

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGEM

ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO  
NA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA

Janaína Gonçalves Maria da Silva Machado

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre  
2004

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGEM

ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO  
NA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA

Janaína Gonçalves Maria da Silva Machado  
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre  
2004

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes

Banca Examinadora

Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão - USP

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck - UFRGS

Dr. Eduardo Osório - UFRGS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coordenador do PPGEM

Este trabalho é dedicado a meus pais, Ângelo e Vera; a minha tia Susana companheira de todas as horas; e ao André.

## Agradecimentos

A Deus que sempre esteve comigo e permitiu a realização deste trabalho.

A minha família que sempre esteve ao meu lado nos momentos difíceis.

Ao Prof. Dr. Antonio Cezar Faria Vilela pela orientação e estímulo

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes pela dedicação, confiança, incentivo e orientação.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto dos Santos pelo apoio na interpretação dos resultados de espectroscopia Mössbauer.

Aos amigos do laboratório de espectroscopia Mössbauer Volmir, Samuel e Luis pela realização das medidas de Mössbauer.

Aos colegas Paulo Schilling, Anderson Kempka, Wagner Bielefeldt, Daniela Graffitti, Cláudia Alves e Maria de Lourdes Ilha Gomes pela amizade e colaboração.

Ao Eduardo Osório pelo apoio e pelas discussões durante a realização deste estudo.

À Feliciane Andrade Brehm pela amizade e apoio nos momentos difíceis.

À Patrícia Ovalhe pela amizade e incentivo.

À Juliana Pohmann pela amizade e colaboração.

Ao amigo e colega Fernando de Jesus Moreira Júnior pelo apoio nas análises estatísticas deste trabalho.

Aos bolsistas Paula Faggion, Daniel dos Anjos e Jeferson Klug pela contribuição na realização deste trabalho.

Aos demais colegas do Laboratório de Siderurgia pela cooperação.

A todos aqueles que de alguma forma, colaboraram para que este trabalho se realizasse.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	vii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	x
<b>RESUMO</b> .....	xiii
<b>ABSTRACT</b> .....	xiv
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	2
2.1 Geração do PAE.....	2
2.2 Caracterização do PAE.....	4
2.3 Processos para reaproveitamento do PAE.....	9
2.4 Fundamentos da redução carbotérmica.....	20
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	27
3.1 Amostragem do PAE.....	27
3.2 Caracterização dos materiais.....	28
<b>3.3. Ensaio de redução</b> .....	35
3.3.1 Redutor.....	35
3.3.2 Quantidade de redutor utilizada nos ensaios de redução.....	36
3.3.3 Montagem dos experimentos de redução.....	37
3.3.4 Pré testes.....	39
3.3.5 Sistemática experimental.....	41
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	44
4.1 Caracterização do PAE.....	44
4.2 Ensaio de redução carbotérmica.....	61
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	83
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	85
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	88
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	89

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva de Boudouard.....	23
Figura 2 - Diagrama de Baur-Glaessner.....	24
Figura 3 - Representação esquemática do sistema de despoejamento.....	27
Figura 4 - PAE utilizado nos experimentos.....	28
Figura 5 - Metodologia utilizada para a digestão do PAE.....	30
Figura 6 - Diagrama de blocos do programa de ajuste.....	34
Figura 7 - Equipamento utilizado para homogeneização da mistura de PAE + carvão.....	37
Figura 8 - Cadinhos de alumina utilizados nos experimentos de redução.....	37
Figura 9 - Tampas de alumina utilizadas nos experimentos de redução.....	38
Figura 10 - Câmara de grafite utilizada nos experimento.....	38
Figura 11 - Forno elétrico utilizado nos experimentos de redução.....	39
Figura 12 – Perfil de aquecimento do forno e da câmara com a carga desde a temperatura ambiente até 1000°C com permanência de 60 minutos nesta temperatura.....	40
Figura 13 - Perfil de aquecimento do forno e da câmara com a mistura de PAE + carvão utilizado nos ensaios de redução. Este perfil foi registrado com tempo de permanência de 15 minutos na temperatura estudada (1050°C).....	41
Figura 14 – Retirada do termopar e tubo com N <sub>2</sub> da câmara.....	43
Figura 15 – Retirada da câmara do forno.....	43
Figura 16 – Colocação da câmara em bancada para início do resfriamento.....	43
Figura 17 – Acoplamento do tubo com N <sub>2</sub> na etapa de resfriamento.....	43
Figura 18 – Distribuição granulométrica do PAE.....	44
Figura 19 – Difratoograma do PAE.....	46
Figura 20 – Espectro Mössbauer do PAE.....	48

Figura 21 – Micrografia mostrando aspecto morfológico das partículas do PAE. Elétrons retroespalhados. Aumento de 7500X .....	53
Figura 22 – Micrografia mostrando a estrutura dentrítica de uma partícula do PAE. Elétrons retroespalhados. Aumento de 1500X.....	54
Figura 23 – Micrografia mostrando a estrutura dentrítica de uma partícula do PAE. Elétrons retroespalhados. Aumento de 1500X.....	54
Figura 24 – Micrografia mostrando região com Si e O. Elétrons retroespalhados. Aumento de 400X .....	56
Figura 25 – Micrografia mostrando 2 regiões: 1) rica e ferro e oxigênio; 2) rica em ferro e zinco. Elétrons retroespalhados. Aumento de 8000X.....	56
Figura 26 – Micrografia mostrando 2 regiões: 1) rica e ferro e oxigênio; 2) rica em ferro e zinco. Elétrons retroespalhados. Aumento de 8000X.....	57
Figura 27 – Mapeamento dos elementos Fe, Zn, O, Ca, Cr, Si, Mg e Mn na micrografia A. Aumento de 6000X.....	59
Figura 28 – Perda de massa da mistura de PAE e carvão reduzida no tempo zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.....	63
Figura 29 – Curva de redução da mistura de PAE e carvão reduzida no tempo de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.....	65
Figura 30 – Difratoograma da amostra reduzida no tempo de zero minutos na temperatura de 1050°C.....	69
Figura 31 – Difratoograma da amostra reduzida no tempo de 15 minutos na temperatura de 1050°C.....	69
Figura 32 – Difratoograma da amostra reduzida no tempo de 30 minutos na temperatura de 1050°C.....	70
Figura 33 – Difratoograma da amostra reduzida no tempo de 60 minutos na temperatura de 1050°C.....	70
Figura 34 – Micrografia de uma região da amostra reduzida por 60 minutos em 1050°C. Elétrons retroespalhados. Aumento de 400X.....	72
Figura 35 – Micrografia de uma região da amostra reduzida por 60 minutos em 1050°C. Elétrons retroespalhados. Aumento de 500X.....	73

Figura 36 - Espectros Mössbauer das amostras reduzidas nos tempos de 0, 15, 30 e 60 minutos em 1050°C.....	75
Figura 37 - Teor de zinco obtido nos tempos de redução estudados na temperatura de 1050°C.....	80
Figura 38 - Grau de remoção do zinco nos tempos de redução estudados na temperatura de 1050°C.....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites máximos permitidos nos testes de lixiviação e solubilização.....	2
Tabela 2 - Composições típicas de PAE de usinas siderúrgicas nos EUA conforme KEYSER et al (1981).....	5
Tabela 3 - Dados de composições químicas do PAE citadas por vários autores .....	6
Tabela 4 - Produtos obtidos no Forno Walz .....	12
Tabela 5 – Técnicas utilizadas na caracterização do PAE e das amostras reduzidas.....	29
Tabela 6 - Análise imediata do carvão utilizado nos experimentos de redução.....	35
Tabela 7 - Composição química das cinzas do carvão utilizado nos experimentos de redução .....	35
Tabela 8 - Percentual de carbono estequiométrico e utilizado nos ensaios de redução.....	36
Tabela 9 - Composição química do PAE.....	45
Tabela 10 - Fases encontradas na espectroscopia Mössbauer e parâmetros Mössbauer (campo hiperfino H, deslocamento isomérico em relação ao ferro $\delta/Fe$ , desdobramento quadrupolar $\Delta E_Q$ ) e larguras de linha $\Gamma$ utilizadas no ajuste do PAE à temperatura ambiente.....	48
Tabela 11 - Quantificação do ferro nas fases ferrosas óxidas presentes no PAE de acordo com a espectroscopia Mössbauer.....	51
Tabela 12 - Quantificação das principais fases óxidas presentes no PAE.....	52
Tabela 13 - Análise química via EDS das áreas identificada na micrografia da figura 23.....	55
Tabela 14 - Análise química via EDS das áreas identificada na micrografia da figura 25.....	57
Tabela 15 - Análise química via EDS das áreas identificadas na micrografia da Figura 26....	58
Tabela 16 - Resultado da perda de massa para as amostras reduzidas nos tempos de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.....	61
Tabela 17 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de perda de massa obtidos nos ensaios realizados com tempo zero na temperatura de 1050°C.....	62

Tabela 18 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de perda de massa obtidos nos ensaios realizados com tempo de 15 minutos na temperatura de 1050°C.....	62
Tabela 19 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de perda de massa obtidos nos ensaios realizados com tempo de 30 minutos na temperatura de 1050°C.....	62
Tabela 20 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de perda de massa obtidos nos ensaios realizados com tempo de 60 minutos na temperatura de 1050°C.....	62
Tabela 21 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de perda de massa obtidos nos ensaios realizados nos tempo de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.....	63
Tabela 22 - Perda de massa registrada durante aquecimento separado do PAE e carvão na temperatura de 1050°C no tempo zero.....	64
Tabela 23 - Resultado da análise química via-úmida para a mistura de PAE+ carvão reduzida nos tempos de 0, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.....	65
Tabela 24 - Tabela ANOVA construída a partir dos resultados de GM resultantes da análise química via-úmida das amostras reduzidas nos tempo de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.....	66
Tabela 25 - Resultado da análise do teor de carbono nas amostras reduzidas nos tempo zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.....	67
Tabela 26 - Fases encontradas nas amostras reduzidas nos tempos de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C via DRX.....	68
Tabela 27 - Análise química via EDS das regiões 1 e 2 destacadas na figura 34.....	72
Tabela 28 - Análise química via EDS das regiões 1 e 2 destacadas na figura 35.....	73
Tabela 29 - Fases encontradas na espectroscopia Mössbauer e parâmetros Mössbauer (campo hiperfino H, deslocamento isomérico em relação ao ferro $\delta/Fe$ , desdobramento quadrupolar $\Delta E_Q$ ) e larguras de linha $\Gamma$ utilizadas no ajuste das amostras reduzidas nos tempos de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.....	76
Tabela 30 - Quantificação do Fe nas fases ferrosas óxidas presentes nas amostras reduzidas de acordo com a espectroscopia Mössbauer levando em conta apenas, para cada tempo de redução estudado, os espectros com maior contagem.....	78
Tabela 31 - Graus de metalização de acordo com a técnica de espectroscopia Mössbauer para os ensaios realizados em cada tempo de redução estudado.....	78

Tabela 32 - Tabela ANOVA construída a partir dos resultados de grau de metalização resultantes da análise de espectroscopia Mössbauer das amostras reduzidas nos tempo de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.....	78
Tabela 33 - Dados de grau de remoção do Zn utilizados para construção da Tabela ANOVA.....	81
Tabela 34 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados apresentados na tabela 33.....	81

## RESUMO

O pó de aciaria elétrica (PAE) é um resíduo sólido gerado na coleta do material particulado no processo de fabricação do aço em forno elétrico a arco. A classificação segundo norma NBR 10004 para o mesmo é classe I – Perigoso, porque apresenta metais pesados (chumbo e cádmio) em sua constituição, que lixiviam em água excedendo os limites máximos estabelecidos por esta norma. Os elementos ferro e zinco são os constituintes majoritários presentes no PAE. O conhecimento da forma como estes elementos estão combinados é de suma importância antes do estudo de novas tecnologias para processamento do resíduo.

Este trabalho teve como objetivos principais caracterizar química, física, estrutural e morfológicamente o PAE e avaliar a influência do tempo na redução carbotérmica deste resíduo. Na etapa de caracterização do PAE as seguintes técnicas foram utilizadas: análise granulométrica, análise química, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise por dispersão de energia (EDS), análise digitalizada de mapeamento de raios-x, difração de raios-x (DRX) e espectroscopia Mössbauer. Os experimentos de redução foram realizados em forno mufla na temperatura de 1050°C, em três tempos de redução: 15, 30 e 60 minutos. O agente redutor utilizado foi um carvão gaúcho, proveniente da mina de Faxinal, beneficiado e contendo 17% de cinza. A quantidade de carbono utilizada nos experimentos foi de 50% em excesso em relação a quantidade estequiométrica. O grau de metalização do ferro das amostras reduzidas foi avaliado via técnicas de análise química via-úmida e espectroscopia Mössbauer. O grau de remoção do zinco nas amostras reduzidas foi avaliado via técnica de análise química por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma – ICP. Através da etapa de caracterização verificou-se que o ferro e o zinco são os elementos majoritários presentes no PAE, e estão combinados na forma dos seguintes óxidos:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$  e  $\text{ZnO}$ . Nos ensaios de redução verificou-se que inicialmente ocorre a redução dos óxidos de ferro. O máximo grau de metalização obtido no tempo de 60 minutos foi em torno de 50%. A análise estatística mostrou que objetivando maximizar a variável de resposta (grau de metalização) e garantir economia o tempo de 15 minutos se mostrou o mais adequado. Para as fases com zinco, verificou-se que após a decomposição da  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  e tempos maiores de redução teve início a redução da  $\text{ZnO}$ . Com 60 minutos na temperatura de 1050°C o grau de remoção do zinco foi de 95%.

## ABSTRACT

Electric arc furnace dust (EAFD) is a solid waste generated after the collection of particulate material during the steelmaking process. This waste is classified, according to the NBR 10004, as class I – dangerous, because it contains heavy metals, such as lead and cadmium, which leach in water exceeding the maximum limits permitted by the rule. Iron and zinc are usually the major elements in the EAFD. The knowledge of these elements formation in the waste is very important before studying new technologies for its processing.

The aims of this work are the chemical, physical, structural and morphological characterization of the EAFD, and the evaluation of the time influence on the carbonthermic reduction of the waste. During the characterization study of EAFD, the following techniques were carried out: Granulometry Analysis, Chemical Analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy via SEM (EDS), X-ray Mapping Analysis via SEM, X-ray Diffraction (XRD) and Mössbauer Spectroscopy. The reduction experiments were carried out using muffle furnace at the temperature of 1050°C, and with reduction times of 15, 30 e 60 min. Processed coal from Faxinal mines located in Rio Grande do Sul was used as reduction agent, which contained 17% of ash. The amount of carbon from the reduction agent used in the experiments was 50% exceeding the stequiometry amount. The metallization degree of reduced iron samples was evaluated using wet chemical analysis and Mössbauer Spectroscopy techniques. The zinc removing degree from reduced samples was evaluated via Inductively Coupled Plasma-Emission Spectrometry – ICP. From the characterization results, it was determined that iron and zinc were the major elements in the EAFD, and they are combined in the following forms of oxides:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnO}$ . From the reduction experiments, it was verified that, initially, occurred the reduction of iron oxides. The maximum metallization degree obtained was approximately 50% after 60 min of reduction time. The statistical analysis showed that, aiming to maximize the answer variable (metallization degree) and guarantee economy, the reduction time of 15 min resulted to be the most adequate. Concerning the zinc phases, it was verified that, after  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  decomposition and higher reduction times, the reduction of zinc oxide began. After 60 min of reduction at temperature of 1050°C, the zinc removing degree reached 95%.

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica nacional gera resíduos sólidos tais como pós, lamas, carepa e escória. Os custos com transporte, disposição em locais apropriados e as exigências ambientais, cada vez maiores, estão fazendo com que as empresas busquem formas de evitar, minimizar e tratar corretamente seus resíduos sólidos. Estima-se que para cada tonelada de aço produzido no forno elétrico a arco (FEA) cerca de 300 kg de resíduos são gerados. O pó de aciaria elétrica (PAE), é um dos resíduos gerados neste processo. Sua classificação conforme NBR 10004 é classe I – perigoso.

A disposição adequada do PAE apresenta-se como um problema para os produtores de aço, pois sua colocação em aterros industriais acarreta custos elevados devido a sua periculosidade. Além disso, os locais para disposição dos resíduos estão cada vez mais escassos e afastados das empresas geradoras, o que aumenta ainda mais os custos com transporte especializado. Já existem países onde a disposição em aterros é proibida.

Atualmente diversos processos para recuperação dos elementos majoritários presentes no PAE têm sido largamente estudados em vários países do mundo. Muitos estudos sobre a redução carbotérmica de pó de aciaria tanto elétrica como a oxigênio estão sendo realizados em diversas instituições de pesquisa em parceria com indústrias siderúrgicas. Tem-se a possibilidade de recuperação de elementos valiosos presentes no PAE através de tecnologias pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas, ou por meio da incorporação do PAE no próprio processo de fabricação do aço e ferro-gusa.

O presente trabalho tem por objetivo a caracterização do pó de aciaria elétrica e a avaliação da influência do tempo na redução carbotérmica do PAE.

A etapa de caracterização do resíduo, de fundamental importância para avaliar a viabilidade de reciclagem, foi realizada com o objetivo de conhecer a composição química, morfologia, aspectos estruturais e distribuição granulométrica do PAE. O estudo da redução carbotérmica do PAE foi feito objetivando avaliar a viabilidade técnica de redução das principais fases óxidas presentes no PAE. Neste trabalho avaliou-se a influência do tempo na redução do PAE, para com isso conhecer o melhor tempo que maximiza a recuperação dos principais elementos presentes no PAE.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### Caracterização ambiental

De acordo com a NBR 10004, os resíduos sólidos podem ser classificados, conforme sua periculosidade, em três classes:

Resíduos Classe I – Perigosos

Apresentam periculosidade, pois causam riscos à saúde pública e/ou meio ambiente. Também podem ser inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos e patogênicos.

Resíduos Classe II: Não-Inertes

Podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Resíduos Classe III: Inertes

Não são decompostos prontamente (ex: rochas, vidros, certos plásticos)

Os limites máximos permitidos nos extratos dos testes de lixiviação e solubilização conforme NBR 10005 e 10006 respectivamente são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Limites máximos permitidos nos testes de lixiviação e solubilização.

<b>Elemento</b>	<b>Lixiviação</b>	<b>Solubilização</b>
As	<5,0 mg/L	<0,05 mg/L
Ba	<100 mg/L	< 1,0 mg/L
Cd	<0,5 mg/L	< 0,005 mg/L
Pb	<5,0 mg/L	<0,05 mg/L
Cr	<5,0 mg/L	< 0,05 mg/L
Hg	<0,1 mg/L	< 0,001 mg/L
Ag	< 5,0 mg/l	< 0,05 mg/L

Testes de lixiviação realizados por BREHM et al (2001) com o PAE identificaram níveis dos elementos Pb e Cd acima dos limites estabelecidos pela norma NBR 10005, o que determina que este resíduo é classe I.

### 2.1 Geração do PAE

O PAE é o resíduo sólido gerado na coleta do material particulado em unidades de despoeiramento. Estima-se que cerca de 10 a 20 kg de PAE são gerados por tonelada de aço produzido.

De acordo com HUBER et al (1999) o PAE é gerado por uma série de fenômenos: volatilização dos metais; vaporização do ferro abaixo do arco, expansão de bolhas de monóxido de carbono que conseqüentemente ejetam pequenas bolhas de metais e arraste de partículas sólidas.

Quando sucata galvanizada é alimentada no FEA, na fusão da carga ocorre evaporação do zinco, já que este volatiliza a  $907^{\circ}\text{C}$  sob pressão atmosférica. Na presença de oxigênio, zinco metálico gasoso oxida rapidamente e transforma-se em ZnO (zincita). Testes realizados em termobalança indicaram que praticamente todo o zinco presente na sucata vaporiza em um curto período de tempo em temperatura maior do que  $850^{\circ}\text{C}$ , (OZTURK e FRUEHAN, 2002). O óxido de zinco é arrastado mecanicamente para fora do forno juntamente com outros compostos provenientes de reações complexas como a  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , (GANDIAGA e VERGARA, 1999). Uma pequena fração do zinco passa para o aço (2%) e para a escória (0,1%). Isto significa que no FEA o zinco é separado do banho de aço com uma boa eficiência. O problema é que o zinco não sai do forno sozinho. Outros elementos volatilizam e são coletados no sistema de despoeiramento dando origem ao PAE. A quantidade de zinco no PAE, bem como a quantidade de PAE podem ser reduzidas por meio de um pré-tratamento na sucata antes da mesma ser adicionada no FEA. Cerca de 99% do zinco presente pode ser removido por meio de uma dezincificação térmica, (FUJIO, 1992).

A produção de aço em FEA vem aumentando consideravelmente nos últimos anos. De um total de 595 milhões de toneladas de aço produzido nos anos 70, 14% foi via FEA. Já em 2003, de acordo com o INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA (2003) de uma produção mundial de 964 milhões de toneladas de aço fabricado, 34% foi via FEA. Considerando estas estimativas de crescimento, pode-se prever maior quantidade de PAE a ser gerada anualmente.

A produção mundial de PAE é estimada em 3,7 milhões de toneladas por ano (GANDIAGA e VERGARA 1999). A Europa gera cerca de 900.000 t/ano de PAE. Os maiores geradores são a Alemanha (160.000 t/ano), Itália (170.000 t/ano), França (140.000 t/ano) e Espanha (115.000 t/ano). Nos Estados Unidos são geradas cerca de 700.000 a 800.000 t/ano de PAE, com crescimento de 4 a 6% ao ano, (ZUNKEL, 1999). Destes cerca de 450.000 a 500.000 t/ano são processadas, 200.000 a 250.000 t/ano são

estabilizadas e dispostas em aterros sanitários e 20.000 a 25.000 t/ano são vendidas para terceiros (indústria de fertilizantes).

O tipo de disposição ou forma de reaproveitamento adotada por cada país depende das exigências ambientais, da área, fatores econômicos, culturais, entre outros. É importante acrescentar que os dados sobre a disposição do PAE tendem a mudar com o passar dos anos, já que cada vez mais as restrições ambientais estão aumentando.

No Brasil, para uma capacidade instalada de 6,6 milhões de t/ano para produção de aço bruto em FEA, a geração de PAE é de 95.040 t/ano com uma média de 1,44% de PAE/t aço. Este índice é semelhante ao encontrado nos EUA (1,7%), Canadá (1,5%), Japão (1,8%), e Itália (1,0 a 1,4%), Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS, 1996).

## 2.2 Caracterização do PAE

Vários autores têm caracterizado o PAE objetivando conhecer mais sobre o mesmo. Dentro de uma linha de pesquisa é de suma importância a etapa de caracterização antes do estudo de novas tecnologias para processamento do resíduo.

Através desta etapa pode-se avaliar a periculosidade do resíduo, composição química, morfologia, aspectos estruturais, distribuição granulométrica, densidade, etc.

### Caracterização Química

A composição química do PAE em países como Canadá, Estados Unidos, México, Alemanha, Itália e Japão apresenta como principal característica o alto percentual de zinco em sua constituição contendo em média 15 a 25 % de zinco com possibilidades de até conter 35%, Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS, 1996). A grande quantidade de sucata galvanizada utilizada por esses países é o motivo responsável pelos altos valores de zinco no PAE. Composições químicas típicas de pós de usinas siderúrgicas nos Estados Unidos gerados na produção de aço carbono e aço inoxidável são mostrados na Tabela 2. Pós de aço inoxidável geralmente contêm baixos teores de zinco porque pouca sucata galvanizada é alimentada junto com a sucata de aço inoxidável, podendo atingir, no entanto mais de 10% de cromo e até 4% de níquel. A composição química do pó é principalmente dependente do tipo de aço fabricado, da natureza e quantidade da sucata e dos elementos de liga adicionados.

Tabela 2 – Composições típicas de PAEs de usinas siderúrgicas nos EUA conforme KEYSER et al (1981).

Componente	Pó de aço carbono (% massa)	Pó de aço inoxidável (% massa)
Fe total	24,9-46,9	22,2-35,9
Zn	11,12-26,9	1,77-6,22
Pb	1,09-3,81	0,23-0,78
Cd	0,03-0,15	0,006-1,79
Cr	0,06-0,58	2,01-10,1
Ni	0,01-0,12	0,15-3,34
Mo	0,02-0,08	0,37-1,46
Cu	0,06-2,32	0,09-1,26
F	0,01-0,88	1,36-4,83
Cl	0,51-2,36	0,47-1,17
Si	1,35-2,49	1,36-4,83
Mn	2,46-4,60	2,36-4,59
Mg	0,77-2,93	1,70-4,74
Ca	1,85-10,0	1,76-6,93
K	0,06-1,12	0,80-5,07
Na	0,29-2,31	0,47-4,60

No Brasil os teores de zinco são bastante distintos dos outros países em função da qualidade da sucata utilizada. De acordo com o Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS, 1996) na região Nordeste, o valor médio é de 2,79% enquanto na região Sudeste atinge-se 10,49% e no Sul 11,48% o que leva a média brasileira para 8,25%. Os baixos valores de zinco mostram a necessidade de recirculação ou reciclagem da própria poeira no FEA anteriormente à utilização das tecnologias disponíveis para recuperação de Zn em bases economicamente viáveis. MANTOVANI et al (1998) obtiveram um PAE com cerca de 30 % de zinco através da recirculação ou reciclagem do próprio pó no FEA.

