas da queima de casca de arroz.

Um fator importante para lixiviação posterior das pelotas é a existência de uma adequada rede de canais (poros) pelos quais a água e soluções salinas poderão difundir. Observando-se os fenômenos que ocorrem durante a pelotização (cap. 4.6), verifica-se a formação espontânea de um filme líquido sobre as partículas. Este filme ocupa espaço no interior do aglomerado, podendo em alguns casos ocasionar um efeito de *inchamento*²⁰, formando um corpo (pelota) contendo água em seu interior. Com a cura e perda de umidade, o ligante mantém a estrutura formada, gerando canais permanentes no interior da pelota.

7.3.3 Resultados dos testes qualitativos de resistência química

A Tabela 33 apresenta os resultados dos ensaios de resistência química e física das pelotas ao contato com diversos tipos de soluções.

Tabela 33. Avaliação qualitativa da resistência química e física das pelotas a diversas soluções aquosas de compostos químicos.

Tipo de solvente e soluto	Temperatura	Atributo	
		Suporta	Não suporta
Água deionizada	T ambiente	X	
	80°C	X	
Solução aquosa de carbonato de sódio a 5% em massa	T ambiente	X	
	60°C	X	
Solução aquosa de NaOH a 5, 10, 15 e 20% em massa	T ambiente	X	
	60°C	X	
Soluções aquosas salinas (KCl e NaCl) a 20% em massa	T ambiente	X	
	60°C	X	
Solução aquosa de NH ₄ Cl a 5 e 10% em massa	T ambiente	X	
	60°C	X	
Solução aquosa de (NH ₄) ₂ SO ₄ a 5 e 10% em massa	T ambiente	X	
	60°C	X	
Solução aquosa de CH ₃ -COOH a 5% em massa*	T ambiente		X
Solução aquosa de H ₂ SO ₄ a 5% em massa*	T ambiente		X

* Com evolução de gases e fragilização da pelota.

Os ensaios qualitativos de resistência a vários agentes químicos em dissolução aquosa mostraram que as pelotas confeccionadas com ligante à base de óxido ou hidróxido de cálcio são em geral resistentes a soluções neutras e de caráter básico. Por outro lado, soluções ácidas provocam o ataque químico do ligante e tendem a destruir os aglomerados.

²⁰ O fenômeno de “inchamento” é bastante conhecido, principalmente na construção civil, onde interfere na mensuração volumétrica de agregado miúdo (areia) úmida, formador do traço (composição) de concreto e de outras estruturas confeccionadas com cimento e agregados. Também se observa na secagem ao ambiente de lamas, onde se percebe a formação de trincas com o retorno das argilas ao volume original, à seco.

7.3.4 Propriedades gerais das pelotas

A tabela 34 apresenta dados referentes a propriedades das pelotas, úteis para o planejamento do transporte e armazenamento.

Tabela 34. Dados de densidade média e ângulo de repouso das pelotas em função do diâmetro.

Diâmetro das pelotas	$4,0 < \varnothing < 8$ mm	$8,0 < \varnothing < 12,5$ mm
Densidade aparente (kg/dm^3)*	1,19 – 1,43	1,06 – 1,32
Ângulo de repouso ($^\circ$)	30,5	27,2

* Valor variável em função do teor de umidade, tamanho, origem da poeira e formato da pelota.

7.3.5 Características das estruturas portadoras de cloro existentes nas pelotas

Complementando os dados referentes às pelotas utilizadas neste estudo, apresenta-se a seguir imagens de microscopia eletrônica onde são mostradas estruturas portadoras de cloro nas pelotas. Estas estruturas, em princípio, não se encontram nas poeiras coletadas à seco, sendo consequência do processo de pelletização. Um possível mecanismo para sua formação é por meio da água utilizada na pelletização, a qual pode promover uma dissolução ou aglomeração parcial das partículas solúveis existentes nas poeiras, processo que consolida-se com a perda posterior de umidade das pelotas. Uma visão geral destas estruturas pode ser observada na Figura 78, originada de uma pelota da usina ACSS, cuja poeira apresenta o maior teor médio de cloro dentre as estudadas. Pontos de concentração estão assinalados com as setas, destacando-se os pontos 1 e 2 onde a imagem sugere uma cristalização incipiente.

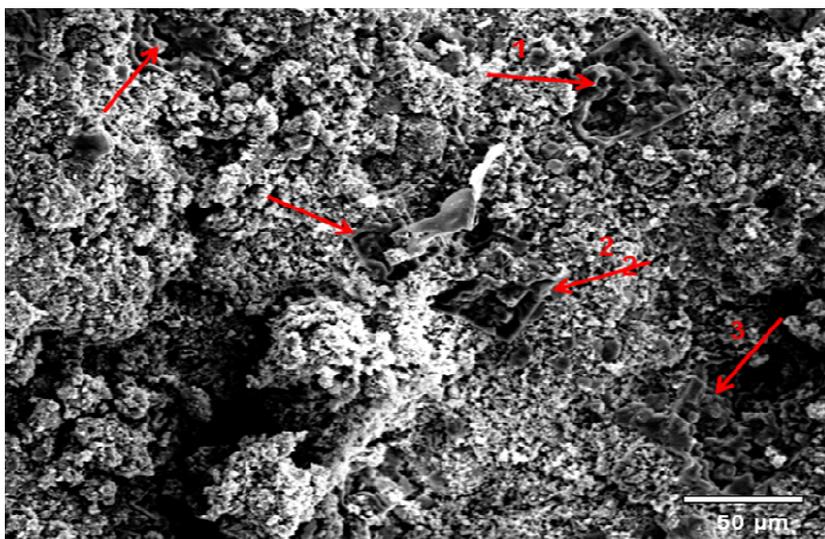


Figura 78. Distribuição de estruturas portadoras de cloro em pelota da usina ACSS (500x).

Nas Figuras 79 e 80 são mostrados detalhes e espectro de EDS (Figs. 81 e 82) de pontos específicos da Figura 78 (2 e 3, assinalados), onde se verifica a presença majoritária de cloro.

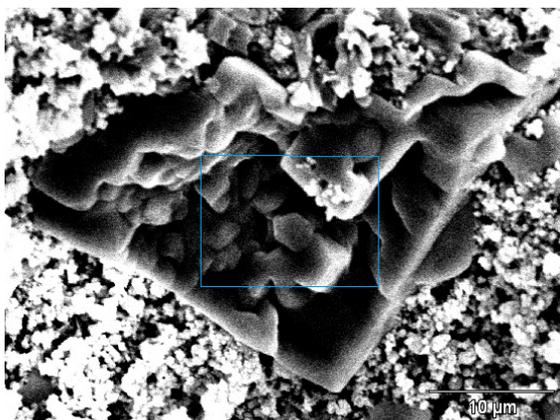


Figura 79. Detalhe estrutura portadora de cloro na fig 78, ponto 2 (3000x).

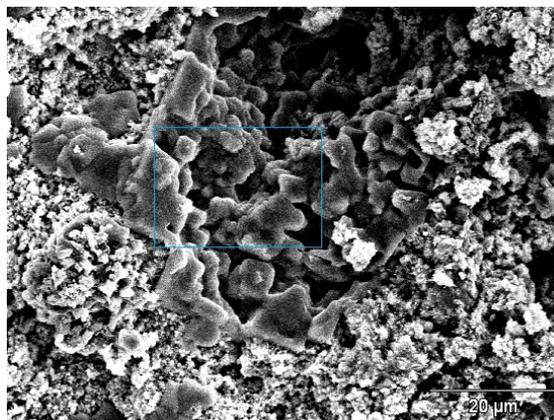


Figura 80. Detalhe estrutura portadora de cloro na fig 78, ponto 3 (1500x).

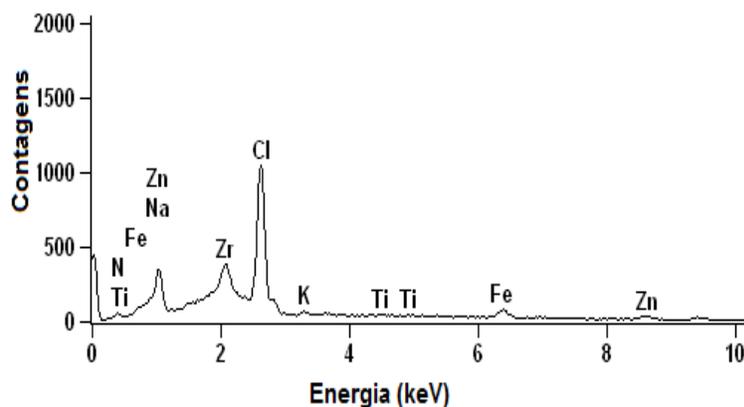


Figura 81. Espectro de EDS correspondente ao ponto 2 da Fig. 78.

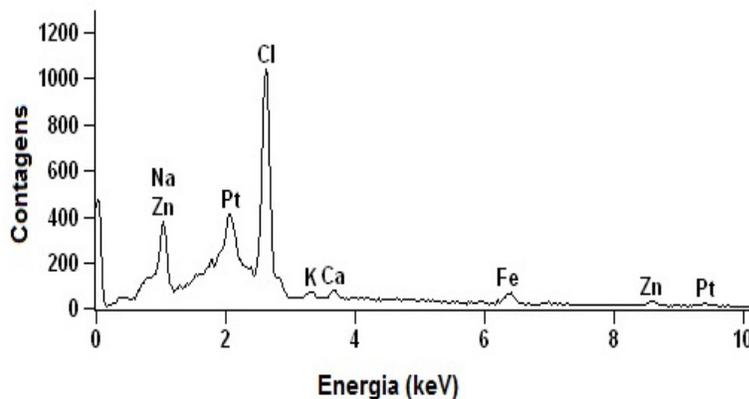


Figura 82. Espectro de EDS correspondente ao ponto 3 da Fig. 78.

Estruturas semelhantes também foram observadas em pelotas de poeiras de outras usinas, como pode ser visto na Figura 83, proveniente de pelota da usina AECSS e na Figura 84 o correspondente espectro de EDS.

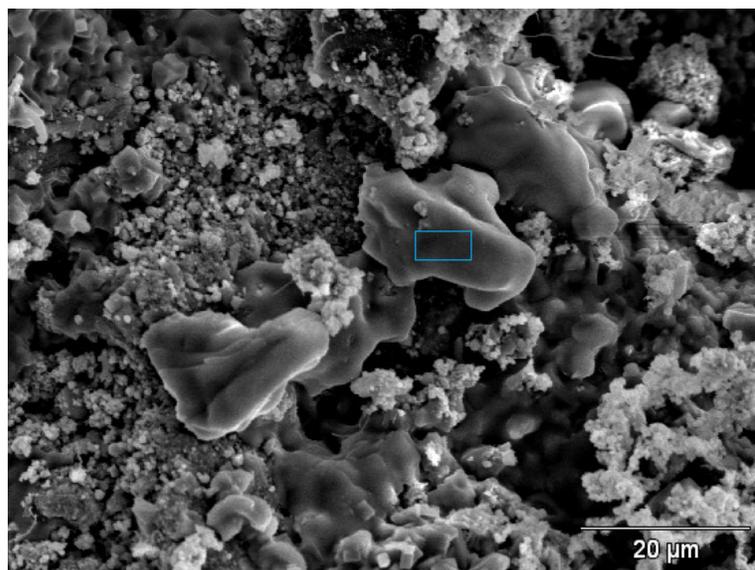


Figura 83. Estruturas portadoras de cloro em pelota da usina AECSS (1500x).

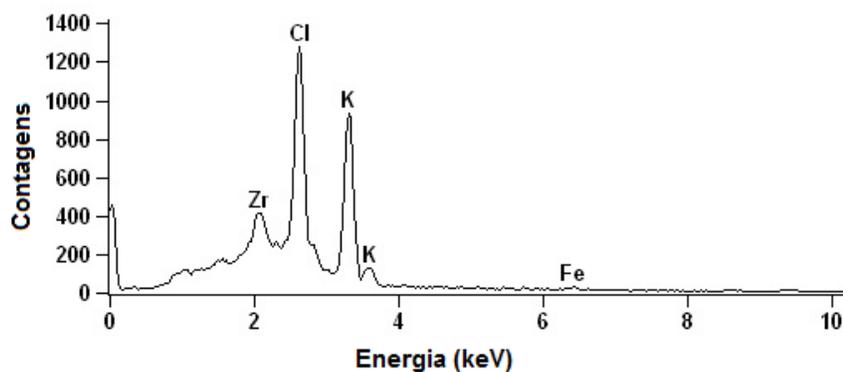


Figura 84. Espectro de EDS referente à área assinalada na Fig. 83.

A presença de sódio e potássio nestas estruturas, assinalado pelo espectro de EDS, juntamente com o cloro, informa a existência de cloretos destes metais nestes pontos. Estas estruturas não foram observadas nas pelotas após o processo de redução do teor de cloro, indicando a sua destruição com a lixiviação.

7.4 Resultados da avaliação do processo para redução do teor de cloro no PAE

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussão acerca das diversas técnicas de lixiviação das pelotas que podem ser empregadas para a redução do cloro no PAE. Inicia-se com a etapa referente ao ensaio comparativo de lixiviação de poeiras sem preparação, seguido pelos ensaios de laboratório e laboratório estendido. Em sequência são apresentados os resultados dos ensaios de bancada, onde as três técnicas propostas para a lixiviação por aspersão são avaliadas. Em cada seção é feita uma avaliação da técnica empregada, apresentando dados complementares e apontando possíveis aperfeiçoamentos.

7.4.1 Resultados dos ensaios de lixiviação comparativa de poeiras sem preparação

Na Tabela 35 encontram-se os dados de lixiviação aquosa das poeiras das usinas AECSS, ACCS e ACSS, respectivamente, com a finalidade de comparação com a lixiviação das poeiras preparadas na forma de pelotas, cujos resultados encontram-se em seguida.

Tabela 35. Dados de lixiviação comparativa de poeiras sem preparação das usinas AECSS, ACCS e ACSS, $t = 25^{\circ}\text{C}$.

Etapa	AECSS						ACCS						ACSS					
	Vol ad (mL)	Vol ret (mL)	Conc (g/L)	Cl ret (g)	$\Sigma\text{Cl ret} / \text{Cl}_{\text{total}}$	Cloro res(%)	Vol ret (mL)	Conc (g/L)	Cl ret (g)	$\Sigma\text{Cl ret} / \text{Cl}_{\text{total}}$	Cloro res(%)	Vol ret (mL)	Conc (g/L)	Cl ret (g)	$\Sigma\text{Cl ret} / \text{Cl}_{\text{total}}$	Cloro res(%)		
1	1000	340	18,4	6,25	0,311	1,38	170	23,4	3,97	0,161	2,06	220	38,2	8,40	0,159	4,42		
2	500	680	10,6	7,21	0,667	0,66	470	17,0	7,98	0,486	1,27	665	24,8	16,5	0,473	2,77		
3	500	440	5,2	2,30	0,784	0,43	410	10,4	4,28	0,660	0,84	438	13,6	5,94	0,586	2,17		
4	500	360	3,4	1,23	0,845	0,31	385	6,8	2,62	0,766	0,58	410	10,2	4,20	0,666	1,75		
5	500	435	1,5	0,64	0,877	0,24	425	3,9	1,65	0,833	0,41	430	5,9	2,55	0,715	1,50		
6	500	435	1,1	0,46	0,900	0,20	470	2,3	1,10	0,878	0,30	450	3,8	1,72	0,747	1,33		
7	500	450	0,7	0,32	0,915	0,17	410	2,0	0,83	0,912	0,22	450	3,7	1,65	0,778	1,16		
8	500	490	0,5	0,26	0,929	0,14	620	1,5	0,90	0,948	0,13	525	3,0	1,58	0,808	1,00		
9	500	375	0,3	0,10	0,934	0,13	450	1,1	0,48	0,968	0,08	380	1,7	0,66	0,821	0,94		
Σ	5000	4005	---	18,77	---	---	3810	---	23,81	---	---	3968	---	43,2	---	---		

Legenda Tab 35: Vol ad – volume de água deionizada adicionado em cada etapa; Vol ret – volume de solução salina retirada; Conc – Concentração de cloro na solução retirada; Cl ret – massa de cloro retirado na etapa; $\Sigma\text{Cl ret} / \text{Cl}_{\text{total}}$ – fração de massa de cloro acumulada retirada; Cloro res – percentagem de cloro remanescente na poeira. **Observação:** cloro inicial nas poeiras (%) (Tab. 23): AECSS:2,01%; ACCS: 2,46%; ACSS: 5,26%. **Objetivo circulado:** etapa da lixiviação para atingir concentração de cloro residual $\leq 0,30\%$, $T=25^{\circ}\text{C}$.

Nos ensaios de lixiviação comparativa foi constatada a alta retenção de água pelas poeiras, conforme se vê na Tabela 35 etapa 1, onde foi necessário utilizar-se de um volume inicial de 1000 mL para cada 1000g de amostra de poeira para a coleta de volume inicial apreciável de solução eluída. Constatou-se também a baixa velocidade de separação da solução lixiviante da massa de sólidos, causado pela baixa granulometria das poeiras, além da necessidade de agitação da massa de sólidos e água deionizada, em cada etapa, para obter-se a necessária homogeneização. O volume total de solução de sais retirada para cada usina é menor que o adicionado. Isto é devido a água retida nas poeiras e às perdas por evaporação, considerando o número de dias necessários à execução do ensaios. Não foi possível obter uma redução do teor de cloro abaixo de 0,30% para a poeira da usina ACSS no número de etapas pré-estabelecido para estes testes. Na Tabela 36 encontram-se dados adicionais e interpretativos, obtidos do ensaio de lixiviação comparativa.

Tabela 36. Dados complementares ao ensaio de lixiviação comparativo das poeiras sem preparação das usinas AECSS, ACCS e ACSS.

Característica	AECSS	ACCS	ACSS
Volume de água necessária para atingir teor residual de cloro $\leq 0,3\%$ (mL)	3000	3500	> 5000
Relação sólido/líquido para $Cl^- \leq 0,3\%*$	1 : 3	1 : 3,5	> 1 : 5
Nº de dias de lixiviação para $Cl^- \leq 0,3\%$	5	6	NA**
Água retida pelas poeiras em 24h repouso (t ambiente $\sim 28^\circ C$, tempo seco) em % de massa de H_2O /massa seca de poeira	60,7	77,4	72,5
Teor de umidade residual após final da lixiviação e 72h repouso (t ambiente $\sim 28^\circ C$, tempo seco) em % de massa úmida	32,9	37,7	37,2

*Poeiras em b.s. **NA – Não avaliado.

7.4.2 Resultados dos ensaios de lixiviação em nível de laboratório

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios de lixiviação das pelotas confeccionadas com as amostras compostas das usinas, conforme metodologia prevista no item 6.4.2 deste trabalho (itens I,II,III,IV). Estes ensaios mostraram as principais tendências do comportamento das pelotas e serviram como orientação para o desenvolvimento e operação dos ensaios posteriores de laboratório estendido e de bancada. Os teores de cloro (b.s.) para as amostras de pelotas ensaiadas encontram-se na Tabela 37.

Tabela 37. Teor de cloretos para as pelotas de PAE de usinas AECSS, ACCS e ACSS (% de massa, b.s.).

Tipo de usina	AECSS	ACCS	ACSS
% Cl ⁻	1,95	2,38	5,10

Para cada tabela de consolidação dos resultados experimentais de cinética de remoção de cloro encontra-se a respectiva legenda e os dados utilizados nos cálculos. Nas tabelas de todos os ensaios, os locais assinalados com círculos referem-se aos pontos (etapa de extração) onde foi atingida a concentração residual de cloro nas pelotas $\leq 0,30\%$.

a) Pelotas usinas AECSS, ACCS e ACSS diâmetro entre 4 e 8mm t = 25°C.

Na Tabela 38 encontram-se tabulados os dados referentes aos ensaios de remoção de cloro em nível de laboratório para cada usina na temperatura de 25°C e tamanho das pelotas entre 4 e 8mm.

Tabela 38. Dados de lixiviação para pelotas das usinas AECSS, ACCS e ACSS $4,0 < \phi < 8$ mm e T = 25°C.

Usina	AECSS						ACCS					ACSS				
	Etapa	Vol ad (mL)	Vol ret (mL)	Conc (g/L)	Clret (g)	Σ Clret / Cl _{total}	Cloro res(%)	Vol ret (mL)	Conc (g/L)	Cl ret (g)	Σ Clret / Cl _{total}	Cloro res(%)	Vol ret (mL)	Conc (g/L)	Cl ret (g)	Σ Clret / Cl _{total}
1	250	212	23,2	4,91	0,547	0,88	195	22,15	4,32	0,418	1,39	226	55,4	12,22	0,536	2,37
2	200	195	9,4	1,84	0,753	0,48	197	10,8	2,13	0,624	0,90	198	24,1	4,44	0,731	1,37
3	200	196	4,5	0,88	0,851	0,29	197	6,14	1,21	0,741	0,62	198	12,0	2,28	0,831	0,86
4	200	198	2,5	0,50	0,906	0,18	198	4,2	0,84	0,822	0,42	198	6,8	1,29	0,887	0,57
5	200	198	1,3	0,26	0,935	0,13	198	3,1	0,62	0,882	0,28	198	2,7	0,51	0,901	0,46
6	200	199	0,8	0,15	0,952	0,09	199	1,8	0,36	0,917	0,20	199	2,8	0,52	0,932	0,34
7	200	201	0,5	0,10	0,963	0,07	198	1,5	0,29	0,945	0,13	198	2,0	0,38	0,949	0,26
8	200	-----	----	----	----	---	200	1,2	0,23	0,967	0,08	200	1,9	0,38	0,966	0,17
Σ	1650	1399	---	8,64	---	---	1582	---	10,0	---	---	1615	---	22,02	---	---

Legenda Tab 38: **Vol ad** – volume de água deionizada adicionado em cada etapa; **Vol ret** – volume de solução salina retirada; **Conc** – Concentração de cloro na solução retirada; **Cl ret** – massa de cloro retirado na etapa; **Σ Cl ret/Cl total** – fração de massa de cloro acumulada retirada; **Cloro res** – percentagem de cloro remanescente nas pelotas. **Objetivo circulado:** etapa de lixiviação onde é atingido teor de cloro residual $\leq 0,30\%$, T=25°C.

Dados para cálculo: massa b.s. das pelotas neste ensaio - AECSS: 460,09g; ACCS: 434,50g; ACSS: 447,18; vol titulado (mL) para etapas 1 a 8, respectivamente: 2,5,5,10,10,20,25 (AECSS); 2,5,5,10,10,20,25,25 (ACCS) e 2,5,5,10,10,20,25,25(ACSS); normalidade sol. AgNO₃:0,1097; massa de cloro referência nas pelotas deste ensaio (b.s.): AECSS: 8,97g; ACCS: 10,34g; ACSS: 22,80g.

b) Pelotas usinas AECSS, ACCS e ACSS diâmetro entre 4 e 8mm t = 60°C.

Na Tabela 39 encontram-se tabulados os dados referentes aos ensaios de remoção de cloro em função do número de extrações para cada usina na temperatura de 60°C e diâmetro das pelotas entre 4 e 8mm.

Tabela 39. Dados de lixiviação para pelotas das usinas AECSS, ACCS e ACSS $4,0 < \phi < 8$ mm e T = 60°C.

Etapa	AECSS						ACCS					ACSS				
	Vol ad (mL)	Vol ret (mL)	Conc (g/L)	Cl ret (g)	Σ Cl ret / Cl total	Cloro res (%)	Vol ret (mL)	Conc (g/L)	Cl ret (g)	Σ Cl ret / Cl total	Cloro res (%)	Vol ret (mL)	Conc (g/L)	Cl ret (g)	Σ Cl ret / Cl total	Cloro res (%)
1	250	205	26,0	5,34	0,597	0,79	196	25,5	5,00	0,487	1,22	222	60,0	13,33	0,586	2,11
2	200	194	10,4	2,01	0,822	0,35	197	11,9	2,35	0,716	0,67	195	22,5	4,38	0,779	1,12
3	200	194	4,2	0,82	0,914	0,17	195	6,7	1,30	0,842	0,37	196	10,7	2,10	0,872	0,65
4	200	193	1,8	0,35	0,953	0,09	194	3,5	0,67	0,908	0,22	197	5,7	1,13	0,921	0,40
5	200	196	0,9	0,18	0,973	0,05	195	1,9	0,38	0,945	0,13	196	3,6	0,70	0,952	0,24
6	200	199	0,6	0,11	0,986	0,03	196	1,2	0,23	0,967	0,08	193	2,3	0,44	0,971	0,15
7	200	199	0,3	0,06	0,992	0,02	196	0,8	0,15	0,982	0,04	202	1,5	0,31	0,985	0,08
8	200	-----	----	----	-----	----	196	0,5	0,10	0,991	0,02	196	1,1	0,21	0,994	0,03
Σ	1650	1380	---	8,87	---	---	1565	---	10,18	---	---	1597	---	22,60	---	---

Legenda Tab 39: **Vol ad** – volume de água deionizada adicionado em cada etapa; **Vol ret** – volume de solução salina retirada; **Conc** – Concentração de cloro na solução retirada; **Cl ret** – massa de cloro retirado na etapa; **Σ Cl ret/Cl total** – fração de massa de cloro acumulada retirada; **Cloro res** – percentagem de cloro remanescente nas pelotas. **Objetivo circulado:** etapa de lixiviação onde é atingido teor de cloro residual $\leq 0,30\%$, T=60°C.

Dados para cálculo: massa b.s. das pelotas neste ensaio - AECSS: 458,50g; ACCS: 431,51g; ACSS: 446,09; vol titulado (mL) para etapas 1 a 8, respectivamente: 2,5,5,10,15,20,25 (AECSS); 2,5,5,10,15,20,25,25 (ACCS) e 2,5,5,10,15,20,25,25(ACSS); normalidade sol. AgNO_3 :0,09935; massa de cloro referência nas pelotas deste ensaio (b.s.): AECSS: 8,94g; ACCS: 10,27g; ACSS: 22,75g.

c) Pelotas usinas AECSS, ACCS e ACSS diâmetro entre 8,0 e 12,5 mm t = 25°C.

Na Tabela 40 encontram-se tabulados os dados referentes aos ensaios de remoção de cloro em função do número de extrações para cada usina na temperatura de 25°C e o diâmetro das pelotas entre 8 e 12,5mm.

Tabela 40. Dados de lixiviação para pelotas usinas AECSS, ACCS e ACSS $8,0 < \varnothing < 12,5$ mm e $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Etapa	AECSS						ACCS					ACSS				
	Vol ad (mL)	Vol ret (mL)	Conc (g/L)	Clret (g)	$\Sigma\text{Clret} / \text{Cl}_{\text{total}}$	Cloro res(%)	Vol ret (mL)	Conc (g/L)	Cl ret (g)	$\Sigma\text{Clret} / \text{Cl}_{\text{total}}$	Cloro res(%)	Vol ret (mL)	Conc (g/L)	Cl ret (g)	$\Sigma\text{Clret} / \text{Cl}_{\text{total}}$	Cloro res(%)
1	250	212	19,6	4,16	0,468	1,04	194	17,5	3,40	0,332	1,59	226	40,5	9,16	0,411	3,00
2	200	198	9,7	1,92	0,684	0,62	200	11,5	2,29	0,557	1,05	205	18,5	3,80	0,581	2,14
3	200	195	5,0	0,98	0,794	0,40	199	7,1	1,42	0,696	0,72	198	11,3	2,24	0,682	1,62
4	200	200	2,6	0,51	0,851	0,29	200	4,4	0,88	0,781	0,52	200	6,5	1,30	0,740	1,32
5	200	198	1,5	0,30	0,885	0,22	199	2,9	0,57	0,838	0,39	200	4,4	0,87	0,779	1,12
6	200	199	1,0	0,19	0,901	0,18	200	2,0	0,39	0,876	0,30	200	3,4	0,67	0,809	0,97
7	200	200	1,0	0,19	0,928	0,14	200	1,9	0,37	0,912	0,21	200	3,3	0,66	0,839	0,82
8	200	200	0,7	0,13	0,943	0,11	200	1,1	0,21	0,932	0,16	200	2,1	0,42	0,857	0,72
Σ	1650	1602	---	8,38	---	---	1592	---	9,53	---	---	1629	---	19,12	---	---

Legenda Tab 40: **Vol ad** – volume de água deionizada adicionado em cada etapa; **Vol ret** – volume de solução salina retirada; **Conc** – Concentração de cloro na solução retirada; **Cl ret** – massa de cloro retirado na etapa; **$\Sigma\text{Cl ret} / \text{Cl total}$** – fração de massa de cloro acumulada retirada; **Cloro res** – percentagem de cloro remanescente nas pelotas. **Objetivo circulado:** etapa de lixiviação onde é atingido teor de cloro residual $\leq 0,30\%$, $T=25^{\circ}\text{C}$.