A tabela 3 mostra dados de caracterização química do PAE realizada por vários autores. Percebe-se na maior parte dos autores citados uma tendência em expressar os resultados na forma dos óxidos mais estáveis. A utilização de outras técnicas para caracterização do PAE como, por exemplo, difratometria de raios x, espectroscopia Mössbauer e MEV com microsonda acoplada têm mostrado que na verdade os elementos presentes no PAE não estão combinados na forma dos óxidos mais estáveis como mostrado na análise química, (BREHM et al 2001 e HECK et al 2000).

Tabela 3 – Dados de composições químicas do PAE citadas por vários autores.

Composição (% massa)	PELINO et al, (2002)	YANG e GUSTAFSSON (2003)	TAKANO et al, (1999)	HUBER et al, (1999)	XIA e PICKLES (2000)	MASUD e LATIF (2002)
SiO <sub>2</sub>	5,94	5,96	2,40	4,62	3,41	4,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,65	0,44	0,06	2,62	0,68	1,10
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,12	-	0,49	0,57	0,19	-
Cr	-	0,70	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,82	40,30	-	29,30	18,30	41,30
Fe total	-	-	48,80	-	-	-
CaO	7,50	8,31	2,10	11,80	15,60	7,90
MgO	5,21	6,58	0,86	3,37	1,35	3,90
MnO	5,33	-	4,57	3,43	2,20	3,30
MnO <sub>2</sub>	-	2,55	-	-	-	-
ZnO	13,80	-	-	28,80	31,20	24,50
Zn	-	21,50	10,90	-	-	-
CuO	0,18	-	-	-	-	0,20
Na <sub>2</sub> O	0,91	0,42	0,61	-	3,80	-
Na	-	-	-	1,24	-	-
K <sub>2</sub> O	1,01	0,48	0,88	-	0,67	-
K	-	-	-	1,00	-	-
NiO	0,08	-	-	-	-	-
PbO	0,48	-	1,01	3,90	1,02	2,40
Pb	-	0,16	-	-	-	-
Mo	-	0,54	-	-	-	-
S	-	0,11	0,43	-	-	1,80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,03	-	-	0,11	-
C	-	-	2,30	2,36	-	3,30
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,05	-

A etapa primordial para determinar a composição química do resíduo é a digestão da amostra. Neste processo a amostra sólida é solubilizada, tornando-se líquida. A amostra então pode ser analisada por métodos analíticos tais como: absorção atômica (AA) e espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP/AES). Para digestão completa do PAE, BREHM et al (2002) sugere que a metodologia deve ser realizada em duas etapas: inicialmente uma digestão via chapa elétrica e posteriormente uma fusão alcalina do resíduo insolúvel resultante da primeira etapa.

### Caracterização das fases cristalinas

A forma como os elementos presentes no PAE estão ligados tem sido estudada por diversos autores através da técnica de difração de raios-x. Conforme varia a composição química do PAE, variam as fases cristalinas presentes no mesmo. TAKANO et al, (1999) analisou as fases presentes por esta técnica em dois tipos de PAE com diferentes teores de zinco. Foi visto que para ambos os pós as fases  $(\text{Zn,Fe,Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  estão presentes. Entretanto para pós com baixa concentração de zinco, a maior parte do mesmo esta na forma de espinélios ou ferritas. Conforme aumenta o teor de Zn aumenta a concentração de  $\text{ZnO}$ . Porém, mesmo com um teor de 28% de Zn, a presença de ferrita de zinco é relevante. HUBER et al (1999) verificou que a porcentagem de ferrita de zinco no PAE é proporcional a razão ferro/zinco e corresponde à cerca de 50% do zinco total presente no PAE. Para o caso de tratamento hidrometalúrgico para processamento do PAE, a presença da ferrita de zinco é um problema, pois esta é estável e insolúvel na maioria dos ácidos alcalinos (LECLERC et al, 2003).

De acordo com MENAD et al (2003) através da técnica de difração de raios-x pode ser visto que as fases zincita ( $\text{ZnO}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e franklinita ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) estão presentes em maior quantidade no PAE. Lanarkite ( $\text{Pb}_2\text{SO}_4$ ), óxido de cálcio e ferro ( $\text{Ca}_4\text{Fe}_{14}\text{O}_{25}$ ) e silicato de cálcio, chumbo e ferro ( $\text{CaPb}_2\text{Zn}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) estão presentes em menor quantidade. Também pode ser visto que a difração não foi capaz de detectar a presença de fases com halogênios já que estas estão presentes em baixa concentração.

XIA e PICKLES (2000) observaram na caracterização mineralógica do PAE utilizando técnica de DRX que a zincita ( $\text{ZnO}$ ) e a franklinita ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) são as fases predominantes. Cerca de 70% do zinco estava presente como zincita e o restante como franklinita. Também notaram considerável presença de  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$  no PAE.

Em uma análise geral das principais fases presentes nos pós gerados no processo de fabricação do aço, NYIRENDA (1991) observou que o ferro comumente está presente como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Nesta fase os cátions de ferro são algumas vezes substituídos pelo Zn, Mg, Ca, Cr, Mn, etc. Em alguns casos o ferro esta presente na forma metálica e como  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . No caso do zinco, 50 a 80% presente como zincita. O restante associado com o ferro em um espinélio (franklinita). Pequenas quantidades de zinco podem estar

presentes como sulfetos, silicatos ou aluminatos. Em relação ao cromo, este aparece substituindo o Fe em um espinélio. Algum cromo pode estar presente como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . O cálcio aparece como CaO e  $\text{CaCO}_3$  principalmente. Em alguns casos como fluoreto, ferrita ou silicato.

### Caracterização física

Diversas técnicas têm sido utilizadas pelos pesquisadores para caracterização física do PAE. Como exemplo tem-se a análise morfológica, análise granulométrica, área de superfície específica (BET) e picnometria (densidade real).

HUBER et al (1999) observaram através de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) que 80% das partículas de PAE são menores do que 20  $\mu\text{m}$ . Morfologicamente observou um aglomerado de finas partículas agregadas ou revestindo partículas maiores. MANTOVANI et al (1998) avaliaram por meio do MEV as partículas de PAE e notou que é comum uma estrutura dendrítica entre as mesmas. Também ressaltou que a maior parte das partículas possuem forma esférica, morfologia esta condizente com o principal mecanismo de formação desse material particulado, que ocorre pela ejeção de partículas tanto da escória como do metal líquido. MENAD et al (2003) utilizaram o MEV para avaliar o aspecto morfológico do PAE. Esta técnica mostrou que o material analisado contém partículas muito finas, menores do que 10  $\mu\text{m}$ .

Na análise granulométrica do PAE, MANTOVANI et al (1998) relataram que o PAE possui uma distribuição granulométrica um tanto irregular. Provavelmente isto seja devido ao estado aglomerado das partículas, já que se trata de um material possuidor de granulometria fina. Esta aglomeração pode mascarar a real distribuição granulométrica do material, pois quando as partículas aglomeradas atravessam o feixe de raio laser o aparelho contabiliza apenas uma partícula. XIA e PICKLES (2000) ressaltaram que as partículas do PAE são geralmente menores do que 10  $\mu\text{m}$ , com a maior parte das mesmas menores do que 1  $\mu\text{m}$ . LEE e TSAI (1993) avaliaram a distribuição dos elementos Fe, Zn e Mn no PAE através de uma distribuição granulométrica. Neste estudo o PAE foi lixiviado em uma solução 1N de HCl por um período de duas horas. Verificou-se que no PAE lixiviado as frações mais finas mostraram aproximadamente 10% mais Zn e 10% menos ferro. TAKANO et al, (1999) caracterizaram fisicamente dois tipos de PAE

provenientes da planta da Aços Villares S.A e determinou que aproximadamente 90% das partículas são menores do que 10  $\mu\text{m}$ . MENAD et al (2003) analisaram o PAE em duas granulometrias, 500 e 15  $\mu\text{m}$ . Eles observaram que o PAE é muito fino, com mais de 70% da partículas menores do que 15 $\mu\text{m}$ . Também pode ser visto que os metais estão concentrados na fração mais fina do resíduo. Em função da baixa granulometria do PAE, métodos físicos para separação magnética apresentam baixa eficiência. No caso de processos para reciclagem, o tamanho fino das partículas é um limitador, pois ocorrem problemas na etapa de alimentação do material (NYIRENDA 1991).

A área de superfície específica (BET) de acordo com NYIRENDA (1991) foi estimada em 2,5-4,0  $\text{m}^2/\text{g}$ . A densidade do PAE foi avaliada na faixa de 1,1-2,5  $\text{g}/\text{cm}^3$ . MANTOVANI et al (1998) destacam que as densidades dos principais constituintes do PAE (ferrita de zinco e óxidos de ferro) possuem cerca de 5  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Talvez a razão para o desvio destes valores esteja na existência de partículas muito heterogêneas em termos de composição, bem como a presença de porosidade no interior dessas partículas. A densidade do PAE é fortemente dependente do teor de umidade do mesmo, o qual pode variar de 0 a 50%. De acordo com PEDERSON et al. (1990) o teor de umidade depende da concentração de cal no PAE. Devido aos baixos valores de densidade encontrados, a disposição em aterros sanitários é onerosa já que o PAE é relativamente volumoso.

### 2.3 Processos para reaproveitamento do PAE

Muitos processos estão sendo estudados em vários países do mundo buscando a recuperação dos elementos majoritários presentes no PAE. De acordo com CHANG (1999) as tecnologias existentes para tratamento do PAE são: hidrometalúrgicas, estabilização através do uso de cimento ou outros aditivos, vitrificação e pirometalúrgicas. Das tecnologias citadas, a pirometalúrgica é a mais utilizada. Nesta as principais reações envolvidas são as de redução carbotérmica. Nos processos hidrometalúrgicos são utilizadas etapas de lixiviação em meio ácido, básico ou em amônia. Normalmente estas etapas são combinadas com pressão e temperatura. Uma desvantagem destes processos é que é necessário um tratamento adequado da água utilizada antes de ser descartada, o que aumenta os custos de processamento. Já os processos de estabilização, de acordo com CAIJUN et al (1997) envolvem uma mistura

do resíduo com aditivos para estabilizá-lo quimicamente e fisicamente. O aditivo mais utilizado é o cimento Portland. LEE et al (2001) enfatiza que as técnicas de estabilização e vitrificação não são apenas onerosas, mas também apresentam restrições ambientais. Em função das diversas tecnologias empregadas para processamento do PAE é que cerca de 1 a 1,5 milhão de toneladas são tratadas a cada ano recuperando cerca de 250.000 a 300.000 toneladas de zinco.

O tipo de tecnologia utilizada para processamento do PAE depende basicamente da composição química do mesmo. De acordo com GANDIAGA e VERGARA (1999) a EPA (Environmental Protection Agency) em 8 de agosto de 1988 estabeleceu duas categorias de PAE:

- PAE com baixo teor de zinco (inferior a 15%);
- PAE com alto teor de zinco (igual ou superior a 15%).

PAE com baixo teor de zinco é gerado na produção de aço inoxidável no FEA, enquanto que PAE com alto teor de zinco é gerado na fabricação de aço carbono. O tratamento dos PAE com baixo teor de zinco é geralmente ditado por questões ambientais e não econômicas. Para este tipo de PAE os processos de estabilização e vitrificação são os mais utilizados. GANDIAGA e VERGARA (1999) comentam que já existem empresas que estão enriquecendo o teor de zinco no PAE misturando o mesmo com carvão e colocando a mistura de volta no FEA na forma de briquetes. Os autores citam o exemplo de uma siderúrgica onde adotando esta prática foi possível a geração de 10 a 11 kg de PAE por tonelada de aço produzido com um teor de zinco entre 31 e 32%. Desta forma tornou-se possível a diminuição na quantidade do resíduo gerado ao mesmo tempo em que aumentou o valor do mesmo.

O reaproveitamento do PAE dentro do FEA também foi estudado através de uma parceria entre a Uddeholm Tooling AB e o MiMeR (Minerals and Metals Recycling Research Centre) localizado na Universidade de Lulea, na Suécia, (YANG e GUSTAFSSON 2003). Neste estudo foi utilizado PAE contendo alto teor de zinco, 21%. Inicialmente, foram realizados testes em laboratório em um forno de indução, os quais possibilitaram o entendimento dos fenômenos e reações envolvidas quando da adição de PAE à carga. Nos ensaios realizados, o PAE foi adicionado na mesma proporção de sua geração, ou seja, 1,72 a 1,75% de PAE por tonelada de aço produzido. Este teor foi

elevado para 2,86% objetivando com isso estudar a influência da quantidade de PAE na reciclagem. Dois tipos de redutores foram avaliados, carbono e ferro-silício (Fe-Si). A temperatura utilizada para fusão da carga foi de aproximadamente 1650°C. Os resultados obtidos nesta etapa mostraram que ambos redutores podem ser utilizados com eficiência no processo. A redução com carbono inicia mais cedo e permite a vaporização do zinco antes da fusão da carga. Já a redução com Fe-Si causou a dissolução de zinco gasoso no aço líquido. Posteriormente foram feitos testes no FEA da empresa Uddeholm Tooling AB, onde foram realizadas cerca de 100 corridas a uma taxa de 925 kg de PAE por corrida. Verificou-se que a reciclagem do PAE no FEA não afetou a qualidade do produto final. Alguns resultados obtidos nos experimentos foram melhor explicados através de um balanço de massa e energia realizado com o software Chemsage. Estimou-se que o consumo de energia aumentou 0,51% e 3,51% no caso da redução com Fe-Si e carbono respectivamente. A quantidade de gases gerada na redução com carbono é cerca de cinco vezes maior do que na redução com Fe-Si. Os gases gerados, no caso da redução com carbono, podem ser queimados o que traz benefício para o processo, pois possibilita a geração de energia térmica para a fusão.

Atualmente existem diversos processos pirometalúrgicos para tratamento de PAEs com teores de zinco igual ou superior a 15%. A utilização deste tipo de tecnologia só é viável tecnicamente e financeiramente para pós com este teor. Normalmente o pó processado apresenta em torno de 20 a 25% de zinco. É possível a reciclagem do zinco, chumbo e cádmio presentes no PAE já que estes elementos têm uma alta pressão de vapor e sublimam em baixas temperaturas. Redutores sólidos a base de carbono são os mais empregados, mas também redutores gasosos são utilizados.

Um dos processos mais conhecidos e utilizados atualmente é o processo **Waelz**. GANDIAGA e VERGARA (1999) enfatizam que existem mais de 14 plantas no mundo utilizando o processo **Waelz**, sendo que sete delas estão localizadas na Europa e novas plantas estão sendo construídas em outras localidades. O objetivo principal deste processo é a recuperação do zinco e chumbo contidos no PAE. Basicamente 25% de redutor, 15% de cal e PAE (preferencialmente pelletizado) são alimentados no forno **Waelz**. No forno zinco e chumbo são reduzidos e volatilizados à 1200°C. O tempo necessário para o tratamento no forno é de 4h. O óxido de zinco no gás de arraste do

forno é coletado por precipitadores eletrostáticos e filtro mangas. O óxido de zinco coletado é lavado para remoção dos halogênios e após etapa de filtração, o óxido purificado é calcinado para produção de pelotas ou briquetes de óxido de zinco.

Para uma capacidade da planta de 80 000 t/ano e teor de 20% de zinco no PAE, os produtos obtidos no Forno Waelz e os respectivos coeficientes técnicos são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Produtos obtidos no Forno Waelz.

Capacidade da planta	% de Zn	Produto	Coefficiente técnico (ton/ton PAE)
80 000 t/ano	20	Zinco	0,29
		Óxido de Pb/Cd	0,07
		Escória	0,79

Fonte: Instituto Brasileiro de Siderurgia 1996

A escória, gerada em grande volume, apresenta como constituinte majoritário óxido de ferro (cerca de 34-38%) e conforme FUNAHASHI et al (2000) pode ser enviada para ser reciclada pelas usinas siderúrgicas como matéria-prima para produção de aço.

De acordo com NYIRENDA (1991), a utilização do processo **Waelz** para tratamento do PAE é inviável financeiramente para uma planta com capacidade inferior a 50.000 t/ano, considerando um PAE com teor médio de zinco de 15%. Levando em consideração que a maior parte das usinas siderúrgicas geram uma quantidade inferior a 5000 t/ano de PAE, para utilização deste tipo de tecnologia torna-se necessário a instalação de uma empresa portadora da tecnologia a qual receberá os resíduos oriundos de várias siderúrgicas. Muitas plantas atualmente são operadas por empresas especialistas em processar resíduos siderúrgicos. Desta forma, as siderúrgicas pagam uma determinada taxa para que o PAE seja tratado. Quanto maior o teor de zinco no PAE, mais valioso e, portanto, menor o valor a ser pago para processá-lo. Na Europa o valor cobrado para processamento é em torno de US\$30 a US\$50 por tonelada de PAE, considerando um teor de zinco de 20 a 25%. As vantagens do processo **Waelz** são:

- tecnologia aprovada;
- a preparação da alimentação é simples;
- a operação do processo é simples, apesar de operadores qualificados serem valorizados;

- o equipamento não requer manutenção especializada;
- grandes capacidades oferecem economia de escala;
- o óxido de Waelz é concentrado e pode ser utilizado em processos de redução eletrolítica para produção de zinco.

As desvantagens são:

- apesar de elevado teor de zinco, o óxido final ainda requer tratamento para uso em eletrólise;
- o mercado para óxido de chumbo e cádmio é específico devido ao elevado teor de cloro;
- ferro e elementos de liga não são recuperados;
- adequado apenas em grande escala.

Outro processo pirometalúrgico conhecido mundialmente para tratamento do PAE é o processo **Enviroplas**. Este foi desenvolvido pela Mintek na África do Sul. O processo é baseado na redução carbotérmica dos óxidos metálicos presentes no resíduo em temperaturas que variam de 1400 a 1600°C em um forno elétrico a arco tipo DC (corrente contínua), (ASSIS et al 1999). PAE, pós de aço inoxidável, pós contendo chumbo e resíduos de lixiviação podem ser tratados no processo. No caso do PAE, inicialmente é necessária a lavagem do mesmo para remoção dos cloretos, (MASUD e LATIF, 2002). Após a lavagem, a água é removida e o PAE é coletado num filtro prensa. A torta obtida contém cerca de 18-20% de umidade sendo seca num forno rotativo (até uma umidade de 0,5% no máximo). Também é necessária a aglomeração do PAE na forma de pelotas antes deste ser alimentado no forno a plasma. PAE juntamente com redutor sólido e fundente alimentam um eletrodo oco de grafite, que vai até o interior do forno, (SOBRINHO e TENÓRIO, 2000). O forno a plasma opera com corrente contínua numa temperatura de 1500 a 1550°C, objetivando com isto a obtenção de um teor de ZnO na escória final igual ou menor que 2%. Os óxidos de zinco e chumbo são reduzidos e volatilizados. Estes saem do forno através de tubos refratários e são coletados num condensador tipo “splash” operado entre 500 e 550°C. A solução de zinco e chumbo é então resfriada até 450°C para separação do zinco. É possível a obtenção de uma taxa de extração de zinco de 96,7% com uma eficiência na etapa de condensação de 82,9%, (ASSIS et al 1999). No processo **Enviroplas** os principais parâmetros que influenciam a

taxa de extração do zinco são a temperatura e a quantidade de redutor. Outros parâmetros que também devem ser considerados são: a basicidade da escória, razão  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  na escória, agitação do banho, presença de fase metálica no banho e a presença de impurezas na carga, por exemplo, enxofre, (MASUD e LATIF 2002). A faixa econômica mínima para a operação do processo está entre 5.000 a 10.000 t/ano de PAE. A escória obtida no processo apresenta como constituinte majoritário o FeO (52,5%). Um dos principais fatores que influencia a comercialização da escória é o teor de chumbo. Algumas possíveis aplicações seriam para uso como material de enchimento para estruturas, leitos para rodovias e agregados com cimento. O ferro-gusa obtido no processo não é de boa qualidade em função de sua contaminação o que dificulta sua comercialização. Uma possível solução é misturá-lo ao ferro-gusa tradicional para garantir sua utilização, Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS, 1996). As vantagens do processo **Enviroplas** são:

- a etapa de lavagem do PAE facilita a recuperação do zinco;
- capacidade de produção de zinco com alta qualidade, de alto valor no mercado;
- ferro e elementos de liga podem ser recuperados em maior ou menor proporção, dependendo do grau de redução;
- o forno utiliza eletrodos de grafite para suprir a energia do plasma, que requerem menor custo e especialização de manutenção que os maçaricos;
- flexibilidade para processar resíduos de aço inoxidável e lamas metálicas;
- tecnologia comprovada para aplicações de grande porte, ainda que para ferro-cromo.

As desvantagens são:

- dificuldades na operação do condensador de zinco ainda estão presentes mesmo com a etapa de lavagem;
- a eficiência na operação do condensador de zinco é sensível ao decréscimo de teor de zinco no PAE, o que é problemático para a situação brasileira;
- o processo ainda está em desenvolvimento.

O processo **Allmet** combina duas tecnologias para tratamento dos óxidos provenientes do FEA, Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS, 1996). Trata-se da utilização de um forno rotativo de redução direta e de um forno a plasma. PAE, carepa da

laminação e pó de coque são misturados e pelletizados para posteriormente serem adicionados no forno rotativo onde são reduzidos. É gerado um produto metálico com elevado teor de carbono, carvão de ferro, que depois de resfriado é encaminhado para o FEA. O gás de saída do forno contendo óxido de zinco é conduzido para um sistema de filtros de mangas. Nos filtros é coletado um particulado rico em óxido de zinco contaminado com sal. Este material é utilizado como alimentação para o processo Tetronics a plasma. O óxido de zinco misturado com finos de carbono é rapidamente reduzido a zinco metálico gasoso. O gás de saída do forno a plasma é rico em zinco e monóxido de carbono (CO), contendo ainda cádmio, chumbo e vapores salinos. Os gases fluem do forno através de um duto isolado termicamente para um condensador. Ocorre, portanto a condensação de vapores de zinco, chumbo (contendo uma pequena percentagem de cádmio), cádmio, NaCl e KCl para o estado líquido

A Paul Wurth S.A. desenvolveu um processo pirometalúrgico, conhecido como **Primus**. O objetivo é a reciclagem de resíduos sólidos siderúrgicos e finos de minério, obtendo-se com isso um pré-reduzido (DRI) com alto grau de metalização, (ROTH et al 2001). Dentre os subprodutos já testados estão: lamas de alto-forno e aciaria, pó de alto-forno e aciaria, carepa e PAE. Outros materiais, com algum teor de ferro contido podem ser avaliados. Uma característica deste processo é a possibilidade de tratamento dos diversos materiais, sem necessidade de um tratamento prévio (secagem, remoção de óleos, pelletização, etc.) e separação e/ou recuperação de elementos tais como zinco e chumbo, com elevados graus de pureza, ([www.paulwurth.com.br](http://www.paulwurth.com.br)). Para redução dos óxidos metálicos, o processo **Primus** utiliza um forno de múltiplas soleiras. O forno é aquecido por meio de queimadores instalados nas paredes. Os gases gerados/formados cruzam o forno de baixo para cima, sendo exauridos no topo do forno. O forno atinge temperaturas de até 1100°C. Finos de carvão são carregados com os óxidos metálicos no forno. Gradativamente os materiais carregados passam pelo forno e vão sendo misturados, o que proporciona um aquecimento homogêneo do material e evita a formação de aglomerados. Dentro do forno os materiais são submetidos a diferentes etapas: secagem, aquecimento e redução dos óxidos na etapa final. Os voláteis do carvão e o excesso do CO gerado nas diferentes etapas do processo são queimados pela injeção de ar diretamente sob o material sólido. A energia gerada pela pós-combustão do CO e

dos voláteis é suficiente para manter o processo entre as temperaturas de 1000 e 1100°C, (HANSMANN et al 2001). No caso do PAE, inicialmente ocorre um aquecimento sob condições oxidantes entre as temperaturas de 950 e 1050°C. Nesta fase chumbo, álcalis e cloretos evaporam e são separados em filtros. Posteriormente o agente redutor é adicionado e ocorre a redução/evaporação do zinco. Mais de 95% do zinco e chumbo contidos no PAE são recuperados, (MONAI et al 2000).

Em meados de 2002 a Paul Wurth S. A iniciou a construção em Differdange, Luxemburgo, de uma planta industrial para tratamento dos resíduos gerados pelas três aciarias elétricas do grupo Arcelor em Luxemburgo. A planta com tecnologia **Primus** foi projetada para processar uma carga da ordem de 80.000 t/ano de uma mistura de PAE e lama da laminação. A planta é operada pela empresa Primorec S.A., uma subsidiária da Paul Wurth, (SOLVI et al 2003).

A **Kawasaki Steel Corp.** desenvolveu um processo de fusão-redução para o tratamento de resíduos sólidos siderúrgicos, (HARA et al 2000). As características principais deste processo são:

- Uso direto das matérias-primas sem necessidade de nenhum tipo de aglomeração;
- Recuperação de praticamente todo o zinco e chumbo presentes;

A utilização do PAE no processo foi testada em um planta piloto com capacidade para 10 t/dia em 1996. Com o sucesso dos experimentos, está sendo desenvolvida uma planta comercial. O processo emprega um forno tipo cubilo com uma cama de coque. Caracteriza-se pelo uso de um sistema de ventaneiras localizadas no meio do forno através das quais o resíduo é alimentado. O coque é introduzido no forno pela parte superior. Entre a ventaneira superior e inferior forma-se uma região de alta temperatura, cerca de 1500°C, com forte condição redutora. O PAE, injetado pela ventaneira superior é, então, facilmente reduzido. O metal reduzido (Cr, Ni, Fe) e a escória são vazados, e os elementos com alta pressão de vapor (Zn e Pb) são vaporizados e extraídos do forno. Neste processo o rendimento dos elementos com alta pressão de vapor, no produto final, chega a 99%. De acordo com HARA et al (2000), outra característica interessante neste processo é em relação às dioxinas. Análise de dioxina no PAE mostraram um teor de 1,4 ng/g. Após o tratamento a concentração da mesma no topo do forno foi de 0,0001ng/g. A

explicação está no fato de que as dioxinas decompostas na zona de fusão-redução do forno não são sintetizadas novamente, pois o gás que sai no topo do forno a alta temperatura é resfriado bruscamente por meio de um jato de água, impedindo desta forma a formação das mesmas.

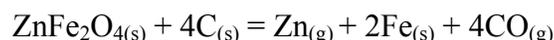
A Kobe Steel LTD. (KSL) e a Midrex Technologies Inc. (Midrex) desenvolveram o processo **Fastmet** para tratamento de pós com alto teor de zinco e cloro. Neste processo carvão é utilizado como agente redutor e resíduos com óleo são utilizados como combustível com o intuito de reduzir os custos de operação, (FUJI et al, 2002). Inicialmente uma planta de demonstração foi construída na cidade de Kakogawa, no Japão em 1995 e operou até 1998. Com o resultado da operação uma planta comercial foi construída em Hirohata na Nippon Steel Corp. e está em funcionamento desde março de 2000. Uma segunda planta comercial foi construída na Kobe Steel e está em operação desde abril de 2001. No processo **Fastmet** os principais resíduos utilizados são o pó e lama de alto-forno e PAE. Os resíduos antes de serem alimentados no forno de soleira rotativa são misturados com o agente redutor e a mistura é, então, pelotizada. As pelotas verdes secas são reduzidas no forno por cerca de 10 a 20 min entre as temperaturas de 1000 e 1350°C. Após a redução o produto DRI (ferro de redução direta) é descarregado em um container. O DRI depois de resfriado em nitrogênio é reciclado no conversor LD. Os metais pesados, zinco e chumbo, vaporizados e resfriados com jato d'água são coletados em um sistema de filtro de mangas. O DRI obtido apresenta um grau de metalização da ordem de 85% com 1,97% de C, 0,81% de S, 8,27% de CaO e 5,95% de SiO<sub>2</sub>. O gás gerado no processo apresenta a seguinte composição: 56,4% de Zn, 4,99% de Pb, 0,32% de Fe, 3,13% de Na, 10,79% de K, 1,69% de S, 4,86% de Cl, 0,15% de F e 0,01% de C. Em um balanço de massa típico do processo **Fastmet** são processados cerca de 6.000 t/ano de lama de alto-forno, 7.000 t/ano de pó de alto forno, 2.000 t/ano de PAE e 1.000 t/ano de outros resíduos. Também são adicionados no forno cerca de 10.000 t/ano de resíduo siderúrgico com óleo. Os produtos gerados são: 11.000 t/ano de DRI e 1.400 t/ano de óxido de zinco.

Muitos estudos estão sendo realizados em diversas instituições de pesquisa sobre a redução carbotérmica do PAE e dos principais constituintes presentes no mesmo.

TAKANO et al, (1999) avaliaram o comportamento de pelotas auto-redutoras contendo PAE e carvão. Verificou-se que as pelotas apresentaram bom comportamento mecânico na temperatura de 1200°C quando aquecidas sob alta taxa de aquecimento. Nestas condições obteve-se nível de extração do zinco de 99% em 10 minutos de ensaio.

TAKANO et al, (2004) estudaram a influência de dois tipos de redutores, carvão mineral e finos de Fe-Si, na redução de pelotas contendo pó de aço inoxidável. Após a fusão-redução das pelotas os rendimentos, em escala de laboratório foram: utilizando redutor de finos de Fe-Si (Ni~90%, Cr~90% e Fe~90%); e com carvão mineral (Ni~12%, Cr~35% e Fe~90%). Os autores salientam que é praticamente inviável a utilização de carvão mineral como redutor por apresentar baixa recuperação principalmente do cromo e pelo custo de energia elétrica.

LEE et al (2001) estudaram a redução carbotérmica da ferrita de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ), uma das principais fases óxidas ferrosas presentes no PAE. A reação geral da redução carbotérmica da ferrita de zinco é:



Os parâmetros avaliados na redução da ferrita de zinco foram: fluxo de argônio, altura da amostra, temperatura da reação, razão molar  $ZnFe_2O_4/C$ , tamanho do aglomerado de carbono e densidade. Observou-se que a taxa da reação de redução da ferrita de zinco aumenta quanto maior o fluxo de argônio e a temperatura da reação. A taxa é diminuída quanto maior a altura da amostra, razão molar  $ZnFe_2O_4/C$ , tamanho do aglomerado de carbono e densidade. Também foi proposto um modelo para redução da ferrita de zinco. Em um primeiro estágio do processo ocorre a decomposição da ferrita de zinco em ZnO e  $Fe_2O_3$ . No próximo estágio ocorrem as reações entre sólido e gás, ou seja, entre o monóxido de carbono e os óxidos metálicos (ZnO,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , FeO), ao mesmo tempo em que a reação de Boudouard procede ( $C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$ ). Com a redução completa da ZnO, tem início o último estágio, a redução dos óxidos de ferro. As reações acabam quando FeO ou C são totalmente consumidos.

DONALD e PICKLES (1996) estudaram a cinética da redução do óxido de zinco na ferrita de zinco utilizando ferro como agente redutor. A reação geral que descreve a redução da ferrita de zinco com ferro é:  $ZnOFe_2O_{3(s)} + 2Fe = Zn_{(g)} + 4FeO_{(s)}$

Os ensaios de redução foram realizados por meio de técnica termogravimétrica. Os parâmetros investigados foram: a razão (comprimento/diâmetro - l/d) do briquete, temperatura, tamanho da partícula de ferrita de zinco, quantidade de ferro adicionado e adições de cal, cloreto de sódio e fluoreto de cálcio. Verificou-se que a taxa de redução da ferrita de zinco com ferro aumenta com o aumento da temperatura, aumento da quantidade de ferro adicionado, diminuição do tamanho da partícula da ferrita de zinco e para briquetes com razão (l/d) menor do que 1. A energia de ativação encontrada foi de 178,1 kJ/mol. Adições de cal e cloreto de sódio promovem um aumento na taxa de redução. A cal causa a formação de uma fase estável, a ferrita de cálcio, a qual diminui a atividade do óxido de ferro formado e conseqüentemente diminui a variação de energia livre da reação. O cloreto de cálcio promove um aumento na taxa, já que causa a formação de trincas no produto final aumentado, assim, a porosidade do mesmo. Não foi observado efeito na taxa de redução da ferrita de zinco com as adições de fluoreto de cálcio nos briquetes. Esta adição não apresentou efeito catalítico na redução. Um mecanismo de reação foi proposto o qual apresenta um estágio inicial onde a reação é controlada quimicamente. Uma vez que uma camada de produto é formada na superfície do briquete, a reação passa a ser controlada pela difusão do zinco gasoso para fora da interface de reação.

DONALD e PICKLES (1996) destacam que a utilização de ferro metálico como agente redutor para o PAE traz como vantagem a diminuição do volume de gases gerados na redução. O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) não estando presente facilita a condensação do zinco na forma metálica. O resíduo final da redução contendo ferro pode ser reciclado na usina siderúrgica como matéria-prima na fabricação do aço.

No Japão pesquisadores da Universidade de Tohoku avaliaram a redução do PAE com ferro, (ITOH e AZAKAMI 1988). O processo apresenta duas etapas de redução. Na primeira ocorre a redução preferencial dos óxidos de ferro no PAE empregando os gases  $\text{CO}_2/\text{CO}$  em uma razão de 0,1 entre as temperaturas de 700 e 800°C. Na segunda etapa, em uma temperatura maior, o óxido de zinco é facilmente reduzido pelo ferro metálico e volatilizado no vácuo de 1Pa. Praticamente todo o zinco presente no PAE é removido em 20 min a 1100°C.

Na Suíça pesquisadores estudaram a redução carbotérmica do PAE através do uso de energia solar, SCHAFFNER (2003). Os autores destacam que os processos existentes que utilizam forno de indução, a arco, a plasma, etc. caracterizam-se pelo alto consumo de energia e alto nível de poluição atmosférica. Por exemplo, a energia térmica necessária para redução carbotérmica do PAE a 1500K é 3000 kJ/kg. Conseqüentemente cerca de 0,7 kg de CO<sub>2</sub>/kg de PAE são descarregados na atmosfera, isto para o caso do coque ser utilizado como agente redutor e fonte primária de energia. Os experimentos foram realizados em um reator alimentado com energia solar entre as temperaturas de 1120 e 1400K. Basicamente 87% de PAE e 13% de carvão foram misturados e alimentados no reator. Ambos modos de operação foram testados: contínuo e batelada. Extrações de até 99% e 90% do zinco presente no PAE foram obtidas para os modos de operação em batelada e contínuo respectivamente.

A utilização de microondas na redução carbotérmica de uma mistura de pós gerados na indústria siderúrgica foi estudada por pesquisadores no Japão, (NISHIOKA et al 2002). PAE juntamente com pós provenientes de usinas integradas e grafite foram misturados e reduzidos nas temperaturas de 1000, 1100 e 1200°C. Os resultados mostraram que praticamente todo o chumbo e zinco contidos nos pós foram recuperados. Num primeiro estágio do processo a redução da Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> procede anteriormente a da ZnO. No segundo estágio quando a temperatura é maior que 900°C, a ZnO é reduzida e o zinco vaporiza.

Os autores destacam que o uso de microondas na redução traz as seguintes vantagens: aquecimento rápido dos materiais; reações podem ser catalisadas já que o aquecimento ocorre a nível molecular e atômico; diminuição do volume de gases e controle da atmosfera; os materiais são aquecidos internamente; a temperatura do refratário pode ser minimizada.

A utilização de microondas na redução carbotérmica também foi estudada por MOURÃO et al (2001). Na redução de pelotas contendo minério de ferro e carbono observou-se que a velocidade da reação é rápida e que temperaturas maiores são alcançadas quando da adição de cimento nas pelotas. A utilização de carvão vegetal como redutor ocasionou reações mais rápidas em relação ao uso de coque, isto porque, neste caso, maiores temperaturas foram atingidas.

## 2.4 Fundamentos da redução carbotérmica

A literatura sobre a termodinâmica da redução dos óxidos de ferro é extensa e está bem explicada em trabalhos anteriores. A seguir será apresentado um resumo com os principais aspectos. Maiores informações podem ser obtidas nas referências: TAMBASCO, 1980; ARAUJO, 1997; LUCIO, 1981.

O ferro forma com o oxigênio três óxidos principais:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) e  $\text{FeO}$  (wustita).

A hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tem estrutura cristalina romboédrica do tipo coridon onde os íons de oxigênio estão arranjados em uma estrutura hexagonal compacta com 2/3 dos interstícios ocupados por íons de  $\text{Fe}^{+++}$ .

A magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , por sua vez cristaliza no sistema cúbico constituindo um espinel inverso, onde a célula unitária é constituída de por 32 íons de oxigênio e 24 íons de ferro, tendo 64 interstícios tetraédricos e 32 octaédricos. Portanto os íons maiores de oxigênio formam uma rede cúbica de corpo centrado e os íons menores de  $\text{Fe}^{++}$  e  $\text{Fe}^{+++}$  se distribuem nos interstícios. Sendo um espinel inverso, tem-se que 8  $\text{Fe}^{+++}$  estarão nos interstícios tetraédricos e 8  $\text{Fe}^{++}$  juntamente com 8  $\text{Fe}^{+++}$  estarão nas posições octaédricas.

A wustita, diferentemente da magnetita e hematita não apresenta uma relação estequiométrica definida entre Fe e O, devendo-se, portanto representa-la por  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ . Este excesso de oxigênio deve ser tomado como sendo uma deficiência de ferro, e assim na fórmula, o “y” é a fração molar de vacâncias de íons de ferro; ou seja, a relação entre o número de vacâncias de  $\text{Fe}^{++}$  e o número total de interstícios possíveis de serem ocupados, na unidade molar. O sistema cristalino da wustita, semelhante ao da magnetita, é o sistema cúbico (estrutura tipo NaCl). Nele os oxigênios estão arranjados no reticulado de corpo centrado com os íons de ferro colocados nos interstícios octaédricos entre os íons de oxigênio.

### Termodinâmica de redução de um óxido metálico pelo CO

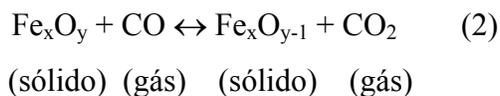
Na termodinâmica de redução de um óxido metálico pelo CO tem-se a seguinte reação reversível (1):



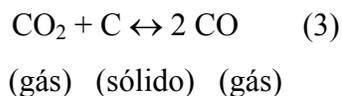
que procede da esquerda para a direita se  $\Delta G$  para a redução for negativa, ou seja, quando o potencial termodinâmico (energia livre) do sistema decrescer na transição do estado inicial para o estado de equilíbrio.

A reação global de redução pode ser descrita como sendo o resultado de duas reações heterogêneas (sólido-gás) que são as etapas de redução e gaseificação:

a) Redução através do CO (2):



b) Gaseificação através do CO<sub>2</sub>, reação de Boudouard (3):



Estas duas etapas interagem num mecanismo semelhante ao de reação em cadeia, uma molécula de CO formada na gaseificação reage com o minério sólido e forma CO<sub>2</sub> como produto gasoso, que reagirá com o carvão regenerando novamente CO para a redução. Cada etapa pode ainda ser considerada como formada de outras etapas, características para as reações heterogêneas: difusão na camada laminar, difusão gasosa na camada porosa de produtos e reação de interface. Da complexa inter-relação destas sub-etapas, nas condições do sistema, resultarão as velocidades das etapas de redução e gaseificação. A soma das duas etapas pode ser descrita termodinamicamente como (4):

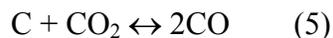


, que é a expressão da redução direta.

Deve-se notar, entretanto que esta reação tal como foi escrita, representa a redução com formação de 100%CO. Em geral tem-se também formação de CO<sub>2</sub> existindo assim uma relação pCO/pCO<sub>2</sub> no sistema que é afetada pela relação existente entre as velocidades das etapas de redução pelo CO e gaseificação através do CO<sub>2</sub>.

### Equilíbrio de Boudouard

A reação de formação de monóxido de carbono é (5):



(endotérmica com  $\Delta H_{298} = 41,2 \text{ kcal/mol}$ )

A constante de equilíbrio é dada pela fórmula:

$$K = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

O exame deste equilíbrio permite concluir que se duas fases, grafita e gás, coexistem em equilíbrio, a variação do sistema é 2. Portanto o sistema está pois completamente determinado pela escolha de duas variáveis, por exemplo a temperatura e a pressão total. A representação deste equilíbrio, para uma pressão total de 1 atm, será então uma curva no sistema de coordenadas (T, pCO). Esta curva bem conhecida é a curva de Boudouard, figura 1.

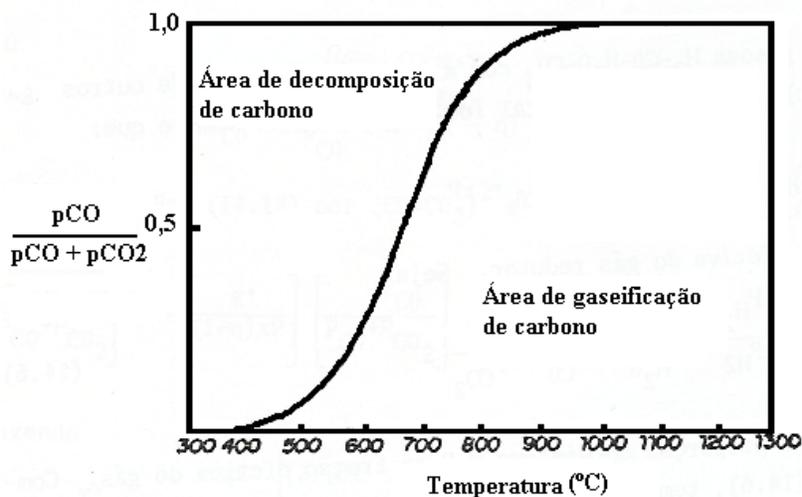


Figura 1 – Curva de Boudouard. Fonte: LUCIO, A., (1981).

Assim este equilíbrio ou curva de Boudouard mostra que não é possível o equilíbrio entre C e qualquer mistura gasosa que contenha oxigênio. O equilíbrio só pode existir entre C e misturas de CO e CO<sub>2</sub> em proporções que dependem da temperatura. A curva dá, pois a composição da mistura de CO-CO<sub>2</sub> em equilíbrio com C puro em função da temperatura.

A curva de Boudouard apresentada na figura 1 divide as composições em duas zonas:

- uma zona de composições à direita, em que o sistema está fora do equilíbrio e a reação é de gaseificação. Note-se que para temperaturas superiores à 1000°C a 1 atm de pressão o CO é muito estável e a composição da fase gasosa é de 100%CO;
- uma zona a esquerda da curva de equilíbrio, onde a reação se dá no sentido inverso, ou seja decomposição do CO com deposição de carbono de acordo com a reação  $2 \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ . Estas misturas instáveis poderão existir em certas condições, por tempo indeterminado em temperaturas baixas. A cinética desta reação é muito desfavorável. Diz-se então que as misturas são meta-estáveis.

### O Diagrama Ferro – Oxigênio - Carbono

Combinando-se os diagramas de redução dos óxidos de ferro por CO e o equilíbrio de Boudouard em um mesmo sistema de coordenadas obtemos o diagrama mostrado na figura 2 conhecido por diagrama de Baur-Glaessner.

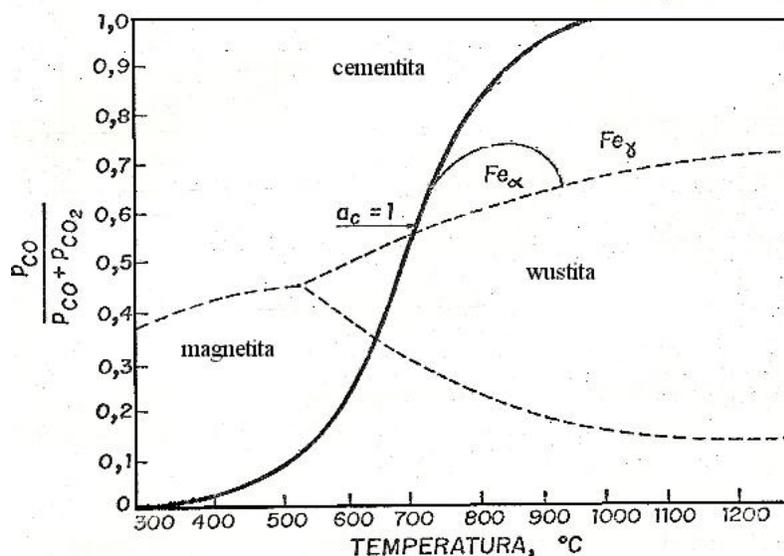


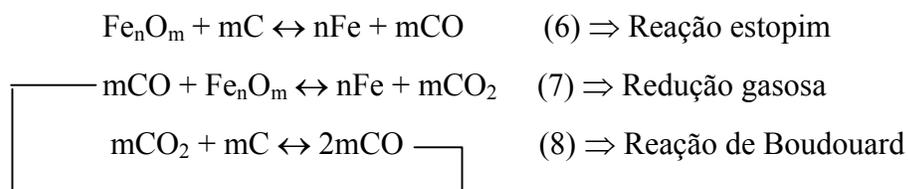
Figura 2 – Diagrama de Baur-Glaessner. Fonte: LUCIO, A., (1981).

Neste diagrama as curvas de equilíbrio delimitam os campos de existência da magnetita, da wustita e do ferro permitindo uma previsão de qual mistura gasosa deverá ser usada para reduzir, a uma determinada temperatura, a hematita para magnetita, ou a wustita para ferro metálico.

### Cinética da redução

Conforme o diagrama de Baur-Glaessner termodinamicamente é possível ter-se a reação entre os óxidos de ferro e o carbono sólido para temperaturas acima de 710°C, com a formação de CO e CO<sub>2</sub> em um sistema a 1 atm de pressão.

Diversos pesquisadores estudaram a cinética da reação entre os óxidos de ferro e o carbono sólido na forma de pós e concluíram ser muita lenta mesmo para temperaturas da ordem de 900°C. Diversas evidências, tais como a influencia da pressão, a não diminuição da velocidade de reação por diminuição do contato entre as partículas na formação dos produtos de reação, as medidas de energia de ativação, etc., estão a demonstrar que na realidade a redução se dá com a participação de uma fase gasosa de grande importância, de acordo com as reações (6), (7) e (8):



Portanto a redução se dá através do gás CO, gerado a partir do carbono sólido, sendo a reação de redução pelo carbono sólido considerada apenas importante para o início da cadeia de reações mostrada. Assim mesmo para os processos de redução que utilizam como redutor carvões que possuem voláteis, esta reação estopim perde seu significado, pois a redução se inicia pela reação com os voláteis, liberados pelo carvão a temperaturas mais baixas. Nestes casos, portanto o estudo da reação global de redução por meio de carvão é feito pela investigação das características das duas etapas de reação heterogênea:

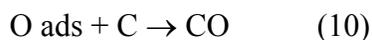
- reação de redução dos óxidos pelo gás CO
- reação de regeneração do CO através da gaseificação do carvão, pelo gás CO<sub>2</sub> (proveniente da redução).

### Cinética da gaseificação do carvão com CO<sub>2</sub>

A reação  $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$  é conhecida como reação de Boudouard. Esta reação se processa a partir do CO<sub>2</sub> gerado na redução regenerando gás redutor, sendo uma etapa constituinte da reação global da redução do minério de ferro por redutor sólido-carvão.

Sendo uma reação heterogênea entre gás e sólido, a gaseificação, como a redução se dá através da combinação de subprocessos: difusão na camada limite, difusão em poros na partícula do carvão ou na camada de cinzas restantes da gaseificação, reação química na interface sólido/gás. A reação química por sua vez tem também seus subprocessos: adsorção química, reação de superfície e dessorção do produto gasoso gerado.

A oxidação do C pelo CO<sub>2</sub> se dá segundo:



Investigações usando CO<sub>2</sub> demonstraram que a reação do oxigênio adsorvido com o carbono do retículo cristalino e a posterior dessorção do CO formado são a etapa mais lenta até 1200°C.

A etapa (10) é, portanto determinante da cinética da reação de interface. Esta velocidade de oxidação é proporcional à relação entre as pressões parciais de CO e CO<sub>2</sub> na fase gasosa.

Para temperaturas maiores que 1200°C a etapa (9) é a determinante para o processo, tendo sua energia de ativação um valor menor que o da etapa (10).