Dados para cálculo: massa b.s. das pelotas neste ensaio - AECSS: 456,90g; ACCS: 429,41g; ACSS: 437,26; vol titulado (mL) para etapas 1 a 8, respectivamente: 2,5,5,10,15,20,25,25 (AECSS); 2,5,5,10,15,20,20,25 (ACCS) e 2,5,5,10,15,20,20,25 (ACSS); normalidade sol. AgNO_3 : 0,09985; massa de cloro referência nas pelotas deste ensaio (b.s.): AECSS: 8,91g; ACCS: 10,22g; ACSS: 22,30g.

d) Pelotas usinas AECSS, ACCS e ACSS com diâmetro $8,0 < \varnothing < 12,5$ mm $t = 60^{\circ}\text{C}$.

Na Tabela 41 encontram-se tabulados os dados referentes aos de remoção de cloro em função do número de extrações para cada usina na temperatura de 60°C e o diâmetro das pelotas entre 8 e 12,5mm.

Tabela 41. Dados de lixiviação pelotas das usinas AECSS, ACCS e ACSS 8,0 < ϕ < 12,5 mm e T = 60°C.

Etapa	AECSS						ACCS					ACSS				
	Vol ad (mL)	Vol ret (mL)	Conc (g/L)	Cl ret (g)	Σ Clret / Cl _{total}	Cloro res(%)	Vol ret (mL)	Conc (g/L)	Cl ret (g)	Σ Clret / Cl _{total}	Cloro res(%)	Vol ret (mL)	Conc (g/L)	Cl ret (g)	Σ Clret / Cl _{total}	Cloro res(%)
1	250	215	23,4	5,03	0,570	0,84	210	20,9	4,38	0,437	1,34	222	49,4	10,97	0,487	2,62
2	200	194	9,6	1,87	0,782	0,42	195	12,4	2,42	0,679	0,76	196	25,3	4,95	0,706	1,50
3	200	195	3,9	0,76	0,869	0,26	193	6,3	1,22	0,800	0,48	194	11,9	2,30	0,808	0,98
4	200	195	1,6	0,32	0,905	0,19	195	3,3	0,64	0,864	0,32	194	6,4	1,25	0,863	0,70
5	200	196	0,8	0,16	0,923	0,15	197	1,9	0,37	0,901	0,24	197	4,0	0,78	0,898	0,52
6	200	197	0,5	0,09	0,933	0,13	197	1,3	0,26	0,927	0,17	197	2,7	0,53	0,921	0,40
7	200	198	0,3	0,05	0,939	0,12	198	0,7	0,14	0,941	0,14	198	1,7	0,34	0,937	0,32
8	200	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	198	1,1	0,22	0,946	0,27
Σ	1650	1390	---	8,28	---	---	1385	---	9,53	---	---	1596	---	21,34	---	---

Legenda Tab 41: **Vol ad** – volume de água deionizada adicionado em cada etapa; **Vol ret** – volume de solução salina retirada; **Conc** – Concentração de cloro na solução retirada; **Cl ret** – massa de cloro retirado na etapa; **Σ Cl ret/Cl total** – fração de massa de cloro acumulada retirada; **Cloro res** – percentagem de cloro remanescente nas pelotas. **Objetivo circulado:** etapa de lixiviação onde é atingido teor de cloro residual $\leq 0,30\%$, T=60°C.

Dados para cálculo: massa b.s. das pelotas neste ensaio - AECSS: 452,50g; ACCS: 421,0g; ACSS: 442,30; vol titulado (mL) para etapas 1 a 8, respectivamente: 2,5,10,10,20,30,50 (AECSS); 2,5,10,10,15,20,30 (ACCS) e 2,5,10,10,10,15,20,30 (ACSS) normalidade sol. AgNO₃:0,09714; massa de cloro referência nas pelotas deste ensaio (b.s.): AECSS: 8,82g; ACCS: 10,02g; ACSS: 22,55g.

Na Tabela 42 encontram-se dados adicionais destes ensaios, mostrando aspectos do comportamento das pelotas quando submetidas ao processo de lixiviação.

Tabela 42. Dados adicionais aos ensaios de lixiviação das pelotas das usinas AECSS, ACCS e ACSS.

Característica	AECSS				ACCS				ACSS			
	4,0< ϕ <8mm		8,0< ϕ <12,5mm		4,0< ϕ <8mm		8,0< ϕ <12,5mm		4,0< ϕ <8mm		8,0< ϕ <12,5mm	
	25°C	60°C	25°C	60°C	25°C	60°C	25°C	60°C	25°C	60°C	25°C	60°C
Volume de água utilizado para atingir teor residual de cloro $\leq 0,3\%$ (mL)	650	650	850	650	1050	850	1250	1050	1450	1050	N.A.*	1650
Relação sólido:líquido para Cl ⁻ $\leq 0,3\%$ **	1:1,4	1:1,4	1:1,9	1:1,4	1:2,4	1:2	1:2,9	1:2,5	1:3,2	1:2,4	---	1:3,7
tempo de lixiviação para Cl ⁻ $\leq 0,3\%$ (horas)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	---	6
Umidade inicial das pelotas em cada ensaio (% de massa)	8,0	8,3	8,6	9,6	13,1	13,8	14,1	15,9	10,6	10,8	12,6	11,6
Água retida pelas pelotas ao final do ensaio (% de massa de H ₂ O/massa pelota úmida).	16,5	19,6	16,6	19,3	23,6	26,3	23,1	25,4	16,4	19,3	16,1	20,2
Sais extraídos (% de massa de sais em b.s.)***	3,88	4,18	3,84	3,92	5,13	5,26	4,3	4,4	10,23	10,55	8,87	8,93

* Não atinge para o número de extrações do ensaio; **sólido em b.s.; ***Calculado pela diferença de massa em b.s. antes e depois dos ensaios.

7.4.2.1 Discussão dos resultados dos ensaios de lixiviação em nível de laboratório e comparação com a lixiviação direta das poeiras

Uma primeira avaliação é de natureza qualitativa, com relação ao quesito resistência ao processo de lixiviação. Verificou-se uma manutenção satisfatória da integridade das pelotas em todos os ensaios, tanto na temperatura de 25°C como na de 60°C, não se observando colapso ou ruptura significativa. Em vários testes preliminares e ensaios de integridade das pelotas frente às soluções de lixiviação, verificou-se que eventuais rompimentos das pelotas em fragmentos menores não prejudicam o processo de lixiviação em si, desde que não ocorra a geração de material de baixa granulometria em grande quantidade. Após os ensaios, avaliou-se a geração de finos, aderido aos recipientes. O valor médio encontrado situou-se em 2g, o que representa cerca de 0,4% da massa de pelotas (b.s.) lixiviadas. As pelotas também mantiveram sua resistência mecânica após o processo, podendo ser manipuladas sem observação de fragilidade significativa.

Observando-se os dados constantes da Tabela 42 percebe-se que a relação sólido/líquido necessária à redução do teor de cloro para valores abaixo de 0,3% é mais favorável para a lixiviação das pelotas em comparação com a lixiviação direta das poeiras, tal como são recolhidas na casa dos filtros (Tab. 35). A redução no consumo de água é da ordem de 40 a 50% para a usina AECSS, 30 a 40% para a usina ACCS e permite atingir a meta de redução de cloro para a usina ACSS, o que não foi possível com a lixiviação direta da poeira desta usina.

Outro aspecto relevante é o tempo necessário para efetuar a operação de redução do teor de cloro, sendo muito menor (6 horas) para todos os casos em comparação com a lixiviação das poeiras, a qual demanda vários dias (5 a 6 dias). Esta redução no tempo é motivada principalmente pela rápida drenagem da solução lixiviante no caso das pelotas. Outra diferença marcante entre a lixiviação direta e a lixiviação das pelotas é a ausência de agitação ou outro tipo de movimentação das pelotas, diferentemente do que ocorre na lixiviação das poeiras, já que o processo aplicado nas pelotas é feito em um leito estático, movimentando-se apenas as soluções. Esta particularidade torna o processo mais sustentável em termos de aporte de energia e necessidade de equipamentos auxiliares.

Pode também ser observado que as dimensões das pelotas influenciam a eficiência do processo (Tabs 38 a 41). Verifica-se que é possível atingir a meta de redução de cloro em todos os casos para os diâmetros menores (entre 4 e 8mm), mesmo em temperatura ambiente (25°C). Para os diâmetros maiores (entre 8 e 12,5mm) a eficiência é menor e no caso da usina ACSS a meta de redução de cloro somente é atingida utilizando-se a água de lixiviação na temperatura de 60°C. A possibilidade de alcance da meta de redução do teor de cloro (conc. Cl⁻<0,3% em massa) em temperatura ambiente simplifica o processo para poeiras com menor teor de cloro e utilizando-se de pelotas de menores dimensões.

O desempenho na extração dos cloretos das poeiras pode atingir elevados índices de remoção (> 95%) para as pelotas de diâmetros menores (entre 4 e 8mm), necessitando porém de um número maior de estágios ou etapas de extração para atingir taxas de remoção muito altas. Entretanto, verifica-se que é possível uma extração entre 70 e 85% dos cloretos com duas ou três etapas de extração, dependendo da usina e da temperatura do processo, o que pode ser favorável para aquelas destinações do PAE que não exigirem teores de cloro muito reduzidos. Em todas as situações ensaiadas, verifica-se que as pelotas proveniente da usina de aços especiais com e sem preparação da sucata por shredder (AECSS), apresentam o melhor desempenho. Isto em parte é devido ao fato de que esta usina é a que possui a poeira com o menor teor de cloro.

Um fator importante sob o ponto de vista operacional é a quantidade de água (ou soluções) retida durante e ao final do processo. Verifica-se pela Tabela 42 que na maior parte dos casos o teor de umidade final das pelotas lixiviadas situou-se entre 16 e 20%, ou seja, menor que a retida pelas poeiras em iguais condições (entre 32 e 38%). Além da baixa retenção de líquidos, propiciada pelo bloqueio da expansão ou inchamento das partículas pelo ligante existente nas pelotas, este formato geométrico gera espaços entre os aglomerados, favorecendo a passagem da umidade para a atmosfera, tornando mais simples e econômica uma operação posterior de adequação do teor de umidade das pelotas ou mesmo a secagem forçada.

Com relação à percentagem de massa de sais extraída (Tab. 42), calculada pela diferença entre a massa seca das pelotas antes e depois da lixiviação, observa-se que variou de 3,8 a 10,5% em b.s. Também se verifica um pequeno aumento desta massa de sais com a

temperatura e com a redução das dimensões das pelotas (maior massa de sais para as pelotas entre 4 e 8mm). A perda de massa das pelotas em função da remoção dos sais mantém uma correspondência com o teor de cloro das pelotas na faixa aproximada de 2:1, sendo menor para a usina AECSS (% Cloro = 1,95%) e maior para a usina com maior teor de cloro – ACCS (% Cloro = 5,10%).

7.4.2.2 Fatores com influência no processo de lixiviação das pelotas

O princípio geral aplicado neste processo de lixiviação é a ação de um solvente (água) sobre um corpo (pelota) que contém os sais que se pretende extrair. Como pode ser observado na Figura 85, através do contato das pelotas com a água, esta difunde-se através dos poros da pelota, ocorrendo no processo a dissolução dos cloretos existentes.

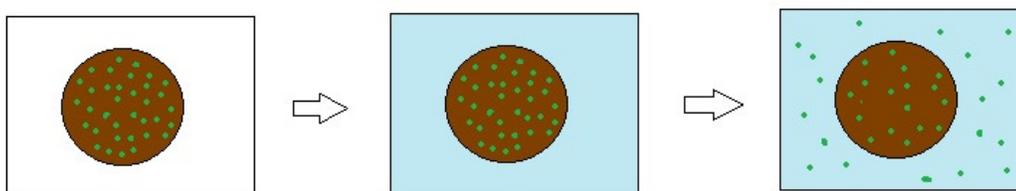


Figura 85. Etapas do mecanismo de transferência dos cloretos das pelotas para a solução lixivante.

O processo fundamenta-se na boa solubilidade da maioria dos cloretos inorgânicos em meio aquoso. Observando-se a Figura 86, verifica-se que a solubilidade do cloreto de potássio (KCl) tem um incremento no intervalo de temperatura dos ensaios (25 a 60°C) e para o cloreto de sódio (NaCl), a temperatura tem pouca influência na solubilidade na faixa de 25 a 60°C, porém a temperatura mais elevada favorece a solvatação e difusão das soluções através do corpo das pelotas. Nos níveis de temperatura ambiente mais comuns no Brasil (entre 10 e 30°C) a faixa de saturação das soluções de NaCl e KCl situa-se entre 30 a 40% em massa.

Considerando o volume inicial de água necessário para cobrir as pelotas em 250 mL (aprox. 50% da massa úmida das pelotas) e a umidade preexistente (~10%) tem-se o volume total de 300 mL. Verifica-se então que as concentrações máximas de cloretos nas amostras pesquisadas²¹ ficarão abaixo do limite de saturação para este tipo de extração mesmo para a faixa de temperatura mais baixa (30% a 10°C).

²¹ Calculando na faixa de 1:2 a razão de massa de cloro para sais, as concentrações máximas de sais no experimento são equivalentes a 5,9; 6,7 e 15,0%, respectivamente para as usinas AECSS, ACCS e ACSS.

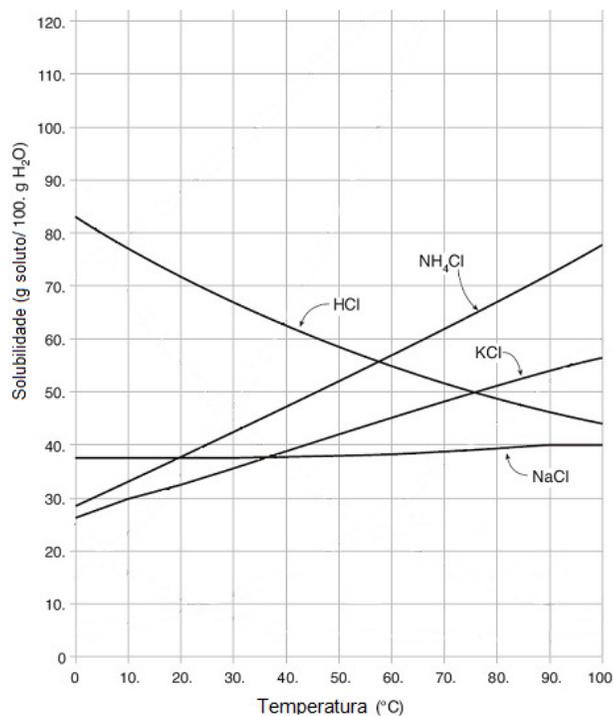


Figura 86. Curvas de solubilidade das espécies químicas: NaCl, KCl, NH₄Cl e HCl.
 Fonte: adaptado de Castle Learning – Reference Tables for Chemistry (2011).

Em um modelo ideal do processo pode-se considerar que ocorre o equilíbrio entre a concentração de sais na solução que se forma no interior da pelota e na solução externa. A principal força motriz indutora deste equilíbrio é a difusão dos íons da solução mais concentrada (interior da pelota) para a água de lixiviação - solução diluída externa - que também se difunde para o interior da pelota. Neste modelo, o material sólido (inerte) não se dissolve no solvente e o equilíbrio é totalmente atingido, não considerando as resistências opostas ao processo de dissolução do soluto, como por exemplo a rede de poros existentes nas pelotas, as distâncias crescentes em relação ao centro das pelotas e a solvatação incompleta dos sais.

Considerando esta situação ideal, onde é atingido o equilíbrio de concentração, a fração de soluto (X_s) em relação à massa de solvente (Q) é uniforme em cada estágio. Quando a solução lixiviante é drenada em cada etapa do processo, leva consigo uma parte dos cloretos existentes. Nestas condições, pode-se considerar que a fração de massa do soluto (cloro) retirada em cada estágio é proporcional à quantidade de solvente total existente, distribuindo-se entre a que fica aderida às pelotas (Q_{retido}) e a massa de solvente drenado ($Q_{\text{lixiviado}}$). Considerando constantes ao longo do processo a massa de solvente

adicionado e a massa de solvente retida, a fração de massa de soluto retirada confunde-se com a eficiência teórica (E_t) da extração em cada etapa, a qual pode ser obtida pela equação (7):

$$\frac{M_{\text{solutos ret}}}{M_{\text{solutos}}} = E_t = \frac{Q_{\text{lixiviado}}}{Q_{\text{retido}} + Q_{\text{lixiviado}}} \quad (7)$$

Para um número de estágios (extrações) denominadas “n”, a fração de massa extraída acumulada W_n pode ser expressa pela equação (8):

$$W_n = E_t \sum_{i=1}^n (1 - E_t)^{i-1} \quad (8)$$

Considerando uma poeira com determinado teor de cloro T_{Cl} (expressa em %) e uma meta de redução final de cloro “M” (expressa em %), a fração de massa extraída acumulada mínima, W_n necessária para atingir a meta de redução é obtida pela equação (9).

$$W_n \geq 1 - \frac{M}{T_{Cl}} \quad (9)$$

Baseado no teor de umidade final (Tab. 42), nas massas iniciais e finais de cada conjunto de pelotas testado (Tabs. 38 a 42) e da massa de sais extraída, obteve-se a massa de água aderida às pelotas ao final da bateria de extração, conforme se vê na Tabela 43.

Tabela 43. Estimativa da massa de água aderida (g) e da eficiência teórica da extração para os ensaios em nível de laboratório das pelotas das usinas AECSS, ACCS e ACSS.

Característica	AECSS				ACCS				ACSS			
	4,0< ϕ <8mm		8,0< ϕ <12,5mm		4,0< ϕ <8mm		8,0< ϕ <12,5mm		4,0< ϕ <8mm		8,0< ϕ <12,5mm	
	25°C	60°C	25°C	60°C	25°C	60°C	25°C	60°C	25°C	60°C	25°C	60°C
Massa inicial de poeira pelletizada – inertes + sais (g) (b.s.)	460	458	457	452	434	431	430	421	447	446	437	442
Massa de sais extraídos (g)	18	19	17	18	22	23	16	18	46	47	39	39
Massa inertes após extração de cloretos (g) (b.s.)	442	439	440	434	412	408	414	403	401	399	398	403
Água retida pelas pelotas ao final do ensaio (% de massa de H ₂ O/massa pelota úmida)	16,5	19,6	16,6	19,3	23,6	26,3	23,1	25,4	16,4	19,3	16,1	20,2
Massa final de inertes mais água aderida (g)	529	546	528	538	539	554	538	540	480	494	474	505
Água retida pelas pelotas ao final do ensaio (g)	87	107	88	104	127	146	124	137	79	95	76	102
Fração de massa ideal* retirada em cada estágio = Eficiência teórica	0,696	0,651	0,694	0,657	0,611	0,578	0,617	0,593	0,716	0,677	0,724	0,662

* Calculada considerando a massa de água total em 200g + “água retida”(g) e a água retirada em 200 g.

A massa de água aderida aos inertes é uma quantificação necessária para efetuar uma estimativa da eficiência teórica (equação 7), valor constante da última linha da Tabela 43. Para esta estimativa considerou-se também a massa de água extraída de cada estágio como constante ($\sim 200\text{g}$)²². Observando os dados, verifica-se que a eficiência teórica para os vários ensaios variou de valores próximos a 60% (usina ACCS) até 72% (ACSS). As pelotas de poeiras da usina ACCS foram as que mais retiveram água e, portanto, a eficiência teórica de extração em cada estágio é menor e a massa total de sais extraídos é proporcional ao teor de cloro. Pode ser visualizado também que a quantidade de água aderida aumenta na temperatura de 60°C em todos os casos.

Apesar de ser possível a construção de curvas de eficiência ideal para cada caso com auxílio da equação 8, optou-se por adotar um valor intermediário para a finalidade de melhor visualizar o desempenho de cada modo de extração nos ensaios de laboratório frente à uma situação teórica. Desta forma, admitindo-se a dissolução total dos cloretos a partir da primeira etapa, adotou-se para fins de comparação uma eficiência de 66,66% (1/3 retido, 2/3 extraído), situado entre os valores obtidos da Tabela 43, em cada etapa de extração. Nas Figuras 87 a 90 pode ser observado graficamente o grau de remoção de cloro em cada estágio nos ensaios em nível de laboratório. A curva em cor preta representa a eficiência teórica na taxa de 0,666, cujos pontos são calculados através da equação 8.

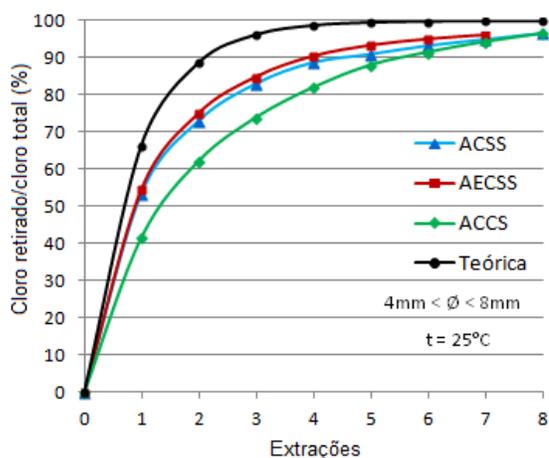


Figura 87. Taxa de retirada de cloro de pelotas $4 < \varnothing < 8$ mm usinas AECSS, ACCS e ACSS, na temperatura de 25°C.

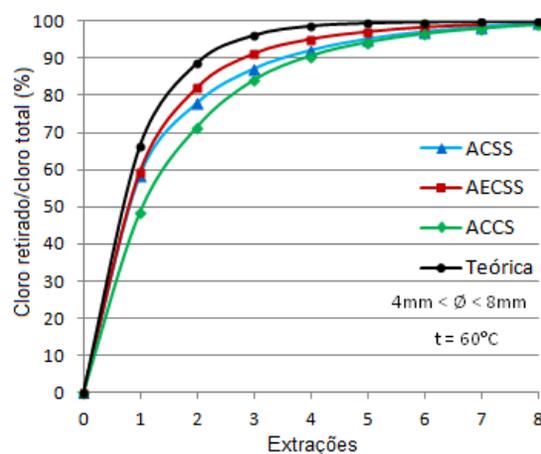


Figura 88. Taxa de retirada de cloro de pelotas $4 < \varnothing < 8$ mm usinas AECSS, ACCS e ACSS, na temperatura de 60°C.

²² Considerou-se este valor por ser uma média aproximada do volume extraído dos ensaios, desprezando-se as perdas por evaporação e a diferença de massa devido à presença de sais (densidade entre 1,005 a 1,05).

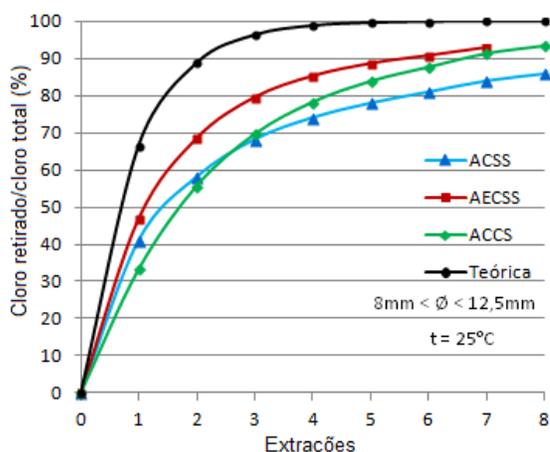


Figura 89. Taxa de retirada de cloro de pelotas $8 < \phi < 12,5$ mm usinas AECSS, ACCS e ACSS, na temperatura de 25°C.

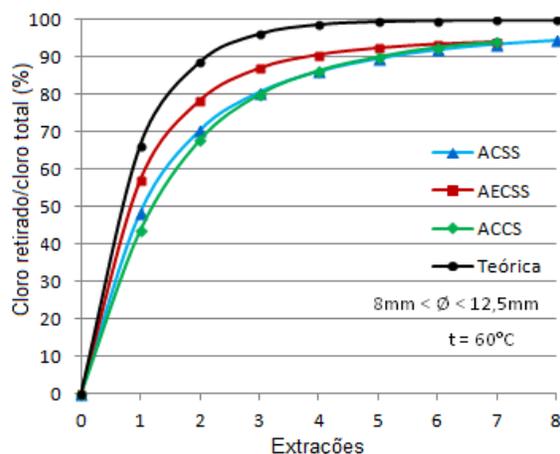


Figura 90. Taxa de retirada de cloro de pelotas $8 < \phi < 12,5$ mm usinas AECSS, ACCS e ACSS, na temperatura de 60°C.

Observando os gráficos, verifica-se que apesar da lixiviação atingir a meta de redução de cloro na temperatura ambiente (25°C), na temperatura de 60°C se observa um aumento da eficiência, tornando-se mais próxima da teórica. A melhor condição foi encontrada para a lixiviação de pelotas com dimensões entre 4 e 8mm na temperatura de 60°C. O menor desempenho das pelotas de maiores dimensões ($8 < \phi < 12,5$ mm) reflete a maior dificuldade de difusão das soluções em função das dimensões. A resistência à passagem do líquido, principalmente nas camadas interiores da pelota, pode dificultar a obtenção do equilíbrio dentro de determinadas condições de operação (tempo de contato, fluxo de solvente, temperatura), sendo este o principal fator controlador do processo.

Uma avaliação operacional do processo de lixiviação ensaiado em nível de laboratório - lixiviação em estágios múltiplos por correntes cruzadas - é que mesmo prestando-se a uma comparação de desempenho em processos semelhantes de redução de cloretos de poeiras apresentados na literatura, em termos industriais apresenta limitações. Apesar de sua simplicidade de execução e baixo investimento em equipamentos, o volume final de solução empregado ainda é elevado, já que para maiores níveis de extração são geradas soluções diluídas. Observando-se as Tabelas de resultados 38 a 42 verifica-se que esta modalidade de lixiviação apresenta-se com maior viabilidade para poeiras com baixo teor de cloro, principalmente se a eficiência de extração situar-se próxima à teórica, o que pode levar à obtenção da meta de redução de cloro em poucas etapas (2 a 3). Esta situação pode ser considerada viável principalmente no caso de utilização de águas de reuso.

Outra consequência do processo é a geração global de efluentes com menor concentração salina e metais, principalmente chumbo, cádmio e cromo, o que pode ser favorável ao tratamento conjunto destes efluentes junto com os demais na ETE da usina. Nas situações de eficiência menor ou mesmo para as poeiras com maior teor de cloro, outras técnicas de lixiviação deverão ser adotadas em um processo industrial, como por exemplo a lixiviação em contracorrente, cujos resultados são apresentados na sequência.

7.4.2.3 Extensão dos dados de lixiviação em nível de laboratório para extração em contracorrente

Os dados utilizados para o cálculo do número de estágios teóricos de lixiviação em contracorrente são originários das características das pelotas e dos resultados dos ensaios de extração simples anteriormente descritos. É considerado que todo o cloro encontra-se na massa salina, utilizando-se os maiores valores obtidos (pelotas $4 < \varnothing < 8$ mm à 60°C), que foi o melhor resultado alcançado em termos de extração. Os balanços de massa consideram a massa inicial de pelotas em 500 g (inertes + umidade + sais) e a massa inicial de água para extração em 250 g (densidade ~1,0 = 250 mL). Na tabela 44 estão os valores utilizados e no Apêndice I, exemplo de cálculo.

Tabela 44. Valores utilizados para o cálculo do número de estágios teóricos em contracorrente.

Usina	% cloro	Sais (% massa)	Fração massa p/cloro ≤ 0,3%	Sais % massa final	Água retida (g)		Massa de Inertes (valor Tab.39) gramas	Massa inicial de sais (gramas)	Massa final de sais (gramas)	Massa de água Inicial (g)
					25°C	60°C				
AECSS	1,95	4,2	0,846	0,65	88	106	439	19	2,8	42
ACCS	2,38	5,3	0,873	0,67	126	142	408	23	2,7	69
ACSS	5,10	10,6	0,941	0,63	78	99	398	47	2,5	57

Legenda Tab 44: % cloro - percentagem de massa de cloro nas pelotas antes da descloração (b.s.); **Sais (% massa)** – percentagem em massa de sais nas pelotas (b.s.); **Fração massa p/cloro ≤ 0,3%** - fração de massa acumulada mínima a ser retirada para alcançar o objetivo de redução do teor a 0,3% Cloro (equação 9); **Sais % massa final** – valor calculado em % de massa dos sais ao final do processo de descloração ($Cl \leq 0,3\%$) em b.s.; **Água retida** – massa de água que é retida pelos inertes durante o processo; **Massa de inertes** – Massa adotada para os demais componentes do PAE que não se dissolvem em água; **Massa inicial de sais** – massa calculada de sais existentes nas pelotas antes de desclorar; **Massa final de sais** – massa de sais residual para alcançar a meta de redução teor de cloro $\leq 0,3\%$ (b.s.); **Massa de água inicial** – massa de água que acompanha as pelotas naturalmente (umidade inicial), calculada pelo teor médio.

Na Tabela 45 estão tabulados os valores das correntes de massa obtidos para o cálculo do número de estágios teóricos em contracorrente, conforme notação constante no item 6.4.3, calculados em base solvente, e exemplo no Apêndice I.

Tabela 45. Valores das correntes e número de estágios teóricos calculados pela eq. McCabe-Smith.

Usina	Y_a	Y_a	$Y_b^{(1)}$	Y_a^*	Y_a^*	Y_b^*	Y_b^*	n° de estágios teóricos		Relação ⁽²⁾
	25°C	60°C	25/60°C	25°C	60°C	25°C	60°C	25°C	60°C	Sólido:líquido
AECSS	0,01676	0,02572	0	0,07941	0,08709	0,03182	0,02641	1,64	1,98	1:0,57
ACCS	0,04224	0,05432	0	0,10518	0,11468	0,02143	0,01901	2,57	3,04	1:0,61
ACSS	0,05116	0,07552	0	0,19603	0,21602	0,03205	0,02525	2,29	2,85	1:0,63

⁽¹⁾Desprezada a pequena quantidade de cloro existente na água que entra ⁽²⁾Considerada uma relação ponderal teórica de sólido em b.s. e consumo de água.

Através da análise dos dados das Tabelas 44 e 45 percebe-se que numa situação ideal, além das concentrações de sais na saída do processo (correntes Y_b^* e Y_a^*), o número de estágios teóricos para extração dos sais depende da quantidade de água aderida aos inertes. Os valores fracionários indicam que a concentração final em estágios inteiros será menor que a concentração-alvo (massa final de sais) estipulada. Este fato verificou-se também nos ensaios de extração simples (Tabs 38 a 41). A última coluna da Tab. 45 indica a relação de água consumida em relação aos inertes em b.s., situando-se, em média, na faixa de 60%, sendo esta a menor relação possível tendo em vista o volume mínimo de água a ser utilizado para manter as pelotas totalmente submersas na solução (250 mL ~ 50% da massa úmida das pelotas).

A prática operacional de um processo desta natureza em pelotas de poeira de aciaria pode ser possível através da utilização de equipamentos transportadores para tratamento contínuo (caçambas, esteiras e outros) ou mesmo a utilização de vários contêineres que servirão de estágios, sendo movimentada a água e soluções resultantes em concentrações crescentes de depósito em depósito, com controle do processo até que este entre em regime estável. Entretanto, em qualquer situação, deve-se considerar que o número real de estágios necessários é superior ao teórico e depende da eficiência global da bateria de extração. Considerações sobre a eficiência real do processo, pela sua importância, serão abordadas mais detalhadamente nos capítulos referentes aos ensaios de laboratório estendido e no ensaio de bancada.

Complementando, na Tabela 46 encontram-se dados adicionais de concentração máxima de sais (% em massa)²³ possíveis de serem obtidas na saída do processo de extração aquosa em contracorrente de pelotas de PAE, nas diversas condições estudadas. Estes

²³ A concentração máxima de sais nas soluções de saída do processo é um parâmetro não só de interesse ambiental mas também relevante no caso de optar-se pela geração de coprodutos (recuperação dos sais) sem a geração de efluentes.

valores são calculados em função da massa de sais extraída e da massa de água que sai do processo, com base na água que entra (250 mL) e na água retida em cada caso (Tab. 40).

Tabela 46. Máximas concentrações de cloro e sais para extrações em contracorrente de pelotas.

Usina	massa sais saída	cloro(% massa) 25°C	razão sais/cloro	massa água 25°C	% massa sais 25°C	massa sais/ 1000g H ₂ O	Conc sais* (g/L) 25°C	massa água 60°C	cloro(% massa) 60°C	% massa sais 60°C	massa sais/ 1000g H ₂ O	Conc sais* (g/L) 60°C
AECS	16,2	3,41	2,155	204	7,35	79,3	76,8	186	3,72	8,01	87,1	84,0
ACCS	20,3	4,27	2,227	193	9,51	105,1	101,3	177	4,62	10,29	114,6	110,2
ACSS	44,5	7,88	2,079	227	16,39	196,0	183,6	206	8,54	17,76	215,9	200,0

*Concentração aproximada de sais calculada com base na densidade de soluções com a composição indicada.

Fonte: valores obtidos a partir dos ensaios de bancada I III e IV e Tabela existente no Apêndice VI.

Uma comparação destes resultados com o que possivelmente é obtido na prática industrial de lixiviação de poeiras pode ser feita com base nas informações referentes aos processos para redução do teor de cloro em meio aquoso (item 4.4.2). Verifica-se que tanto para lixiviação de poeiras como de óxido de zinco bruto em geral são utilizados dois estágios de extração em contracorrente, em tanques providos de agitação mecânica. Entre cada estágio há separação do material sólido por filtro-prensa.

A limitação do número de estágios pode estar associada a fatores econômicos (menor número de equipamentos: agitadores, bombas e filtros) e pela menor necessidade de movimentação do material sólido entre um e outro estágio, reduzindo aporte de energia. A extração dos sais contendo cloro é possível de ser executada em dois estágios ajustando-se a relação sólido-líquido para um valor adequado considerando os seguintes fatores: (i) conteúdo de cloro da poeira a ser lixiviada; (ii) teor de cloro do efluente final; (iii) teor de cloro em b.s. final da poeira lixiviada e (iv) teor de umidade residual possível de ser atingido na torta que sai do processo.

Exemplificando para os dados de processo industrial (Oxindus) divulgados na Tabela 13 (conc. sais no efluente: 16,1 g/L, relação cloro para sais em 1:2,33), considerando o teor de água residual na poeira lixiviada em 35% (média aproximada, Tab. 36), o teor de cloro da poeira a ser lixiviada em 2,15% (b.s.) e o teor de cloro residual em 0,3% (b.s.), obtém-se através de um balanço de massa global uma relação de consumo de água (sólido:líquido) de aprox. 1:3,2. A percentagem em massa de sais no efluente é de aprox. 1,6%, verificando-se que somente é possível reduzir o volume de água utilizada aumentando-se a concentração de sais no efluente.

A Figura 91 mostra os valores das correntes em unidades de massa para o exemplo citado. Entretanto, ainda pode ser possível com a mesma relação sólido:líquido e concentração de saída de sais, a obtenção de um teor de cloro ao final menor, desde que não haja colmatação e assim possa ocorrer uma lavagem complementar da torta ao final do processo com parte da água adicionada.

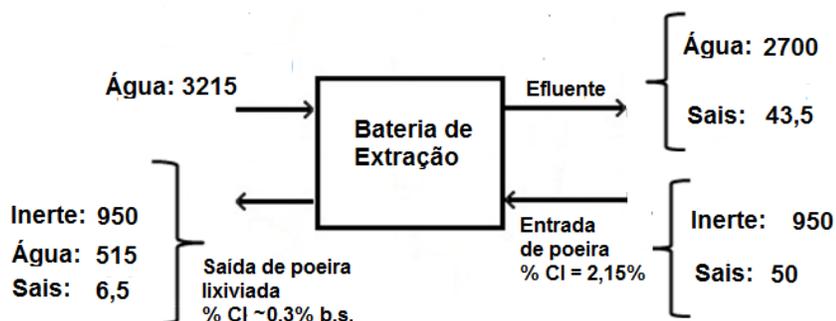


Figura 91. Exemplo de fluxo de massa para lixiviação industrial de poeira em dois estágios.

7.4.2.4 Avaliação da presença de cátions nos lixiviados

A seguir, são apresentados os resultados da avaliação dos principais cátions solubilizados conjuntamente com os sais portadores de cloro nos ensaios de lixiviação em nível de laboratório, conforme seção 6.4.2, item “a” da Metodologia. Para melhor avaliação destes efluentes, apesar de ter sido feita a análise individual de cada corrente de extração (Apêndices II a IV), considerou-se a concentração de cada cátion para o volume total de solução extraída (Tab. 47) até obtenção da concentração residual de cloro $\leq 0,3\%$, para cada caso (pontos assinalados nas Tabs 38 a 41), considerando uma extração simples por correntes cruzadas, onde o efluente gerado consistirá neste somatório.

Tabela 47. Volume de efluente gerado (mL) em cada caso até atingir a concentração de cloro $\leq 0,3\%$.

USINA	Vol Total*	Vol Total*	Vol Total*	Vol Total*
	4,0 < ϕ < 8,0mm T=25°C (mL)	4,0 < ϕ < 8,0mm T=60°C (mL)	8,0 < ϕ < 12,5 mm T=25°C (mL)	8,0 < ϕ < 12,5 mm T=60°C (mL)
AECSS	603	593	805	604
ACCS	985	782	1192	990
ACSS	1415	1006	1629	1596

*Vol Total é o somatório dos volumes extraídos até atingir a meta de remoção de cloro.

Na seqüência, tendo em vista a relevância em termos ambientais, encontram-se destacados nas Tabelas 48 a 51 os dados comparativos de concentração dos metais Cádmio, Chumbo, Cromo e zinco nos efluentes obtidos até a remoção de cloro desejada através da lixiviação das pelotas, nos diâmetros de $4 < \varnothing < 8$ mm e $8 < \varnothing < 12,5$ mm, para cada usina, nas temperaturas de 25 e 60°C para os ensaios em nível de laboratório. O pH dos extratos situou-se em todos os casos no intervalo entre 7,0 e 7,6. Os dados em sua totalidade, incluindo as concentrações de ferro, sódio, potássio e cálcio podem ser vistos nos Apêndices II a IV.

Tabela 48. Concentrações de cádmio nos extratos lixiviados das usinas AECSS ACCS e ACSS para os diâmetros de pelotas $4 < \varnothing < 8$ mm e $8 < \varnothing < 12,5$ mm (mg/L).

USINA	M tot (mg) 25°C	Conc cádmio $4,0 < \varnothing < 8,0$ mm T=25°C (mg/L)	M tot (mg) 60°C	Conc cádmio $4,0 < \varnothing < 8,0$ mm T=60°C (mg/L)	M tot (mg) 25°C	Conc cádmio $8,0 < \varnothing < 12,5$ mm T=25°C (mg/L)	M tot (mg) 60°C	Conc cádmio $8,0 < \varnothing < 12,5$ mm T=60°C (mg/L)
AECSS	0,0538	0,089	0,0575	0,096	0,1598	0,198	0,0417	0,069
ACCS	0,2560	0,259	0,4075	0,521	0,2925	0,245	0,2421	0,244
ACSS	3,1614	2,234	5,4719	5,439	4,2270	2,594	2,7584	1,728

Legenda Tab 49: $M_{tot} = \sum$ da massa de cádmio nos extratos lixiviados = \sum valor analítico x volume de cada extração (Tabs 38 a 41) e Apêndices II a V. **Conc cádmio** = $1000 \times M_{Total} / V_{Total}$ (Tabela 47 em cada caso).

Tabela 49. Concentrações de chumbo nos extratos lixiviados das usinas AECSS ACCS e ACSS para os diâmetros de pelotas $4 < \varnothing < 8$ mm e $8 < \varnothing < 12,5$ mm (mg/L).

USINA	M tot (mg) 25°C	Conc chumbo $4,0 < \varnothing < 8,0$ mm T=25°C (mg/L)	M tot (mg) 60°C	Conc chumbo $4,0 < \varnothing < 8,0$ mm T=60°C (mg/L)	M tot (mg) 25°C	Conc chumbo $8,0 < \varnothing < 12,5$ mm T=25°C (mg/L)	M tot (mg) 60°C	Conc chumbo $8,0 < \varnothing < 12,5$ mm T=60°C (mg/L)
AECSS	0,0121	0,020	0,0121	0,020	0,0149	0,018	0,0417	0,069
ACCS	0,0899	0,091	0,0701	0,089	0,0829	0,069	0,0246	0,025
ACSS	0,0706	0,049	0,2803	0,278	0,2411	0,148	0,2366	0,148

Legenda Tab 49: $M_{tot} = \sum$ da massa de chumbo nos extratos lixiviados = \sum valor analítico x volume de cada extração (Tabs 38 a 41) e Apêndices II a V. **Conc chumbo** = $1000 \times M_{Total} / V_{Total}$ (Tabela 47 em cada caso).

Tabela 50. Concentrações de cromo total nos extratos lixiviados das usinas AECSS ACCS e ACSS para os diâmetros de pelotas $4 < \varnothing < 8$ mm e $8 < \varnothing < 12,5$ mm (mg/L).

USINA	M tot (mg) 25°C	Conc cromo $4,0 < \varnothing < 8,0$ mm T=25°C (mg/L)	M tot (mg) 60°C	Conc cromo $4,0 < \varnothing < 8,0$ mm T=60°C (mg/L)	M tot (mg) 25°C	Conc cromo $8,0 < \varnothing < 12,5$ mm T=25°C (mg/L)	M tot (mg) 60°C	Conc cromo $8,0 < \varnothing < 12,5$ mm T=60°C (mg/L)
AECSS	0,0412	0,068	0,0686	0,115	0,0431	0,053	0,0982	0,162
ACCS	0,0829	0,084	0,1093	0,139	0,1192	0,100	0,2626	0,265
ACSS	0,0091	0,006	0,0175	0,017	0,0110	0,006	0,0144	0,009

Legenda Tab 50: $M_{tot} = \sum$ da massa de cromo nos extratos lixiviados = \sum valor analítico x volume de cada extração (Tabs 38 a 41) e Apêndices II a V. **Conc cromo** = $1000 \times M_{Total} / V_{Total}$ (Tabela 47 em cada caso).

Tabela 51. Concentrações de zinco nos extratos lixiviados das usinas AECSS ACCS e ACSS para os diâmetros de pelotas $4 < \varnothing < 8$ mm e $8 < \varnothing < 12,5$ mm (mg/L).

USINA	M tot (mg) 25°C	Conc zinco 4,0< \varnothing <8,0mm T=25°C(mg/L)	M tot (mg) 60°C	Conc zinco 4,0< \varnothing <8,0mm T=60°C(mg/L)	M tot (mg) 25°C	Conc zinco 8,0< \varnothing <12,5mm T=25°C(mg/L)	M tot (mg) 60°C	Conc zinco 8,0< \varnothing <12,5mm T=60°C(mg/L)
	AECSS	0,0114	0,019	0,0135	0,023	0,0398	0,049	0,7243
ACCS	2,3277	2,363	1,9716	2,521	2,7545	2,310	0,4071	0,411
ACSS	0,9137	0,646	2,0045	1,992	2,7269	1,673	2,6162	1,639

Legenda Tab 51: **Mtot**: Σ da massa de zinco nos extratos lixiviados = Σ valor analítico x volume de cada extração (Tabs 38 a 41)e Apêndices II a V. **Conc zinco** = 1000 x M Total/V Total (Tabela 47 em cada caso).

Apesar das poeiras de aciaria já serem consideradas como resíduos perigosos tendo em vista sua origem e previsão no Anexo B da NBR 10.0004 (ABNT, 2004), os metais cádmio, chumbo e cromo pertencem a um grupo que confere periculosidade a um resíduo sólido, caso as concentrações destes metais ultrapassem limites estabelecidos no Anexo G da NBR 10.004 (ABNT, 2004) para os ensaios de lixiviação previstos nesta mesma Norma.

Ainda, considerando os padrões de lançamento de efluentes em águas superficiais tanto em nível nacional como no Estado do RGS, estabelecidos respectivamente pela Resolução CONAMA n° 430/2011 e Resolução CONSEMA n° 128/2006, verifica-se que no caso de destinação das soluções lixiviadas a um corpo receptor, estas deverão ter um tratamento prévio para redução da concentração de chumbo, cromo, cádmio e zinco aos níveis de tolerância indicados. Um extrato dos padrões de lançamento de efluentes destas Resoluções pode ser visualizado na Tabela 52.

Tabela 52. Padrões para lançamento de efluentes em nível nacional e no Estado do RGS em mg/L.

Parâmetro	Limite máximo	Limite máximo
	CONSEMA 128/2006	CONAMA 430/2011
Cádmio total	0,1 mg/L	0,2 mg/L
Chumbo total	0,2 mg/L	0,5 mg/L
Cromo trivalente	-----	1,0 mg/L
Cromo hexavalente	0,1 mg/L	0,1 mg/L
Cromo total	0,5 mg/L	-----
Zinco total	2,0 mg/L	5,0 mg/L
Ferro total	10 mg/L	15 mg/L

Fonte: Res. CONAMA 431/2011 e Res. CONSEMA 128/2006.

Primeiramente, com relação ao cádmio, observando-se os valores constantes na Tabela 48, verifica-se que a poeira da usina AECSS é a que produz os lixiviados com menor concentração de cádmio, dentre as poeiras estudadas, atendendo aos padrões de lançamento para os efluentes gerados pelas pelotas de menor diâmetro. Os efluentes das usinas ACCS e ACSS não atendem aos padrões para lançamento com relação ao cádmio. Os

lixiviados da poeira da usina ACSS são os que apresentam os maiores teores de cádmio nos lixiviados.

Com relação à presença de chumbo nos lixiviados (Tab. 49), verifica-se também que a usina AECSS é a que possui a menor concentração de chumbo. Os efluentes desta usina e da usina ACCS encontram-se todos dentro do limite de emissão para ambas as normas. Os lixiviados da usina ACSS, com relação ao chumbo, apresentam-se fora das especificações somente no caso das pelotas $4,0 < \phi < 8,0 \text{ mm}$ a 60°C . A usina ACSS é a que apresenta as maiores concentrações de chumbo nos lixiviados. Já com relação ao cromo, observa-se na Tabela 50 que todos os lixiviados provenientes das poeiras das usinas AECSS, ACCS e ACSS encontram-se dentro do limite de emissão para efluentes contendo cromo.

A presença do zinco nos lixiviados encontra-se dentro dos padrões estaduais para a usina AECSS e ACSS. A usina ACCS atende ao padrão nacional. Verifica-se que em geral as concentrações de metais pesados nos efluentes são maiores para a usina ACSS, com exceção do cromo, o que é coerente com a análise elementar (Tab. 24). Complementando, pode ser observado nas Tabelas constantes dos Apêndices II a IV que a lixiviação do ferro é inexpressiva e as concentrações de cálcio são baixas e são uma possível causa da leve basicidade destes efluentes, devido provavelmente à solubilização de uma pequena quantidade de hidróxido de cálcio ainda não carbonatado.

O cálcio aparece nas poeiras estudadas com teores entre 2 e 2,5%. Adicionalmente, existe o cálcio agregado às pelotas como aglomerante (2%). Os compostos de cálcio, na forma como comumente podem ser encontrados nestas poeiras, possuem em geral baixa solubilidade. Os intervalos de concentrações do cálcio nos lixiviados pode ser visualizado na Tabela 53. As maiores concentrações de cálcio ocorrem geralmente na primeira extração, decaindo após de forma mais lenta a partir da terceira extração (Apêndices II a IV).

Tabela 53. Intervalo de concentrações de cálcio nos extratos lixiviados das usinas AECSS, ACCS e ACSS.

Usinas	Menor concentração (mg/L)	Maior concentração (mg/L)
AECSS	313	2205
ACCS	373	2273
ACSS	606	4113

É importante ressaltar que mesmo existindo concentrações fora das especificações para cádmio e chumbo, a redução do teor destes elementos nas poeiras após as etapas de lixiviação é muito pequena, permanecendo o PAE das usinas com teores próximos aos valores iniciais. Ou seja, o ligante à base de cal contribui para a relativa imobilização destes cátions nas pelotas lixiviadas, o que é um fator importante para a viabilidade do processo de lixiviação, já que os efluentes produzidos têm a tendência de possuir baixa concentração de metais considerados tóxicos ao meio ambiente. Este também é um fator importante caso seja viável ou necessário executar um projeto futuro para a recuperação dos sais de potássio e sódio dos lixiviados, uma vez que a baixa concentração de outros metais contaminantes facilita a etapa prévia de purificação das soluções.

Comparando com estudo de Bruckard *et al.* (2005) que também propuseram a remoção de cloretos por lixiviação, porém utilizando as poeiras “in natura (Tab. 12, seção 4.4.2), mesmo utilizando soluções de lixiviação de caráter básico (pH 12) e temperatura de 60°C, verificaram que a lixiviação adicional de chumbo nestas condições somente removeu 18% da massa previamente existente nas poeiras da usina, em comparação com uma lixiviação em pH 8. Os demais resultados obtidos foram semelhantes aos do presente trabalho.

Estes resultados indicam que caso se queira uma remoção adicional de outros metais existentes nas poeiras, tal como o chumbo, cromo, cobre e cádmio, existirá a necessidade de desenvolver novas estratégias. Dentre as opções, existe a possibilidade de utilização de um outro agente complexante ou meio para solubilizar estes metais das pelotas já com teor reduzido de cloro e sais solúveis, sendo que nesta hipótese o material lixiviado (pelotas) poderá ser submetido a uma nova lixiviação.

7.4.2.5 Considerações sobre o tratamento dos lixiviados

As soluções lixiviadas contém o cloro extraído, associado principalmente aos metais sódio e potássio formando cloretos. Estas soluções tanto podem ser destinadas ao sistema de tratamento de efluentes de uma usina, caso existam condições técnicas para tanto, ou serem concentradas para recuperação dos sais de sódio e potássio existentes. Em qualquer das situações, um tratamento prévio é necessário, em função da destinação posterior destes efluentes ou sais recuperados. No caso de tratamento destas soluções, uma hipótese

sugerida por Bruckard (2005) é utilizar sulfeto de sódio. Levy *et al.* (2013), em plano de operação de uma planta piloto de lixiviação de poeiras, também indica, além de outros procedimentos e reagentes o uso de sulfeto de sódio. O fundamento desta técnica baseia-se na solubilidade muito baixa dos sulfetos metálicos formados em meio aquoso próximo à neutralidade, como pode ser observado na Tabela 54, que mostra as constantes do produto de solubilidade destes compostos.

Tabela 54. Constantes do produto de solubilidade (Kps) dos sulfetos de Chumbo, zinco e cádmio.

Composto	Constante do produto de solubilidade Kps
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CdS	$1,3 \cdot 10^{-28}$
ZnS	$5,0 \cdot 10^{-25}$

Fonte: Ohlweiler (1976).

7.4.2.6 Influência da lixiviação na composição do PAE das usinas

A lixiviação e remoção dos compostos solúveis das poeiras impacta na concentração das espécies químicas remanescentes, as quais terão incremento, mesmo sem tratamentos posteriores, como separação magnética, sugerida por Bruckard (2005). Na tabela 55 podem ser visualizados dados sobre os percentuais de massa dissolvidos das pelotas para os diâmetros e temperaturas estudados.

Tabela 55. Percentuais de massa dissolvida das pelotas das usinas AECSS, ACCS e ACSS para os diâmetros $4 < \phi < 8$ mm e $8 < \phi < 12,5$ mm nas temperaturas de 25°C e 60°C.

USINAS	massa dissolvida 4,0 < ϕ < 8,0 mm T=25°C (%)	massa dissolvida 4,0 < ϕ < 8,0 mm T=60°C (%)	massa dissolvida 8,0 < ϕ < 12,5mm T=25°C (%)	massa dissolvida 8,0 < ϕ < 12,5mm T=60°C (%)	média massa dissolvida T= 25°C (%)	média massa dissolvida T= 60°C (%)
	AECSS	3,88	4,18	3,84	3,92	3,86
ACCS	5,13	5,26	4,3	4,4	4,71	4,83
ACSS	10,23	10,55	8,87	8,93	9,55	9,74

Observando-se os dados da Tabela 55 pode-se estimar que a remoção de massa solúvel das pelotas influenciará, dentre outros, as concentrações de zinco. Este metal poderá alcançar um incremento de aproximadamente 1% para as poeiras das usinas AECSS e ACCS e de cerca de 3% para as poeiras da usina ACSS, considerando a concentração nominal em massa originalmente existente.

Os valores de massa média dissolvida informam a quantidade de compostos solúveis retirados das poeiras e constituem informação importante para o planejamento de operações em escala industrial.

7.4.2.7 Concentração de sais nos efluentes dos ensaios em nível de laboratório

Complementando o estudo dos efluentes originados da lixiviação dos cloretos em nível de laboratório, calculou-se a concentração média de sais²⁴ que acompanha estes efluentes até o momento onde é atingida a meta de redução de cloro, constando estes valores nas Tabela 56 para as pelotas com diâmetros entre 4 e 8mm e na Tabela 57 para as pelotas entre 8 e 12,5mm. Observa-se nos resultados que as concentrações de cátions nos efluentes originados das pelotas menores, sob mesma temperatura, é maior. Isto também ocorre quando comparadas entre si, no mesmo tamanho, na temperatura de 60°C. Este fato se deve a que nas condições citadas existe menor geração de efluente, ocasionando a maior concentração salina.

Tab. 56. Concentração de sais para os efluentes originados da lixiviação das pelotas em nível de laboratório Usinas AECSS, ACCS e ACSS, tam. $4 < \phi < 8$ mm, nas temperaturas de 25 e 60°C.

USINA	Pelotas $4 < \phi < 8$ mm – T = 25°C				Pelotas $4 < \phi < 8$ mm – T = 60°C			
	Σ Cl ret	Razão sais/Cl ⁻	Massa Sais (g)	Conc g/L	Σ Cl ret	Razão sais/Cl ⁻	Massa Sais (g)	Conc g/L
AECSS	7,63	1,99	15,18	25,2	8,17	2,14	17,72	29,9
ACCS	9,12	2,16	19,70	20,0	9,32	2,21	20,60	26,3
ACSS	21,64	2,00	43,28	30,6	21,64	2,06	44,58	44,3

Legenda Tab 56: Σ Cl ret: somatório das massa de cloro retiradas até a extração onde se atinge $Cl^- \leq 0,3\%$; **razão sais/Cl⁻**: % de massa de sais (Tab. 55)/percentual de cloro das pelotas das usinas AECSS, ACCS e ACSS (1,95; 2,38 e 5,1); **M sais** = $\Sigma Cl^- ret \times$ razão sais/Cl⁻; **Conc g/L**: conversão para 1 litro da conc. obtida com os volumes constantes da Tab.47.

Tab. 57. Concentração de sais para os efluentes originados da lixiviação das pelotas em nível de laboratório, Usinas AECSS, ACCS e ACSS, tam. $8 < \phi < 12,5$ mm, nas temperaturas de 25 e 60°C.