Esta reação de interface é muito inibida pela adição de CO ao sistema, ou mesmo pelo próprio CO gerado (deve estar relacionado com a adsorção deste sobre os centros de reação). A reação química, pelas suas características é bastante influenciada em sua velocidade por uma série de elementos. Metais, óxidos e carbonatos são alguns aceleradores. O ferro metálico é um catalisador da reação de Boudouard. No caso da utilização de carvões como agente redutor, a existência destes elementos na constituição do carvão pode ter ação importante na sua reatividade.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Amostragem do PAE

O PAE utilizado neste trabalho foi cedido pela empresa Gerdau – Aços Finos Piratini. A figura 3 mostra uma representação esquemática do sistema de despoeiramento da empresa

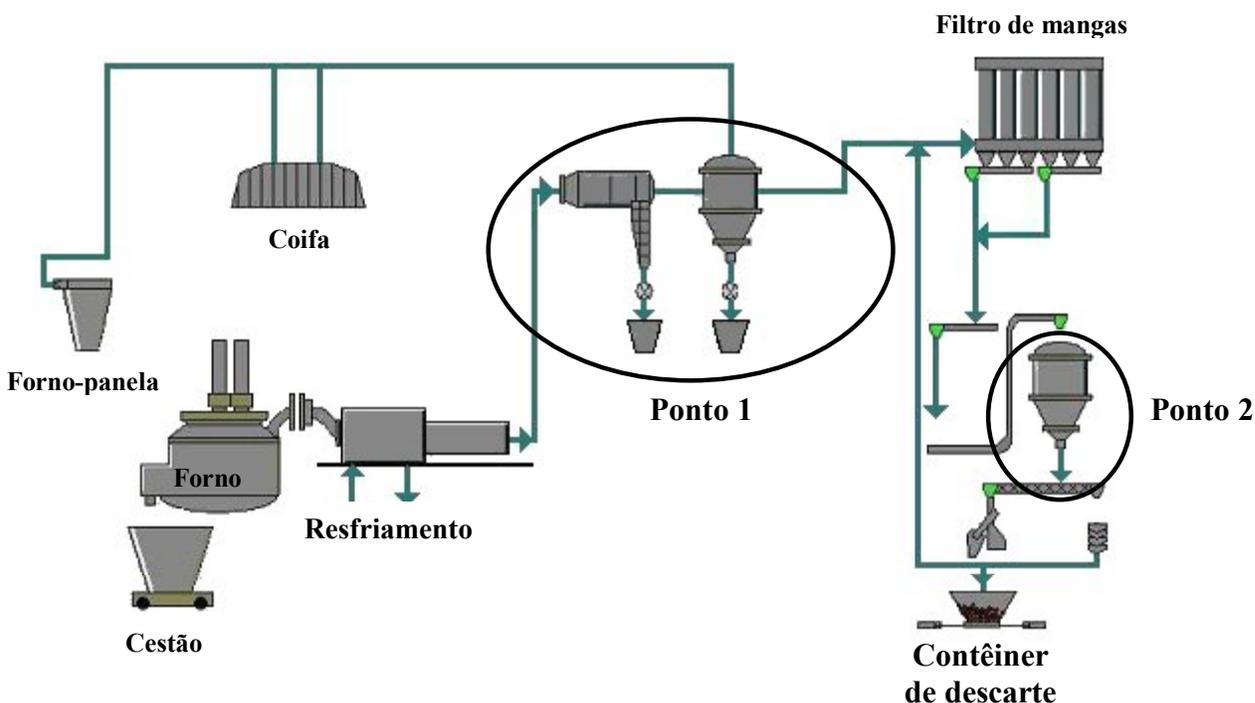


Figura 3 - Representação esquemática do sistema de despoeiramento.

Os pontos 1 e 2 vistos no esquema da figura 3 referem-se a 2 pontos de coletas de amostras existentes anteriormente na empresa. Atualmente, devido à otimização do funcionamento do sistema de despoeiramento, o ponto de coleta representado pelo ponto 1 foi fechado. As amostras antes coletadas no ponto 1 e no ponto 2 passaram a ser retiradas num ponto único, onde está localizado o ponto 2. O material é acumulado em um contêiner até que este esteja cheio, após é retirado e levado para o local de estocagem.

Uma amostra representativa foi retirada do contêiner, e a seguir ela foi quarteada e separada para os procedimentos experimentais referentes à etapa de caracterização e

redução carbotérmica. A figura 4 mostra uma amostra do PAE utilizado nos experimentos.



Figura 4 –PAE utilizado nos experimentos

### 3.2 Caracterização dos materiais

As seguintes técnicas foram utilizadas na caracterização dos materiais:

- a) Análise granulométrica;
- b) Análise química via Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma – ICP;
- c) Análise química via-úmida;
- d) Análise química para determinação do teor de carbono;
- e) Difração de raios-x;
- f) Espectroscopia Mössbauer;
- g) Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- h) Análise por dispersão de energia (EDS);

A tabela 5 mostra as técnicas que foram utilizadas na caracterização do PAE e das amostras reduzidas.

Tabela 5 – Técnicas utilizadas na caracterização do PAE e das amostras reduzidas.

Técnicas	PAE	Amostras reduzidas
Análise granulométrica	X	
Análise química via Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma – ICP	X	X
Análise química via-úmida		X
Análise química para determinação do teor de carbono		X
Difração de raios-x	X	X
Espectroscopia Mössbauer	X	X
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	X	X
Análise por dispersão de energia (EDS)	X	X

A seguir tem-se a descrição das técnicas citadas na tabela 5:

a) Análise granulométrica

Através desta técnica pode-se avaliar a distribuição granulométrica das partículas do PAE, assim como o diâmetro médio das mesmas. O equipamento utilizado para determinação granulométrica foi um granulômetro a laser marca Cilas modelo 1064.

b) Análise química via Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma – ICP

A caracterização química do PAE envolveu a determinação dos elementos de interesse específico ferro, zinco, cálcio, cromo e magnésio. No caso das amostras reduzidas somente os elementos ferro e zinco foram determinados.

Os elementos majoritários (Fe e Zn) foram analisados, pois são de maior interesse para o estudo de redução, utilizando agentes redutores a base de carbono, para obtenção de concentrado ferroso (GONÇALVES et al 2002). Os elementos Ca, Cr e Mg foram analisados por terem sido identificados nos resultados analíticos de caracterização estrutural formando fases como,  $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , BREHM et al (2001) e  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , (HECK et al 2000).

Para análise destes elementos utilizou-se a técnica de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma – ICP. Conforme sugerido por BREHM et al (2002) para digestão

completa do PAE realizou-se uma adaptação do método usado. Ao invés de utilizar a digestão via chapa elétrica (tempo de execução  $\cong$  3 horas), foi utilizada a digestão via forno de microondas. O tempo de execução desta etapa nesse equipamento é de 45 minutos e os resultados obtidos são os mesmos.

No fluxograma da figura 5 encontra-se a metodologia empregada para a digestão do PAE.

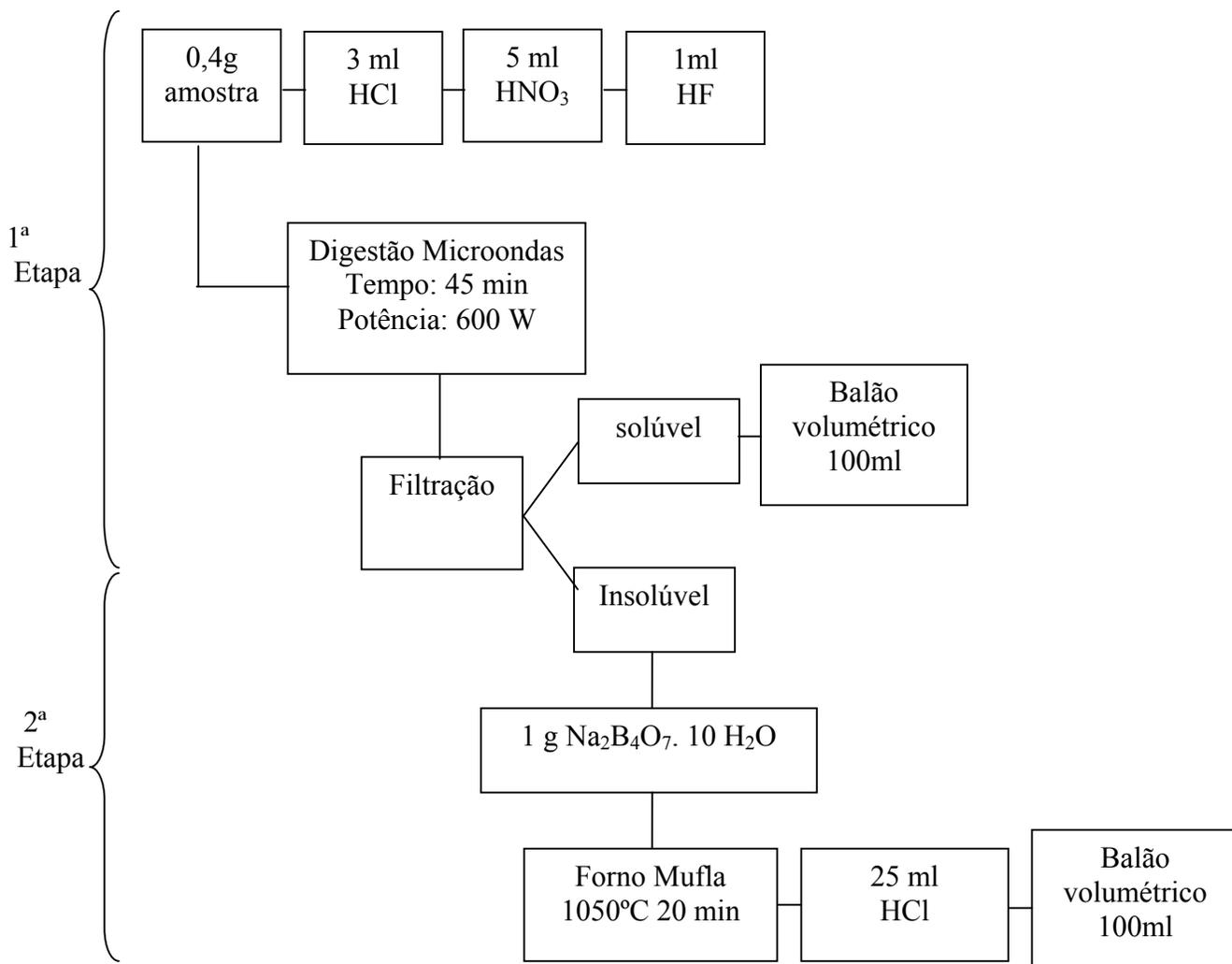


Figura 5- Metodologia empregada para a digestão do PAE.

Depois de digeridas as amostras foram enviadas para o laboratório de Geoquímica da Área de Conhecimento e Aplicação em Geologia da Universidade do Vale do Rio dos Sinos.

c) Análise química via-úmida

Nas amostras reduzidas foi determinado o percentual de ferro total e metálico por análise química via úmida por titulação, baseado na NBR 8741 (NBR 8741, 1985). Nesta técnica foram analisadas duas amostras para cada tempo de redução estudado. Utilizou-se metodologia para análise química de produto (ferro-esponja) de redução de óxidos de ferro a alta temperatura no estado sólido. A quantidade de ferro total ( $Fe_{total}$ ) que está na forma metálica ( $Fe^0$ ), expressa em porcentagem de massa será dada por:

$$\frac{Fe^0 \times 100}{Fe_{total}}$$

$$Fe_{total}$$

que é por definição o grau de metalização – GM (%)

#### d) Análise química para determinação do teor de carbono

O teor de carbono nas amostras reduzidas nos tempos zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C foi avaliado via analisador quantitativo de carbono e enxofre da marca Leco CS-244.

#### e) Difração de raios-x

A caracterização estrutural das amostras foi realizada através de análise de difração de raios-x em um aparelho marca SIEMENS modelo D 500, no Instituto de Física da UFRGS. As amostras foram moídas em um gral de ágata para que os grãos estivessem numa granulometria abaixo de 400 mesh. As difratometrias de raios-x foram efetuadas com fonte de cobre, cujas medições foram de 2 a 140°, num passo de 0,05 e tempo de 1s em cada passo. A identificação das fases foi realizada através do software X-Pert da Philips.

A difratometria de raios-x fornece um método rápido e preciso para identificar as fases cristalinas de uma material. É uma análise considerada como a “impressão digital” de um composto cristalino, onde também os componentes de uma mistura podem ser identificados individualmente (WILLARD, 1981).

Nesta técnica, se um feixe de radiação monocromática é direcionado em um material cristalino, observa-se a reflexão e difração de raios -x em vários ângulos com relação ao feixe primário. A relação entre o comprimento de onda do sinal de raios-x,  $\lambda$ , o ângulo de difração,  $2\theta$ , e a distância entre cada conjunto de planos atômicos do reticulado

cristalino,  $d$ , é obtida pela equação de Bragg,  $n\lambda = 2d \sin\theta$ , onde  $n$  representa a ordem de difração. A partir desta equação pode-se calcular as distâncias interplanares do material cristalino em estudo. Os espaçamentos interplanares dependem somente da dimensão das células unitárias dos cristais enquanto que as intensidades dos raios difratados são uma função da localização dos átomos na célula unitária. Desta forma um composto pode ser identificado comparando os espaçamentos interplanares e as intensidades dos picos da amostra com os padrões de DRX. Embora métodos de difração sejam usados para análise quantitativa, é mais usual a sua utilização na identificação qualitativa das fases cristalinas (SIBILIA, 1988).

#### f) Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é um método de análise quantitativa descoberto em 1958 por Rudolph Mössbauer\*. O efeito Mössbauer ou Ressonância Nuclear Gama é uma técnica não destrutiva de análise, amplamente utilizada no estudo de sólidos.

A importância do efeito Mössbauer, como técnica está na precisão com que se pode comparar as energias de raios- $\gamma$  absorvidos. O fator que limita essa precisão é a largura de linha. O uso prático desta propriedade depende das condições a serem satisfeitas a fim de que o Efeito Mössbauer possa ser observado. Em resumo estas condições são:

- o átomo (ou íon) em estudo deve fazer parte de uma rede cristalina, para evitar os efeitos de recuo;
- a energia do raio- $\gamma$  deve ser baixa (de 10 a 100 keV) de forma que um número apreciável de emissões- $\gamma$  sem recuo possa ser obtido;
- a vida média  $\tau$  do estado excitado deve estar no intervalo de  $10^{-6}$  a  $10^{-11}$  segundos. Para tempos maiores, as linhas são muito estreitas para serem detectadas e para tempos menores, a linha será muito larga e se perderá na flutuação estatística durante a detecção;
- a temperatura de Debye  $\theta_D$  do sólido absorvente deve ser alta; e

---

\* R. L. Mössbauer, por esse trabalho, recebeu o Premio Nobel de Física de 1961.

- o coeficiente de conversão interna deve ser o menor possível, para assegurar que uma parte apreciável de decaimentos se manifeste por emissão de raios- $\gamma$ ;

O número de isótopos nos quais o efeito Mössbauer pode ser estudado é, atualmente, de cerca de meia centena. Entretanto alguns deles não satisfazem estritamente a todas as condições enumeradas acima. O  $^{57}\text{Fe}$ , resultante do decaimento do  $^{57}\text{Co}$  por captura de elétrons é o isótopo mais difundido, pois sua transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental é a que melhor satisfaz as condições requeridas para observação do Efeito Mössbauer.

O Efeito Mössbauer é uma técnica não destrutiva de análise. As amostras a serem estudadas podem estar na forma de pó, lâminas ou mesmo em blocos. (SILVA 1977). A geometria adotada em uma experiência Mössbauer é escolhida em função do tipo de amostra que se quer analisar.

Em comparação à difratometria de raios-x, a espectroscopia Mössbauer pode detectar, seletivamente, quantidades menores de compostos ( $\cong 1\%$ ) e ainda evidenciar a presença de pequenas deformações locais, a existência de vacâncias no entorno dos sítios ocupados pelo núcleo Mössbauer, o que é muitas vezes de difícil observação no difratograma de raios-x.

Entretanto, como qualquer outra técnica, o problema deve ser simplificado ao máximo antes de ser atacado, valendo como regra geral, o fato de uma amostra complexa a ser analisada, sempre que possível, passar por algum tipo de separação, a fim de reduzir a imprecisão dos ajustes. Neste caso a solução do problema estudado pode vir pela comparação do espectro da amostra total com os espectros mais simples de suas frações. Mas se, mesmo com a separação das amostras, a identificação não puder ser feita, normalmente, medidas a diferentes temperaturas elucidam a questão, (Silva. M. T. X, 1977).

Neste trabalho a técnica de espectroscopia Mössbauer foi utilizada para determinação das fases óxidas ferrosas e do ferro metálico no PAE e nas amostras reduzidas. No caso das amostras reduzidas foram analisadas duas amostras para cada tempo de redução estudado.

Na realização deste ensaio foi usado um espectrômetro Mössbauer convencional de aceleração constante do Instituto de Física da UFRGS. A fonte utilizada foi de  $^{57}\text{Co}$

numa matriz de Rh e um contador proporcional Kr(CO<sub>2</sub>) foi usado como detector. A escala de velocidade foi calibrada com folha de ferro <sup>57</sup>Fe de 6 µm de espessura. Os espectros Mössbauer das amostras analisadas foram obtidos na temperatura ambiente.

Todo o processo de tratamento de dados foi realizado com uma versão para Windows do programa Btall, cujo algoritmo é apresentado no diagrama de blocos da

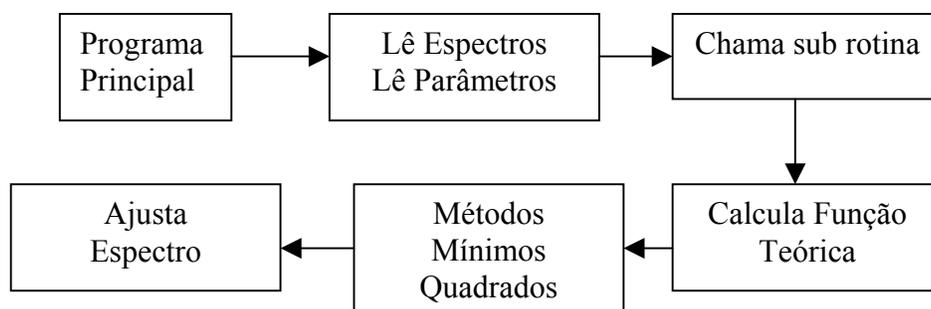


figura 6.

Figura 6 – Diagrama de blocos do programa de ajuste. Fonte: BARCELLOS, C. M. O., (2001).

#### g) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de avaliar a estrutura das partículas e a morfologia do PAE e das amostras reduzidas. Para observação das partículas e da morfologia o resíduo foi embutido em resina orgânica de cura a frio. Posteriormente a amostra foi lixada (lixa 1000) e polida com pasta de diamante (4 µm e 1µm). Após a preparação a amostra foi metalizada com carbono para ser observada no MEV.

#### h) Análise por dispersão de energia (EDS)

Foi realizada uma análise qualitativa dos elementos presente no PAE e nas amostras reduzidas por meio de um detector acoplado ao MEV. A distribuição dos principais elementos presentes no PAE foi avaliada através de análise digitalizada de mapeamento de raios-x. No caso do mapeamento, foi fabricado um briquete da amostra o qual foi embutido em resina orgânica, lixado, polido e metalizado com carbono.

### 3.3 Ensaios de redução

#### 3.3.1) Redutor

A fonte de carbono utilizada neste trabalho foi um carvão proveniente da mina de Faxinal do estado do Rio Grande do Sul. O carvão utilizado nos experimentos apresentava granulometria onde 100% das partículas estavam abaixo de 200 mesh. A tabela 6 apresenta a análise imediata do carvão. A tabela 7 mostra a composição química das cinzas do carvão.

Tabela 6 – Análise imediata do carvão utilizado nos experimentos de redução.

Constituinte	Composição (%)
Cinzas base seca	17,00
Matéria Volátil base seca	33,01
Carbono fixo base seca	49,99
Enxofre Total base seca	1,30

Tabela 7 – Composição química das cinzas do carvão utilizado nos experimentos de redução.

Constituinte	Composição (%)
SiO <sub>2</sub>	70,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,60
K <sub>2</sub> O	1,20
NaO	0,10
TiO	1,40
CaO	1,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05
MgO	0,44

Obs.: Dados da Copelmi

### 3.3.2) Quantidade de redutor utilizada nos ensaios de redução

Calculou-se o conteúdo estequiométrico de carbono necessário a redução das principais fases óxidas presentes no PAE.

As fases óxidas ferrosas foram determinadas através das análises de espectroscopia Mössbauer e análise química do PAE. A partir de uma correlação entre estas duas análises foram determinados os percentuais das fases Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> presentes no PAE.

A fase  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$  identificada na técnica de espectroscopia Mössbauer não foi considerada nos cálculos, pois por esta técnica não pode ser quantificada com exatidão.

A fase  $\text{ZnO}$  não identificada na difração de raios-x foi considerada nos cálculos de determinação de carbono. A técnica de espectroscopia Mössbauer determina a quantidade de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  e, portanto indiretamente possibilitou que a quantidade da fase  $\text{ZnO}$  pudesse ser calculada.

Não foi considerada a presença de fases com os elementos Si, Mn, Cd e Pb. Estes elementos não foram determinados na análise química e conforme BREHM et al (2001) eles estão presentes em quantidade minoritária no PAE.

A quantidade estequiométrica de carbono foi determinada a partir do somatório das reações parciais de redução de cada óxido e da reação de Boudouard, conforme mecanismo sólido-sólido com intermediário gasoso apresentado no item 2.4.

A variação de energia livre de formação de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) na temperatura de  $1050^\circ\text{C}$  foi determinada para as reações de redução por meio de software termodinâmico FactSage. Somente foram consideradas no cálculo da quantidade de carbono as reações com  $\Delta G^0$  menor que zero, ou seja, que são espontâneas de ocorrer na temperatura estudada.

Os ensaios de redução foram realizados com 50% de carbono em excesso em relação à quantidade estequiométrica de carbono das reações com  $\Delta G^0$  menor que zero. A tabela 8 mostra o valor do percentual de carbono estequiométrico calculado e o percentual de carbono utilizado nos ensaios de redução.

Tabela 8 – Percentual de carbono estequiométrico e utilizado nos ensaios de redução.

% C estequiométrico (%)	%C utilizado nos ensaios (%)	Cfixo/Fetotal (%)
9,25	13,88	0,28

### 3.3.3) Montagem dos experimentos de redução.

A mistura de PAE + carvão foi efetuada num equipamento conhecido por Agitador de Wagner. Os reagentes foram misturados durante 2h para garantir boa homogeneização. A figura 7 mostra uma foto do equipamento utilizado.



Figura 7 – Equipamento utilizado para homogeneização da mistura de PAE + carvão.

Depois de homogeneizada a mistura era colocada em cadinhos de alumina, cujas dimensões médias eram as seguintes:

- Altura: 41,06 mm;
- Diâmetro interno: 27,20 mm.

Em cada experimento foram utilizados três cadinhos de alumina com 10g de amostra em cada um. Os cadinhos tampados foram colocados num suporte dentro de uma câmara de grafite. As figuras 8, 9 e 10 mostram fotos dos cadinhos, das tampas e da câmara de grafite utilizada nos experimentos.



Figura 8 – Cadinhos de alumina utilizados nos experimentos de redução.



Figura 9 – Tampas de alumina utilizadas nos experimentos de redução.



Figura 10 – Câmara de grafite utilizada nos experimentos.

Para realização dos experimentos foi utilizado um forno elétrico, marca Sanchis com elementos de aquecimento de dissiliceto de molibdênio. A figura 11 mostra o forno empregado neste trabalho.



Figura 11 – Forno elétrico utilizado nos experimentos de redução.

#### 3.3.4) Pré testes

Experimentos preliminares foram realizados com o intuito de aprimorar e dominar operacionalmente o equipamento a ser utilizado. Primeiramente realizou-se o levantamento do perfil térmico do forno desde a temperatura ambiente até a temperatura de 1000°C com permanência de 60 minutos nesta temperatura. Este levantamento foi realizado com o intuito de avaliar a diferença entre a temperatura interna da câmara de grafite e a temperatura do forno. Neste procedimento colocou-se dentro da câmara de grafite 3 cadinhos de alumina com uma mistura de PAE e carvão. O levantamento do perfil do forno foi realizado através da colocação de um termopar dentro da câmara que marcava a temperatura no centro da mesma. A temperatura do forno foi monitorada por meio de um termopar já localizado próximo as resistências do mesmo. Observou-se que a temperatura do forno eleva-se rapidamente durante os primeiros minutos, enquanto a temperatura da câmara aumenta lentamente. Com cerca de 25 minutos de ensaio as temperaturas tornam-se iguais, e a partir deste ponto a temperatura da câmara passa a ser maior do que a do forno.