USINA	Pelotas $8 < \phi < 12,5$ mm – T = 25°C				Pelotas $8 < \phi < 12,5$ mm – T = 60°C			
	Σ Cl ret	Razão sais/Cl	Massa Sais (g)	Conc g/L	Σ Cl ret	Razão sais/Cl	Massa Sais (g)	Conc g/L
AECSS	7,57	1,97	14,91	18,5	7,66	2,01	15,40	25,5
ACCS	8,95	1,81	16,20	13,6	9,03	1,85	16,71	16,9
ACSS	N.A.	1,74	N.A.	N.A.	21,34	1,75	37,35	23,40

Legenda Tab 57: Σ Cl ret: somatório das massa de cloro retiradas até a extração onde se atinge $Cl^- \leq 0,3\%$; **razão sais/Cl⁻**: % de massa de sais (Tab. 55)/percentual de cloro das pelotas das usinas AECSS, ACCS e ACSS (1,95; 2,38 e 5,1); **M sais** = $\Sigma Cl^- ret \times$ razão sais/Cl⁻; **Conc g/L**: conversão para 1 litro da conc. obtida com os volumes constantes da Tab.47; **N.A.**: não avaliado.

²⁴ Como referência, a água do mar possuiu salinidade (concentração de sais) aproximada de 35 g/L e a densidade média na superfície de $1,025 \text{ g.cm}^{-3}$ (DIAS, 2007).

7.4.3 Resultados dos ensaios de lixiviação em nível de laboratório estendido

Os resultados dos ensaios em nível de laboratório estendido são apresentados a seguir, iniciando-se com os dados referentes às pelotas de poeira da usina AECSS, aglomeradas com CaO, de tamanhos $4 < \phi < 8$ mm, na temperatura de 25°C, (Tabela 58) e na sequência, os dados referentes às pelotas de poeira da usina AECSS, aglomeradas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de tamanhos $4 < \phi < 8$ mm, e também na temperatura de 25°C (Tabela 59).

Tabela 58. Dados dos ensaios cinéticos da lixiviação de pelotas em nível de lab. estendido da Usina AECSS, nos tamanhos $4 < \phi < 8$ mm, aglomeradas com 2% de CaO na temperatura de 25°C.

Usina	AECSS - Pelotas $4 < \phi < 8$ mm – T = 25°C											
	Etapa	Vol ad (mL)	Vol rec (mL)	Vol ret (mL)	Vol efet ret (mL)	Vol pip (mL)	Vol Tit (mL)	Conc (g/L)	Cl ret Parc (g)	Cl ret Etapa (g)	$\Sigma \text{Cl ret} / \text{Cl total}$	Cloro res(%)
1	2000	-----	1740	40	3	20,1	----	0,95	----	----	----	----
		1700	1700	50	3	26,2	----	1,54	----	----	----	----
		1650	1650	1650	3	26,4	31,1	51,32	53,81	0,570	0,92	
2	1800	-----	1800	50	4	13,0	----	0,57	----	----	----	----
		1750	1750	50	4	13,2	----	0,58	----	----	----	----
		1700	1700	1700	4	13,2	11,7	19,83	20,98	0,792	0,44	
3	1800	-----	1800	50	8	9,4	----	0,21	----	----	----	----
		1750	1750	50	8	10,8	----	0,24	----	----	----	----
		1700	1700	1700	8	10,9	4,8	8,19	8,64	0,884	0,25	
4	1800	-----	1800	1800	20	17,0	3,0	5,41	5,41	0,941	0,13	
Σ	7400	10250	17390	7140	----	----	----	----	88,84			

Legenda Tab 58: **Vol ad** – volume de água deionizada adicionado em cada etapa; **Vol rec** – volume de solução recirculada; **Vol ret** – volume de solução salina retirada; **Vol efet ret** - volume efetivamente retirado em cada recirculação e etapas; **Vol pip** – volume pipetado para efetuar a análise de cloro; **Vol tit** - volume resultante da titulação; **Cl ret parc** – massa parcial de cloro retirada (amostras e final de etapa); **Cl ret Etapa** – massa de cloro retirado na etapa; **Conc** – Concentração de cloro na solução retirada; **$\Sigma \text{Cl ret} / \text{Cl total}$** – fração de massa de cloro acumulada retirada; **Cloro res** – percentagem de cloro remanescente nas pelotas.

Dados para cálculo: massa inicial: 5000g; umidade pelotas no ensaio: 11,8% (b.u.); massa b.s. das pelotas neste ensaio - AECSS: 4410g; N AgNO_3 : 0,0997; teor e massa de cloro total referência nas pelotas deste ensaio (b.s.): 2,14% e 94,37 g, respectivamente.

Outros dados: Umidade final prevista: (umidade inicial + água retida)/(massa sólidos – massa sais extraída) = $(590 + 260)/(5260 - 177) = 16,7\%$ (b.u.); relação sólido-líquido para atingir a meta (b.s.): **1:1,3**

Tabela 59. Dados dos ensaios cinéticos da lixiviação de pelotas em nível de lab. estendido da usina AECSS, aglomerante 3% de Ca(OH)₂, nos tamanhos 4<Ø<8 mm, t=25°C.

Usina	AECSS - Pelotas 4<Ø<8 mm – t = 25°C – Ca(OH) ₂											
	Etapa	Vol ad (mL)	Vol rec (mL)	Vol ret (mL)	Vol efet ret (mL)	Vol pip (mL)	Vol Tit (mL)	Conc (g/L)	Cl ret Parc (g)	Cl ret Etapa (g)	ΣClret /Cl _{total}	Cloro res(%)
1	2000	-----	1810	60	3	24,5	----	1,73	-----	-----	-----	-----
		1750	1750	50	3	26,5	----	1,56	-----	-----	-----	-----
		1700	1700	50	3	27,4	----	1,61	-----	-----	-----	-----
		1650	1650	1650	3	28,4	33,45	55,20	60,1	0,636	0,78	
2	1800	-----	1800	50	3	9,0	----	0,53	-----	-----	-----	-----
		1750	1750	50	3	9,0	----	0,53	-----	-----	-----	-----
		1700	1700	1700	3	9,0	10,60	18,03	19,09	0,838	0,34	
3	1800	-----	1800	50	9	9,2	----	0,18	-----	-----	-----	-----
		1750	1750	50	9	10,0	----	0,20	-----	-----	-----	-----
		1700	1700	1700	9	10,3	4,3	6,88	7,26	0,915	0,18	
4	1800	-----	1800	1800	15	5,6	1,3	2,38	2,38	0,940	0,13	
Σ	7400	12000	19210	7210	----	----	----	----	88,83	----	----	

Legenda Tab 59: **Vol ad** – volume de água deionizada adicionado em cada etapa; **Vol rec** – volume de solução recirculada; **Vol ret** – volume de solução salina retirada; **Vol efet ret** - volume efetivamente retirado em cada recirculação e etapas; **Vol pip** – volume pipetado para efetuar a análise de cloro; **Vol tit** - volume resultante da titulação; **Cl ret parc** – massa parcial de cloro retirada (amostras e final de etapa); **Cl ret Etapa** – massa de cloro retirado na etapa; **Conc** – Concentração de cloro na solução retirada; **ΣCl ret/Cl total** – fração de massa de cloro acumulada retirada; **Cloro res** – percentagem de cloro remanescente nas pelotas (b.s.).

Dados para cálculo: massa inicial: 5000 g, umidade pelotas no ensaio: 11,7% (b.u.); massa b.s. das pelotas neste ensaio - AECSS: 4415g; N AgNO₃:0,0997; teor e massa de cloro total referência nas pelotas deste ensaio (b.s.): 2,14% e 94,48 g, respectivamente.

Outros dados: Umidade final prevista: (umid inicial + água retida)/massa total – massa sais extraída = (585 + 190)/(5190 – 177) = 15,5% (b.u.); relação sólido-líquido para atingir a meta (b.s.): **1:1,3**.

7.4.3.1 Discussão e avaliação da eficiência da lixiviação nos ensaios de laboratório estendido

Inicialmente, verifica-se que é possível a utilização de cal hidratada como aglomerante, sendo que os resultados da lixiviação sugerem uma eficiência inicial ligeiramente maior comparando-se com pelotas aglomeradas com óxido de cálcio. Entretanto, não é possível obter uma conclusão definitiva considerando o pequeno número de ensaios. O ponto onde é ultrapassada a meta de redução do teor de cloro ≤ 0,3% está assinalada nas Tabelas 58 e 59 com círculos. Verifica-se em ambos os casos uma melhora da eficiência de extração com a recirculação da solução. Uma avaliação preliminar qualitativa deste incremento da eficiência pode ser visualizada na coluna “volume titulado”, onde os

resultados indicam o aumento de concentração de cloro no lixiviado através do aumento do volume titulado nas mesmas condições.

Esta evolução da concentração de cloro é mais percebida na primeira e na terceira etapa de extração, ficando relativamente estável na segunda extração. Em termos de incremento da massa de sais extraída, a primeira etapa de extração é a mais significativa, indicando que este procedimento de recirculação contribui para o aumento da eficiência real. Da mesma forma que nos ensaios em nível de laboratório, a eficiência teórica pode ser estimada através da equação 7, onde se considera que numa situação ideal a totalidade dos sais é dissolvida. Na Tabela 60 e 61 são visualizados comparativamente dados referentes à eficiência teórica e eficiência real, além do percentual alcançado pela eficiência real em relação à teórica em cada caso, sendo considerados os valores finais ao término de cada etapa de extração, que representam a maior parte da massa de cloro extraída (Tabs. 58 e 59). Nos cálculos, a pequena diferença no volume de água referente à presença dos sais é desprezada.

Tabela 60. Dados de lixiviação e comparação entre as eficiências teórica e real lixiviação pelotas de poeiras da usina AECSS, tamanhos $4 < \phi < 8$ mm, aglomerante 2% de CaO, na temperatura de 25°C.

Etapa	água ent/saída (mL)	água retida (mL)	água total (mL)	efic teórica	fração de massa teor ret etapa	ef teórica acum	efic real	fração de massa real ret etapa	efic real etapa/ef teor etapa	ef. real acum	ef real/ef teor acum
1	1650	850	2500	0,660	0,660	0,660	0,570	0,570	0,863	0,570	0,863
2	1700	850	2550	0,666	0,226	0,886	0,517	0,222	0,776	0,792	0,895
3	1700	850	2550	0,666	0,076	0,962	0,441	0,092	0,662	0,884	0,919
4	1800	850	2650	0,679	0,026	0,988	0,494	0,057	0,727	0,941	0,952

Legenda para Tabs. 60 e 61: **água ent/saída:** volume de água/soluções que entra e sai na última recirculação da etapa; **água retida:** umidade + água aderida; **água total:** água retida + água que entra; **eficiência teórica:** razão entre a água retirada e água total na etapa; **fração massa teórica ret etapa:** eficiência teórica da etapa x (1-ef. teórica acumulada); **eficiência real:** massa Cl retirada na etapa/massa total de cloro a retirar na etapa; **fração de massa real ret etapa:** eficiência real da etapa x (1-ef. real acumulada); **eficiência real de cada etapa/eficiência teórica etapa:** fração ou percentual efetivo da eficiência real em relação à teórica em cada etapa; **eficiência real/eficiência teórica acum:** fração ou percentual da eficiência real acumulada em relação à teórica.

Tabela 61. Dados de lixiviação e comparação entre as eficiências teórica e real lixiviação pelotas de poeiras da usina AECSS, tamanhos $4 < \phi < 8$ mm, aglomerante 3% de Ca(OH)₂, na temperatura de 25°C.

Etapa	água ent/saída (mL)	água retida (mL)	água total (mL)	efic teórica	fração de massa teor ret etapa	ef teórica acum	efic real	fração de massa real ret etapa	efic real etapa/ef teor etapa	ef. real acum	ef real/ef teor acum
1	1650	775	2425	0,680	0,680	0,680	0,636	0,636	0,935	0,636	0,935
2	1700	775	2475	0,686	0,219	0,899	0,555	0,202	0,809	0,838	0,932
3	1700	775	2475	0,686	0,069	0,968	0,475	0,077	0,692	0,915	0,945
4	1800	775	2575	0,699	0,022	0,990	0,296	0,025	0,423	0,940	0,949

Observando-se os dados das Tabelas 60 e 61 verifica-se que apesar da eficiência real ser menor que a eficiência teórica, o resultado final em termos de eficiência global atinge cerca de 95% da eficiência teórica para poeiras da usina AECSS, contendo cloro na faixa de 2%. Este efeito tem como causa a relativa semelhança das frações de massa de cloro retiradas na segunda e terceira etapa, tanto no caso teórico como no real, compensando em parte a menor extração na primeira etapa.

Outra constatação é que a eficiência real é mais próxima da teórica na primeira etapa de extração, sendo menor nas demais etapas. A umidade final das pelotas nestes ensaios permaneceu em patamar similar ao ensaio em nível de laboratório, apurando-se 16,7 e 15,5%, para as pelotas aglomeradas com CaO e Ca(OH)₂, respectivamente. Este fato sugere que ocorreu uma maior carbonatação do aglomerante Ca(OH)₂ neste ensaio, o que pode resultar numa pequena redução da porosidade. Este fato também ser constatado de forma indireta pela menor quantidade de água aderida em relação às pelotas aglomeradas com CaO.

Para uma melhor visualização, apresenta-se na Figura 92 um gráfico comparativo onde estão plotados os dados de ambos os casos estudados, juntamente com a curva de eficiência teórica e a de eficiência real do ensaio em nível de laboratório de pelotas da mesma usina e tamanhos de pelotas, a 25°C ($4 < \phi < 8$ mm), que foi efetuado sem recirculação das soluções.

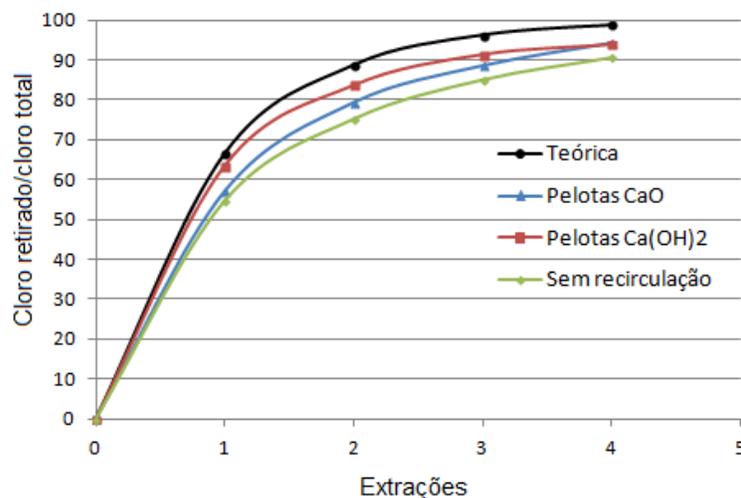


Figura 92. Gráfico comparativo das eficiências de extração do cloro para pelotas da usina AECSS, ligante CaO e Ca(OH)₂, T = 25°C, $4 < \phi < 8$ mm.

A partir da visualização das curvas de extração com referência à curva teórica, percebe-se que a recirculação traz um aumento da eficiência, aproximando-a da teórica, principalmente para a primeira etapa de extração ($t=25^{\circ}\text{C}$). Entretanto, pelos dados das Tabelas 58 e 59 é possível verificar que esta recirculação de soluções apresenta vantagens iniciais, porém tende a perder efetividade progressivamente, existindo portanto um limite de viabilidade para sua execução que deve ser avaliado caso a caso. É possível também estimar, com base nos ensaios de laboratório, que provavelmente em temperaturas mais altas como já testado (60°C), a eficiência real poderá apresentar uma maior aproximação da teórica.

7.4.3.2 Resultado da avaliação de aceitabilidade do nível de cloro para o coprocessamento

O resultado da avaliação independente de aceitabilidade com relação ao quesito cloro, feita por empresa fabricante de cimento para fins de coprocessamento, pode ser visualizado na Tabela 62. Observa-se que os resultados de teor de cloro residual encontram-se dentro do limite de aceitação ($\% \text{ cloro} < 0,3\% \text{ b.s.}$) e apresentam-se próximos aos obtidos nos ensaios de lixiviação em nível de laboratório estendido, origem das amostras (usina AECSS, tamanhos $4 < \varnothing < 8 \text{ mm}$, aglomerante CaO e Ca(OH)_2 , na temperatura de 25°C).

Tabela 62. Resultado da avaliação em indústria cimenteira do teor de cloro residual em % de massa (b.s.) de pelotas da usina AECSS, tamanhos $4 < \varnothing < 8 \text{ mm}$, aglomerante CaO e Ca(OH)_2 , na temperatura de 25°C .

AMOSTRA	Umidade após ensaio (% em massa)	Umidade Cimenteira (% em massa)	Teor de cloro (%) em massa (b.S.)
Pelotas $4 < \varnothing < 8 \text{ mm}$ aglomerante 2% de CaO – AM A	16,5	3,98	0,142
Pelotas $4 < \varnothing < 8 \text{ mm}$ aglomerante 3% de Ca(OH)_2 – AM B	15,6	0,51	0,151

Fonte: Ecoprocessa (2014).

7.4.4 Resultados dos ensaios de lixiviação em nível de bancada

Os resultados dos ensaios em nível de bancada são apresentados a seguir. Inicialmente é apresentada uma contextualização juntamente com os princípios aplicados na sua realização. Após, são apresentadas as tabelas com os resultados dos testes de I a IV, seguidos dos respectivos comentários. No final desta seção é feita uma avaliação conjunta da eficiência dos diferentes métodos de execução da lixiviação por aspersão.

7.4.4.1 Contextualização e princípios dos ensaios em nível de bancada

Os resultados dos ensaios até o momento apresentados mostraram e compararam resultados e variações possíveis na metodologia de lixiviação por imersão das pelotas originadas das poeiras de aciaria. Foram também apresentadas comparações com processos industriais, como a extração em contracorrente e a lixiviação por estágios. Dentre as principais características dos ensaios já apresentados destacam-se:

- A lixiviação das poeiras conformadas na forma de pelotas apresenta vantagens cinéticas e operacionais em comparação com processos tradicionais;
- a relação sólido:líquido utilizada na lixiviação, apesar de ser mais favorável na tecnologia proposta em comparação com outros métodos ou processos já implementados, ainda pode atingir valores relativamente altos, principalmente para poeiras com elevado conteúdo de cloro;
- a menor eficiência real do processo de lixiviação quando comparada com a eficiência teórica em mesmas condições;
- a menor eficiência real e a possível necessidade da movimentação de sólidos pode tornar pouco atrativa ou inviável a operação em contracorrente tendo em vista o número de estágios a serem requeridos, apesar do potencial de menor consumo de água;
- a concentração de sais alcançada por estes efluentes em grande parte dos ensaios está num patamar próximo ao encontrado na água do mar, ou seja, diluídos, tornando difícil ou de pouca atratividade a operação de recuperação do conteúdo salino. Em consequência, em locais onde houver possibilidade de tratamento e existência de corpo receptor adequado²⁵, o processo poderá ser implementado dentro das hipóteses já demonstradas. Entretanto, em locais onde não houver a possibilidade de tratar e dispor os efluentes, a realização do processo ficará prejudicada.

Dentro deste contexto, nos resultados dos ensaios apresentados nesta seção do trabalho, será demonstrado que é possível a lixiviação das poeiras com menor consumo de água que o previsto nos ensaios anteriores e gerando soluções salinas de elevada concentração.

²⁵ O processo de tratamento dos efluentes salinos de lixiviação de poeiras de aciaria com disposição posterior no mar é uma opção utilizada na indústria (LEVY *et al.* 2013).

Diferentemente de um processo em contracorrente convencional, na técnica proposta nesta parte do estudo, em vez da quantidade de solvente ser maior que a massa de sólidos que estão sendo tratados, os sólidos é que representam a maior massa. Assim, o “estágio” ou “módulo de lixiviação” é uma quantidade estipulada de solvente (água ou soluções de sais), aplicada por aspersão sobre o leito de pelotas. Desta forma torna-se possível melhorar os resultados de uma lixiviação simples de estágios múltiplos aproximando-os de uma lixiviação em contracorrente, tal como foi simulado nos ensaios em nível de laboratório (Tabs 45 e 46), mantendo-se estático o leito de material a ser lixiviado.

Com esta formatação evita-se o uso de equipamentos transportadores, contêineres e operação complexa. Isto somente é possível aproveitando-se de uma importante característica das pelotas de poeiras revelada nos ensaios anteriores que é a baixa retenção de água ou soluções²⁶. Com base nos resultados dos ensaios de laboratório estendido, é utilizado o método de recirculação das soluções até a estabilização da concentração de cloro, monitorada conforme previsto na metodologia. Na figura 93 pode ser visto de forma esquemática o funcionamento desta técnica.

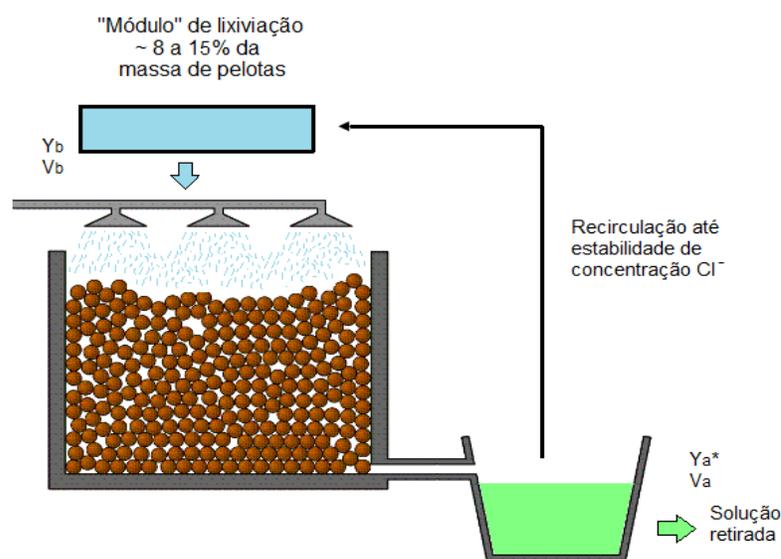


Figura 93. Diagrama esquemático do sistema de lixiviação por aspersão mediante “módulos”.

Fonte: do autor.

²⁶ Nos ensaios demonstrou-se que a quantidade de água retida representa entre 15 e 26% da massa total durante e após a lixiviação, diferentemente de outros processos de extração ou de lixiviação onde a massa de solvente retida pode ser até várias vezes maior que a massa de sólido.

7.4.4.2 Resultados do Ensaio de Bancada I

Apresenta-se na Tabela 63 os resultados do Ensaio de Bancada I. Neste ensaio, de modo similar aos ensaios de laboratório estendido, são destacados os dados analíticos da evolução do teor de cloro nas soluções recirculadas.

Tabela 63. Dados de lixiviação do Ensaio de Bancada I de pelotas da usina AECSS, T = 25°C.

Etapa	Água adic (mL)	Vol rec (mL)	Vol ret (mL)	Vol efet ret (mL)	Vol pip/tit (mL)	Conc Cl (g/L)	Cloro ret parc (g)	Cloro Ret etapa (g)	ΣClret/Cltotal	Cloro res (%)	Conc Sais (g/L)	Densidade	Cond (μS)
1	10000	-----	6250	50	1/13,8	49,0	2,44	----		----	----		
		6200	6200	50	1/15,2	53,7	2,68	----		----	----		
		6150	6150	50	1/16,9	59,7	2,98	----		----	----		
		6100	6100	50	1/18,0	63,6	3,18	----		----	----		
		6050	6050	50	1/18,5	65,4	3,27	----		----	----		
		6000	6000	6000	1/18,9	66,6	400,8	415,3	0,301	1,44	122,3	1,076	18,97
2	6300	----	6050	50	1/11,5	42,6	2,13	-----		-----	-----		
		6000	6000	50	1/11,9	44,1	2,20	-----		-----	-----		
		5950	5950	50	1/12,0	44,5	2,22	-----		-----	-----		
		5900	5900	50	1/12,1	44,9	2,24	-----		-----	-----		
		5850	5850	5850	1/12,1	44,9	262,5	271,3	0,498	1,03	85,3	1,051	18,93
3	6500	----	6130	50	2/15,3	28,4	1,42	-----		-----	-----		
		6080	6080	50	2/16,1	29,8	1,49	-----		-----	-----		
		6030	6030	6030	2/16,1	29,8	180,0	182,9	0,630	0,76	72,0	1,038	18,87
4	5500	----	5350	50	2/11,2	20,8	1,04	-----		-----	-----		
		5300	5300	50	2/11,5	21,3	1,07	-----		-----	-----		
		5250	5250	5250	2/11,5	21,3	111,9	114,0	0,713	0,59	49,5	1,028	18,72
5	6500	----	6300	50	2/7,5	13,9	0,69	-----		-----	-----		
		6250	6250	6250	2/8,0	14,8	92,7	93,4	0,781	0,45	32,1	1,021	18,29
6	6500	-----	4750	4750	3/8,1	10,0	-----	47,5	0,815	0,38	22,5	1,015	17,21
7	6500	-----	7900	7900	3/7,4	7,9	-----	62,4	0,860	0,29	17,2	1,011	16,32
8	6500	-----	5250	5250	5/8,0	5,9	-----	31,0	0,882	0,24	13,1	1,009	14,64
9	6500	-----	6580	6580	10/12,7	4,7	-----	30,9	0,905	0,20	10,6	1,007	13,18
10	6500	-----	6650	6650	10/10,2	3,8	-----	25,3	0,924	0,16	9,0	1,006	11,11
Σ	67300	-----	-----	61210	-----	-----	-----	1274,0	-----	-----	-----	-----	-----

Legenda Tab 63: **água adic**: volume de água da rede adicionada em cada etapa; **Vol rec**: volume recirculado; **Vol ret**: volume de solução salina retirada; **Vol efet ret**: volume de solução efetivamente retirado em cada etapa; **Vol pip/tit**: volume pipetado e volume titulado; **Conc Cl**: concentração de cloro na solução retirada; **Cloro ret parcial**: massa parcial de cloro retirada; **Cloro ret etapa**: massa de cloro retirada em cada etapa; **ΣClret/Cl total**: fração de massa de cloro acumulada retirada; **Cloro res**: percentagem de cloro remanescente na poeira (b.s.); **Conc de sais**: concentração de sais (g/L) nas soluções retiradas em cada etapa; **Densidade**: densidade (g/mL) das soluções salinas retiradas; **Cond**: condutividade elétrica da solução (μS).

Dados para cálculo: massa inicial: 75000 g, umidade pelotas no ensaio: 10,72% (b.u.); massa b.s. das pelotas neste ensaio - AECSS: 66960g; teor e massa de cloro total referência nas pelotas deste ensaio (b.s.): 2,06% e 1379,4 g, respectivamente. N AgNO₃: 0,0997 1ª etapa e 0,1046 2ª a 10ª; **R**=relação ponderada sais:cloro; R=2,06.

Outros dados: massa sais total= Mcloro x R= 2841,6g; massa sais retirada: ΣCl ret x 2,06= 2624,4g - Estimada com base na relação aproximada da concentração sais/concentração cloro - Apêndice VII; relação sólido-líquido para atingir a meta (b.s.): **1:0,71**.

Os resultados de evolução da concentração de cloro nas soluções extraídas (Tab. 63, coluna vol. pip/titulado) mostra que a recirculação tem influência no aumento da eficiência do processo, sendo o incremento mais significativo na primeira etapa de extração. Entretanto, da mesma forma que nos ensaios de laboratório estendido este incremento é menos significativo nas demais extrações. Esta operação de recirculação terá maior influência nos casos de baixa altura do leito de pelotas, tendo em vista que a rápida passagem das soluções dificulta a estabilização das concentrações. Pode ser observado também que a concentração de sais obtida na primeira etapa é superior ao alcançado pelos demais métodos já testados e atinge um valor significativo (122,3 g/L). O número de etapas necessárias para alcançar o alvo de redução de cloro foi sete e a relação sólido:líquido (b.s.) de 1:0,71, aproximando-se em nível de grandeza aos valores encontrado na simulação de um processo em contracorrente pela técnica da imersão (Tab. 45).

As duas últimas colunas da Tab. 63 mostram dados complementares sobre as soluções extraídas em cada etapa de lixiviação (densidade e condutividade). O uso destes indicadores é útil ao monitoramento do processo, já que são coletados facilmente e podem ser utilizados para estimativa do teor de de cloro (concentração de sais) das soluções recirculadas. Nas Figuras 94 e 95 podem ser observados gráficos que correlacionam de forma aproximada a densidade e a condutividade com a concentração de cloro das soluções.