Quando a temperatura do forno atinge 1000°C há uma diferença de aproximadamente 80°C entre as temperaturas, chegando esta discrepância a 100°C no final do ensaio. Isto pode ser visto na Figura 12 onde estão plotados os valores para as temperaturas durante o tempo do aquecimento.

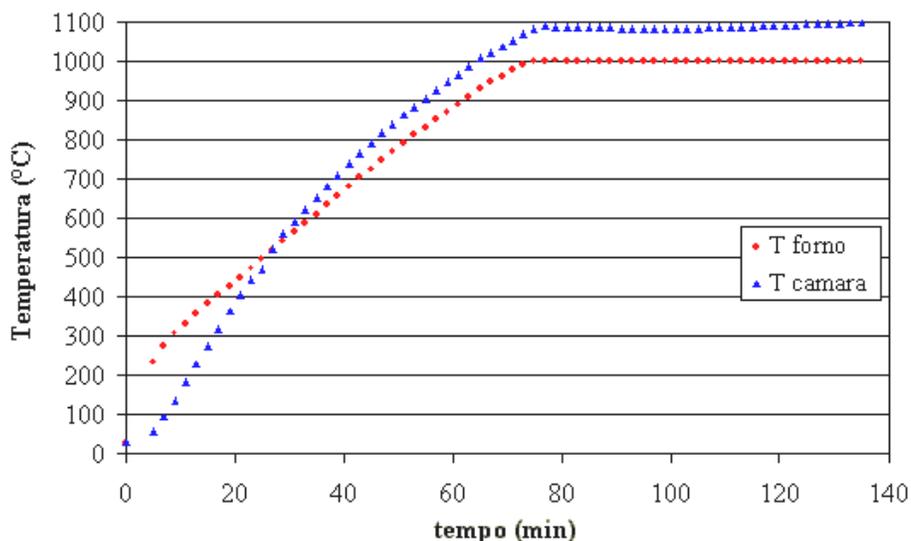


Figura 12 – Perfil de aquecimento do forno e da câmara com a carga desde a temperatura ambiente até 1000°C com permanência de 60 minutos nesta temperatura.

Conhecido o comportamento térmico do forno e da carga foi determinado experimentalmente a operação de carregamento da câmara com os cadinhos no forno. Adotou-se a seguinte metodologia:

- acionamento do forno até a temperatura de 1200°C e manutenção na mesma por 15 minutos;
- desligamento do forno para carregamento da carga e acoplamento do termopar e do tubo para entrada do gás nitrogênio. Com este procedimento o forno resfriava até a temperatura de 710°C +/- 50°C;
- acionamento do forno até a temperatura de 950 +/- 20°C, pois como observado anteriormente a temperatura da câmara apresenta cerca de 100°C a mais em relação a do forno. A temperatura da câmara, então, se eleva até a temperatura de manutenção desejada (1050°C).

O monitoramento da temperatura da câmara e do forno durante os ensaios foi realizado quando do acionamento do forno, quando este estava na temperatura de  $710^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ . A câmara quando colocada no forno rapidamente atinge, nos primeiros minutos, a temperatura de  $190^{\circ}\text{C} \pm 50$ . Com cerca de 9 minutos de ensaio as temperaturas igualam-se, passando a temperatura da câmara a acompanhar o aquecimento linear do forno com uma defasagem de  $100^{\circ}\text{C}$ , até o tempo de manutenção desejado na temperatura estudada. A repetitividade dos perfis de aquecimento foi boa, apresentando pequenos desvios apenas na temperatura a qual o forno atinge, quando do resfriamento, devido ao carregamento da carga e acoplamento do termopar e do tubo de nitrogênio. A figura 13 apresenta os dados de temperatura plotados durante um dos levantamentos do perfil de aquecimento utilizados nos ensaios de redução. Este perfil foi registrado com tempo de permanência de 15 minutos na temperatura de  $1050^{\circ}\text{C}$ .

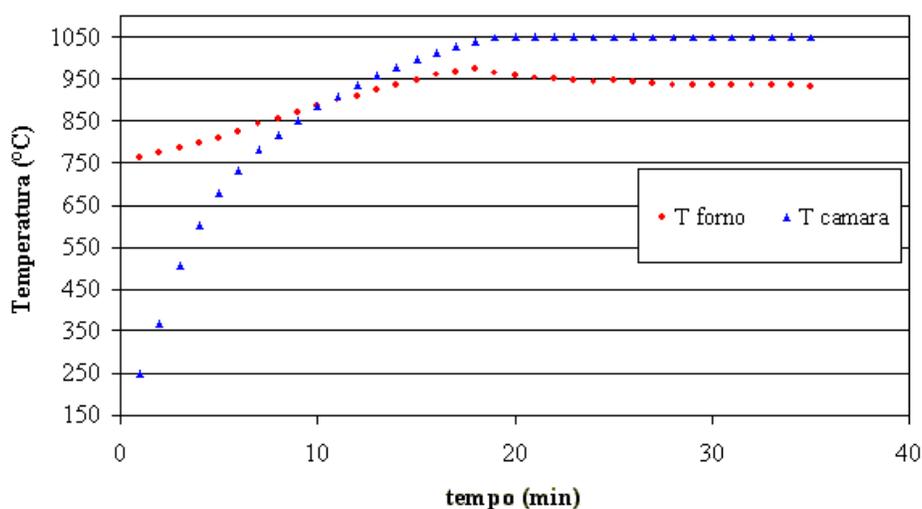


Figura 13 – Perfil de aquecimento do forno e da câmara com a mistura de PAE + carvão utilizado nos ensaios de redução. Este perfil foi registrado com tempo de permanência de 15 minutos na temperatura estudada ( $1050^{\circ}\text{C}$ ).

### 3.3.5) Sistemática Experimental

A sistemática empregada nos ensaios ficou estabelecida uma vez determinadas as condições de operação do sistema, através dos pré-testes.

O acompanhamento da redução ao longo do tempo na temperatura de  $1050^{\circ}\text{C}$  foi realizado através de ensaios de interrupção, isto é, a redução é interrompida (a câmara

com os cadinhos é retirada do forno e resfriada) e analisada para o tempo correspondente a duração do ensaio. Para um tempo subsequente torna-se necessário, portanto uma nova experiência sob as mesmas condições, diferindo da anterior apenas por um adicional de tempo  $\Delta t$  antes da interrupção.

Os tempos de redução estudados foram 15, 30 e 60 minutos. Os tempos foram tomados a partir do instante em que se atingiu a temperatura de  $1050^{\circ}\text{C}$ , que passou a ser o instante  $t=0$ . Assim o instante  $t=0$  representa a primeira interrupção, necessária para a avaliação da redução existente no início do processo.

A sistemática experimental para os ensaios de redução pode ser descrita como:

- a) pesagem da mistura de PAE + carvão;
- b) acionamento do forno até a temperatura de  $1200^{\circ}\text{C}$  com tempo de manutenção nesta temperatura por 15 minutos para todos os ensaios de redução. O procedimento experimental do forno nos ensaios foi descrito no item 4.3.2.1.
- c) carregamento da câmara com os cadinhos no forno;
- d) acoplamento do tubo para entrada do gás nitrogênio na câmara de grafite;
- e) acoplamento do termopar para controle da temperatura da câmara;
- f) contagem do tempo a partir do instante em que a câmara atinge a temperatura de  $1050^{\circ}\text{C}$ ;
- g) desligamento do forno para interrupção do ensaio no tempo desejado;
- h) retirada do tubo de nitrogênio e termopar da câmara;
- i) retirada da câmara do forno para a etapa de resfriamento;
- j) colocação da câmara sobre uma bancada e acoplamento do tubo de nitrogênio na mesma para resfriamento sob atmosfera inerte até a temperatura ambiente;
- k) Abertura da câmara e pesagem dos cadinhos;
- l) Preparação das amostras reduzidas para a etapa de caracterização química, morfológica e estrutural.

As figuras 14 a 17 mostram respectivamente fotos das etapas de retirada do tubo de nitrogênio e termopar da câmara, retirada da câmara do forno e resfriamento das amostras.



Figura 14 – Retirada do termopar e tubo com  $N_2$  da câmara.



Figura 15 – Retirada da câmara do forno.



Figura 16 – Colocação da câmara em bancada para início do resfriamento.



Figura 17 – Acoplamento do tubo com  $N_2$  na etapa de resfriamento.

A duração de cada experimento foi proporcional aos tempos de redução estudados:

- t zero: em média 19 minutos;
- t 15: em média 33 minutos;
- t 30: em média 49 minutos;
- t 60: em média 80 minutos.

Para cada ensaio de redução, o tempo necessário para a etapa de resfriamento das amostras até a temperatura ambiente foi de 135 minutos.

Para os tempos de redução avaliados, cada ensaio de interrupção foi repetido pelo menos uma vez. Sendo que para cada tempo estudado 6 amostras foram obtidas, 3 vias referentes a cada ensaio realizado.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do PAE

#### a) Análise granulométrica.

O resultado da análise da distribuição das partículas do PAE está mostrado na Figura 18.

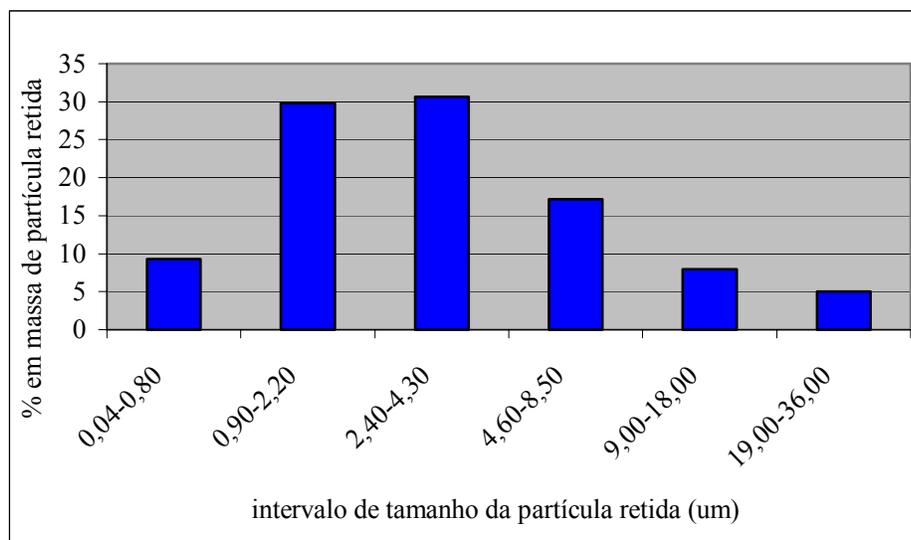


Figura 18 – Distribuição granulométrica do PAE

O tamanho médio de partícula encontrado para o PAE foi de 1,88  $\mu\text{m}$ . Percebe-se pela figura 18 que o PAE possui uma distribuição de partículas heterogêneas, com 60% das partículas entre as granulometrias de 0,90  $\mu\text{m}$  e 4,30  $\mu\text{m}$ . A distribuição irregular das partículas do PAE está em concordância a bibliografia, (MANTOVANI et al 1998 e SOFILIC et al 2004).

#### b) Análise química via ICP

O resultado da análise química do PAE é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Composição química do PAE

Elemento	% (em massa)
Fe	48,96
Zn	9,24
Ca	3,28
Cr	2,90
Mg	1,65

De acordo com a literatura, para PAE gerado na produção de aço carbono os teores de zinco estão entre 11,12 e 26,9%. Já para PAE gerado na produção de aço inoxidável os teores encontram-se na faixa de 1,77 a 6,22%, (KEYSER et al 1981). A empresa geradora do PAE utilizado neste trabalho possui como característica a produção de aços chamados especiais. As qualidades de aços produzidas pela Gerdau Aços Finos Piratini são:

- Aços para construção mecânica: aqueles em que estão presentes o C e os elementos Mn, Si, P e S, nos teores normais. Esses podem ser classificados em aços-liga de alto, médio e baixo teor de liga e aços ao carbono.
- Aços inox: possuem elevados teores de Cr ou Cr-Ni.
- Aços ferramentas: caracterizados por alta dureza à temperatura ambiente. Apresentam elementos de liga, em teores elevados, tais como W, Cr, V, Mo, Co e outros.

Os teores dos elementos Fe e Zn encontrados no PAE são intermediários aos valores encontrados na literatura, o que se mantém coerente em função da empresa utilizar tanto sucata misturada (aços ao carbono) como sucata selecionada (aço inoxidável e ferramenta).

### c) Difração de raios-x

A figura 19 mostra o espectro de difração obtido para o PAE.

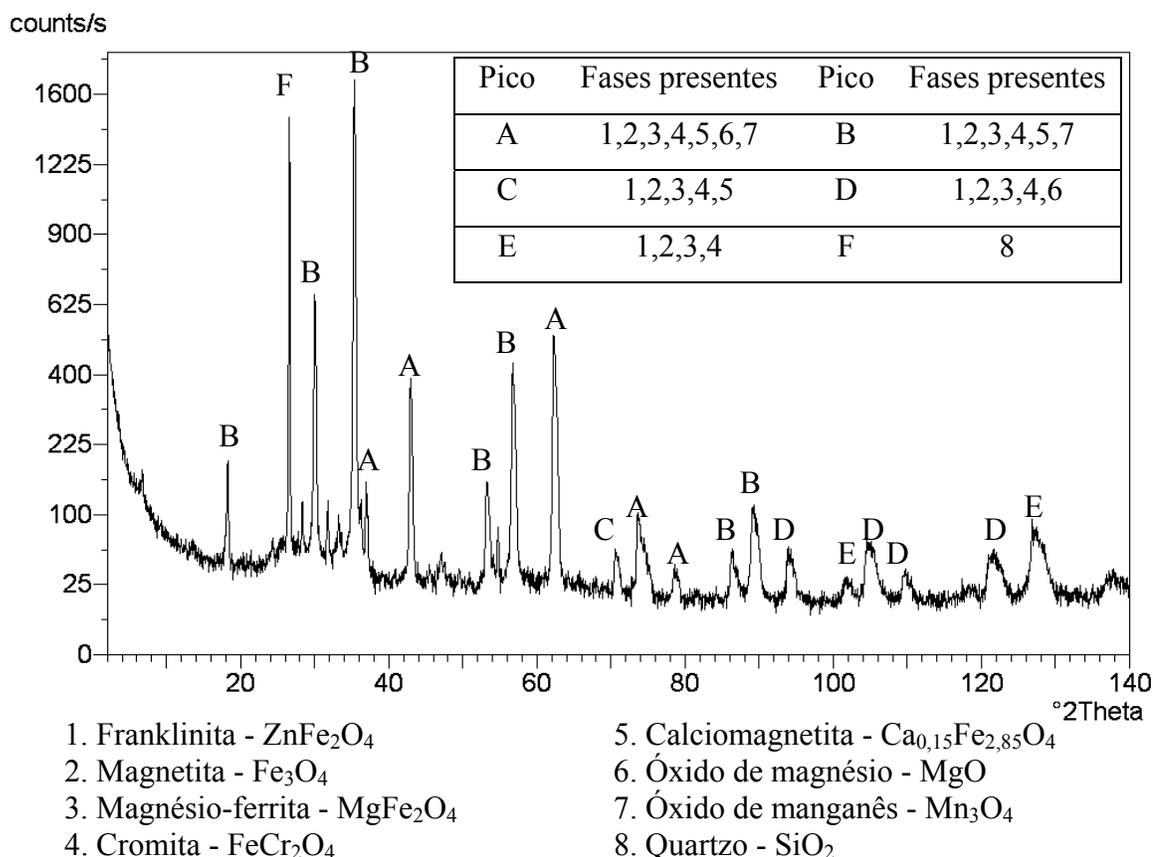


Figura 19 – Difratoograma do PAE.

De acordo com a Figura 19 observa-se a presença das fases  $ZnFe_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $MgFe_2O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$  e  $Ca_{0,15}Fe_{2,85}O_4$  no difratograma do PAE. Nota-se que os picos destas fases, exceto da  $SiO_2$ , estão sobrepostos. HECK et al (2000) também observou esta sobreposição de picos. A existência destes picos sobrepostos coloca em dúvida a presença destas fases.

Para um conhecimento aprofundado das fases presentes no PAE faz-se necessário o uso de outras técnicas como, por exemplo, espectroscopia Mössbauer e MEV com EDS acoplado. A técnica de espectroscopia Mössbauer foi utilizada para quantificação e confirmação de quais fases óxidas ferrosas,  $ZnFe_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $MgFe_2O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ ,  $Ca_{0,15}Fe_{2,85}O_4$  estão presentes.

O pico da fase  $SiO_2$ , observado na figura 19 aparece sem sobreposição, o que permite concluir que esta fase está presente no PAE. Além disso, o  $SiO_2$  possui um arranjo cristalino bem definido, o que favorece a detecção deste composto via DRX.

A fase ZnO não foi encontrada no difratograma mostrado na Figura 19. Nos estudos de caracterização estrutural do PAE através da técnica de difração de raios-x, diversos autores têm observado a presença desta fase, (KANARI et al 2002, SOFILIC et al 2004). A ausência desta fase no difratograma sugere que, pelo fato do percentual de zinco nesta amostra ser relativamente menor em relação a outros PAE analisados ocorresse uma diminuição na quantidade da fase ZnO, conforme determinado também por TAKANO et al (1999) e XIA e PICKLES (1999).

Para os compostos MgO e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> os picos de identificação encontram-se sobrepostos aos picos que caracterizam outras fases. A baixa concentração do elemento Mg (2,21%) e esta sobreposição de picos sugerem que o composto MgO pode não estar presente no PAE. Quanto ao elemento Mn, este não foi analisado na amostra devido à baixa concentração deste em amostras de PAE anteriormente estudadas. BREHM (2003) constatou que a concentração do elemento Mn variou de 1,40 até no máximo 1,83% nas amostras de PAE, provenientes da mesma indústria geradora do PAE utilizado neste trabalho, num espectro de 10 amostras coletadas num período de 06 meses. A sobreposição dos picos da Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e a possível baixa concentração deste elemento sugerem que esta fase pode também não estar presente no PAE.

#### d) Espectroscopia Mössbauer

A figura 20 mostra o espectro Mössbauer obtido para a amostra de PAE. As fases óxidas ferrosas encontradas bem como o conjunto de parâmetros Mössbauer obtido no ajuste dos dados é apresentado na Tabela 10.

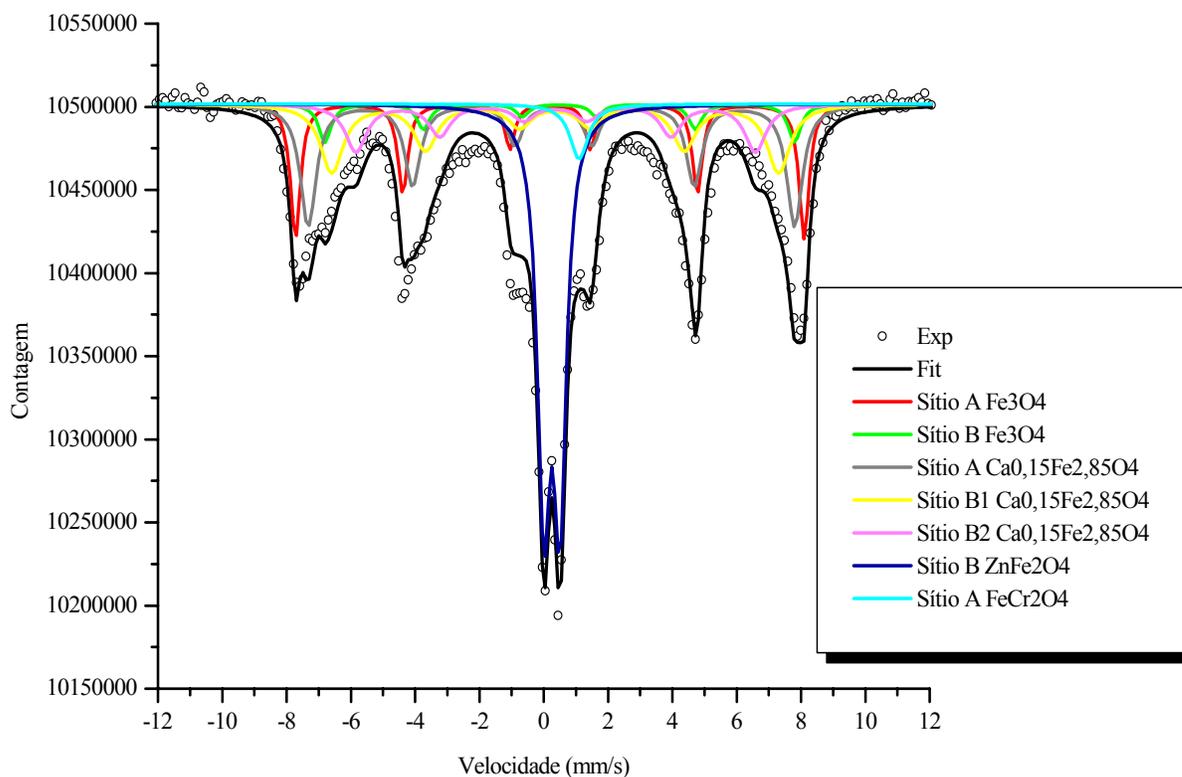


Figura 20 – Espectro Mössbauer do PAE

Tabela 10 – Fases encontradas na espectroscopia Mössbauer e parâmetros Mössbauer (campo hiperfino  $H$ , deslocamento isomérico em relação ao ferro  $\delta/Fe$ , desdobramento quadrupolar  $\Delta E_Q$ ) e larguras de linha  $\Gamma$  utilizadas no ajuste do PAE à temperatura ambiente.

Amostra	Fase		$H$ (kOe)	$\delta/Fe$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)
PAE	$Fe_3O_4$	Sítio A	491	0,30	-0,01	0,37
		Sítio B	453	0,60	0,01	0,47
	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - Sítio B		-	0,35	0,50	0,47
	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - Sítio A		-	-	1,1	0,70
	$Ca_{0,15}Fe_{2,85}O_4$	Sítio A	470	0,38	-0,06	0,59
Sítio B		408	0,47	0,01	0,83	

Observa-se que o número de contagens obtidas no espectro do PAE visto na figura 20, foi da ordem de 10 milhões. O número de contagens por canal, necessário para a obtenção de um bom espectro, varia muito de uma amostra para outra. Normalmente para um absorvente de ferro metálico o número de contagens varia de 100 a 200 mil. O número de contagens por canal depende, entre outros fatores, da intensidade da fonte radioativa e da duração da experiência. O tempo de medida é escolhido de forma que o número de contagens por canal seja suficiente para que os picos de absorção ressonante fiquem claramente definidos, o que por sua vez depende do número de núcleos do  $^{57}\text{Fe}$  existente no absorvente e da rigidez com que estão ligados a rede. A observação do efeito Mössbauer para amostras com pequeno conteúdo de ferro é bastante difícil. Outro fator que pode prejudicar a observação do efeito Mössbauer é a presença de compostos ou elementos que blindem a radiação- $\gamma$  como, por exemplo, chumbo. Nestes casos torna-se necessário aumentar o número de contagens para alguns milhões.

A fase magnésio-ferrita ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), identificada na técnica de difração de raios-x em picos sobrepostos, não foi detectada pela técnica de espectroscopia Mössbauer. Confrontando os resultados via Mössbauer com a quantidade de magnésio encontrada na análise química, sugere-se que esta fase não está presente.

A presença das fases  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$  no PAE foi confirmada por esta técnica.

Somente pela técnica de DRX, não foi possível identificar a forma com que o ferro estava combinado com o oxigênio. É comum a identificação da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  juntamente com a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nos difratogramas mostrados em diversos trabalhos de caracterização estrutural do PAE, (MANTOVANI et al 1998, SOFILIC et al 2004). A técnica de espectroscopia Mössbauer possibilitou o conhecimento de que no PAE estudado no presente trabalho o ferro está combinado, entre outras fases, como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e não como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Os parâmetros Mössbauer obtidos para os sítios A e B da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sítio B da  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  e sítio A da  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  do PAE estão em concordância com os fornecidos na literatura, (GOYA et al 1995, BLUNCSON et al 1994, SILVA 1977). Os sítios identificados pelas letras A e B referem-se ao estado de valência dos íons de ferro na magnetita sendo respectivamente  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+2}$ .

O valor do campo magnético hiperfino (H) referente ao sítio B da  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$  é uma média entre dois valores de campos ajustados. Conforme a figura 20 observa-se que foram fitados dois valores de campos (B1 e B2) para o sítio B da  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ . O cálcio ocupa de forma desordenada o lugar do ferro no sítio B da magnetita e o resultado disto é que para cada célula têm-se diferentes interações hiperfinas e conseqüentemente uma distribuição de campo magnético hiperfino neste sítio (DUBIEL et al 1998).