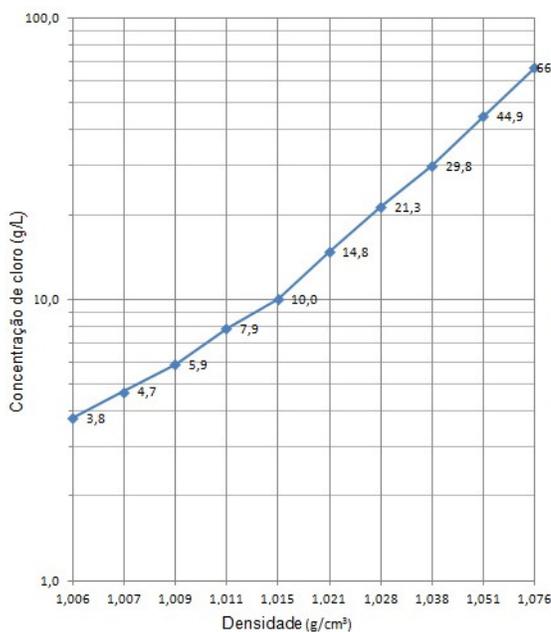


Figura 94. Gráfico densidade x concentração de cloro para o ensaio de bancada I.

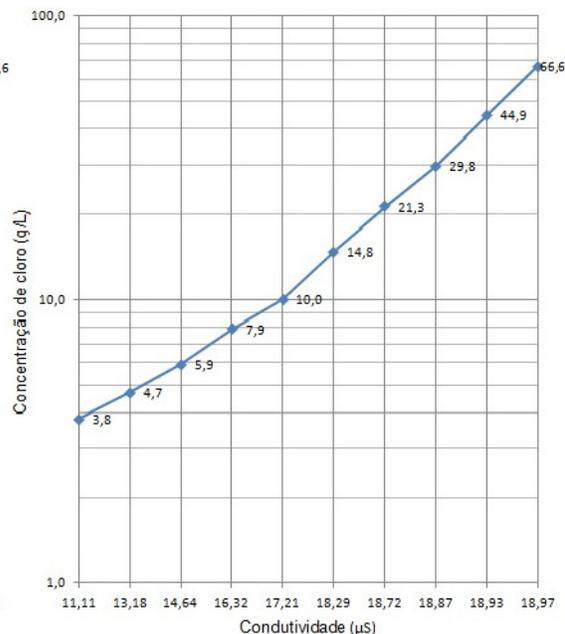


Figura 95. Gráfico condutividade x concentração de cloro para o ensaio de bancada I.

O acompanhamento destes indicadores ao longo do processo de recirculação informa sobre a evolução das concentrações de sais e o momento da relativa estabilização da concentração, indicando a necessidade de substituição do meio aquoso de lixiviação. Verifica-se também que a densidade é um indicador mais preciso para as concentrações mais altas de cloro (sais) e a condutividade é mais apropriada para as concentrações mais diluídas.

7.4.4.3 Resultados do Ensaio de Bancada II

Apresenta-se na Tabela 64 os resultados do Ensaio de bancada II. Neste ensaio é feita a reutilização de soluções diluídas já extraídas no Ensaio de Bancada I, conforme descrito na metodologia (seção 6.4.5), levando a uma redução na utilização de água nova no processo e ocorrendo um maior enriquecimento das soluções da 1ª e 2ª extrações. Neste ensaio são destacados os dados analíticos do teor de cloro de entrada e saída das soluções reutilizadas e a massa líquida de cloro extraída.

Tabela 64. Dados de lixiviação do ensaio de bancada II de pelotas da usina AECSS, T = 25°C.

Etapa	H ₂ O/sol adic (mL)	Conc Cl“E” (g/L)	Densi- dade “E”	Cloro “E” (g)	Vol rec (mL)	Vol ret (mL)	Vol efet ret (mL)	Vol pip/tit (mL)	Conc Cl (g/L)	Cloro ret parc (g)	Cloro ret etapa (g)*	ΣClret/ Cltotal	Cloro res (%)	Conc Sais (g/L)	Densi- dade “S”	Cond (μS)	
1	11950	22,9	1,027	273,6	----	7920	50	1/16,7	61,9	3,10	----	----	----	----	----	----	
					7870	7870	50	1/18,1	67,1	3,35	----	----	----	----	----	----	----
					7820	7820	50	1/19,0	70,5	3,52	----	----	----	----	----	----	----
					7770	7770	50	1/19,3	71,5	3,58	----	----	----	----	----	----	----
					7720	7720	7720	1/19,3	71,5	552,5	292,5	0,213	1,62	134,4	1,086	NA	
2	6950	10,4	1,015	72,2	----	6350	50	1/12,2	45,2	2,26	----	----	----	----	----	----	
					6300	6300	50	1/12,8	47,4	2,37	----	----	----	----	----	----	
					6250	6250	50	1/13,1	48,5	2,43	----	----	----	----	----	----	
					6200	6200	6200	1/13,1	48,5	301,2	236,1	0,384	1,27	94,4	1,060	NA	
3	6950	6,7	1,010	46,4	----	5670	50	1/8,7	32,5	1,62	----	----	----	----	----	----	
					5620	5620	50	1/8,9	33,0	1,65	----	----	----	----	----	----	
					5570	5570	5570	1/9,0	33,3	185,9	142,8	0,488	1,05	64,9	1,044	NA	
4	6950	4,8	1,007	33,5	----	7850	50	1/6,0	22,2	1,11	----	----	----	----	----	----	
					7800	7800	50	1/6,1	22,6	1,13	----	----	----	----	----	----	
					7750	7750	7750	1/6,2	23,0	178,2	146,9	0,595	0,83	42,6	1,030	20,78	
5	7000	----	----	----	----	5350	50	2/8,7	16,1	0,81	----	----	----	----	----		
					5300	5300	5300	2/8,8	16,3	86,5	87,3	0,658	0,70	32,1	1,021	19,86	
6	7000	----	----	----	NA	8230	8230	2/6,9	12,8	----	105,3	0,735	0,55	24,4	1,017	19,24	
7	7000	----	----	----	NA	6310	6310	5/12,0	8,9	----	56,2	0,775	0,46	18,7	1,012	17,71	
8	7000	----	----	----	NA	7470	7470	5/8,8	6,5	----	48,8	0,811	0,39	13,8	1,010	15,95	
9	7000	----	----	----	NA	6100	6100	5/7,3	5,4	----	33,0	0,835	0,34	11,6	1,008	14,36	
10	7000	----	----	----	NA	7450	7450	5/6,9	5,1	----	38,1	0,863	0,28	9,6	1,006	12,21	
Σ	74800	----	----	----	----	68700	----	----	----	----	1187,0	----	----	----	----	----	

Legenda Tab 64: **H₂O/sol adic:** volume de água da rede ou soluções salinas adicionado em cada etapa; **Conc Cl "E":** concentração de cloro na solução que entra no processo; **Densidade "E":** densidade da solução que entra; **Massa Cloro "E":** massa de cloro que entra; **Vol rec:** volume recirculado; **Vol ret:** volume de solução salina retirada; **Vol efet ret:** volume de solução efetivamente retirado em cada etapa; **Vol pip/tit:** volume pipetado e volume titulado; **Conc Cl:** concentração de cloro na solução retirada; **Cloro ret parcial:** massa parcial de cloro retirada; **Cloro ret etapa:** massa de cloro retirada em cada etapa (Σ cloro retirado parcial em cada etapa – cloro que entra); **Σ Clret/Cl total:** fração de massa de cloro acumulada retirada; **Cloro res:** percentagem de cloro remanescente na poeira (b.s.); **Conc de sais:** concentração de sais (g/L) nas soluções retiradas em cada etapa; **Densidade:** densidade (g.cm⁻³) das soluções salinas retiradas; **Cond:** condutividade elétrica da solução (μS). **Dados para cálculo:** massa inicial: 75000 g, umidade pelotas no ensaio: 10,93% (b.u.); massa b.s. das pelotas neste ensaio - AECSS: 66802g; teor e massa de cloro total referência nas pelotas deste ensaio (b.s.): 2,06% e 1376,1 g, respectivamente. N AgNO₃: 0,1046. **R=**relação ponderada sais:cloro; R=1,94. **Outros dados:** massa sais total= Mcloro x R= 2669,6g massa sais retirada: Σ Cl⁻ret x 1,94= 2302,8g - Estimada com base na relação aproximada da concentração sais/concentração cloro – Apêndice VII; relação sólido-líquido (água nova empregada a partir da extração 5) para atingir a meta (b.s.): **1:0,63**.

Nos resultados do Ensaio de Bancada II pode-se verificar uma redução do consumo de água em relação ao Ensaio de Bancada I de cerca de 12% para atingir a meta de redução de cloro, considerando o reuso de soluções até a 4ª etapa de extração.

7.4.4.4 Resultados do Ensaio de Bancada III

Apresenta-se na Tabela 65 os resultados do Ensaio de Bancada III. Neste ensaio o objetivo foi verificar o comportamento da lixiviação intermitente das pelotas, mediante a aspersão de quantidades fixas de água, sem recirculação. Nos resultados destaca-se a evolução da concentração de cloro (sais), que cresce inicialmente até a segunda extração, estabilizando-se na terceira extração e passando a decair a partir deste ponto.

Tabela 65. Dados de lixiviação do ensaio de bancada III de pelotas da usina AECSS, T = 25°C.

Etapa	água adicionada (mL)	solução retirada (mL)	Vol Pip (mL)	Vol Tit (mL)	conc Cl (g/L)	cloro Retirado (g)	Σ Clret /Cl _{total}	cloro residual (%)	Conc Sais (g/L)	densidade (g.cm ⁻³)	Condu-tividade (mS)
1	7000	1590	2	11,4	20,2	32,1	0,024	2,01	39,4	1,026	20,49
2	7000	6270	2	16,6	29,4	184,1	0,163	1,72	56,8	1,037	20,96
3	7000	6900	2	16,8	29,7	205,1	0,318	1,40	55,6	1,037	20,97
4	7000	6650	2	12,7	22,5	149,4	0,432	1,17	43,8	1,028	20,64
5	7000	6490	2	10,8	19,1	123,9	0,525	0,98	32,6	1,026	20,26
6	7000	6980	2	9,5	16,8	117,3	0,613	0,79	30,8	1,021	20,15
7	7000	6700	3	10,5	12,4	83,1	0,676	0,66	23,8	1,016	19,35
8	7000	6670	3	9,4	11,1	73,9	0,732	0,55	19,9	1,013	18,78
9	7000	6680	5	12,7	9,0	60,0	0,778	0,46	17,7	1,012	18,17

Continuação da Tabela 65

Etapa	água adicionada (mL)	solução retirada (mL)	Vol Pip (mL)	Vol Tit (mL)	conc Cl (g/L)	cloro Retirado (g)	$\Sigma Cl_{ret} / Cl_{total}$	cloro residual (%)	Conc Sais (g/L)	densidade (g.cm ⁻³)	Condu-tividade (mS)
10	7000	6650	5	11,6	8,2	54,5	0,819	0,37	16,1	1,011	17,68
11	7000	6730	5	9,2	6,5	43,7	0,852	0,31	11,5	1,008	16,09
12	7000	7000	8	11,9	5,2	36,4	0,879	0,25	10,6	1,006	14,36
13	7000	6470	8	11,1	4,9	31,7	0,904	0,19	9,6	1,006	13,67
14	7000	7780	8	9,2	4,0	31,1	0,927	0,15	8,3	1,006	11,81
Σ	98000	89560	----	----	----	1226,3	----	----	----	----	----

Legenda Tab 65: **água adicionada:** volume de água da rede adicionada em cada etapa; **solução retirada:** volume de solução salina retirada; **Vol pip/tit:** volume pipetado e volume titulado; **Conc Cl:** concentração de cloro na solução retirada; **Cloro retirado:** massa de cloro retirada em cada etapa; **$\Sigma Cl_{ret}/Cl_{total}$:** fração de massa de cloro acumulada retirada; **Cloro residual:** percentagem de cloro remanescente na poeira (b.s.); **Conc de sais:** concentração de sais nas soluções retiradas em cada etapa; **Densidade:** densidade (g.cm⁻³) das soluções salinas retiradas; **Cond:** condutividade elétrica da solução (μS).

Dados para cálculo: massa inicial: 75000 g, umidade pelotas no ensaio: 14,4% (b.u.); massa b.s. das pelotas neste ensaio - AECSS: 64200g; teor e massa de cloro total referência nas pelotas deste ensaio (b.s.): 2,06% e 1322,5 g, respectivamente. N AgNO₃: 0,0998. **R=**relação ponderada sais:cloro; R= 1,89.

Outros dados: massa sais total= Mcloro x R= 2499,5g massa sais retirada: ΣCl_{ret} x 1,89= 2317,7g - Estimada com base na relação aproximada da concentração sais/concentração cloro; relação sólido-líquido para atingir a meta (b.s.): **1:1,31**.

A elevação da concentração de cloro nos extratos até a segunda extração mostra que a passagem de água num só sentido não apresenta condições de alcançar um equilíbrio adequado entre a concentração salina interna e a solução que sai do processo no tempo em que a solução está em contato com as pelotas. Salienta-se que esta pode ser até mesmo uma situação desejada, quando há, por exemplo, reuso de águas provenientes de outros processos ou mesmo haja intenção de reutilizar as águas servidas deste processo em outra finalidade industrial. Deve-se ressaltar que os resultados obtidos representam o caso particular ensaiado, podendo sofrer alterações caso se modifiquem as condições de aspersão. Dentre as possíveis modificações podem ser citadas como relevantes: (i) alteração da altura da coluna de pelotas; (ii) alteração da temperatura da água de lixiviação.

Dentre as técnicas de lixiviação estudadas, esta é a mais simples, apresentando um processo de baixo custo que envolve pouca estrutura. Este método tem a possibilidade de ser aplicado no material em forma de pilhas, de modo similar aos processos utilizados em hidrometalurgia extrativa. As soluções lixiviadas apresentam concentrações de cloro um pouco superiores às obtidas nos ensaios em nível de laboratório, estando porém em patamares similares à água do mar. A aplicação deste método, caso não haja reuso das

soluções, implica em um tratamento de efluentes complementar e posterior disposição das soluções salinas, já que a recuperação dos sais das soluções mais diluídas é menos atrativa do que nas demais variações da técnica. Além das soluções mais diluídas este método diferencia-se dos demais por apresentar um consumo maior de água de lixiviação.

7.4.4.5 Resultados do Ensaio de Bancada IV

Apresenta-se na Tabela 66 os resultados do Ensaio de Bancada IV. Neste ensaio, é aplicada a mesma metodologia do Ensaio de Bancada I, porém as pelotas são provenientes da poeira da usina que contém o maior teor de cloro (ACSS). Nos resultados, tendo em vista o maior número de etapas de extração, não são mostradas as etapas intermediárias de recirculação de soluções, apresentando-se somente o resultado final de cada etapa, após estabilização da densidade das soluções. Foram utilizadas nove recirculações na primeira etapa e em média seis recirculações nas demais etapas.

Tabela 66. Dados de lixiviação do ensaio de bancada IV de pelotas da usina ACSS, t entre 15 e 20°C.

Etapa	água adicionada (mL)	solução retirada (mL)	Vol Pip (mL)	Vol Tit (mL)	conc Cl (g/L)	cloro Retirado (g)	$\Sigma Cl_{ret} / Cl_{total}$	cloro residual (%)	Conc Sais (g/L)	densidade (g.cm ⁻³)	Condu-tividade (mS)
1	10000	4860	1	30,6	108,3	526,3	0,160	4,28	198,1	1,132	NA
2	6500	5950	1	21,8	77,1	458,9	0,304	3,55	149,8	1,095	NA
3	6500	7200	1	16,4	58,0	417,8	0,433	2,89	113,6	1,074	NA
4	6500	5800	1	14,6	51,6	299,6	0,525	2,42	91,0	1,058	NA
5	6500	7020	1	10,6	37,5	263,3	0,606	2,00	71,7	1,047	NA
6	6500	5840	1	8,5	30,1	175,8	0,660	1,73	57,6	1,037	NA
7	6500	7400	2	11,8	20,9	154,4	0,708	1,49	38,6	1,025	20,36
8	6500	5800	2	12,8	22,6	131,3	0,749	1,28	42,8	1,028	20,58
9	6500	6320	2	11,3	20,0	126,4	0,788	1,08	38,2	1,024	20,21
10	6500	5800	2	11,6	20,5	119,0	0,825	0,89	38,9	1,024	20,26
11	6500	5750	2	9,5	16,8	96,6	0,854	0,74	31,1	1,018	19,86
12	6500	7200	3	10,8	12,7	91,7	0,883	0,60	22,5	1,015	19,43
13	6500	5900	4	10,9	9,6	56,9	0,900	0,51	17,4	1,013	17,93
14	6500	6960	4	8,4	7,4	51,7	0,916	0,43	14,5	1,011	16,42
15	6500	6000	5	9,2	6,5	39,0	0,928	0,36	12,6	1,009	16,03
16	6500	6900	5	6,7	4,7	32,4	0,938	0,32	9,0	1,007	13,72
17	6500	6800	5	4,8	3,4	23,1	0,945	0,28	6,5	1,006	11,92
Σ	114000	107500	----	----	----	3064,2	----	----	----	----	----

Legenda Tab 66: **água adic:** volume de água da rede adicionada em cada etapa; **Solução retirada:** volume de solução salina retirada; **Vol pip/tit:** volume pipetado e volume titulado; **Conc Cl:** concentração de cloro na solução retirada; **Cloro retirado:** massa de cloro retirada em cada etapa; **Σ Clret/Cl total:** fração de massa de cloro acumulada retirada; **Cloro residual:** percentagem de cloro remanescente na poeira (b.s.); **Conc de sais:** concentração de sais (g/L) nas soluções retiradas em cada etapa; **Densidade:** densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) das soluções salinas retiradas; **Condutividade:** condutividade elétrica da solução (μS).

Dados para cálculo: massa inicial: 75000 g, umidade pelotas no ensaio: 15,25% (b.u.); massa b.s. das pelotas neste ensaio - AECSS: 63562g; teor e massa de cloro total referência nas pelotas deste ensaio (b.s.): 5,10% e 3241,7 g, respectivamente. $N \text{ AgNO}_3$: 0,0998. **R**=relação ponderada sais:cloro; $R= 1,88$.

Outros dados: massa sais total= $M_{\text{cloro}} \times R= 6094,4$; massa sais retirada: $\Sigma \text{Cl}^{\text{ret}} \times 1,88= 5760,7\text{g}$ - Estimada com base na relação aproximada da concentração sais/concentração cloro; relação sólido-líquido para atingir a meta (b.s.): **1:1,79**.

7.4.4.6 Dados complementares e avaliação da eficiência da remoção do cloro solúvel nos Ensaio de Bancada I a IV

Encontram-se na sequência (Tabela 67) a compilação dos dados obtidos nos Ensaio de Bancada I a IV, juntamente com dados adicionais e a estimativa de água aderida nas pelotas, com base no teor final de umidade. Os Ensaio de Bancada I, III e IV foram operados no modelo de extração simples, em (etapas) estágios múltiplos, somente com água na alimentação. O Ensaio de Bancada II utilizou nas etapas 1 a 4 reuso de soluções. Por este motivo o cálculo da eficiência, adiante descrita, é feita de modo diferente para este caso.

Tabela 67. Compilação e dados adicionais dos ensaios de lixiviação de Bancada I a IV.

Característica	BANCADA I	BANCADA II	BANCADA III	BANCADA IV
Massa Inicial de pelotas (g)	75000	75000	75000	75000
Umidade inicial (% de massa)	10,72	10,93	14,40	15,25
Massa de água inicial (g)	8040	8198	10800	11438
Massa de sólidos (g)	66960	66802	64200	63562
Massa de sais extraídos (g)	2624	2303	2318	5761
Massa inertes + sal res (g)	64336	64499	61882	57801
Massa sais residual (g)*	217	367	182	333
Massa de inertes (g)	64119	64132	61700	57468
Água retida pelas pelotas ao final do ensaio (% de massa H_2O /massa pelota úmida)	15,83	16,50	21,18	21,68
Massa de inertes + sal res + água aderida (g)	76435	77244	78511	73801
Massa de água retida pelo material inerte + sal res(g)	12099	12745	16629	16000
Tempo de ensaio (dias)**	2	3	2	5
Perdas de água por evaporação (g)***	3071	2285	3387	3959

Legenda Tab 67: *baseado na massa sais total – massa de sais extraída; **considerado somente horário de operação diurno; ***calculado pela diferença entre água adicionada (Tabs 63 a 66) e água retirada em cada teste (Tab 68) – (água total retida – água inicial) (Tab 67), corrigido para Bancada II até 4ª etapa.

Para estimar a eficiência teórica dos Ensaio de Bancada I a IV utilizou-se a eq. (7), através dos dados de massa de água individuais de cada etapa de extração, calculando-se também a eficiência acumulada através da eq (8). Para o Ensaio de Bancada II foi necessário considerar o cloro que entra no processo pela utilização de soluções de reuso até a quarta etapa (Tab. 64). Efetuou-se em todos os ensaios a correção dos valores referentes aos volumes de soluções retiradas, com base nos dados de densidade e concentração de sais (Tabs 63 a 66), obtendo-se a massa efetiva de água retirada em cada etapa. A massa de água retida para o cálculo é obtida da Tabela 67. A curva de rendimento teórico é construída com base na quantidade de água retida pelos inertes (material insolúvel) e na quantidade de água que sai em cada etapa. Por esta razão podem ser construídas outras curvas de rendimento semelhantes caso estes valores sejam alterados conforme a conveniência da operação. Estes dados e a eficiência acumulada teórica acumulada estão visualizados na Tabela 68, a seguir:

Tabela 68. Cálculo da eficiência teórica acumulada dos ensaios de bancada I, III e IV e correção das massas de água extraídas dos ensaios de bancada I a IV.

Etapa	BANCADA I				BANCADA II				BANCADA III				BANCADA IV			
	Vol ret (mL)	F Cor	H ₂ O ret (g)	Efic teor acum	Vol ret (mL)	F Cor	H ₂ O ret (g)	Efic teor acum	Vol ret (mL)	F Cor	H ₂ O ret (g)	Efic teor acum	Vol ret (mL)	F Cor	H ₂ O ret (g)	Efic Teor acum
1	6250	0,954	5963	0,330	7920	0,952	7540	0,247	1590	0,987	1569	0,086	4860	0,934	4539	0,221
2	6050	0,966	5844	0,548	6350	0,960	6134	0,456	6270	0,980	6145	0,333	5950	0,945	5623	0,424
3	6130	0,966	5922	0,697	5670	0,979	5551	0,598	6900	0,981	6769	0,525	7200	0,960	6912	0,598
4	5350	0,978	5232	0,789	7850	0,987	7748	0,735	6650	0,984	6544	0,659	5800	0,967	5609	0,703
5	6300	0,989	6231	0,861	5350	0,989	5291	0,812	6490	0,993	6445	0,754	7020	0,975	6845	0,792
6	4750	0,992	4712	0,900	8230	0,993	8172	0,886	6980	0,990	6910	0,826	5840	0,979	5717	0,847
7	7900	0,994	7853	0,939	6310	0,993	6266	0,923	6700	0,992	6646	0,876	7400	0,986	7296	0,895
8	5250	0,996	5229	0,957	7470	0,996	7440	0,952	6670	0,993	6623	0,911	5800	0,985	5713	0,923
9	6580	0,996	6554	0,972	6100	0,996	6076	0,967	6680	0,994	6640	0,936	6320	0,986	6232	0,945
10	6650	0,997	6630	0,982	7450	0,996	7420	0,979	6650	0,995	6617	0,954	5800	0,985	5713	0,959
11	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	6730	0,996	6703	0,967	5750	0,987	5675	0,970
12	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	7000	0,995	6965	0,977	7200	0,992	7142	0,979
13	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	6470	0,996	6444	0,983	5900	0,996	5876	0,985
14	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	7780	0,998	7764	0,988	6960	0,996	6932	0,989
15	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	6000	0,996	5976	0,992
16	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	6900	0,998	6886	0,994
17	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	6800	0,999	6793	0,996
Σ	61210	-----	60170	-----	68700	-----	67638	-----	89560	-----	88784	-----	107500	-----	105479	-----

Legenda Tab 68: Vol ret: volume de solução salina retirado em cada etapa (Tabs 63 a 66); F cor: fator de correção do volume de solução salina para massa de água; H₂O ret.: massa de água retirada em cada etapa, Efic teor acum; eficiência teórica acumulada calculada até a etapa de extração considerada.

Para melhor visualização, nas Figuras 96 a 99 encontram-se os gráficos comparativos da eficiência teórica (Tab. 68) e real (Tabelas 63 a 66) para os Ensaios de Bancada I, II, III e IV respectivamente.

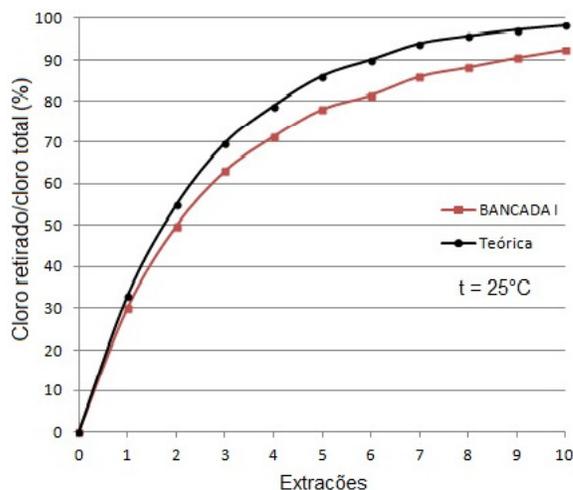


Figura 96. Gráfico comparativo da eficiência teórica e real para o ensaio de bancada I.

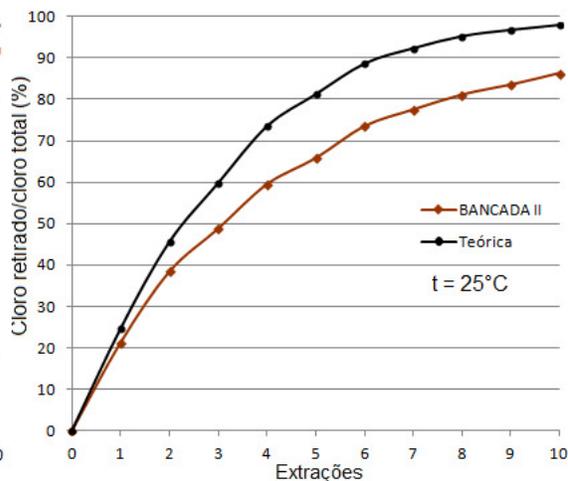


Figura 97. Gráfico comparativo da eficiência teórica e real para o ensaio de bancada II.

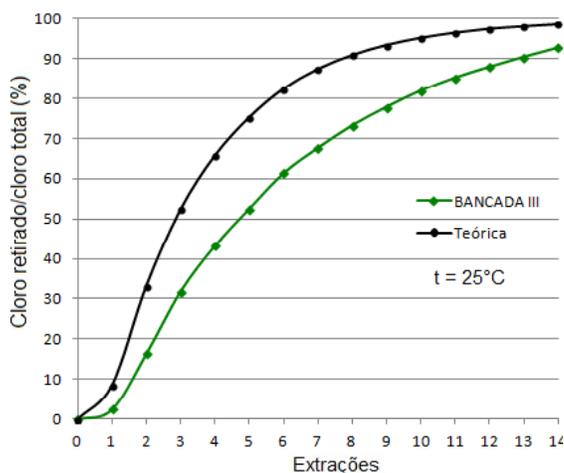


Figura 98. Gráfico comparativo da eficiência teórica e real para o ensaio de bancada III.

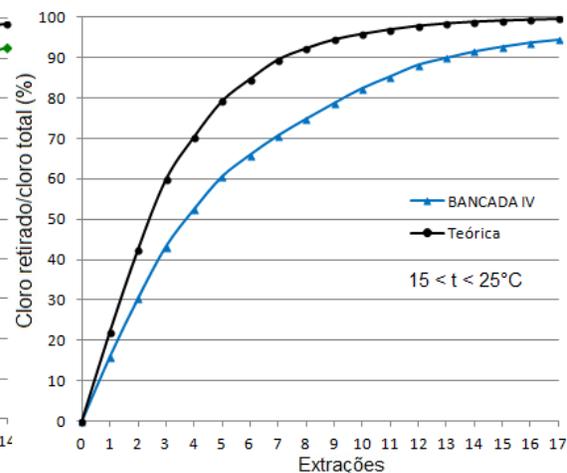


Figura 99. Gráfico comparativo da eficiência teórica e real para o ensaio de bancada IV.

Ao observar-se os gráficos pode ser verificado que a extração com recirculação de soluções (Bancada I) utilizando somente água como agente de lixiviação tem eficiência real mais próxima da teórica que os demais casos III (Bancada II, III e IV). Esta situação também foi observada nos ensaios em nível de laboratório para pelotas com diâmetros menores ($4 < \phi < 8\text{mm}$). Verifica-se também que a primeira etapa de extração é a que possuiu o rendimento real mais próximo ao teórico, fato que também foi observado nos ensaios em nível de laboratório estendido.

Os principais motivos deste comportamento estão relacionados à questões geométricas e ao fenômeno da difusão. Pode-se idealizar um modelo onde uma esfera constituída de uma determinada massa (pelota) é formada por várias camadas internas imaginárias, considerando-se a subdivisão do diâmetro em parcelas com extensão fixa. Visualizando-se a partir da face externa (em contato com o líquido lixiviante), percebe-se que a cada distância fixa considerada, pode ser idealizada uma porção de massa da esfera que decresce continuamente a cada módulo de distância contado a partir da face externa. Desta forma, supondo uma distribuição uniforme do material a ser extraído, observa-se que existe uma maior massa disponível para extração na porção mais próxima da face externa da pelota, o que torna mais favorável a difusão em comparação com o material contido nas camadas mais internas. Outro fator que favorece a dissolução e difusão dos sais desta camada mais externa é o maior gradiente de concentrações entre a solução externa e a solução “interna” para esta região na primeira extração.

Analisando o ensaio de bancada III (Fig. 96), onde não há recirculação de soluções, verifica-se um comportamento diverso. Nesta técnica, a solução proveniente da primeira extração não é a mais concentrada, podendo ser observado que a concentração de sais inicia em determinado patamar e aumenta até a segunda extração, passando a decair a partir deste ponto (Tab. 65). A causa mais provável é a incompleta saturação das pelotas pela água e a dificuldade em formar uma solução salina com concentração estável durante o tempo de passagem do líquido pelo leito de pelotas. É importante ressaltar que este comportamento está relacionado com as condições específicas do ensaio, já que fatores como a altura da coluna de pelotas podem alterar os resultados, existindo a tendência de aumentar a concentração salina nas soluções extraídas para alturas maiores do que a ensaiada (29,5 cm).

Com relação ao ensaio de bancada IV (Fig. 97), referente às pelotas com maior teor de cloro (5,1%) – ACSS, percebe-se que apesar de ser possível alcançar a meta de retirada de cloro, o número de etapas necessárias é maior que nos demais casos (Tabs 66 e 68). Esta característica é semelhante ao observado nos ensaios de laboratório (Tab 41) onde as mesmas poeiras são lixiviadas pela técnica de imersão. Na Tabela 69 podem ser visualizados dados referentes às etapas de extração onde é atingida a meta de redução de cloro (teórica e real) e a comparação entre a concentração de sais máxima atingida nos ensaios e a teoricamente possível. Nestes dados verifica-se que a fração de massa de cloro a ser

retirada, necessária ao alcance da meta de redução para as pelotas com maior teor, é maior para as pelotas do ensaio de bancada IV em comparação com as pelotas de menor teor (94,1% x 85,4% respectivamente). Por este motivo, além da necessidade de retirada de sais e soluções salinas de camadas mais internas, transportando-as até a camada externa, há um aumento da resistência à difusão devido à maior distância a ser percorrida pelos íons. Se pode perceber também que nestes casos, mesmo em situação ideal, os incrementos da retirada de sais são menores em cada etapa à medida que a extração avança (Tab.68). Neste caso as razões são essencialmente matemáticas e tem relação direta com a quantidade de água retida pelos inertes e a quantidade extraída em cada etapa.

Tabela 69. Dados complementares de eficiência e estimativa aproximada de concentração máxima teórica de sais para os ensaios de bancada I, II, III e IV.

Ensaio	Fração massa p/cloro ≤ 0,3%	Etapa de extração teórica para alcance da meta	Relação sólido/líquido teórica	Etapa de extração real para alcance da meta	Relação sólido/líquido real	Conc.máx sais extraída nos ensaios (g/L)	% de massa máxima de sais (teórica)	Conc.sais máx teórica (g/L)	Conc sais ext/ conc sais teor
BANCADA I	0,854	5	1:0,52	7	1:0,71	122,3	13,6	148,7	0,822
BANCADA II	0,854	6	1:0,21	10	1:0,63	134,4	13,6	148,7	0,904
BANCADA III	0,854	7	1:0,76	12	1:1,31	56,8	12,1	132,0	0,430
BANCADA IV	0,941	9	1:0,83	17	1:1,79	198,1	22,9	260,0	0,762

Legenda Tab. 69: **Fração de massa para cloro ≤ 0,3%:** fração de massa a ser retirada para atingir a meta de redução de cloro (eq. 9); **Etapa de extração teórica e real para alcance da meta:** etapa de extração onde é atingida na teoria e nos ensaios a eficiência acumulada necessária; **Relação sólido/líquido teórica e real:** relação entre massa de sólidos (Tab67) e massa total de água adicionada até atingir a etapa de extração teórica e real onde é atingida a meta (b.s.) – Para o ensaio de Bancada II foi considerada como utilizada somente a massa de água empregada após a 4ª etapa; **Concentração máxima de sais extraída:** Valores obtidos das Tab. 63 a 66, 1ª extração; **% de massa máxima de sais (teórica):** calculada pela relação entre massa total de sais e massa de sais + total de água (água extraída + água retida) – tabs. 67 e 68; **Concentração máxima de sais teórica:** estimativa aproximada obtida por interpolação de dados correlacionando concentração x percentagem de massa máxima de sais - Tabela e gráfico Apêndice VI; **Concentração sais extraída/concentração sais teórica:** relação em percentagem entre a concentração máxima de sais extraída e a máxima concentração teórica.

Com relação à eficiência da extração do ensaio de bancada IV, é possível visualizar na Figura 97, que há um afastamento maior entre a curva de eficiência de extração teórica e real, principalmente para as etapas intermediárias de extração. Este fato também pode ser verificado de forma global pelos dados da relação sólido:líquido teórica e real necessária para atingir a meta de extração (Tab. 69). Como este ensaio foi realizado numa temperatura menor que os demais (entre 15 e 20°C), pode-se supor com base nos resultados dos ensaios de laboratório (Tabs 38 a 41 e Figs 85 a 88) que a temperatura influenciou de modo negativo a eficiência global, interferindo principalmente no processo de difusão. Em consequência, pode-se esperar em situações de menor eficiência, um aumento do número de etapas de

extração necessárias ao alcance da meta. Um fator que pode auxiliar no aumento da eficiência de remoção de cloro de pelotas de teor mais elevado de cloro é o fenômeno da eflorescência²⁷. Por exemplo, nas etapas de extração do Ensaio de Bancada IV, verifica-se um discreto aumento da concentração de cloro entre as etapas 7 e 8 e entre 9 e 10, contrariando a tendência geral de decaimento de concentrações. Desta forma, a reprodução das condições de geração da eflorescência podem favorecer um aumento da eficiência de extração, ou mesmo atingir maiores níveis de remoção de cloro em menor número de etapas de extração. A possível influência do fenômeno da eflorescência não foi especificamente estudada neste trabalho. Através dos dados da Tabela 69 pode-se também comparar o consumo relativo de água dos testes de bancada (técnica da aspersão) com dos ensaios em nível de laboratório (Tab. 42, técnica de imersão), verificando-se uma redução aproximada de 50% do volume total de água utilizada (temperatura de 25°C). Entretanto, os tempos de operação para atingir a meta de redução de cloro são menores para a técnica de imersão (horas) em comparação com a aspersão (dias) - Tab. 67 e Tab 42.

Analisando pelo lado da concentração salina máxima obtida nos extratos (Tab 69), observa-se que para as pelotas com menor teor de cloro (~2%) foi possível chegar-se até cerca de 82% da concentração máxima mesmo em temperatura ambiente. Já para o caso de pelotas com maior teor de cloro, obteve-se uma concentração máxima de cerca de 76% da concentração teoricamente possível. Um aumento da concentração da solução circundante às pelotas reduz o gradiente de concentração em relação às soluções que se formam no interior. Além disto, a viscosidade de soluções aquosas concentradas constituídas de misturas de KCl e NaCl (ZHANG *et al.*, 1996) é mais alta. A soma destes fatores pode aumentar a dificuldade de difusão, principalmente em temperaturas mais baixas. Nestas circunstâncias, mantendo-se condições de processamento semelhantes às testadas, pode-se supor que em temperaturas mais altas as curvas de eficiência real estarão mais próximas das teóricas, tanto pela maior mobilidade dos íons quanto pelo discreto aumento de solubilidade dos sais, especialmente o cloreto de potássio (Fig 86). Esta circunstância pode ser especialmente benéfica para poeiras com maior teor de cloro ou em situações onde se deseje recuperar os sais extraídos e reduzir ou não gerar efluentes.

²⁷ A eflorescência é um fenômeno conhecido na construção civil e se refere a formação de depósitos salinos na superfície de materiais cerâmicos e estruturais em razão da mobilização de sais através da rede de poros destes materiais. O fenômeno está correlacionado ao teor de sais na peça ou solo e os gradientes de umidade a que é submetida.

Complementa-se o estudo da eficiência e das características da lixiviação das pelotas por aspersão efetuando a análise do ensaio de bancada II. Neste ensaio buscou-se através do reuso de soluções salinas do ensaio de bancada I atingir-se o objetivo de redução de cloro com menor quantidade de água. Apesar deste reuso ter sido efetuado somente até a 4ª extração no ensaio, pode-se visualizar na Figura 100 um esquema de funcionamento com reuso integral de soluções, subdivididas em etapas de 1 a N, onde são utilizadas soluções com concentração decrescente e a última é constituída somente de água.

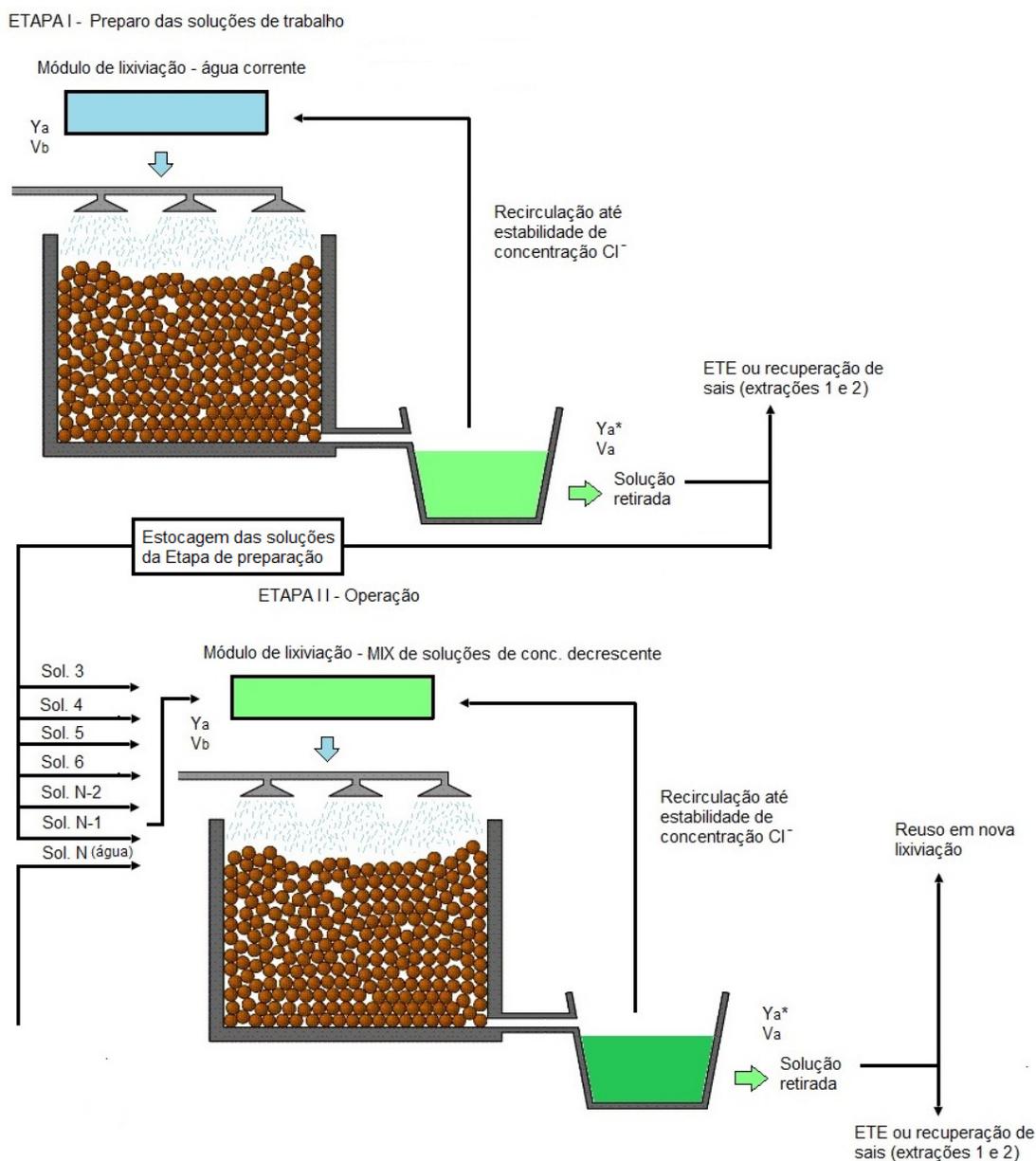


Figura 100. Funcionamento da lixiviação por aspersão com reuso de soluções – Bancada II.

Fonte: do autor

Através da Figura 100 pode-se perceber a possibilidade de operar este sistema de modo que matematicamente os resultados se aproximem de uma operação em contracorrente pela técnica da imersão. A diferença neste caso é que se movimenta somente líquidos, ao contrário da operação convencional em que é usual a movimentação dos sólidos. A operação desta técnica, assim como foi feito no ensaio de bancada II, consiste em preparar os módulos de extração a partir de uma mistura de soluções provenientes de uma operação anterior, obtendo-se uma concentração conveniente para cada etapa da nova operação.

Em resumo, as soluções entram no processo, percolam através do leito de pelotas, sendo recirculadas até estabilização. Após a estabilização as soluções são retiradas do processo, caracterizando este movimento como o estágio ou etapa de extração. É necessário salientar que em qualquer das técnicas de aspersão mostradas anteriormente é possível a redução da quantidade de líquido lixiviante em cada módulo de extração, após a estabilização da quantidade de água aderida aos inertes. Entretanto, incrementos muito pequenos de massa de líquido extraído na busca de um aumento da concentração de sais ou redução do consumo de água podem encontrar um limite operacional na massa de água retida ou ainda, em caso limite, na concentração de saturação dos sais. No presente caso, analisando dados da literatura (REDMAN e ROHANI, 1994), verifica-se uma concentração de saturação de misturas de KCl e NaCl próxima 28% em massa, o que representa uma concentração de aproximadamente 330 g/L para as temperaturas de ensaio de bancada. Estes valores podem variar em função da proporção relativa entre os cloretos e a presença de outros sais nas soluções.

Nestas condições pode-se pensar na quantidade de água mínima teórica necessária à operação do sistema de lixiviação. Esta quantidade de água se localiza primeiramente junto à massa de inertes, na parcela aderida permanentemente durante a operação. Caso a parte retida for menor que a quantidade mínima, há possibilidade do restante eventualmente percolar através da coluna de pelotas. Pode então ser deduzida a seguinte expressão para estimar a massa mínima de água:

$$\text{Água mínima} = \frac{F}{I_s} - F \quad (10)$$

Onde:

$$F = \text{fator de uso de água} = \frac{T_{Cl} \cdot R \cdot M_{ST}}{100}$$

T_{Cl} = teor de cloro na pelota (% de massa em b.s.);

R = relação empírica sais:cloro, determinada experimentalmente (Apêndice VII);

M_{ST} = massa seca total das pelotas que vão ser processadas (u.m.);

I_s = índice de saturação, calculado a partir de dados da literatura ou de projeto e representa a fração de massa limite de saturação para as condições de processo (temperatura e composição).

Na Tabela 70 encontram-se os valores de massa mínima de água para os ensaios de bancada I a IV.

Tabela 70. Cálculo da massa mínima de água para os ensaios de bancada I a IV.

Ensaio	% cloro	R	M_{ST}	F	I_s	Massa mínima de água (u.m)
BANCADA I	2,06	2,06	66960	2841,5	0,28	7306,7
BANCADA II	2,06	1,94	66802	2669,7	0,28	6864,9
BANCADA III	2,06	1,89	64200	2499,6	0,28	6427,5
BANCADA IV	5,10	1,88	63562	6094,3	0,28	15671,1

Legenda Tab. 70: % de cloro: percentagem de cloro da pelota; **R:** relação empírica sais:cloro; M_{ST} : massa seca total das pelotas (u.m. – unidades de massa a escolher); **F:** fator de uso de água; I_s : índice de saturação adotado.

Avaliando os dados da Tabela 70, verifica-se que para as pelotas de poeiras com menor teor de cloro, a massa de água mínima é inferior à massa de água retida (Tab.67). Portanto, sendo mantido o nível de retenção de água pelas pelotas em valores próximos aos verificados nos ensaios, a lixiviação destas poeiras poderá gerar soluções concentradas, porém afastadas do ponto de saturação, mesmo em situações de alta eficiência. Por outro lado, para pelotas de poeiras com maior teor de cloro, a massa de água mínima é próxima da massa de água retida, mostrando-se superior no caso do lote de pelotas ensaiadas em nível de laboratório (Tab.42). Pode-se então concluir que para estas poeiras será possível a obtenção de soluções salinas de alta concentração, cujo limite poderá se aproximar, em teoria, da concentração de saturação.

Neste caso as condições cinéticas, operacionais e de difusão é que vão determinar o limite de concentração. Os resultados dos ensaios de bancada I, II e IV mostram nas concentrações máximas de sais obtida (reais e teóricas – Tab. 69), a comprovação desta tendência, apesar de não terem sido realizados em condições de máxima eficiência.

7.4.4.7 Características dos efluentes originados nos ensaios de bancada I a IV

Finalizando o estudo, efetua-se uma avaliação de caráter geral dos efluentes gerados pelos ensaios da bancada. O resultado das análises das soluções extraídas com relação aos cátions lixiviados pode ser visualizada em sua totalidade no Apêndice V. Observa-se o conteúdo majoritário de potássio e sódio, o que é coerente com a produção de soluções de alta concentração de cloretos destes metais. Com relação aos metais cádmio, cromo e chumbo, verifica-se uma redução significativa da concentração nos extratos. Esta constatação pode estar relacionada ao maior período de cura das pelotas utilizadas nos ensaios de bancada ($t > 30$ dias), existindo assim a possibilidade de maior atuação da cal na estabilização destes metais na forma de compostos menos solúveis. As considerações já feitas anteriormente (seção 7.4.3.5) com relação a possíveis alternativas de tratamento destes efluentes, no sentido de remoção de alguns metais, aplicam-se aos gerados nestes ensaios de bancada. Tendo em vista a elevada concentração de sais obtida nestes ensaios²⁸, mesmo em temperatura ambiente (ensaios I e II) e menores (ensaio IV), existe também a possibilidade de recuperá-los. Entretanto, tendo em vista a multiplicidade de produtos possíveis de serem obtidos e as várias técnicas e fundamentos a serem empregados, é necessária uma discussão mais aprofundada que deverá ser conduzida em trabalho complementar a este.

²⁸ Entre 12 a 20% em massa o que representa entre 3,4 a 5,7 vezes a concentração da água do mar.

8. CONCLUSÕES

- a) A preparação das sucatas por “Shredder” reduz a quantidade de cloro introduzida no processo de aciaria elétrica, refletindo-se na geração de poeiras com menor teor de cloro. Esta redução fica entre 50 e 60% comparando-se a usina sem preparação de sucata (ACSS) com as que utilizam sucata preparada (AECSS e ACCS) (redução de 5,26 para 2,01 e 2,46%, respectivamente). Entretanto, a redução do teor de cloro no PAE com a preparação da sucata não é suficiente para atingir a especificação do teor de cloro requerida pelo processo de coprocessamento (entre 0,1 e 0,3%), necessitando o PAE de redução do teor de cloro para atingir estas especificações.
- b) Considerando a ampla disseminação do cloro nas sucatas atualmente utilizadas na aciaria elétrica, conforme demonstrado na análise das impurezas orgânicas, bem como a eficiência dos processos de preparação, é difícil ou de alto custo na prática operacional um controle total do teor de cloro que entra no processo de aciaria elétrica mediante a restrição da entrada do cloro nas matérias-primas e insumos.
- c) A preparação de sucata por “Shredder” tem tendência a reduzir a entrada no processo de outros metais contaminantes, como chumbo, cádmio e cobre, fato que é observado na composição química da poeira da usina sem preparação de sucata - ACSS, a qual apresenta maiores teores destes metais em comparação com a poeira das outras usinas.
- d) Ficou demonstrado pela avaliação da fração solúvel das poeiras que a maior parte dos compostos ali existentes tratam-se de cloretos de sódio e potássio.
- e) A análise da passagem do cloro no processo de aciaria elétrica mostrou que neste processo o cloro que ingressa sai majoritariamente nas emissões gasosas, na forma de cloretos condensados (principalmente KCl e NaCl) e de compostos simples de cloro (HCl e Cl₂).
- f) Os ensaios mostraram que é possível a estabilização de poeiras de aciaria na forma de pelotas utilizando cal como ligante (CaO e Ca(OH)₂). Estas pelotas apresentaram resistência mecânica moderada e aptidão para serem submetidas a um processo de lixiviação aquosa controlada de cloretos.

- g) É possível a obtenção de altas taxas de remoção de cloretos em todas as poeiras de aciaria testadas (AECSS, ACCS e ACSS), mediante lixiviação com água de pelotas preparadas com as poeiras e adição de cal como ligante, especialmente para aquelas com diâmetros menores (entre 4 e 8 mm) as quais podem atingir taxas de remoção de cloro solúvel maiores que 90%.
- h) Todas as técnicas de remoção de cloretos testadas (método de imersão e de aspersão) tiveram êxito na redução do teor de cloro das poeiras e possuem eficiência maior (em termos de consumo de água) que os métodos por via úmida atualmente sugeridos pela literatura ou empregados pela indústria, segundo dados divulgados. A cinética de remoção é mais favorável para os métodos de imersão com recirculação de soluções, apesar do maior consumo de água em comparação com os métodos de aspersão.
- i) Os resultados dos ensaios dos métodos de lixiviação por aspersão demonstraram que é possível através desta técnica a obtenção de soluções concentradas, abrindo a possibilidade para a recuperação dos sais e redução/eliminação dos efluentes. É possível também a reutilização dos efluentes mais diluídos em lotes subsequentes de processo.
- j) A poeira de aciaria que poderá ser mais facilmente ajustada no teor de cloro é a originária da usina produtora de aços especiais com e sem utilização de “Shredder” – AECSS. A remoção de cloro do PAE desta usina pode atingir a meta de redução em somente três etapas de extração, para pelotas entre 4 e 8 mm de diâmetro. Os extratos lixiviados desta poeira são também os que apresentam menores concentrações de metais pesados (Pb e Cd).
- k) Em qualquer das técnicas empregadas, a poeira da usina ACSS é a que demanda maior número de estágios ou etapas de extração para atingir a meta de remoção de cloro. As principais razões para este comportamento são de ordem matemática (maior percentual de cloro a ser extraído nas pelotas de maior teor), geométrica e constituição/tamanho das pelotas.

- l) Os fatores com maior influência na eficiência do processo de lixiviação são a temperatura, as dimensões, a quantidade de água aderida e a relação água retirada/água retida em cada etapa de extração, desconsiderando questões relativas às propriedades físicas e composição das pelota

- m) As soluções lixiviadas contém majoritariamente os metais sódio e potássio associados ao cloro, juntamente com pequenas quantidades de chumbo, cádmio e cromo. Os lixiviados com teores maiores de metais pesados são os produzidos pelas poeiras da usina produtora de aços comuns sem preparação de sucata com “Shredder” – ACSS.

9. POTENCIAIS APLICAÇÕES DA TECNOLOGIA

e-mail: pedrobuzin@gmail.com

BIBLIOGRAFIA

- ACOSTA, C.D.; RECKZIEGEL, V.N.; VILELA, A.C.F.; RIBEIRO, J.L.D. Assessment of Environmental Practices and Technologies Associated with Electric Arc Furnace (Eaf) and Ladle Refining Furnace (Lf) Baghouse Dust. *American Journal of Environmental Engineering*, Vol. 2 N° 6, 2012, pp. 196-211.
- ACOSTA, C.D. Sistema de Despoeiramento nos Fornos da Aciaria Elétrica da Gerdau Riograndense. Dissertação de Mestrado Profissional. Mestrado Profissional da Escola de Engenharia – Ufrgs, 2003.
- AGRA, A.A.; SILVA JÚNIOR, H.A.; RUCKERT, M.F.; OLIVEIRA, L.S.; FERREIRA, F.B.; FLORES, B.D.; VILELA, A.C.F. Avaliação da Utilização de Diferentes Aglomerantes nas Propriedades Mecânicas de Pelotas Autorredutoras de Pó de Aciaria. *Anais 15° ENEMET, ABM Week*, 17 a 21 de agosto de 2015, Rio de Janeiro, Brasil.
- ALMUTLAQ, F.M. Aspects of the use of electric arc furnace dust in concrete. Doctoral Thesis. University of Birmingham, 2011.
- ALSHEYAB, M.A.T; SEM Analysis on Electric Arc Furnace Dust (EAFD) and EAFD-Asphalt Mixture. *Environment and Natural Resources Research*, vol 3, n° 4, 2013.
- AMERISTEEL-GERDAU-Chaparral plant – Virgínia. Ferrous Raw Material Specifications, part 3, revision 14.0, 24 pg, june 2008
- ANTES, F.G., DUARTE, F.A.; FLORES, E.L.M.; PANIZ, J.N.G.; FLORES, E.M.M.; DRESSLER, V.L. Preparo de Amostras de Combustíveis Fósseis por Piroidrólise para Determinação de Fluor e Cloro. *Química Nova*, vol 33, n°5, pg 1130-1134, 2010.
- ANTOINE, J.; GROS, B.; ROMELOT, P. Scrap Recycling Routes, how to Optimize them for the environment. *ENCOSTEEL, Steel for Sustainable Development Conference*, Stockholm, Sweden, IISI Special Publication p 94-107, 1997.
- ARAÚJO, L.A. Manual de Siderurgia, vol 1 – produção. Editora Arte & Ciência, São Paulo, 1997, 470 pg.
- ARAÚJO, R.M. Ativação Química e Térmica de Escória de Aciaria Elétrica. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, PPGEM, Curitiba, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.007. Amostragem de Resíduos Sólidos, 21 pg, Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7175. Cal Hidratada para argamassa – Requisitos, Rio de Janeiro, 2003.