Conforme BARCELLOS (2001) uma das principais características dos óxidos refere-se a substituição parcial do Fe por outros cátions. No caso da magnetita, alguns cátions têm sido observados em substituição ao ferro:  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Ge}^{+2}$ . As propriedades magnéticas dos óxidos de ferro são bastante afetadas por esta substituição. Geralmente observa-se a redução da temperatura de ordenamento magnético e conseqüentemente a redução do campo magnético hiperfino. A redução do campo hiperfino ocorre porque a presença do cátion produz o enfraquecimento das interações entre os íons de ferro, se for considerado que cada impureza presente na estrutura remove um elemento da ligação  $\text{Fe}^{+3} - \text{Fe}^{+3}$ . A possibilidade de substituição depende da similaridade do raio iônico e das valências dos cátions. De um modo geral, o cátion apropriado deve ter um raio aproximadamente 18% maior ou menor que o raio de alto spin do  $\text{Fe}^{+3}$  (GOLDSCHMIDT 1937).

Valores em torno de 0,50 mm/s são comumente encontrados na literatura, para a largura de linha. Espectros com linhas largas podem indicar, entre outras coisas, má formação da amostra (SILVA 1977).

A tabela 11 mostra a quantificação do ferro nas fases ferrosas encontradas no PAE de acordo com a técnica de espectroscopia Mössbauer.

Tabela 11 – Quantificação do ferro nas fases ferrosas óxidas presentes no PAE de acordo com a espectroscopia Mössbauer.

Fase		(%)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sítio A	15
	Sítio B	5
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - Sítio A		27
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - Sítio A		3
Ca <sub>0,15</sub> Fe <sub>2,85</sub> O <sub>4</sub>	Sítio A	21
	Sítio B1	17
	Sítio B2	11

Como não foi utilizado um programa específico para tratamento dos dados de distribuição de campo referente a fase Ca<sub>0,15</sub>Fe<sub>2,85</sub>O<sub>4</sub>, existe uma imprecisão maior na quantificação desta. O programa atualmente está sendo desenvolvido no laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Instituto de Física da UFRGS. A fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> contém os parâmetros Mössbauer semelhantes a da Ca<sub>0,15</sub>Fe<sub>2,85</sub>O<sub>4</sub>, e conforme a figura 20 esta situada próximo a ela no espectro. Devido à imprecisão na quantificação da Ca<sub>0,15</sub>Fe<sub>2,85</sub>O<sub>4</sub>, a quantidade mostrada na tabela 11 para a fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é duvidosa.

Uma das características mais importantes da técnica de espectroscopia Mössbauer é sua seletividade. Se o isótopo Mössbauer emissor for, por exemplo, o <sup>57</sup>Fe, a absorção ressonante só poderá ocorrer se no absorvente, existirem núcleos idênticos. Assim sendo, mesmo que a amostra apresente uma grande variedade de compostos, somente aqueles que possuem o núcleo Mössbauer em sua constituição serão detectados. Considerando que as amostras de PAE não apresentam somente ferro em sua constituição, os resultados das técnicas de espectroscopia Mössbauer e da análise química elementar (teor de Fe e Zn) foram utilizados para determinar as quantidades das principais fases óxidas (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ca<sub>0,15</sub>Fe<sub>2,85</sub>O<sub>4</sub> e ZnO). A tabela 12 apresenta a composição do PAE de acordo com estas duas técnicas.

Tabela 12 – Quantificação das principais fases óxidas presentes no PAE.

Fases	(%)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	14
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	29
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	6
$\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$	35
$\text{ZnO}$	2

Conforme a tabela 12, a  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$  aparece no PAE com um teor de 35%. Nesta quantidade de  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$  o cálcio está presente com um teor de 0,9%. Levando em conta que a quantidade desta fase foi superestimada na espectroscopia Mössbauer, o teor de cálcio nesta fase é ainda menor. No PAE o teor de cálcio, avaliado via análise química elementar, é de 3,28%. Considerando estes valores, é possível que o cálcio apresente-se em outra fase além da calciomagnetita. A DRX apenas detectou esta fase, mas a utilização de outras técnicas, como MEV com EDS acoplado e análise digital com mapeamento de raios-x podem ajudar na identificação de outras fases.

A  $\text{SiO}_2$ , identificada na difração de raios-x, não foi quantificada, pois o silício não foi avaliado na análise química elementar. O total de fases encontradas no PAE não fechou em 100% porque na análise elementar nem todos os elementos puderam ser analisados. Observa-se na tabela 12 que mais de 80% das fases óxidas apresentam ferro em sua constituição, o que torna atrativo o estudo de técnicas de redução carbotérmica para recuperação deste elemento.

e) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 21 apresenta uma micrografia que mostra a distribuição geral das partículas do PAE.

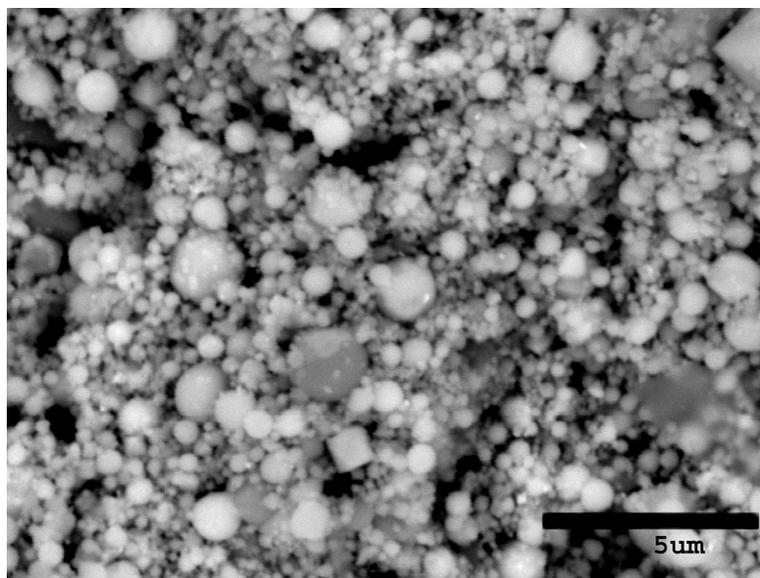


Figura 21 – Micrografia mostrando aspecto morfológico das partículas do PAE. Elétrons retroespalhados. Aumento de 7500X.

Observa-se que as partículas são de diversos tamanhos predominantemente de formato esférico, morfologia esta relacionada com o mecanismo de formação desse material particulado. Esta morfologia observada no PAE está em concordância com diversos autores, (SOFILIC et al 2004, MANTOVANI et al 1998)

Observou-se que algumas partículas apresentavam estrutura dendrítica em seu interior. Para identificar a composição química das mesmas fez-se o EDS nas partículas através de micro-sonda acoplada ao MEV. As figuras 22 e 23 mostram algumas micrografias com estruturas dendríticas e, no caso da Figura 23, a análise realizada através de EDS e o resultado desta análise na tabela 13.

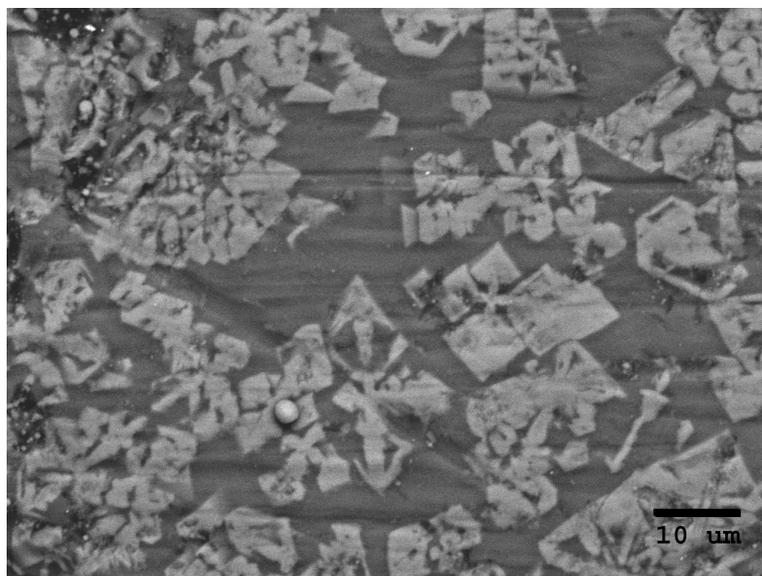


Figura 22 – Micrografia mostrando a estrutura dendrítica de uma partícula do PAE. Elétrons retroespalhados. Aumento de 1500X.

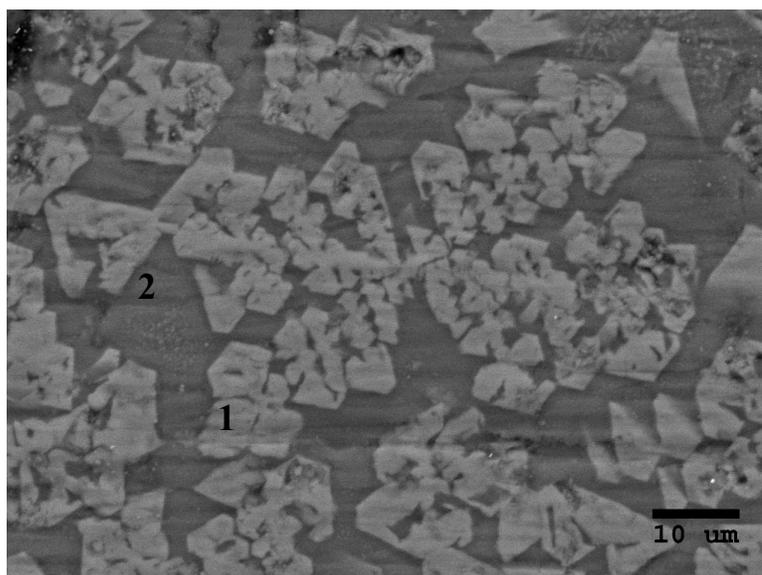


Figura 23 – Micrografia mostrando a estrutura dendrítica de uma partícula do PAE. Elétrons retroespalhados. Aumento de 1500X.

Tabela 13 – Análise química via EDS das áreas identificada na micrografia da Figura 23.

Elemento	Área 1 (%)	Área 2 (%)
Fe	39,84	34,95
Cr	33,62	3,38
O	10,12	13,51
Al	2,54	2,56
Si	0,60	10,93
Mg	5,29	0,38
Mn	5,47	1,50
Ca	2,51	32,79

Verificou-se que na parte mais clara das partículas com precipitados, os elementos ferro, cromo e oxigênio estavam presentes em maior quantidade, enquanto na matriz escura os elementos ferro, cálcio, silício e oxigênio destacavam-se em maior quantidade. CRUELLS et al (1992) também observou via análise por dispersão de energia em uma partícula de PAE a presença de dendritas contendo cromo em sua constituição. MANTOVANI et al (1998) observaram freqüentemente a presença de partículas com estrutura dendrítica em seu interior. Através de EDS verificaram nestas partículas a presença de uma região rica em Ca e Si não apresentando cromo em sua constituição e outra região não tão rica em cálcio e silício, mas, no entanto com cromo. Segundo os autores esta estrutura está muito relacionada com a velocidade de resfriamento que as partículas sofrem desde o momento em que são ejetadas do metal líquido.

A figura 24 mostra uma micrografia de uma região do PAE onde observou-se via EDS a presença de uma fase contendo apenas Si e O.

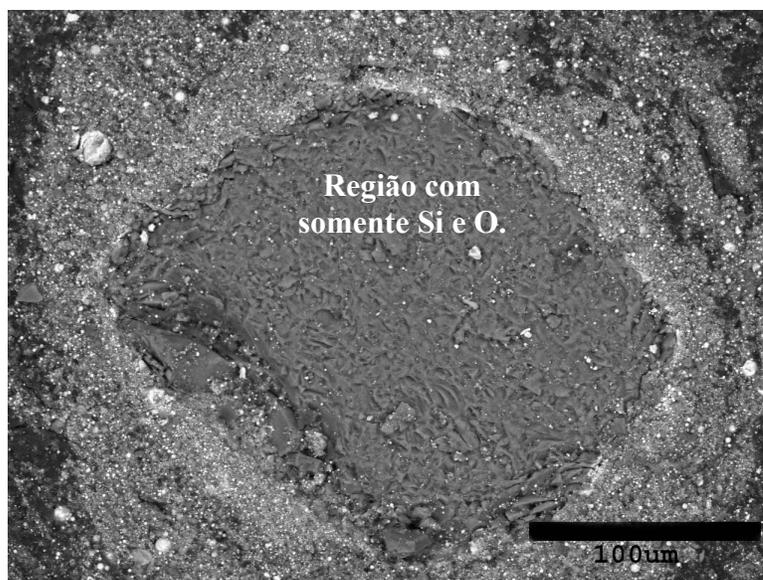


Figura 24 – Micrografia mostrando região com Si e O. Elétrons retroespalhados. Aumento de 400X.

A presença desta fase nos resultados de MEV com EDS acoplado confirma o resultado obtido na DRX, onde verificou-se a existência da sílica no difratograma sem sobreposição de picos.

As figuras 25 e 26 mostram micrografias comumente observadas no PAE. As tabelas 14 e 15 mostram os resultados da análise de EDS realizada nos pontos 1 e 2 das figuras.

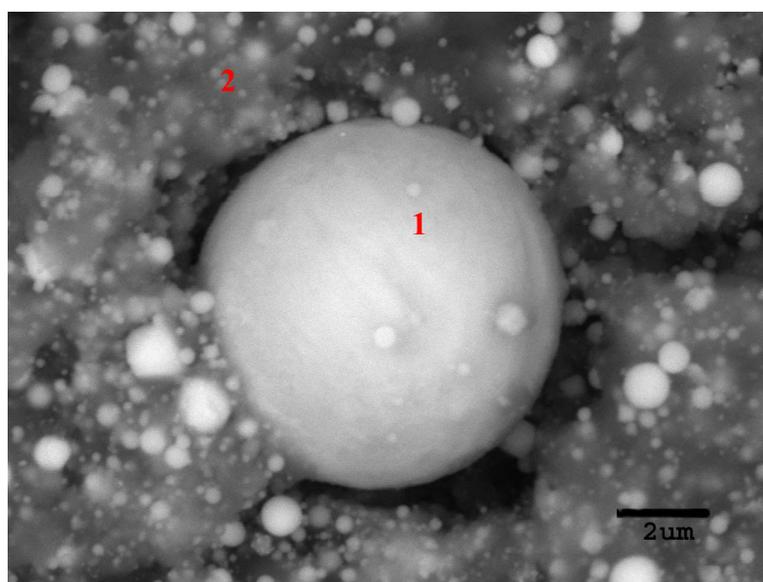


Figura 25 – Micrografia mostrando 2 regiões: 1) rica em ferro e oxigênio; 2) rica em ferro e zinco. Elétrons retroespalhados. Aumento de 8000X.

Tabela 14 – Análise química via EDS das áreas identificada na micrografia da Figura 25.

Elemento	Região 1 (%)	Região 2 (%)
Fe	90,34	59,55
Zn	-	22,63
O	8,41	2,83
Cl	-	2,93
Si	0,25	2,74
Mg	-	1,58
K	-	2,00
Ca	0,39	1,91
Cr	0,62	2,62
S	-	1,21

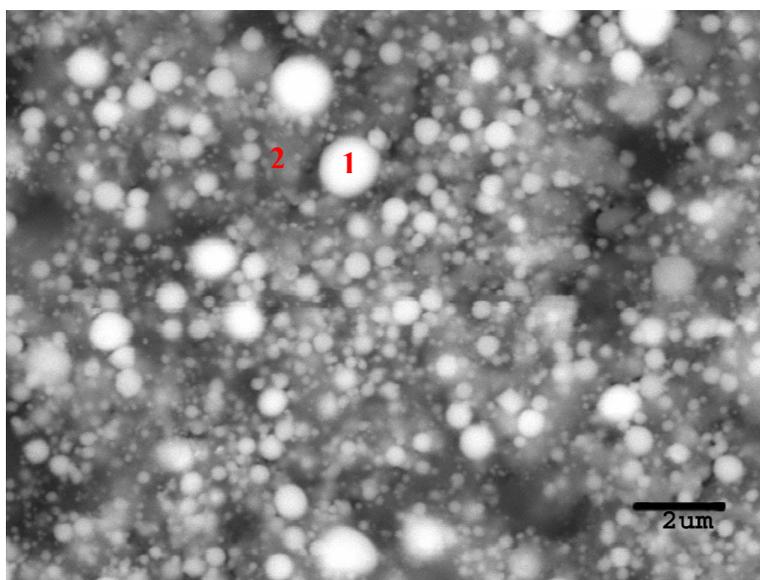


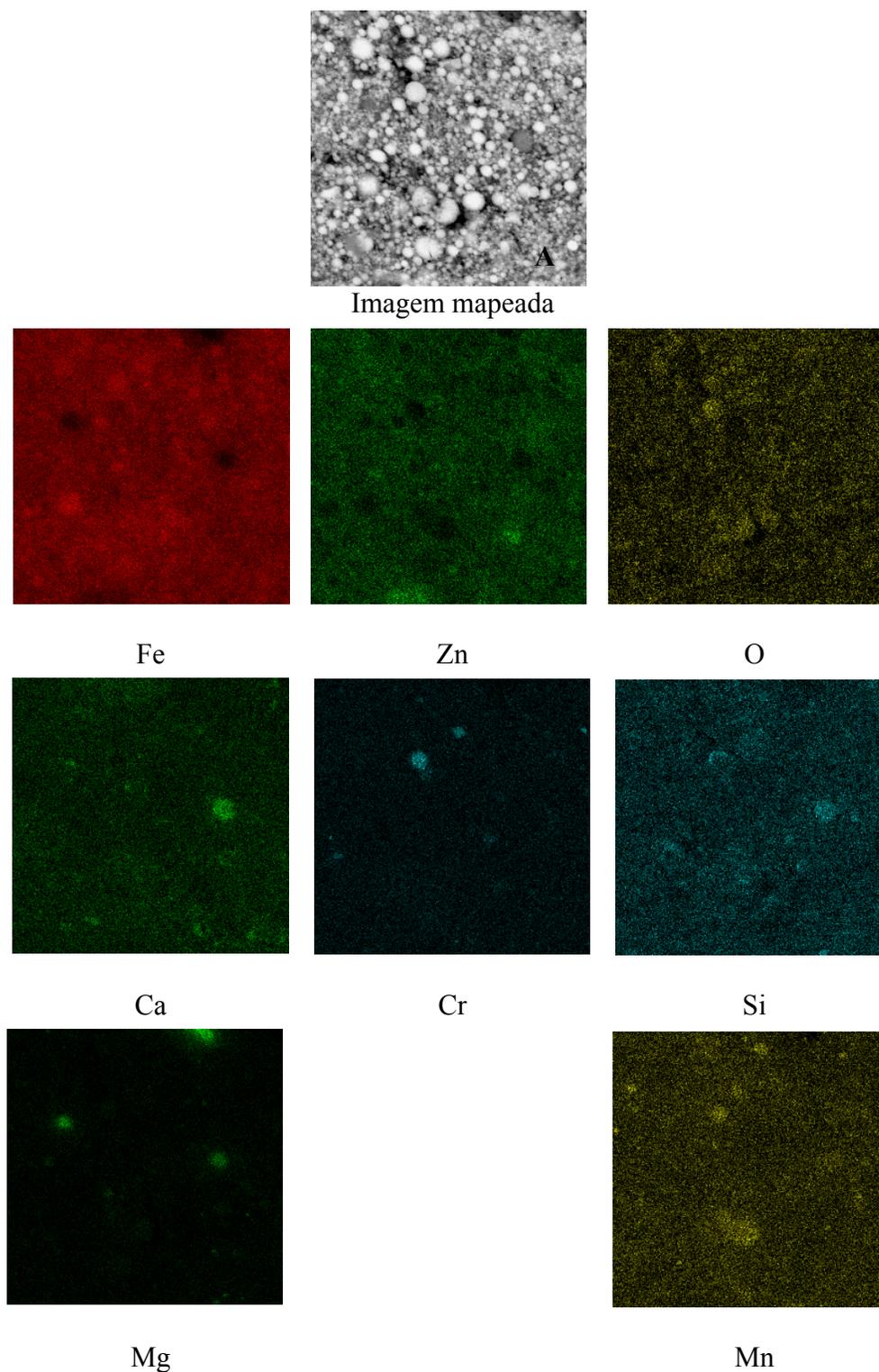
Figura 26 – Micrografia mostrando 2 regiões: 1) rica e ferro e oxigênio; 2) rica em ferro e zinco. Elétrons retroespalhados. Aumento de 8000X.

Tabela 15 – Análise química via EDS das áreas identificadas na micrografia da Figura 26.

Elemento	Região 1 (%)	Região 2 (%)
Fe	72,55	58,09
Zn	12,64	22,37
O	5,64	2,49
Cl	1,10	3,86
Si	1,79	2,59
Mg	1,46	1,77
K	-	1,63
Ca	1,12	2,09
Cr	-	0,71
Mn	3,60	2,78
S	-	1,62

A região com número 1, em ambas figuras, é rica em ferro e oxigênio, tratando-se provavelmente da magnetita. Na região 2, em ambas as figuras, observou-se que as partículas apresentavam menor tamanho de grão, e foi detectado que ferro e zinco estavam presentes em maior quantidade. Possivelmente trata-se da região onde a fase franklinita esteja presente.

Para avaliar a distribuição dos principais elementos no PAE, utilizou-se MEV com EDS acoplado e análise digitalizada de mapeamento de raios-x. O resultado desta análise está expresso na figura 27.



Mg Mn  
Figura 27 - Mapeamento dos elementos Fe, Zn, O, Ca, Cr, Si, Mg e Mn na micrografia A. Aumento de 6000X.

Observa-se de acordo com a Figura 27 que o oxigênio está praticamente todo distribuído ao longo da amostra, o que é indicativo da presença dos compostos óxidos.

Existem regiões onde é comum a presença dos elementos ferro, zinco evidenciando, desta forma a existência da fase  $ZnFe_2O_4$ .

Também é possível notar áreas onde o zinco não está presente, enquanto o ferro destaca-se em maior concentração, o que sugere a presença de óxidos de ferro, provavelmente magnetita.

Pelos resultados de mapeamento nota-se que o cálcio está distribuído no PAE de formas diferentes, em uma delas com o ferro e, na outra, separado deste. O cálcio aparece em maior concentração na região onde o ferro não está presente. Nesta localização os elementos magnésio e silício também estão concentrados. Possivelmente trata-se de uma fase rica em cálcio, magnésio e silício proveniente do escorificante adicionado no processo de fabricação do aço e que apresenta na sua composição estes elementos. O cálcio aparece distribuído em menor concentração em regiões onde o ferro está presente, o que é indicativo da existência da fase  $Ca_{0,15}Fe_{2,85}O_4$ .

O cromo está presente na região mapeada em regiões juntamente com o ferro, mas nestas localizações em maior concentração do que este elemento, sugerindo desta forma a presença da fase  $FeCr_2O_4$ .

Verifica-se que o magnésio aparece formando fases com os elementos cálcio e silício. O magnésio aparece concentrado em regiões onde o ferro não está presente, o que confirma o resultado da espectroscopia Mössbauer sobre a ausência da fase  $MgFe_2O_4$  no PAE.

Com relação ao manganês não foi encontrada nenhuma correlação dos resultados de mapeamento com os resultados de caracterização.

#### 4.2) Ensaio de redução carbotérmica

##### a) Perda de massa

As perdas de massa registradas nos ensaios de redução realizados nos tempos de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C são apresentadas na tabela 16. Para cada tempo estudado foram realizados 2 ensaios.

Tabela 16 – Resultado da perda de massa para as amostras reduzidas nos tempos de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.

t=0min		t=15min			t=30min			t=60min			
Perda de massa (%)		Perda de massa (%)			Perda de massa (%)			Perda de massa (%)			
	Ensaio 1	Ensaio 2		Ensaio 1	Ensaio 2		Ensaio 1	Ensaio 2		Ensaio 1	Ensaio 2
1ª via	23,69	23,00	1ª via	35,64	35,62	1ª via	38,27	38,05	1ª via	40,10	39,97
2ª via	24,52	23,34	2ª via	36,04	36,16	2ª via	38,42	38,10	2ª via	40,01	40,22
3ª via	24,37	24,08	3ª via	36,00	35,60	3ª via	37,63	38,07	3ª via	40,30	40,03
média	23,83		média	35,84		média	38,09		média	40,11	

Para uma melhor avaliação dos resultados de perda de massa obtidos nos ensaios de redução, vistos na tabela 16, realizou-se uma avaliação estatística dos mesmos.