- ASSUNÇÃO J.V.; PESQUERO, C.R. Dioxinas e Furanos: origens e riscos. Revista da Saúde Pública, vol. 33, nº 05, p 523-530, Universidade de São Paulo, Faculdade de Saúde Pública, 1999.
- BADIA DA SILVA, A. Utilização de Carepas como Componente da Carga de um Forno Elétrico a Arco. Dissertação de Mestrado. PPG3M, Ufrgs, Porto Alegre, 2012.
- BAGATINI, M.C. Estudo de Reciclagem de Carepa Através de Briquetes Autorredutores para uso em Forno Elétrico a Arco. Tese de Doutorado, PPGEM – Ufrgs, Porto Alegre, 2011.
- BALE,C.W.; CHARTRAND,P.; DEGTEROV,S.A.; ERIKSSON,G.; HACK,K.; MAHFOUD, R.; MELANÇON,J.; PELTON, A.D.; PETERSEN, S. FactSage thermochemical software and databases. Calphad, Vol. 26, nr.2, Junho,2002, p.189-228.
- BAYCAL, G. DOVEN, A.G. Utilization of Fly Ash by Pelletizing Process: theory, Application Areas and Research Results. Resources Conservation & Recycling nº 30, pp 59-77, 2000.
- BARROS, A.M.; TENÓRIO, J.A.S.; ESPINOSA, D.C.R. Evaluation of the Incorporation Ratio of ZnO, PbO and CdO into Cement Clinker. Journal of Hazardous Materials, B112, pp71-78, 2004.
- BARROSO, M.M. Influência da Micro e Macropropriedades dos Lodos de Estação de Tratamento de Água no Desaguamento por Leito de Drenagem. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2007.
- BEYZAVI, A.L.; MATTICH, C. Operational Practice With the Waelz Kiln and Leaching Plant of TSU in Taiwan. Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials. The Minerals, Metals & Materials Society – TMS, october, 22-25, 2000, Pittsburg, Pennsylvania.
- BIOAGRI – Relatório de Amostragem nº 53521/13-A análises de emissões gasosas SO_x, NO_x, HCl e Cloro, abril de 2013.
- BIRAT, J-P.; ARION, A.; FARAL, M.; BARONNET, F.; MARQUAIRE, P-M.; RAMBAUT, P. Abatement of organic emissions in EAF exhaust flue gas. La Revue de Métallurgie-CIT, volume 98, issue 10, pp 839-854, octobre, 2001.
- BIRAT, J-P.; LE COQ, X.; GONZALES, E.; LARAUDOGOITIA, J.J.; RUSSO, P. Quality of Heavy Market Scrap: development of new and Simple Methods for Quality Assessment and Quality improvement. Final Report. European Comission. Technical Steel Research, 2002.
- BOHOMOLETZ, Paulo Miguel. Industrialização dos finos de minério de ferro: pelletização. Boletim da Associação Brasileira de Metais, [s.l.]: [s.n.], v.19, n.78, p. 728-756, 1963. (Biblioteca do CETEM)REF03742.
- BOUGHTON, B.; HORVATH, A. Environmental Assessment of Shredder Residue Management. Resources, Conservation and Recycling. V. 47, nº 1, pp3-25, 2006

BREHM, F.A. Adição de Óxido de Zinco (ZnO) em Pasta de Cimento Visando Viabilizar a Reciclagem de Pós de Aciaria Elétrica (PAE) na Construção Civil. Tese de Doutorado. PPGEM – UFRGS, 2004.

BROCCHI, E.A.; SANTOS, F.S.; ARAUJO, V. L. Separação Zn-Fe da Poeira de Fornos Elétricos. Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM, Vitória-ES, Brasil, 2007.

BRUCKARD, W.J.; DAVEY, K.J.; RODOPOULOS, T. WOODCOCK, J.T.; ITALIANO, J. Water Leaching and Magnetic Separation for Decreasing the Chloride Level and Upgrading the Zinc Content of EAF Steelmaking Baghouse Dusts. *International Journal of Mineral Processing* n° 75, pp 1-20, 2005.

BUCHANAN, E.J.; The Calculation of Stage Efficiency and its Application to Diffuser Design. *Proceedings of The South African Sugar Technologists Association*, april 1968, p 65-72.

BUZIN, P.J.W.K. Desenvolvimento de Briquetes Autorredutores a partir de Carepas de Processamento Siderúrgico para Utilização em Forno Elétrico a Arco. Dissertação de Mestrado, PPGEM – Ufrgs, 2009.

BUZIN, P.J.W.K.; HECK, N.C.; VILELA, A.C.F. EAFD – A Thermodynamic Analysis and Classification of Dust Types. 45th Steelmaking Seminar – International, Porto Alegre-RS, Brazil, 2014a.

BUZIN, P.J.W.K.; HECK, N.C.; VILELA, A.C.F. EAFD Generation – Thermodynamic Analysis of Fe-Zn-O-Cl-H-C System. 45th Steelmaking Seminar – International, Porto Alegre-RS, Brazil, 2014b.

BUZIN, P.J.W.K.; HECK, N.C.; VILELA, A.C.F. Pó de Aciaria Elétrica – Uma análise da Influência da Composição nas Rotas de Reciclagem. *Anais 69º Congresso ABM – Internacional*. São Paulo, Brasil, 2014c.

BUZIN, P.J.W.K.; HECK, N.C.; VILELA, A.C.F. Thermodynamic Study of EAFD Genesis in the Presence of Chlorine in Electric Arc Furnace. *Anais 69º Congresso ABM – Internacional*. São Paulo, Brasil, 2014d.

BUZIN, P.J.W.K.; HECK, N.C.; TUBINO, R.M.C.; VILELA, A.C.F. Redução do Teor de Cloro no Pó de Aciaria Elétrica – Relatório Técnico de Projeto de Pesquisa. Fundação Luiz Englert, UFRGS, LASID/LEAmet, 2014e.

BUZIN, P.J.W.K.; VILELA, A.C.F.; HECK, N.C. Thermodynamic Analysis of EAFD Generation Aiming at the Recycling: System Fe-O-Zn. 67º ABM International Congress, Rio de Janeiro, Brazil, 2012.

BUZIN, P.J.W.K.; VILELA, A.C.F.; HECK, N.C. Thermodynamic Analysis of EAFD Generation Using the Fe-O-Zn System. 68º ABM International Congress, Belo Horizonte-MG, Brazil, 2013.

BUZIN, P.J.K.B. Metodologia para Amostragem de Sucata. Relatório parcial de Projeto. LASID/LEAmet-UFRGS, Porto Alegre, 2012.

- CAMARGO, A.H. Análise do Processo de Pelotização do Pó de Aciaria Elétrica. Trabalho de Diplomação, Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2013.
- CARPIO, R.C. Otimização no Co-processamento de Resíduos na Indústria do Cimento Envolvendo Custos, Qualidade e Impacto Ambiental. Itajubá, 194p Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, 2005.
- CHANIOTI, S.; LIADAKIS, E.; TZIA, C. Cap. 6 - Solid-Liquid Extraction. In: Food Engineering Handbook: Food Process Engineering. Compilação editada por Theodoros Varzakas e Constantina Tzia. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Ratón, 2015.
- CHATTERJEE, A.; SINGH, R.; PANDEY, B. *Metallics for Steelmaking – Production & Use*. Allied Publishers Ltd. New Delhi, India, 2001.
- CHI, K.H.; CHANG, S.H.; CHANG, M.B. Characteristics of PCDD/F Distributions in Vapor and Solid Phases and Emissions from the Waelz Process. *Environment Science & Technology*, vol 40, nº 6, p 1770-75, 2006.
- CHIRILA, E.; LUCA, C.I. Characterization of the electric arc furnace dust. *Annals of the Oradea University; fascicle of management and technological engineering*, V. X, 2011.
- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução CONAMA nº 128 – 2006. Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos em Águas Superficiais no Estado do RGS.
- CORDEIRO, L.N.P. Análise da Variação do Índice de Amorfismo da Cinza de Casca de Arroz sobre a Atividade Pozolânica. Dissertação (Mestrado em Engenharia) PPGEC – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- CRUELLES, M.; ROCA, A.; NUNEZ, C. Electric Arc Furnace Dust: characterization and Leaching with Sulphuric Acid. *Hydrometallurgy*, 31, p 213-231, 1992.
- CUI, P.; FULI, Z.; ZHANCHENG, G. Separation and Recovery of Potassium Chloride from Sintering Dust of Ironmaking Works. *ISIJ International*, vol. 49 (2009), nº 5, pp 735-742.
- DELALIO, A. BAJGER, Z.; BALAZ, P.; CASTRO, F. A new treatment process to recover magnetite, zinc and lead from iron and steelmaking dusts and sludges, disponível em <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/1996/1/bilbao.pdf>, acessado em 23 de setembro de 2015. Escola de Engenharia da Universidade do Minho, Portugal, 1999.
- DEZIZ, M. Iron Recovery From EAF Dust: no More Waste With Oxindus Cleantech Solution. Disponível em <http://studylib.net/doc/7644570/session8-paper2>, acessado em 15 de maio de 2016.

DHAWAN, N.; SAFARZADEH, M.S.; MILLER, J.D.; MOATS, M.S.; RAJAMANI, R.K. Crushed Ore Agglomeration and its Control for Heap Leach Operations. *Minerals Engineering*, 41, p 53-70, 2013.

DMAE – Departamento Municipal de Águas e Esgoto de Porto Alegre – Qualidade da água do DMAE. www2.portoalegre.rs.gov.br/dmae/default.php?p_secao=433, acessado em 20 de dezembro de 2014.

DORR, J.V.N.; BOSQUI, F.L. *Cyanidation and Concentration of Gold and Silver Ores* McGraw-Hill Book Company, New York, 1950.

DUTRA, A.J.B.; PAIVA, P.R.P.; TAVARES, L.M.; Alkaline Leaching of Zinc from Electric Arc Furnace Steel Dust. *Minerals Engineering*, nº 19, pp 478-485, 2006.

DUTRIZAC, J.E. The Role of Hydrometallurgy in the Recycling of Zinc, Copper and Lead. *Acta Metallurgica Slovaca*, nº 1, pp 5-28, 1998.

ECO-PROCESSA, Tabela de Especificações para Recebimento de AF e ARM, cedida ao autor em 2014.

ESPINOSA, D.C.R.; TENORIO, J.A.S.; BARROS, A.M. Evaluation of the Incorporation Ratio of ZnO, PbO and CdO into Cement Clinker. *Journal of Hazardous Materials*, B112, pp 71-78, 2004.

European Steel Scrap Specification. The European Steel Association, disponível em www.eurofer.org/Facts%26Figures/ws.res/eurSteelScrapSpec.pdf, acessado em 25 de julho de 2015.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Princípios das Operações Unitárias*, 2ª Ed. Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982

FREE, M.L. *Hydrometallurgy: fundamentals and applications*. The Minerals, Metals & Materials Society – TMS. John Wiley & Sons Inc. Hoboken, New Jersey, 444 pg, 2013

FRIAS C. Secondary Zinc. *International Mining*, October 2009, pp 28-29, acessado em 18 de janeiro de 2014. Disponível em:

<http://www.infomine.com/library/publications/docs/InternationalMining/Frias2009.pdf>.

GARBIM, V.J. *Borrachas – Tecnologias, características, compostos e aplicações*. 526 p. Editora Publit, 2012, Rio de Janeiro.

GELFI, M.; POLA, A.; ROBERTI, R.; LA VECCHIA, G.M.; GALLI, E. Failure Analysis of an electric arc furnace off-gas system. *Engineering Failure Analysis*, nº 22, p 42-48, 2012.

GUÉZENNEC, A.G.; HUBER, J.C.; PATISSON, F.; SESSIECQ, P.; BIRAT, J.P.; ABLITZER, D. Dust Formation in Electric Arc Furnace: Birth of the Particles. *Powder Technology*, nº 157, pp 2-11, 2005.

- GUIMARÃES J.E.P. A Cal – Fundamentos e Aplicações na Engenharia Civil. Editora Pini, 1ª. Ed. São Paulo, 1997.
- GUYER, H.H. Industrial Processes and Waste Stream Management. 616 p. John Wiley & Sons Inc. New York, 1998.
- GRILLO, F.F. Recuperação do Zn e Fe da Poeira de Aciaria Elétrica Proveniente da Produção de Aço Carbono. Dissertação de Mestrado. Programa de pós graduação Eng. Metalúrgica e Materiais – Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.
- GRANT, M.G. Principles and Strategy of EAF Post-combustion. 58th Electric Furnace Conference, Orlando (USA), november, 12-15th, 2000.
- HANSSON, R.; HAYES, P.C.; JAK, E. Phase equilibria in the Fe-Zn-O System at Conditions relevant to zinc sintering and smelting. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts. The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.
- HAYES, P.C. Process Principles in Minerals and Materials Production. Hayes Publishing Co., Austrália, 1993
- HAVLIK, T.; TURZAKOVA, M.; STOPIC, S.; FRIEDRICH, B. Atmospheric Leaching of EAF Dust with Dilute Sulphuric Acid. Hydrometallurgy, V. 77, pp 41-50, 2005.
- HAVLIK, T.; SOUZA, B.V.; BERNARDES A.M.; SCHNEIDER, I.A.H.; MISKUFHOVA, A. Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust. Journal of Hazardous Materials, B135, pp 311-318, 2006.
- HILTON, R.G. Use of stabilized EAFD as a raw material in the production of Portland cement clinker. United States Patent 5.853.474, 29 de dezembro de 1998.
- INSTITUTO AÇO BRASIL – Produção de aço bruto por processo – Aciaria Elétrica. Dados estatísticos de produção para os anos de 2012, 2013, 2014, 2015 e 2016, disponível em www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/estatisticas.asp. Acessado em 25 de junho de 2015 e 31 de janeiro de 2017.
- JAROSINSKI, A.; ZELAZNY, S.; PRZYBYLA, A. Elimination of chloride and fluoride from raw zinc oxides derived from steel dusts processing. Mineralla Slovaca n° 42, p 321-322, 2010.
- JENSEN, J.T.; WOLF, K. Reduction of EAF Dust Emissions by Injecting in to the Furnace. MPT-Metallurgical Plant and Technology International, issue n° 3, p 58-62, 1997.
- JODY, B.J.; DANIELS, E.J. End of Life Vehicle Recycling: The State of the Art of Resource Recovery from Schredder Residue. Department of Energy Laboratory Managed by Chicago Argonne, LLC Energy System Division, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, p. 146, 2006.

- JOHN, A.L. Melhorias no desempenho dos injetores supersônicos em operação em um forno elétrico a arco. Dissertação de Mestrado Profissional, PPGEM, Ufrgs, 2009.
- JONES, J. Utilization of pig iron in electric arc furnace. Lima – International Iron Metallics Association, 2007, disponível em metallics.org.uk/utilization-of-pig-iron-in-the-electric-arc-furnace, acessado em 15 de março de 2016.
- KASHIWAYA, Y.; TSUBONE, A.; ISHII, K.; SASAMOTO, H. Thermodynamic Analysis on the Dust Generation from EAF for the Recycling of Dust. *ISIJ International*, vol. 44, n° 10, p 1774-1779, 2004.
- KAWATRA, S.K.; EISELE, T.C.; GURTIER, J.A.; HARRISON, C.A.; LEWANDOWSKI, K. Novel Binders and Methods for Agglomeration of ores. Final Technical Progress report. United States National Technical Information Service, 2007, 48 p.
- KEYSER, N.H.; PORTER, J.R.; VALENTINO, A.J.; HARMER, M.P.; GOLDSTEIN, J.I. Characterization, Recovery and Recycling of Electric Arc Furnace Dust. Symposium on Iron and Steel Pollution Abatement Technology, Chicago, 1981, pp 246-260.
- LABISCSAK, L.; STRAFFELINI, G.; CORBETTA, C.; BODINO, M. Fluydinamics of a Post-combustion Chamber in Electric Arc Steelmaking Plants. *WIT Transactions on Modelling and Simulation*, vol 51, 2011.
- LANOIR, D.; TROUVÉ, G.; DELFOSSE, L.; FROELICH, D.; KASSAMALY, A. Physical and Chemical Characterization of Automotive Shredder Residues. *Waste Management & Research*, V. 15, n° 3, p 467-476, 1997.
- LEE, G.; SONG, Y.J. Recycling EAF dust by Heat Treatment with PVC. *Minerals Engineering* n° 20, pp 739-746, 2007.
- LEVY, G.; DEZIZ, M. GOLL, S. Dossier de Demande D'autorisation D'exploiter (DDAE) Oxindus White Line – Port Du Havre, 216 p., 2013. Disponível em: [http://www.seine-maritime.gouv.fr/content/download/16506/111192/file/R%C3%A9sum%C3%A9%20non%20technique%20\(%C3%A9tude%20impact%20%20%C3%A9tude%20danger\).pdf](http://www.seine-maritime.gouv.fr/content/download/16506/111192/file/R%C3%A9sum%C3%A9%20non%20technique%20(%C3%A9tude%20impact%20%20%C3%A9tude%20danger).pdf), acessado em 15 de maio de 2016.
- LINDARC™ - Real-time Laser Based Electric Arc Furnace Off-gas Analysis System – Catalog. In www.more-oxy.com/sites/default/files/downloads/lindarc.pdf, accessed january 31, 2014.
- LIN, R.; JAHNSEN, U.; WIDNER, S.; BURGLER, T.; LECTARD, É. SERT, D. *et al.* Investigations of Chlorine and Alkali Behaviour in the Blast Furnace Slag with Respect to Alkali retention Capacity. Office for Official Publications of the European Communities, 2003, volume 20586, report EU/European Commission, 338 p.

- LISBOA, H.M.; KAWANO, M. Controle da Poluição Atmosférica, 2007. Disponível em <http://www.lcqr.ufsc.br/aula204Monitoramentodoar.pdf>, acessado em 20 de outubro de 2013.
- LÓPEZ, F.A.; LÓPEZ-DELGADO, A. Enhancement of Electric Arc Furnace Dust by Recycling to Electric Arc Furnace. *Journal of Environmental Engineering* vol. 128, n° 12, december, 2002.
- LOPES, F.M.P. Estudos de Equilíbrio Líquido-Líquido na extração de Poli aromáticos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Recife, 2012.
- LUCENA, R.D. Avaliação Visando Melhoria no Desempenho Operacional do Despoeiramento da Gerdau Guaira. Dissertação de Mestrado. PPGEM, Ufrgs, 2009.
- MA, N-Y. On In-process separation of zinc from EAF dust. In: The Minerals, Metals and Materials Society – TMS, organizer. Proceedings of EPD Congress; 2011 feb 27-mar 3; San Diego, USA. p. 947-52.
- MACHADO, J.G.M.S. Estudo de Caracterização e Avaliação da Influência do Tempo na Redução Carbotérmica do Pó de Aciaria Elétrica. Dissertação de Mestrado. PPGEM – UFRGS, 2004.
- MACHADO, J.G.M.S; BREHM, F.A.; MORAES, C.A.M.; SANTOS, C.A.; VILELA, A.C.F.; CUNHA, J.B.M. Chemical, Physical, Structural and Morphological Characterization of the Electric Arc Furnace Dust. *Journal of Hazardous Materials*, n° 136, pp 953-960, 2006.
- MACLELLAND, G.E.; POOL D.L.; EISELE, J.A. Agglomeration Heap Leaching Operation in the Precious Metal Industry. Information Circular 8945. United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1981.
- MADIAS, J. Technologies to Transform Steelmaking Sludge/Dust in byproducts. Palestra proferida na ABM Week, Riocentro, Rio de Janeiro, Brazil, August, 20th, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/282574974_technologies_to_transform_steelmaking_sludge_in_byproducts, acessado em 15 de março de 2016.
- MAGER K.; MEURER U.; WIRLING J. Minimizing Dioxin and Furan Emissions During Zinc Dust Recycle by the Waelz process. *JOM*. 2003; 55(8):21-25.
- MAIOLO, J.A.; BOUTAZAKHTI, M.; Li, C.W.; WILLIAMS, C. Development Towards an Intelligent Electric Arc Furnace at CMC Texas, using Goodfellow EFSOP Technology. AISTech 2007, Indianápolis, may 7-10, 2007.
- MANTOVANI, M.C. Comportamento a Frio e a Quente de Pelotas Auto-redutoras de Resíduo de Aciaria Elétrica. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1996.
- MARTINS, F.M.; NETO, J.M.R.; CUNHA, C.J. Mineral Phases of Weathered and Recent Electric Arc Furnace Dust. *Journal of Hazardous Materials*, 154, p. 417-425, 2008.

- McCABE, W.L.; SMITH, J.C. Unit Operations of Chemical Engineering. McGraw Hill Kogakusha Ltd, 3a. ed. 1976.
- McCREA, J.; PICKLES, C.A. Agglomeration and Recycling of Electric Arc Furnace Dust. Proceedings of Electric Furnace Conference. 1995, Orlando, EUA.
- MEI, Z.; WEN-SONG, L.; WEI-YAN, W.; WEN-Ying, L.; Zhi-Gang, F.; Yun-Quan, Y. Recovery of Potassium Chloride from Blast Furnace Flue Dust. RSC Advances, vol 5, 2015, pp. 84901-909.
- MENAD, N.; AYALA, J.N.; GARCIA-GARCEDO, F.; RUIZ-AYUCAR, E.; HERNANDEZ, A. Study of the Presence of Fluorine in the Recycled Fractions During Carbothermal Treatment of EAF Dust. Waste Management, vol. 23, issue 6, 2003, p 483-491.
- MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. VOGEL - Análise Química Quantitativa. 6 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2002. 462p.
- MENEZES, J.C.S.S. Produção de Coagulantes Férricos na Mineração de Carvão. Tese de Doutorado, Porto Alegre. UFRGS, PPGEM, 2009.
- MEYER, K. Pelletizing of Iron Ores. Ed Verlag Stahleisen m.b.H. Dusseldorf, 1980, acessado por <http://pt.scribd.com/doc/80635403/Pelletizing-of-Iron-Ores-Kurt-Meyer>.
- MEMOLI, F.; FERRI, M.B.; FREITAS, J.V. Aumento das Plantas Consteel no Mundo: flexibilidade para a carga continua de gusa liquido e sucata no forno elétrico a arco agora na siderurgia brasileira. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração v. 6, n° 1, p. 59-60, jul-set 2009.
- MORAES, C.A.M.; BREHM, F.A. Estado da Arte da Reciclagem de Pó de Aciaria Elétrica. XXXVIII Seminário de Aciaria Internacional, 20 a 23 de maio de 2007, Belo Horizonte, MG.
- MORDOGAN, H.; ÇIÇEK, T.; ISIK, A. Caustic Soda Leach of Electric Arc Furnace Dust. Journal of Engineering and Environmental Science, 23, p. 199-207, 1999.
- MORIOKA, T.; TSUNEMI, K.; YAMAMOTO, Y. YABAR, H.; YOSHIDA, N. Eco-efficiency of Advanced Loop-closing Systems for Vehicles and Household Appliances in Hyogo Eco-town. Journal of Industrial Ecology, v. 9, n° 4, pp 205-221, 2005.
- NAKAMURA T.; SHIBATA, E.; TAKASU, T., ITOU, H. Basic consideration on EAF dust treatment using hydrometallurgical processes. Resources Processing n° 55, p 144-148, 2008.
- NAKAYAMA, M.; KUBO, H. Progress of emission control system in electric arc furnace melt-shops. NKK Technical Review, n° 84, jul 2001, disponível em http://www.jfe-steel.co.jp/archives/em/nkk_giho/84/03.html, acessado em 25 jan 2014.
- NAKAYAMA, M. New EAF Dust Treatment Process – ESRF, disponível em http://www.steelplantech.co.jp/wp-content/uploads/2012/08/201108_EAF_DustTreatment_fortlightMetalRecovery.pdf. 2009 Acessado em 30 de junho de 2013.

- NAKAYAMA, M. Advanced Solutions for Environmental Issues in EAF Meltshop. https://steelplantech.com/wp-content/uploads/2012/11/201210_Advanced-Solution-Environmental-Issues-EAFmeltshop.pdf. acessado em 30 de junho de 2013.
- NYIRENDA, R.L. The Processing of Steelmaking Flue Dust: a Review. *Minerals Engineering*, vol 4, n°s 7-11, pp 1003-1025, 1991.
- OKEDA, M.; HASEGAWA, M.; IWASE, M. Solubilities of Chlorine in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO Slags: correlation between sulfide and chloride capacities. *Metallurgical Transactions B*, vol 42, issue 2, p 281-290, 2011.
- OUSTADAKIS, P. TSAKIRIDIS, P.E.; AGATZINI-LEONARDOU, S. Hydrometallurgical Process for Zinc Recovery from Electric Arc Furnace Dust (EAFD) Part I: characterization and Leaching by Diluted Sulphuric Acid. *Journal of Hazardous Materials*, 79, p 1-7, 2010.
- PAIVA, S.C.; GOMES, E.A.O.; OLIVEIRA, R.A. Controle de Qualidade da cal para Argamassaas: metodologia alternativa. *Revista Ciência & Tecnologia* n° 1, jul-dez 2007.
- PACHECO, L.C.D. O Estudo da Escória de Aciaria como Agregado Siderúrgico para uso em Lastro Ferroviário. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ, 2006.
- PENCHEL JR, S.A.; TAKAYAMA FILHO, T.; DIAS, M.J.; MELLO, L.S. Agregação de Valor ao Sal Misto. XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e VIII MSHMT, Goiânia – GO, 20 a 24 de outubro de 2013a.
- PENCHEL JR, S.A.; TAKAYAMA FILHO, T.; DIAS, M.J.; MELLO, L.S. Recuperação dos Metais dos Cimentos. XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e VIII MSHMT, Goiânia – GO, 20 a 24 de outubro de 2013b, p 449-456.
- PEREIRA, M. S. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenils (PCB): main sources, environmental behavior and risk to man and biota. *Quimica Nova*, vol. 27, n° 6 pp 934-943, 2004.
- PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. *Manual de Engenharia Química*, 5ª Ed. Editora Guanabara Dois, 1980.
- PICKLES, C.A. Thermodynamic Analysis of the Selective Chlorination of Electric Arc Furnace Dust. *Journal of Hazardous Materials* n° 166, pp 1030-1042, 2009a.
- PICKLES, C.A. Thermodynamic Modelling of the Multiphase Pyrometallurgical Processing of Electric Arc Furnace Dust. *Minerals Engineering* n° 22, pp 977-985, 2009b.
- PICKLES, C.A. Thermodynamic Modelling of Zinc Speciation in Electric Arc Furnace Dust. *High Temperature Materials and Processes*, volume 30, issue 1-2, jan 2011.
- PORTER, F. *Zinc Handbook – Properties, processing and use in design*. Marcel Dekker Inc., New York, 1991.

- POURBAIX, M. Lectures on Electrochemical Corrosion, 1ª Ed. Plenum Press, New York, 1973.
- QUEIROZ, N.R.; VALENZUELA, J. Sistemas de Filtração. Uma Comparação entre Filtro-prensa e Leito de Secagem. Rev. Tratamento de Superfície, nº 98, set/out 1999.
- RAMOS, J.T. Obtenção e caracterização de revestimentos protetores à base de silanos e sua ação combinada com tinta na proteção ao aço carbono. Dissertação de Mestrado, Ufrgs, PPGEM, Porto Alegre, 2009.
- RAPP, D. *et al.* Carbonation as a Binding Mechanism for Coal/Calcium Hydroxide Pellets. Technical Report, 1992. Disponível em www.osti.gov/scitech/servlets/purl/10170353, acessado em 20 de abril de 2016.
- RAPP, D.; LYTLE, J.; HACKLEY, K.; DAGAMAC, M.; BERGER, R.; SCHANCHE, G. Carbonation as a Binding Mechanism for Coal/Calcium Hydroxide Pellets. Technical Report, 1993. Disponível em www.osti.gov/scitech/servlets/purl/10175470, acessado em 20 de abril de 2016.
- ROSSA JUNIOR J. Adição de Escória de Alto-Forno em argamassa colante tipo AC-1. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2009.
- RECKZIEGEL, V.N. Caracterização para o aproveitamento do resíduo de um triturador de sucata em uma usina siderúrgica. Dissertação de Mestrado, PPGE3M, Porto Alegre, 2012.
- REDMAN, T.P.; ROHANI, S. On-Line Determination of Supersaturation of a KCl-NaCl Aqueous Solutions Based on Density Measurement. The Canadian Journal of Chemical Engineering vol 72, Feb 1994, p 64-71.
- RESOLUÇÃO CONAMA, nº 264, de 26 de agosto de 1999. Critérios e Aspectos Técnicos Específicos de Licenciamento Ambiental para o Co-processamento de Resíduos em Fornos Rotativos de Clínquer para a fabricação de cimento.
- RESOLUÇÃO CONAMA, nº 316, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos.
- RESOLUÇÃO CONSEMA, nº 128 – 2006. Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos em Águas Superficiais no Estado do RGS.
- ROCHA, S.D.F.; LINS, V.F.C.; SANTO, B.C.E. Aspectos do Coprocessamento de Resíduos em Fornos de Clínquer. Engenharia Sanitária e Ambiental v. 16 nº 1, jan/mar/2011.
- RODOLFO JR., A.; MEI, C.H.I. Mecanismos da degradação e estabilização térmica do PVC. Polímeros Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 3 pp 263-275, 2007
- ROSENQVIST, T. Principles of Extractive Metallurgy. Tóquio, MacGraw Hill Kogakusha, Ltda.1974, 546 p.