Aplica-se os métodos da ANOVA para concluir que há evidência suficiente para rejeitar (ou não) a afirmação de que as médias são iguais, mas não pode-se concluir que determinada média seja diferente das outras. Há vários outros testes que podem ser usados para tais identificações. Os processos para identificar especificamente as médias que são diferentes são chamados processos de comparação múltipla (TRIOLA 1999).

Foi construída uma tabela ANOVA para cada par de ensaios (ensaio 1 e 2) realizados nos tempos estudados. Este procedimento foi feito com o intuito de verificar se as perdas de massa, obtidas para cada dia de ensaio respectivas a cada tempo de redução, diferiam significativamente umas das outras. Nas tabelas 17 a 20 são apresentados os resultados desta avaliação.

Tabela 17 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de perda de massa obtidos nos ensaios realizados com tempo zero na temperatura de 1050°C.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de liberdade	Médias Quadradas	F calculado	F crítico
Entre grupos	0,7735	1	0,7735	3,09	7,71
Dentro dos grupos	1,0016	4	0,2504		
Total	1,7750	5			
Teste F	F calculado < F crítico				
Em um nível de significância de 5%, as médias não são significativamente diferentes					

Tabela 18 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de perda de massa obtidos nos ensaios realizados com tempo de 15 minutos na temperatura de 1050°C.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de liberdade	Médias Quadradas	F calculado	F crítico
Entre grupos	0,0152	1	0,0152	0,20	7,71
Dentro dos grupos	0,3052	4	0,0763		
Total	0,3204	5			
Teste F	F calculado < F crítico				
Em um nível de significância de 5%, as médias não são significativamente diferentes					

Tabela 19 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de perda de massa obtidos nos ensaios realizados com tempo de 30 minutos na temperatura de 1050°C.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de liberdade	Médias Quadradas	F calculado	F crítico
Entre grupos	0,0014	1	0,0014	0,02	7,71
Dentro dos grupos	0,3505	4	0,0876		
Total	0,3519	5			
Teste F	F calculado < F crítico				
Em um nível de significância de 5%, as médias não são significativamente diferentes					

Tabela 20 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de perda de massa obtidos nos ensaios realizados com tempo de 60 minutos na temperatura de 1050°C.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	F crítico
Entre grupos	0,0059	1	0,0059	0,31	7,71
Dentro dos grupos	0,0762	4	0,0191		
Total	0,0821	5			
Teste F	F calculado < F crítico				
Em um nível de significância de 5%, as médias não são significativamente diferentes					

Nos resultados mostrados nas tabelas 17 a 20 observa-se pelo teste F ( $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$ ) que não há diferença significativa entre as médias amostrais, ou seja, para cada tempo de redução estudado, a realização dos ensaios em dias diferentes não influencia significativamente as perdas de massa obtidas.

Na tabela 21 está expresso o resultado da avaliação estatística sobre a influência do tempo na perda de massa. Os dados de perda de massa obtidos nos tempos estudados e mostrados na tabela 16 foram plotados para melhor visualização e estão apresentados na figura 28.

Tabela 21 - Tabela ANOVA construída a partir dos dados de perda de massa obtidos nos ensaios realizados nos tempo de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	F crítico
Entre grupos	319,8157	3	106,6052	1596,48	6,59
Dentro dos grupos	0,2671	4	0,0668		
Total	320,0828	7			
Teste F	F calculado > F crítico				
Em um nível de significância de 5%, as médias são significativamente diferentes					

$\bar{Sx}$  (desvio padrão das médias) = 0,1827      Ld (limite de decisão) = 0,5482

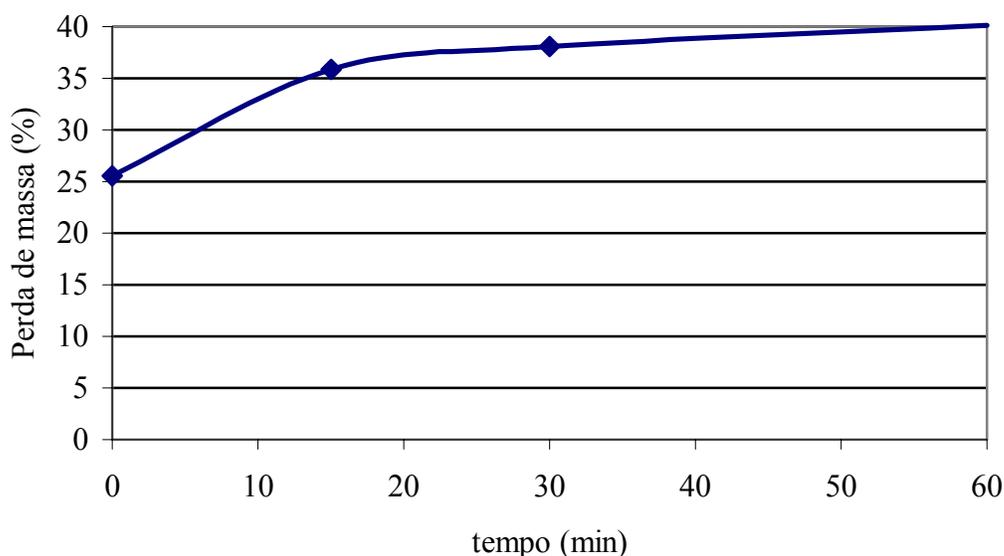


Figura 28 – Perda de massa da mistura de PAE e carvão reduzida no tempo zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.

De acordo com o resultado visto na tabela 21 para o teste F ( $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ ), verifica-se que há influência do tempo na porcentagem de perda de massa obtida. Uma comparação múltipla de médias permite avaliar as médias que são diferentes. Neste caso sabe-se que a diferença entre estas será significativa se for maior que o limite de decisão – Ld (RIBEIRO e CATEN 2000). Com os dados mostrados na tabela 16 foi realizada uma comparação múltipla entre as médias no tempo de 60 e de 30 minutos e verificou-se que elas diferem entre si. Portanto diferirão as médias entre os tempos de zero e 15 minutos.

A perda de massa registrada no tempo zero foi de 23,83%. Foram realizados ensaios neste tempo de redução com os reagentes PAE e carvão separados, para avaliar o quanto desta perda referia-se às reações de redução ou a perda de constituintes como umidade, voláteis, etc. O resultado das perdas de massa observado nestes ensaios é apresentado na tabela 22.

Tabela 22 – Perda de massa registrada durante aquecimento separado do PAE e carvão na temperatura de 1050°C no tempo zero.

Reagentes	Massa inicial aquecida (g)	Massa Final (g)	Perda de massa (%)
PAE	8,12	7,71	5,08
Carvão	1,88	1,22	35,20
Total	10,00	8,93	10,7

No tempo zero, o PAE aquecido nas mesmas condições e com a mesma quantidade em relação a mistura apresentou uma perda de massa de, em média, 5,08%. Já para o carvão verificou-se uma perda de em média 35,20%. Portanto, a perda de massa total devido a perda dos constituintes presentes nos reagentes foi de 10,7%. Ou seja, cerca de 45% da perda de massa verificada no tempo zero é devida a perda de constituintes dos reagentes e 55% devida às reações de redução entre o PAE e o carvão. Possivelmente a metalização nesse tempo de ensaio já será considerável. Nos resultados de espectroscopia Mössbauer e análise química via-úmida das amostras reduzidas a metalização no tempo zero será quantificada.

b) Análise química via-úmida e grau de metalização (GM)

O resultado da análise química realizada por via úmida e o GM nas amostras reduzidas nos tempos de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C é mostrado na tabela 23. Os ensaios 1 e 2 são as repetições correspondentes a cada tempo de redução estudado. Para facilidade de comparação os dados da tabela 23 foram plotados e estão apresentados na figura 25.

Tabela 23 – Resultado da análise química via-úmida para a mistura de PAE+ carvão reduzida nos tempos de 0, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.

t em 1050°C (minutos)	Ensaio	Fe <sup>0</sup> (%)	Fe <sub>total</sub> (%)	GM (%)	Média
0	1	12,32	39,06	31,54	30,36
	2	9,89	33,90	29,17	
15	1	17,91	41,73	42,92	44,00
	2	18,37	40,74	45,09	
30	1	19,42	43,48	44,66	46,41
	2	20,62	42,82	48,16	
60	1	20,94	44,62	46,93	49,81
	2	23,96	45,48	52,68	

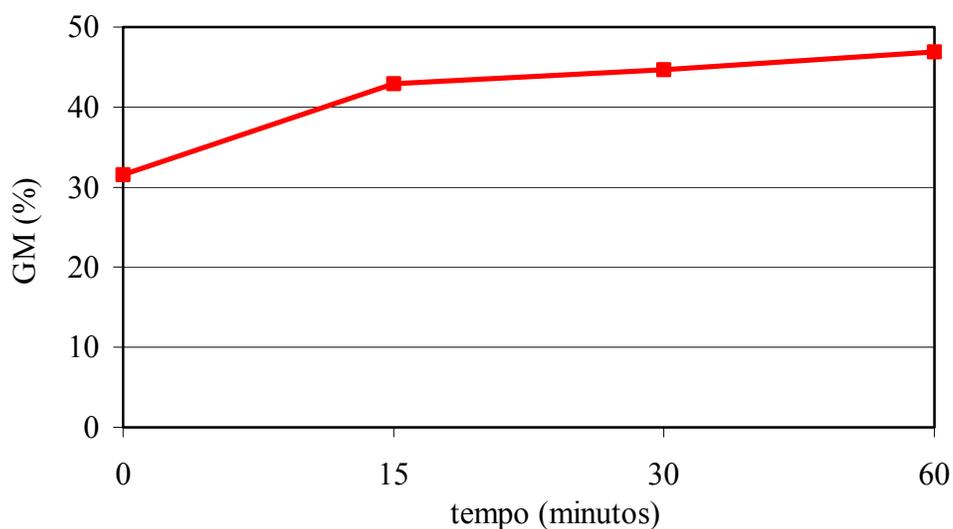


Figura 29 – Curva de redução da mistura de PAE e carvão reduzida no tempo de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.

Os resultados apresentados na tabela 23 foram tratados estatisticamente. O resultado desta avaliação está expresso na tabela 24.

Tabela 24 - Tabela ANOVA construída a partir dos resultados de GM resultantes da análise química via-úmida das amostras reduzidas nos tempo de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	F crítico
Entre grupos	436,5637	3	145,5212	20,94	6,59
Dentro dos grupos	27,80147	4	6,9504		
Total	464,3651	7			
Teste F	F calculado > F crítico				
Em um nível de significância de 5%, as médias são significativamente diferentes					

$$\bar{Sx} = 1,864 \quad Ld = 5,593$$

Como pode ser observado na tabela 24, através do teste F ( $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ ), houve diferenças significativas entre os graus de metalização. A comparação entre as médias nos tempos de 30 e 60 minutos, 15 e 30 minutos mostrou que elas não diferem significativamente entre si. Já a comparação entre as médias no tempo de 15 e 60 mostrou que elas diferem entre si. Como a variável resposta (grau de metalização) é do tipo maior-é-melhor, através da comparação múltipla de médias verifica-se que o tempo de 30 minutos é o melhor. Objetivando garantir qualidade e economia, opta-se por escolher o tempo de 15 minutos, já que em média a duplicação do tempo de redução de 15 para 30 minutos apenas aumentou o grau de metalização em aproximadamente 2,5%.

Com relação a técnica utilizada para avaliar a metalização das amostras reduzidas, cabe ressaltar que esta é usada para análise química de produto de redução de óxidos de ferro a alta temperatura no estado sólido. Não existe uma técnica que seja específica para análise do ferro total e metálico em resíduos siderúrgicos. Apesar disto, os conteúdos de ferro total e metálico nas amostras reduzidas foram obtidos com boa repetibilidade.

O grau de metalização obtido no tempo zero mostra que considerável parte das reações de redução dos óxidos de ferro presente na amostra já ocorreu neste tempo. Conforme descrito no procedimento de carregamento da carga no forno no item 3.3.3, a câmara quando introduzida no forno com as amostras atingia rapidamente a temperatura

de 250°C. Com 9 minutos de ensaio a temperatura da câmara igualava-se a do forno (886°C), e em média com 18 minutos alcançava 1050°C.

Segundo LIU (2004) no estudo da redução direta de minério de ferro com carvão observa-se que a redução da  $Fe_2O_3$  ocorre em temperaturas abaixo de 580°C e completa-se até 670°C. A  $Fe_3O_4$  é reduzida a FeO entre 670 e 870°C. A redução da FeO inicia em torno de 870°C. Pequenas quantidades de ferro metálico já podem ser observadas nesta temperatura. Entre 1100 e 1200°C somente ferro metálico está presente na amostra.

Segundo MANTOVANI et al 2002, na redução de pelotas com PAE e carvão, os voláteis, liberados pelo carvão a temperaturas mais baixas, têm efeito na redução dos óxidos de ferro.

Nos resultados apresentados na tabela 23 os graus de metalização mantiveram-se em um nível muito baixo, se julgados do ponto de vista das necessidades industriais. A formação de ferro metálico é de grande importância para os processos industriais, estando diretamente relacionada com o rendimento do processo. Na reciclagem do PAE visando a produção de um concentrado de ferro busca-se atingir graus de metalização da ordem dos 90%, (MONAI et al 2000).

#### c) Análise química para determinação do teor de carbono

O resultado encontrado para o teor de carbono nas amostras reduzidas nos tempos zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C é apresentado na tabela 25.

Tabela 25 – Resultado da análise do teor de carbono nas amostras reduzidas nos tempo zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.

t=0min		t=15min		t=30min		t=60min	
Carbono (%)		Carbono (%)		Carbono (%)		Carbono (%)	
Ensaio 1	Ensaio 2						
5,0	5,2	3,6	3,2	3,4	2,7	2,4	2,3

A Tabela 25 mostra que quanto maior o tempo de redução, menor o percentual final de carbono presente na amostra. Nota-se que quanto menor o percentual final de carbono maior o grau de metalização da amostra. Segundo LIU et al (2004) na redução direta de minério de ferro com carvão verificou-se que o carbono diminui lentamente (17

a 14%) conforme a temperatura aumenta de 25 a 800°C. O carbono diminui rapidamente em temperaturas maiores do que 800°C devido a reação de gaseificação do carbono que ocorre nesta temperatura. A concentração final de carbono na amostra com mais de 95% de metalização na temperatura de 1200°C foi de 3,5%. A alta metalização obtida deve-se provavelmente ao pó de minério de ferro utilizado e a maior quantidade de carbono adicionada.

Os baixos valores de carbono mostrados na tabela 25 para as amostras reduzidas sugerem que a quantidade de carbono adicionada deve ser aumentada para promover a completa redução das fases óxidas ferrosas presentes no PAE.

d) Difração de raios-x

A tabela 26 apresenta um resumo das fases encontradas nas amostras reduzidas nos tempos de 0, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C via técnica de DRX. As figuras 30 a 33 mostram os difratogramas obtidos para as respectivas amostras apresentadas na tabela 26.

Tabela 26 – Fases encontradas nas amostras reduzidas nos tempos de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C via DRX.

Fases	t em 1050°C (minutos)			
	0	15	30	60
Fe	X	X	X	X
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	X	X	X	X
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	X	X	X	X
FeO	X			
Fe <sub>3</sub> C	X	X	X	X
SiO <sub>2</sub>	X	X	X	X
ZnO	X			

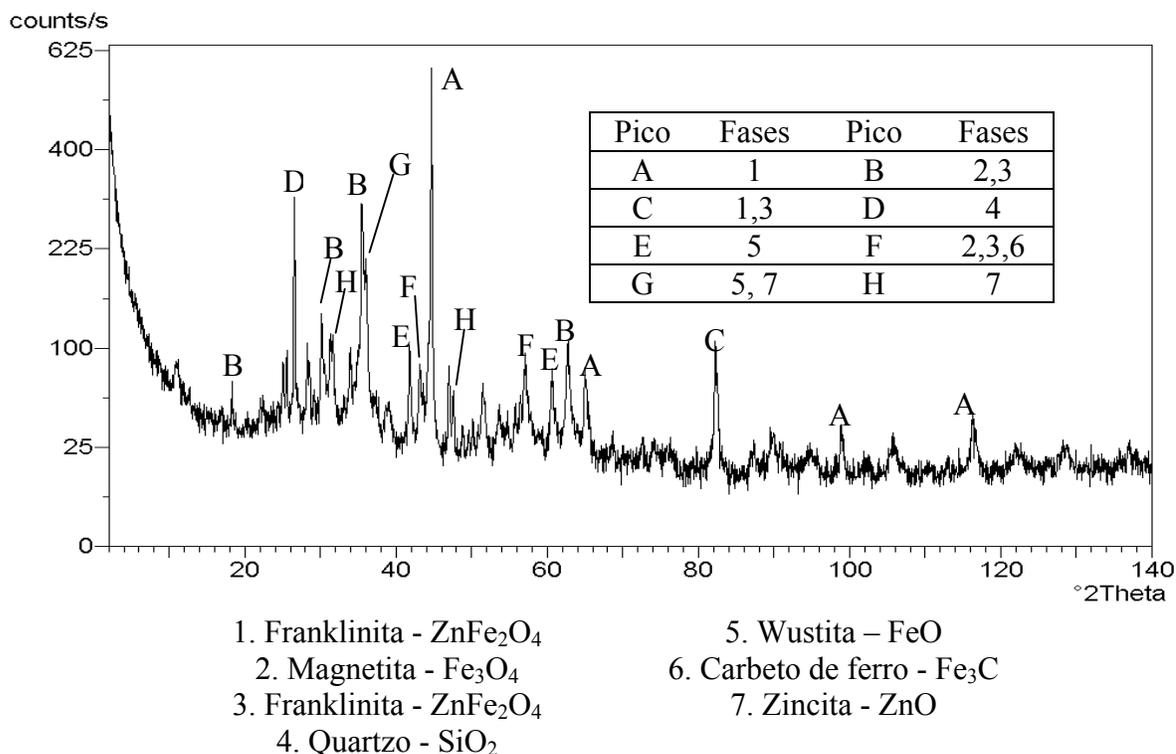


Figura 30 – Difratoograma da amostra reduzida no tempo de zero minutos na temperatura de 1050°C.

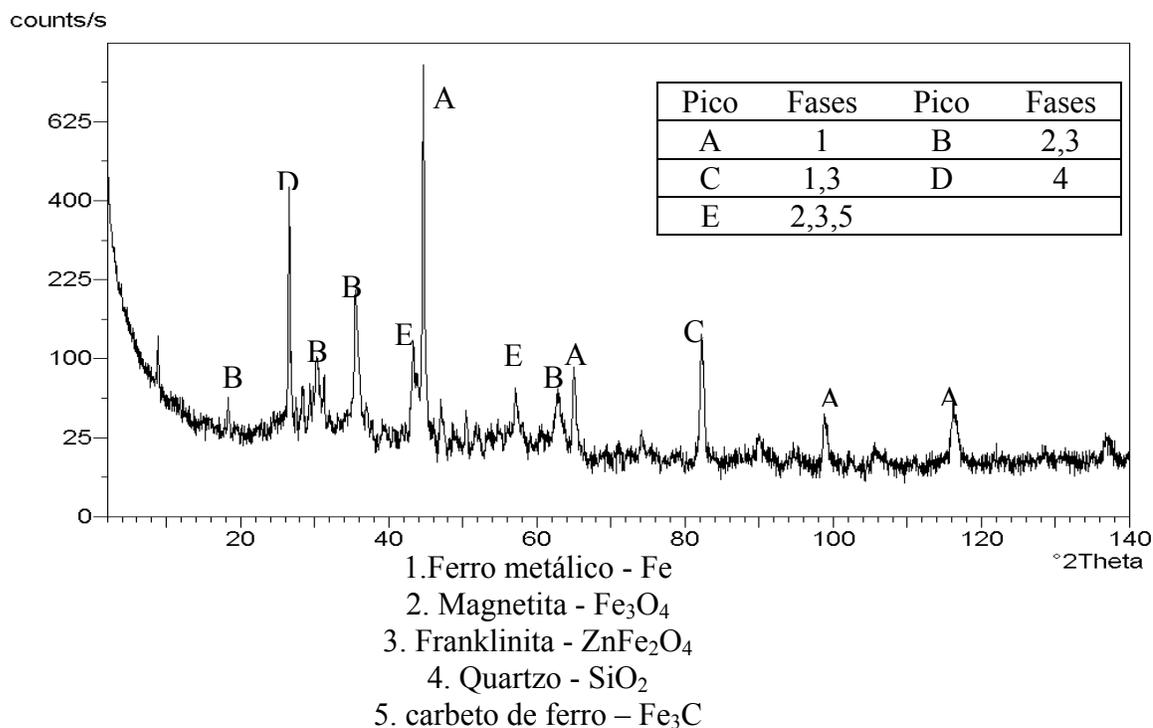


Figura 31 – Difratoograma da amostra reduzida no tempo de 15 minutos na temperatura de 1050°C.

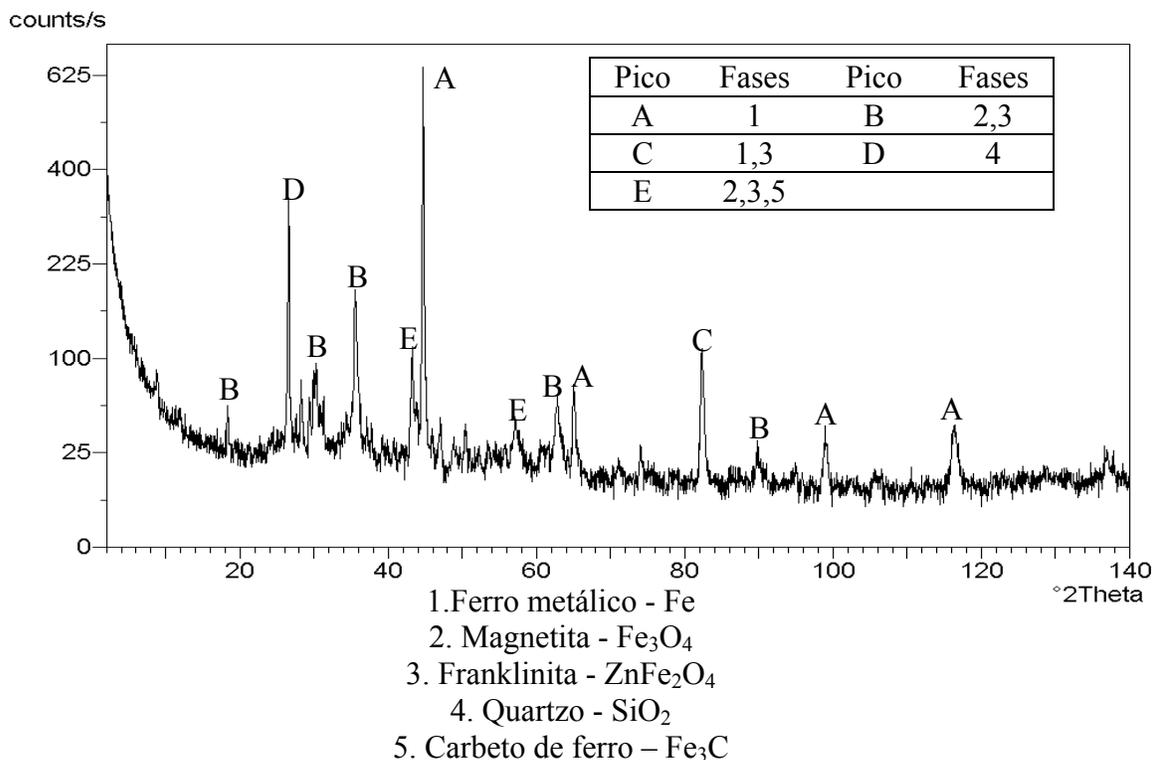


Figura 32 – Difratoograma da amostra reduzida no tempo 30 minutos na temperatura de 1050°C.