ROSLER G.; PICHLER, C.; ANTREKOWITSCH, J.; WEGSCHEIDER S. 2sDR: Process development of a sustainable way to recycle steel mill dusts in the 21st century. *Journal of the minerals, metals and materials society*, vol 66, n° 9, pp 1721-1729, 2014.

RUTTEN, J. Application of the Waelz Technology on Resource Recycling of Steel Mill Dust. Encol/SEASI Bangkok-Thailand, 2006, disponível em <http://www.valo.res.com/pdf/Leoben2006-EN.pdf>, acessado em março de 2013.

SALES A.; SOUSA C.A.C.; ALMEIDA F.C.R.; CUNHA, M.P.T.; LOURENÇO, M.Z.; HELENE P. Corrosão em estruturas de concreto armado: teoria, controle e métodos de análise/organization by Daniel Veras Ribeiro, 1a ed. Rio de Janeiro, Elsevier, 2014.

SANTI, A.M.M. Co-incineração e co-processamento de Resíduos Industriais Perigosos em Fornos de Clínter. Tese de Doutorado. Pós-graduação em Eng. Mecânica, Planejamento de Sistemas Energéticos. UNICAMP, 2003.

SANTOS, F.; BROCCHI, E.; ARAÚJO, V.; SOUZA, R. Behaviour of Zn and Fe Content in Electric Arc Furnace Dust Submitted to Chlorination Methods. *Matallurgical and Materials Transactions B*, april, 2015.

SAS, W.; GLUCHOWSKI, A.; RADZIEMSKA, M.; DZIECIOL, J.; SZYMANSKI, A. Environmental and Geotechnical Assesment of the Steel Slags as a Material for Road Structure. *Materials*, n° 8, 2015, p 4857-4875.

SILVA, M.C. Reciclagem de Pó de Aciaria Elétrica como Matéria-prima na Fabricação de Materiais Cerâmicos Argilosos: Controle das Emissões Atmosféricas de Zinco. Tese de Doutorado, PPGEM – Ufrgs, 2006.

SILVA, A.B. Utilização de carepa como componente da carga de um forno elétrico a arco. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia, PPG3M, UFRGS, Porto Alegre, 2012.

SINCLAIR, R.J. The Extractive Metallurgy of Zinc. *The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Spectrum series*, volume 13, 2005.

SOBRINHO, V.P.F.M.; OLIVEIRA, J.R.; GRILLO, F.F.; TELLES, V.B.; TENORIO, J.A.S.; ESPINOSA, D.C.R. Reciclagem de Poeira de Aciaria Elétrica – Avaliação da Incorporação em Ferro Gusa Líquido Utilizando Cadinho de Alumina. Anais 67° Congresso ABM, Rio de Janeiro, 2012.

SÓFILIC, T.; RASTOVCAN-MIOC, A.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; NOVOSEL-RADOVIC, V.; JENKO, M. Characterization of Steel Mill Electric Arc Furnace Dust. *Journal of Hazardous Materials*, vol 109, issues 1-3, june 2004, p. 59-70.

SOUTHWICK L.M. Still no simple solution to processing EAF dust. *Steel Times International*, march, 2010, PP 43-45 disponível em www.steeltimesinter.com, acessado em 15/07/2013.

- SOUZA, F.A. Co-processamento de Resíduos Industriais, Votorantim Cimentos, palestra ABM, 2008.
- STEFANOVA, A.; AROMAA, J. Alkaline Leaching of Iron and Steelmaking Dust. Department of Materials Science and Engineering, Aalto University Publications, Finland, jan/2012.
- STRINGER, R.; JOHNSTON, P. Chlorine and the environment – An overview of the chlorine industry. Springer Netherlands, 1a. ed. 430 p. 2001.
- STROHMEIER, G.; BONESTELL, J.E. Steelworks Residues and The Waelz Kiln Treatment of Electric Arc Furnace Dust. Iron and Steel Engineer, vol 73, issue 4, p. 87-90, 1996.
- SU, F. LAMPINEM, H.O.; ROBINSON, R. Recycling of Sludge and Dust to the BOF Converter by Cold Bonded Pelletizing. ISIJ International, vol. 44, n° 4, pp 770-776, 2004.
- SUETENS, T.; GUO, M.; VAN ACKEN, K.; BLANPAIN, B. Formation of the $ZnFe_2O_4$ Phase in na Electric Arc Furnace Off-gas Treatment System. Journal of Hazardous Materials n°287, p 180-187, april 2015.
- TEIXEIRA, M.A.A. Grupo Votorantim, Projeto Polimetálicos – Reciclagem de Materiais com baixo teor de Zinco – palestra 66° Congresso ABM 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, Brasil. Download <http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/MarcoAntonioTeixeira.pdf>.
- The Ezinex Process for EAF Dust Treatment, disponível em <http://www.engitec.com/PDF/EZINEX.pdf>. Acessado em 31 de agosto de 2013.
- TOULOUEVSKI, Y. N.; ZINUROV, I. Y. Innovation in Electric Arc Furnaces. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- TSUBOUCHI, N.; HASHIMOTO, H.; OHTAKA, N.; OHTSUKA, Y. Chemical Characterization of Dust Particles Recovered from Bag Filters of Electric Arc Furnace for Steelmaking: Some Factors Influencing the Formation of Hexachlorobenzene. Journal of Hazardous Materials, n° 183, pp 116-124, 2010.
- TUBINO, R.M.C. Estudo sobre a potencialidade de uso das Escórias de Aciaria como Adição ao Concreto. Tese de Doutorado, 171 pg. PPGEM – Ufrgs, 2001.
- TYSKLIND, M.; SODERSTROM, G; RAPPE, C. PCDD and PCDF Emissions from Scrap Metal Melting Processes at a Steel Mill. Chemosfere, vol 19, nos 1-6 pp 705-710, 1989.
- ULLMANN, F. Enciclopedia de Química Industrial. Segunda Edição, vols VI a VIII. Editorial Gustavo Gili, Barcelona, 1952.
- VALENTIM, A.R.; OLIVEIRA, I.L. Reciclagem de Folhas de Alumínio em Forno Elétrico de Indução. Revista Gestão Industrial, Universidade Tecnológica do Paraná – UFTPR, v 07, n° 02, p 217-231, 2011.

- VARGAS, A.S. Estudo da Viabilidade do Uso do Pó de Aciaria Elétrica a Arco na Confecção de Blocos de Concreto de Pavimentação. Dissertação de Mestrado, PPGEM-Ufrgs, 2002.
- VAZ, G. D. Quantificação das Perdas de Ferro Metálico em Escórias de Forno Elétrico a Arco – Dissertação de Mestrado, PUC-RIO, 2011.
- VEGA VIVEROS, R.; CORREA PEÑA Y LILLO, D. European Patent Specification: EP 1 878 806 B1 Alkaline electro-hydrometallurgical process for Zn extraction from electric arc furnace dust. Date of publication and mention of the grant of the patent: 09.01.2013, Bulletin 2013/02.
- VETHOSODSAKDA, T. Evaluation of Crushed Ore Agglomeration, liquid Retention Capacity, and Column Leaching. Thesis Master of Science. Department of Metallurgical Engineering. University of Utah, 2012.
- VIEIRA, C.M.F.; SANCHEZ, R.; MONTEIRO, S.N.; Lalla, N.; QUARANTA, N. Recycling of electric arc furnace dust into red ceramic. Journal of Materials Research and Technology, vol 2, n° 2, 2013.
- VIGNES, A. Extractive Metallurgy 2. John Wiley & Sons, Hoboken, USA and ISTE Ltd, London, UK, 2012.
- VOTORANTIM POLIMETÁLICOS – Diagrama esquemático produção de zinco pelo processo Waelz. Fonte: http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/20080327_2workshopagregado_MarcosTexeira.pdf (2008).
- WANG, Q; GRAYDON, J.W.; KIRK, D.W. Thermodynamic calculation on Chlorination Treatment for EAF Dust with FeCl₂. Chongqing Daxue Xuebao, Ziran Kexueban 26 (6), pp 73-77 (2003).
- WEI-SHENG, C.; YUN-HWEI, S.; MIN-SHING, T.; FANG_CHIH, C. Removal of chloride from electric arc furnace dust. Journal of Hazardous Materials n° 190, p 639-644, 2011.
- WSA – Steel Statistical Yearbook 2014, disponível em www.worldsteel.org/statistics/statistics-archive/yearbook-arquive.html, acessado em 25 de junho de 2015.
- WORREL, E.; REUTER, M.A. Handbook of Recycling: state-of-the-art for Practitioners, Analysts and Scientists, Ed. Elsevier, USA, 2014.
- XIA, D.K.; PICKLES, C.A. Caustic Roasting and Leaching of Electric Arc Furnace Dust. Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 38, n° 3 pp 175-186, 1999.
- YE, G. Characterisation and removal of halogens in the EAF dust and zinc oxide fume obtained from thermal treatment of EAF dust. Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials. The Minerals, Metals & Materials Society – TMS, 2000. p. 271-280.
- YOO⁽¹⁾, J.M.; KIM, B.S.; LEE, J.C.; KIM, M-S; NAM, C.W.. Kinetics of the Voletilization Removal of Lead in Electric Arc Furnace Dust. Materials Transactions, vol. 46, n° 02, p. 323-328, 2005.

YOO⁽²⁾, J. G.; KIM, G.S.; JO, Y. M. Separation of Chlorides From EAF Dust. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 10, n° 6, pp 894-898, 2004.

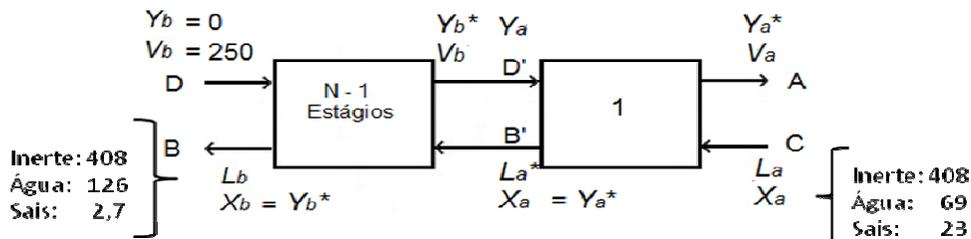
ZABETT, A.; LU W. Thermodynamical Computations for Removal of Alkali Halides and Lead Compounds from Electric Arc Furnace Dust. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* n° 32 p 535-542, 2008.

ZHANG, H.; ZHANG, S.; CHEN, G.; HAN, S. Viscosities of Aqueous Solution of Electrolytes (NaCl and KCl) and Their Mixtures at 298,15 K. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, vol 47, n° 2, april 1996. China.

APÊNDICE I- Exemplo de cálculo para estágios teóricos em contracorrente pelo método de McCabe-Smith

- Cálculo estágios usina ACCS, $t = 25^{\circ}\text{C}$

Notação das correntes em u.m. (unidade de massa):



Cálculo de Y_b^* : concentração de soluto em base solvente na saída da bateria de extração

Massa de sais estimada = $Y_b^* \times$ massa de água retida:

$$2,7 = Y_b^* \cdot 126 \quad \therefore \underline{Y_b^* = 0,02143} \quad \text{como é utilizada na lixiviação inicial água sem sais, } \underline{Y_b = 0}$$

Balanco global de massa: $A + B = C + D$

Para H_2O

$$A + 126 = 69 + 250 \quad \therefore A = \mathbf{193} = \mathbf{V_a}$$

Para Sais:

$$\text{Massa sais em A} + 2,7 = 23 + 0 \quad \therefore \text{massa de sais em A} = \mathbf{Ms = 20,3}$$

Cálculo de Y_a^*

$$Ms = Y_a^* \cdot 193 \quad \therefore 20,3 = Y_a^* \cdot 193 \quad \therefore \underline{Y_a^* = 0,1052}$$

Como concentração de sais na corrente de saída do 1º. Estágio é igual a Y_a^* (modelo ideal),

A massa de sais na corrente B' é obtida através de Y_a^* e a massa de água aderida no inerte:

$$\text{Massa de sais em } B' = Y_a^* \cdot 126 = 0,1052 \cdot 126 = 13,26$$

Com o balanço de massa de sais no 1º. Estágio:

$$20,3 + 13,26 = 23 + D' \quad \therefore D' = 10,56$$

$$\text{Cálculo de } Y_a: \text{ massa sais em } D' = Y_a \cdot 250 \quad \therefore 10,56 = Y_a \cdot 250 \quad \therefore \underline{Y_a = 0,04224}$$

Cálculo do número de estágios teóricos com a eq de McCabe-Smith (equação 5):

$$N - 1 = \frac{\log(0 - 0,02143) / (0,04224 - 0,1052)}{\log(0 - 0,04224) / (0,02143 - 0,1052)} = 1,57$$

$$N = 1 + 1,57 = 2,57$$

APÊNDICE II - Tabela concentração de cátions nos lixiviados usina AECSS – Nível de laboratório.

Concentrações de metais nos extratos lixiviados dos ensaios em nível de laboratório da usina AECSS para os diâmetros de pelotas $4 < \varnothing < 8$ mm e $8 < \varnothing < 12,5$ mm, nas temperaturas de 25 e 60°C, em mg/L.

Metal	Extração	4,0 < \varnothing < 8,0 mm t=25°C (mg/L)	4,0 < \varnothing < 8,0 mm t=60°C (mg/L)	8,0 < \varnothing < 12,5mm t=25°C (mg/L)	8,0 < \varnothing < 12,5mm t=60°C (mg/L)
Cádmio	1	0,192	0,256	0,589	0,187
	2	0,029	0,024	0,124	0,006
	3	0,038	0,002	0,038	0,002
	4	< 0,002	< 0,002	0,015	< 0,002
	5 a 7	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Chumbo	1	< 0,02	0,022	0,033	0,158
	2 a 7	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Cromo	1	0,080	0,137	0,055	0,190
	2	0,067	0,126	0,071	0,167
	3	0,057	0,083	0,047	0,128
	4	0,049	0,072	0,041	0,108
	5	0,051	0,073	0,039	0,083
	6	0,056	0,073	0,038	0,090
	7	0,052	0,076	0,033	0,064
Potássio	1	15599	16764	13924	15431
	2	6577	6727	7037	5734
	3	2781	2292	3295	2035
	4	1028	756	1377	621
	5	522	285	673	247
	6	247	115	363	110
	7	123	58	127	59
Sódio	1	11076	13748	16846	19195
	2	4792	5009	7521	6907
	3	2076	1682	3554	2604
	4	837	643	1570	881
	5	483	258	849	339
	6	262	116	493	131
	7	145	65	166	47
Cálcio	1	1868	2205	1550	2110
	2	1189	1457	1073	1343
	3	748	1004	776	853
	4	569	722	595	606
	5	519	625	481	492
	6	445	556	418	422
	7	388	516	346	313
Ferro	1 a 7	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Zinco	1	0,017	0,028	0,113	0,569
	2	0,020	0,020	0,040	0,196
	3	0,020	0,020	0,020	1,087
	4	0,257	0,020	0,020	1,243
	5	0,624	0,054	0,020	0,558
	6	0,020	0,478	0,020	0,922
	7	0,043	0,602	0,020	1,492

APÊNDICE III - Tabela concentração de cátions nos lixiviados usina ACCS – Nível de Laboratório.

Concentrações de metais nos extratos lixiviados dos ensaios em nível de laboratório da usina ACCS para os diâmetros de pelotas $4 < \varnothing < 8$ mm e $8 < \varnothing < 12,5$ mm, nas temperaturas de 25 e 60°C, em mg/L.

Metal	Extração	4,0 < \varnothing < 8,0 mm t=25°C (mg/L)	4,0 < \varnothing < 8,0 mm t=60°C (mg/L)	8,0 < \varnothing < 12,5mm t=25°C (mg/L)	8,0 < \varnothing < 12,5mm t=60°C (mg/L)
Cádmio	1	0,706	1,837	0,739	0,093
	2	0,313	0,002	0,374	0,018
	3	0,160	0,172	0,189	< 0,002
	4	0,085	0,070	0,099	< 0,002
	5	0,042	0,025	0,063	< 0,002
	6	0,042	0,008	0,022	< 0,002
	7	0,024	0,009	0,012	< 0,002
Chumbo	1	0,188	0,276	0,164	0,043
	2	0,112	0,025	0,087	< 0,02
	3	0,075	0,035	0,063	< 0,02
	4	0,052	0,022	0,049	< 0,02
	5	0,031	< 0,02	0,037	< 0,02
	6	0,032	< 0,02	< 0,02	< 0,02
	7	0,028	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Cromo	1	0,140	0,305	0,162	0,428
	2	0,091	0,172	0,144	0,341
	3	0,084	0,081	0,114	0,232
	4	0,062	0,045	0,072	0,175
	5	0,045	0,047	0,056	0,139
	6	0,044	0,048	0,054	0,134
	7	0,034	0,047	0,030	0,090
Potássio	1	15570	21097	13774	14296
	2	7971	9133	8991	7982
	3	4825	3941	5202	3786
	4	2515	1555	2761	1542
	5	1228	651	1546	703
	6	794	288	792	332
	7	436	146	266	169
Sódio	1	10359	16385	14245	17024
	2	5431	6499	9366	9371
	3	3166	2823	5254	4100
	4	1855	1262	2893	1950
	5	955	623	1701	986
	6	732	294	712	452
	7	461	157	88	232
Cálcio	1	1562	2273	1445	1986
	2	856	1527	1136	1576
	3	705	1135	806	1137
	4	578	809	653	797
	5	464	665	563	625
	6	461	580	445	541
	7	403	521	373	410
Ferro	1 a 7	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Zinco	1	3,036	5,703	4,539	0,289
	2	3,621	1,285	2,961	0,446
	3	2,115	1,253	1,942	0,272
	4	1,995	1,837	2,640	0,448
	5	1,064	1,381	1,651	0,607
	6	1,028	0,713	0,194	0,863
	7	1,643	1,658	0,599	0,873

APÊNDICE IV – Tabela concentração cátions lixiviados usina ACSS – Nível de laboratório.

Concentrações de metais nos extratos lixiviados dos ensaios em nível de laboratório da usina ACSS para os diâmetros de pelotas $4 < \varnothing < 8$ mm e $8 < \varnothing < 12,5$ mm, nas temperaturas de 25 e 60°C, em mg/L.

Metal	Extração	4,0 < \varnothing < 8,0 mm t=25°C (mg/L)	4,0 < \varnothing < 8,0 mm t=60°C (mg/L)	8,0 < \varnothing < 12,5mm t=25°C (mg/L)	8,0 < \varnothing < 12,5mm t=60°C (mg/L)
Cádmio	1	6,029	13,696	9,650	7,058
	2	3,498	6,724	4,685	3,220
	3	2,182	3,128	2,462	1,440
	4	1,356	1,659	1,334	0,703
	5	0,971	0,920	0,770	0,395
	6	0,614	0,461	0,554	0,212
	7	0,461	0,239	0,333	0,127
Chumbo	1	0,133	0,704	0,704	0,450
	2	0,064	0,320	0,164	0,267
	3	0,030	0,118	0,084	0,145
	4	0,023	0,089	0,062	0,109
	5	0,036	0,107	0,031	0,064
	6	0,020	0,070	0,046	0,055
	7	0,032	0,064	0,020	0,059
Cromo	1	0,012	0,017	0,014	0,014
	2	0,010	0,020	0,015	0,016
	3	0,006	0,017	< 0,004	0,015
	4	< 0,004	0,015	< 0,004	< 0,004
	5	< 0,004	0,018	< 0,004	0,013
	6	< 0,004	0,012	< 0,004	< 0,004
	7	< 0,004	0,008	< 0,004	0,006
Potássio	1	19173	22096	22086	23644
	2	10981	12156	11609	11895
	3	6028	5080	6497	5549
	4	3191	2113	3267	2342
	5	1962	883	1900	1123
	6	1083	367	1198	531
	7	615	149	551	269
Sódio	1	17624	4071	35084	39418
	2	8919	1141	15839	18108
	3	4167	872	6244	6902
	4	2064	338	3918	3267
	5	1138	198	2283	1877
	6	687	129	1402	1100
	7	427	281	724	590
Cálcio	1	2841	3361	3263	4113
	2	2343	2853	2219	2918
	3	1785	1989	1593	2071
	4	1435	1483	1186	1378
	5	1217	1195	883	971
	6	876	841	742	765
	7	706	674	629	606
Ferro	1 a 7	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Zinco	1	0,651	1,893	3,329	2,662
	2	0,692	1,857	2,755	1,507
	3	0,515	1,810	1,985	1,575
	4	0,366	1,589	1,897	1,600
	5	1,216	2,819	0,883	1,352
	6	0,356	1,534	1,381	1,476
	7	0,725	1,335	0,923	2,812

APÊNDICE V – Tabela concentração de cátions lixiviados usina ACSS – Nível de bancada I a IV.

Concentrações de metais nos extratos lixiviados dos ensaios em nível de bancada I a IV, em mg/L.

Metal	Extração	BANCADA I	BANCADA II	BANCADA III	BANCADA IV
Cádmio	1	< 0,002	< 0,002	< 0,002	4,500
	2	< 0,002	< 0,002	< 0,002	2,600
	3	< 0,002	< 0,002	< 0,002	1,600
	4	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,600
	5	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,600
	6	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,600
	7	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,500
	8	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,200
	9	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,100
	10	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,100
	11	----	----	----	0,100
	12	----	----	----	0,100
Chumbo	1	<0,01	<0,01	<0,01	0,300
	2	<0,01	<0,01	<0,01	0,200
	3	<0,01	<0,01	<0,01	0,100
	4	<0,01	<0,01	<0,01	0,100
	5	<0,01	<0,01	<0,01	0,100
	6	<0,01	<0,01	<0,01	0,100
	7	<0,01	<0,01	<0,01	0,100
	8	<0,01	<0,01	<0,01	0,100
	9	<0,01	<0,01	<0,01	0,100
	10	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	11	----	----	----	<0,01
	12	----	----	----	<0,01
Cromo	1	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
	2	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
	3	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
	4	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
	5	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
	6	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
	7	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
	8	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
	9	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
	10	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
	11	----	----	----	<0,004
	12	----	----	----	<0,004
Potássio	1	31660	36970	10310	38830
	2	20990	24790	15460	30050
	3	14220	16250	16070	21900
	4	9610	10240	11820	17710
	5	6720	7350	9540	14490
	6	4310	5210	7680	11280
	7	3040	3540	6000	8570
	8	2240	2160	4580	10270
	9	1640	1540	4320	8320
	10	1210	1130	3620	7130
	11	----	----	----	5610
	12	----	----	----	4390

Continuação Tabela concentrações de metais nos extratos lixiviados dos ensaios em nível de bancada I a IV, em mg/L.

Metal	Extração	BANCADA I	BANCADA II	BANCADA III	BANCADA IV
Sódio	1	20210	23120	7350	35120
	2	14080	16510	11060	29260
	3	9840	11280	11720	22720
	4	6920	7360	8810	17100
	5	4990	5490	7360	13820
	6	3340	4040	6020	9960
	7	2470	2940	4730	7110
	8	2060	2010	3730	5830
	9	1570	1800	3550	4500
	10	1290	1470	3050	3640
	11	-----	-----	-----	2740
	12	-----	-----	-----	2030
Cálcio	1	3650	3660	1040	4150
	2	3040	3030	1470	3630
	3	2600	2720	1570	3210
	4	2310	2360	1360	2940
	5	2040	2100	1160	2700
	6	1700	1860	1160	2410
	7	1460	1740	1000	1790
	8	1290	1430	960	1940
	9	1130	1290	890	1880
	10	1060	1140	880	1830
	11	-----	-----	-----	1910
	12	-----	-----	-----	1680
Zinco	1	<0,02	<0,02	0,500	0,900
	2	<0,02	0,100	0,400	1,000
	3	<0,02	<0,02	0,200	0,500
	4	<0,02	0,500	0,400	0,400
	5	<0,02	0,200	0,800	0,900
	6	<0,02	0,100	0,300	0,600
	7	<0,02	0,100	0,500	1,000
	8	<0,02	0,100	0,400	0,300
	9	<0,02	0,200	0,400	0,200
	10	<0,02	0,100	0,200	0,100
	11	-----	-----	-----	0,500
	12	-----	-----	-----	0,500

APÊNDICE VI – Correlação percentagem de massa de sais x concentração

Dados de correlação aproximada entre % de massa de sais nas soluções e concentração.

% de massa dos sais em relação à massa total de solução	Densidade (g.cm ⁻³)	Massa H ₂ O	Concentração de sais (g/L)
0,9	1,006	997	9
1,3	1,009	996	13
1,7	1,011	994	17
2,2	1,015	993	22
3,1	1,021	989	32
3,8	1,026	986	40
4,8	1,028	978	50
6,9	1,038	966	72
8,1	1,051	966	85
11,3	1,076	954	122
12,3	1,086	952	134
13,7	1,095	945	150
17,7	1,132	932	198

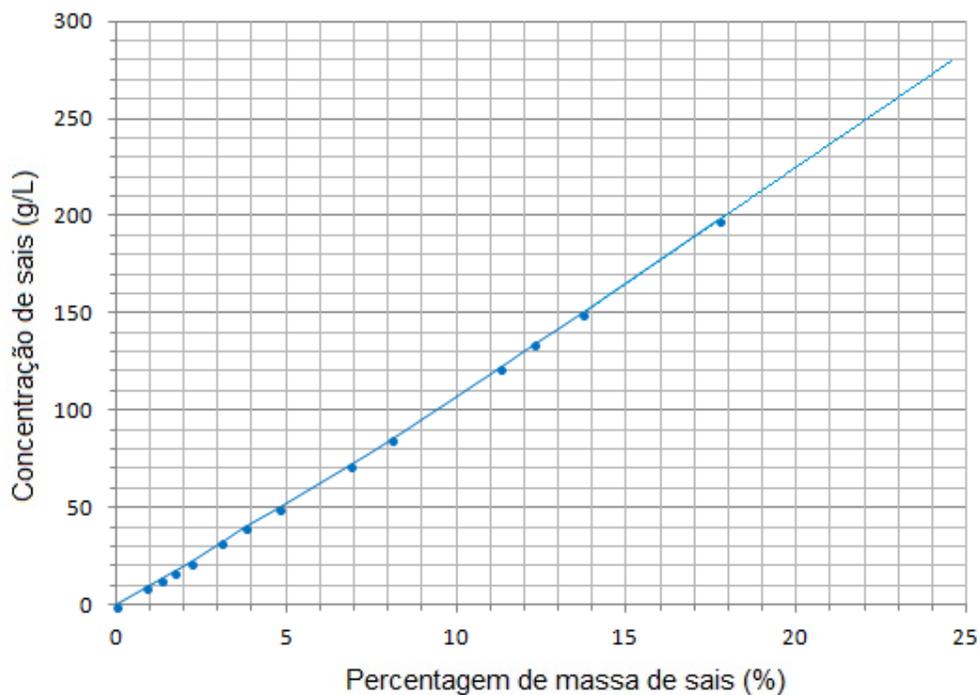


Gráfico de correspondência aproximada entre percentagem de massa de sais e concentração (g/L).