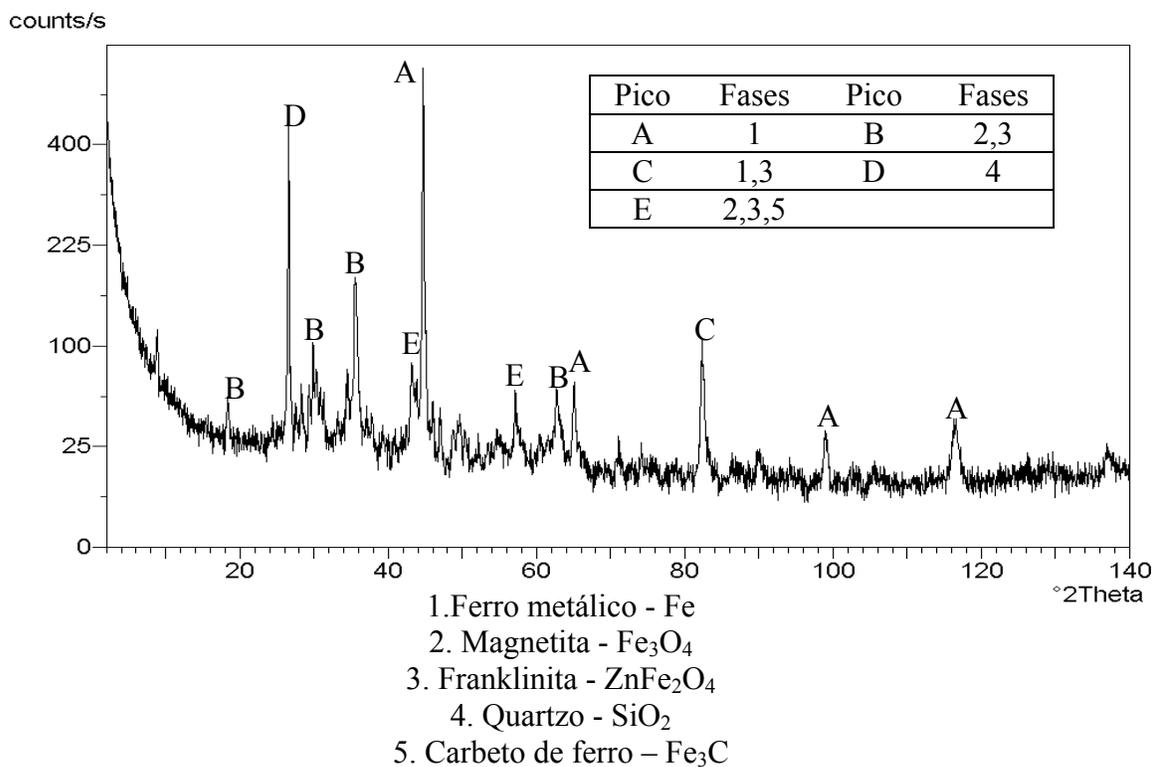


Figura 33 – Difratoograma da amostra reduzida no tempo 60 minutos na temperatura de 1050°C.

O Fe e as fases  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$  e  $\text{ZnO}$  aparecem nos difratogramas mostrados nas figuras 30 a 33 sem sobreposição de picos, o que permite concluir que estas fases estão presentes nas amostras.

As fases  $\text{FeO}$  e  $\text{ZnO}$  foram detectadas apenas na amostra reduzida no tempo zero. A discussão sobre a presença da  $\text{ZnO}$  neste tempo de redução será abordada no resultado da análise de Zn nas amostras reduzidas, item 5.2e.

LIU et al (2004) observou via DRX na redução direta de minério de ferro com carvão que na temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  o ferro metálico predomina na amostra, com pequena parcela da  $\text{FeO}$ . De acordo com AZEVEDO (1980) a velocidade de formação da fase metálica, através da redução da wustita, está diretamente relacionada com a capacidade de geração de uma pressão parcial razoavelmente elevada de  $\text{CO}$  no sistema.

As fases  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$  aparecem nos difratogramas em picos sobrepostos. Portanto através da DRX não é possível afirmar, com certeza, quais destas fases estão presentes nas amostras.

#### d) MEV

As figuras 34 e 35 apresentam micrografias da amostra reduzida por 60 minutos na temperatura de  $1050^\circ\text{C}$ . As tabelas 27 e 28 mostram as análises realizadas por EDS. Nesta amostra observou-se a presença de regiões claras dentro de um material mais escuro. A região mais clara é característica de material metálico.

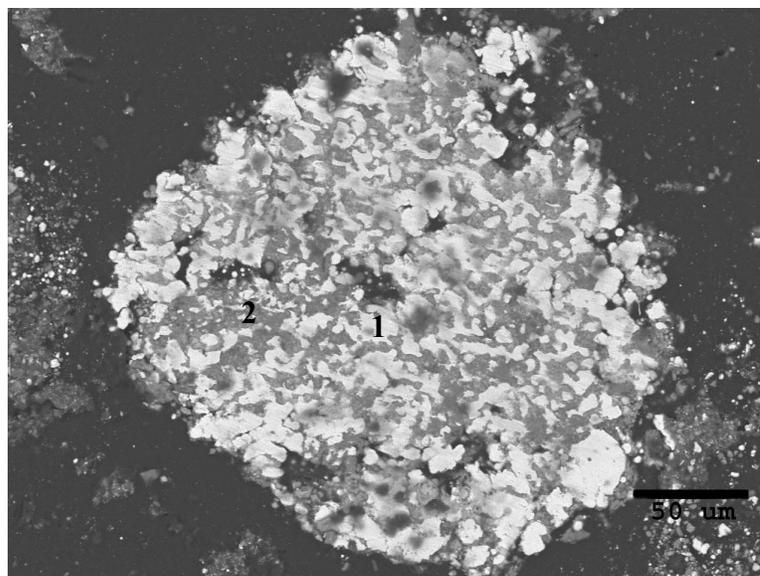


Figura 34 – Micrografia de uma região da amostra reduzida por 60 minutos em 1050°C. Elétrons retroespalhados. Aumento de 400X.

Tabela 27 – Análise química via EDS das regiões 1 e 2 destacadas na figura 34.

Elemento	Área 1 (%)	Área 2 (%)
Fe	98,20	30,11
Cr	1,68	5,65
Si	-	25,54
Ca	-	18,76
Mg	-	9,50
O	-	5,68
Mn	-	2,94
Al	-	1,81

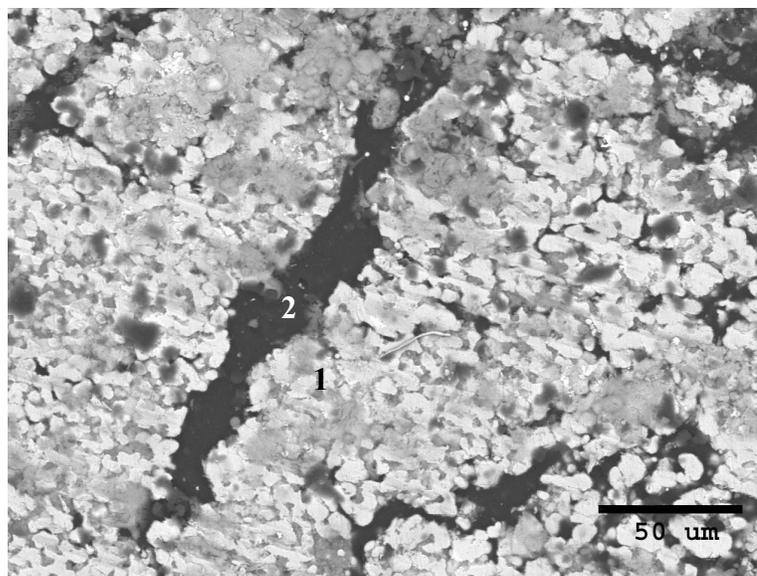


Figura 35 – Micrografia de uma região da amostra reduzida por 60 minutos em 1050°C. Elétrons retroespalhados. Aumento de 500X.

Tabela 28 – Análise química via EDS das regiões 1 e 2 destacadas na figura 35.

Elemento	Área 1 (%)	Área 2 (%)
Fe	99,60	67,60
Cr	0,40	0,89
Si	-	0,67
S		6,53
Al		0,38
Ca	-	1,33
O	-	11,59
Mn	-	5,92
Zn		5,09

Verifica-se nas regiões assinaladas pelo numero 1, nas figuras 34 e 35, que trata-se de ferro metálico. PRAKASH et al 2000 observou morfologia semelhante a estas mostradas ao analisar pelotas auto-redutoras de minério de ferro. Os autores destacam que as partes mais escuras são óxidos de ferro não reagidos e a parte branca é ferro metálico. Na região 2 da figura 34 os seguintes elementos destacam-se em maior concentração: Fe, Si e Ca. Já na figura 35, na região 2, Fe e O predominam sobre os demais.

#### d) Espectroscopia Mössbauer

A figura 36 mostra os espectros Mössbauer das amostras reduzidas no tempo de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C. Conforme descrito no item 3.2f, para esta técnica foram analisadas duas amostras para cada tempo de redução estudado. Na figura 36 são apresentados apenas os espectros com maior contagem. As fases óxidas ferrosas encontradas bem como o conjunto de parâmetros Mössbauer obtido no ajuste dos dados é apresentado na Tabela 29.

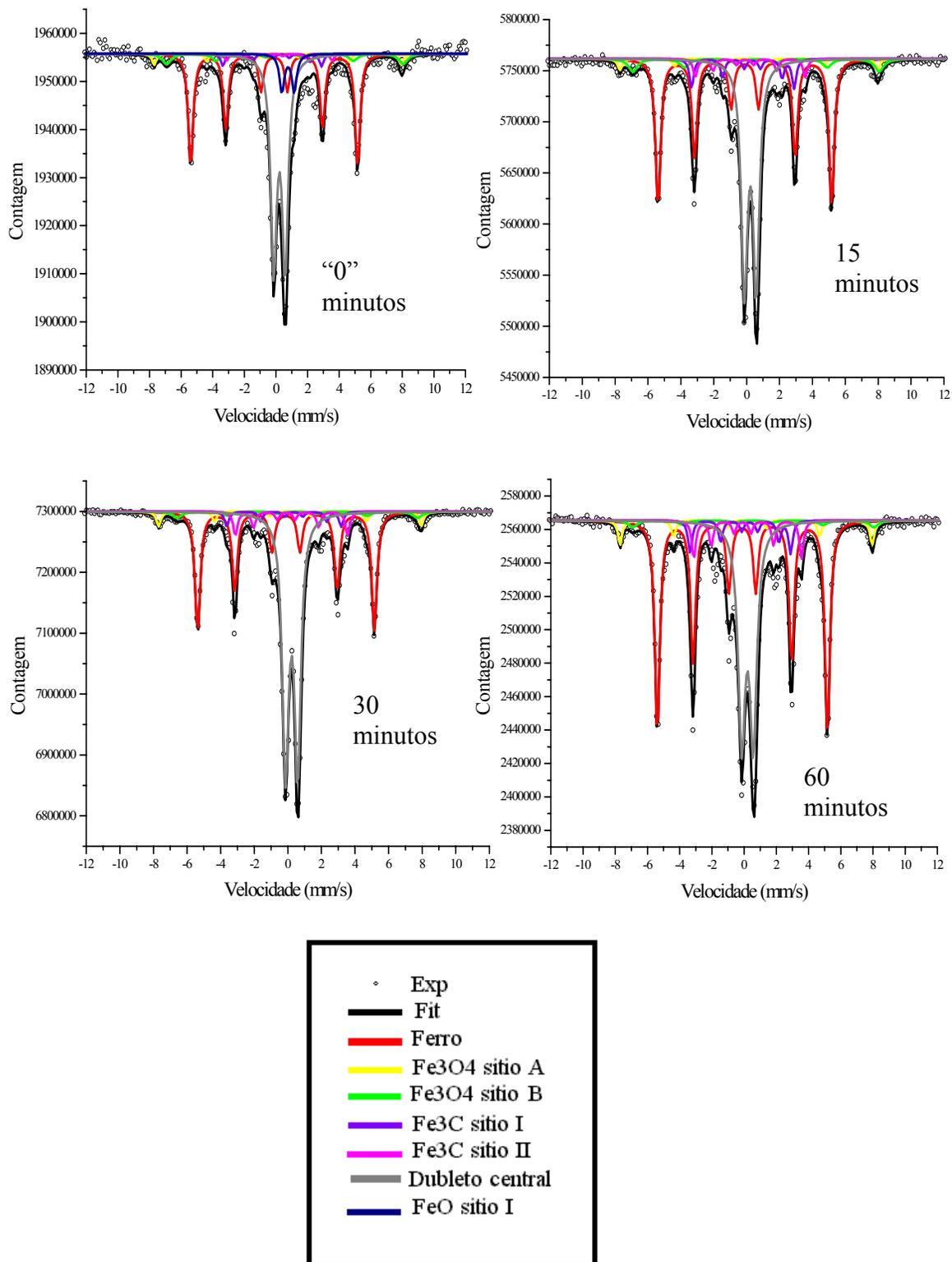


Figura 36 – Espectros Mössbauer das amostras reduzidas nos tempos de 0, 15, 30 e 60 minutos em 1050°C.

Tabela 29 – Fases encontradas na espectroscopia Mössbauer e parâmetros Mössbauer (campo hiperfino H, deslocamento isomérico em relação ao ferro  $\delta/\text{Fe}$ , desdobramento quadrupolar  $\Delta E_Q$ ) e larguras de linha  $\Gamma$  utilizadas no ajuste das amostras reduzidas nos tempos de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.

t em 1050°C (minutos)	Fase		H (kOe)	$\delta/\text{Fe}$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)
0	Fe		328	-0,11	-	0,37
	Dubleto central		-	0,33	0,72	0,45
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sítio A	486	0,25	-0,03	0,32
		Sítio B	465	0,68	0,01	0,65
	Fe <sub>3</sub> C	Sítio I	193	0,17	-0,58	0,59
		Sítio II	207	0,17	0,32	0,30
FeO	Sítio A	-	0,88	0,78	0,36	
15	Fe		328	-0,11	-	0,37
	Dubleto central		-	0,33	0,72	0,45
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sítio A	486	0,25	-0,03	0,32
		Sítio B	465	0,68	0,01	0,65
	Fe <sub>3</sub> C	Sítio I	193	0,17	-0,58	0,59
		Sítio II	207	0,17	0,32	0,30
30	Fe		326	-0,11	-	0,37
	Dubleto central		-	0,33	0,72	0,45
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sítio A	485	0,25	-0,03	0,31
		Sítio B	444	0,68	0,01	0,65
	Fe <sub>3</sub> C	Sítio I	211	0,17	-0,58	0,30
		Sítio II	207	0,17	0,32	0,30
60	Fe		328	-0,11	-	0,37
	Dubleto central		-	0,32	0,72	0,53
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sítio A	486	0,25	-0,03	0,31
		Sítio B	465	0,68	0,01	0,65
	Fe <sub>3</sub> C	Sítio I	193	0,17	-0,58	0,30
		Sítio II	207	0,17	0,32	0,30

A presença das fases Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>C e Fe em todas as amostras reduzidas foi confirmada pela técnica de espectroscopia Mössbauer. Somente na amostra reduzida no tempo zero foi detectada a presença da FeO, confirmando, desta forma, o resultado da técnica de DRX.

Os parâmetros Mössbauer obtidos para o ferro, sítios A e B da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sítio I e II da  $\text{Fe}_3\text{C}$  e sítio I da  $\text{FeO}$  estão em concordância com os fornecidos na literatura, (SILVA 1977, SANTOS 1984).

A fase  $\text{Fe}_3\text{C}$ , conforme a figura 32 apresenta dois sítios. Isso porque os átomos de ferro, localizados em dois sítios identificados por I e II, referem-se respectivamente a doze átomos vizinhos de ferro e dois de carbono, e 11 átomos vizinhos de ferro e um de carbono.

Nos espectros Mössbauer das amostras reduzidas foi detectada a presença de uma fase, caracterizada por um dubleto central, com deslocamento isomérico em torno de 0,32mm/s e desdobramento quadrupolar de 0,72 mm/s. A franklinita possui deslocamento isomérico de 0,32 mm/s, no entanto o desdobramento quadrupolar é de 0,40 mm/s. DE GRAVE et al (1999) realizou um estudo detalhado desta fase nas temperaturas de 4,2 a 470K e verificou que o máximo valor de desdobramento quadrupolar encontrado foi de 0,41 mm/s. O fato da concentração de zinco, conforme resultado da análise química via ICP mostrada no item 5.2e, diminuir ao longo do tempo e chegar a 0,50% no tempo de 60 minutos indica que possivelmente o dubleto central não se trate da franklinita. Não sendo possível resolver o dubleto central em suas componentes, este foi ajustado apenas para o cálculo de sua concentração.

A tabela 30 mostra a quantidade de Fe nas fases identificadas nas amostras reduzidas e o grau de metalização obtido pela espectroscopia Mössbauer. Os resultados apresentados nesta tabela são referentes aos ajustes realizados nos espectros mostrados na figura 32.

Os graus de metalização atingidos por esta técnica foram analisados estatisticamente para avaliar a influência do tempo na metalização. As tabelas 31 e 32 mostram respectivamente os graus de metalização para os ensaios realizados em cada tempo de redução e o resultado da avaliação estatística.

Tabela 30 - Quantificação do Fe nas fases ferrosas óxidas presentes nas amostras reduzidas de acordo com a espectroscopia Mössbauer levando em conta apenas, para cada tempo de redução estudado, os espectros com maior contagem.

Fase	t em 1050°C (minutos)			
	0	15	30	60
	(%)			
Fe	37	41	36	47
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – sítio A	3	3	4	5
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – sítio B	6	6	3	3
Dubleto central	42	39	47	33
Fe <sub>3</sub> C sitio I	3	7	4	6
Fe <sub>3</sub> C sitio II	2	4	6	7
FeO sitio I	6	-	-	-
Grau de Metalização	41	51	47	59

Tabela 31 – Graus de metalização de acordo com a técnica de espectroscopia Mössbauer para os ensaios realizados em cada tempo de redução estudado.

Grau de metalização (%)	t em 1050° (minutos)			
	0	15	30	60
Ensaio 1	41	51	47	59
Ensaio 2	35	55	49	58
Média	38	53	48	58,5

Tabela 32 - Tabela ANOVA construída a partir dos resultados de grau de metalização resultantes da análise de espectroscopia Mössbauer das amostras reduzidas nos tempo de zero, 15, 30 e 60 minutos na temperatura de 1050°C.

Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de Liberdade	Médias Quadradas	F calculado	F crítico
Entre grupos	455,38	3	151,79	21,30	6,59
Dentro dos grupos	28,50	4	7,13		
Total	483,89	7			
Teste F	F calculado > F crítico				
Em um nível de significância de 5%, as médias são significativamente diferentes					

$$\bar{Sx} = 1,89 \quad Ld = 5,66$$

O grau de metalização mostrada na tabela 30 foi calculado através da soma do percentual de ferro metálico e do ferro presente na fase Fe<sub>3</sub>C. Na tabela 30 verifica-se que a quantidade de ferro metálico para as amostras com zero e 30 minutos é praticamente a mesma. Entretanto os graus de metalização calculados para estas amostras, que leva em

conta a quantidade de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , mostra que no tempo de 30 minutos houve uma maior formação de ferro metálico em relação ao tempo de zero minutos. As amostras reduzidas nos tempos de 15 e 30 minutos apresentaram graus de metalização semelhantes. Já para a amostra reduzida com 60 minutos observa-se maior quantidade de ferro metálico e maior grau de metalização em relação às demais. Considerando uma imprecisão nos ajustes de na ordem dos 10%, verifica-se que os graus de metalização das amostras reduzidas de acordo com a técnica de espectroscopia Mössbauer são semelhantes aos obtidos pela análise química via-úmida, item 5.2b, tabela 23.

Nota-se pelo resultado da técnica de espectroscopia Mössbauer que no tempo zero de redução uma considerável quantidade de ferro metálico é gerada ao mesmo tempo em a de magnetita diminui drasticamente. Isto pode ser visto na Figura 36, onde a área da magnetita representada pela cor amarela e verde é relativamente pequena para este tempo e também para os demais.

Os baixos graus de metalização obtidos, a presença da magnetita em pequena quantidade em todos os tempos de redução estudados e a formação de uma fase óxida complexa com ferro, identificada por um dubleto central por esta técnica, sugerem que a redutibilidade do PAE neste trabalho foi baixa.

A análise estatística, apresentada na tabela 32, mostra através do teste F ( $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ ), que há diferenças significativas entre os graus de metalização. A comparação entre as médias nos tempos de 15 e 60 minutos, 15 e 30 minutos mostrou que elas não diferem significativamente entre si. Já a comparação entre as médias no tempo de 30 e 60 mostrou que elas diferem entre si. Como a variável resposta (grau de metalização) é do tipo maior-é-melhor, e objetivando garantir qualidade e economia, opta-se por escolher o tempo de 15 minutos.

#### e) Análise química do teor de Zn nas amostras reduzidas e grau de remoção

Nas amostras reduzidas avaliou-se a concentração do elemento Zn ao longo dos tempos de redução estudados conforme o procedimento descrito no item 4.2b. As figuras 37 e 38 mostram respectivamente os gráficos com a mudança na concentração de zinco e o grau de remoção do mesmo durante os tempos de redução avaliados. O grau de remoção do zinco foi calculado segundo a fórmula:

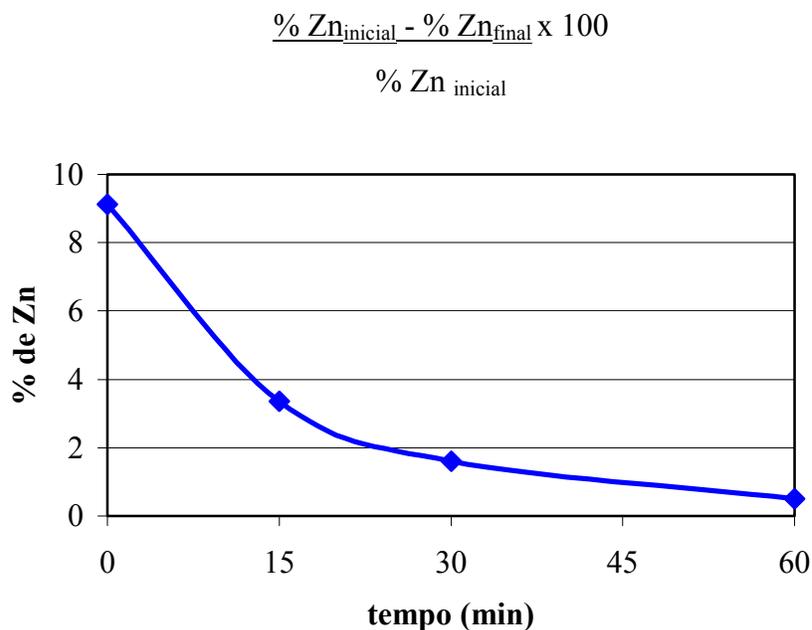


Figura 37 – Teor de zinco obtido nos tempos de redução estudados na temperatura de 1050°C.

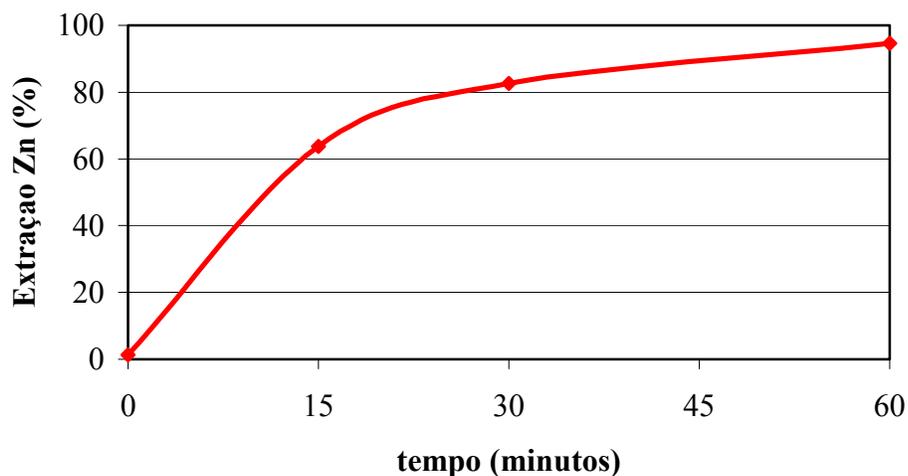


Figura 38 – Grau de remoção do zinco nos tempos de redução estudados na temperatura de 1050°C.

Para uma avaliação correta da influência do tempo no grau de remoção do zinco do PAE fez-se uma avaliação estatística dos dados plotados na figura 38. Os resultados utilizados nos cálculos são mostrados na tabela 33 e a avaliação estatística é apresentada na tabela 34.

Tabela 33 – Dados de grau de remoção do Zn utilizados para construção da Tabela ANOVA.

t em 1050° (minutos)				
Grau de remoção do Zn (%)	0	15	30	60
1ª via	1,27	64,04	83,03	94,62
2ª via	1,84	62,99	82,48	94,39
3ª via	0,83	64,19	82,66	94,78

Tabela 34: Tabela ANOVA construída a partir dos dados apresentados na tabela 33.

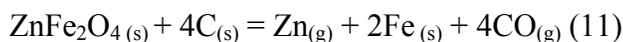
Fonte da variação	Somas Quadradas	Graus de liberdade	Médias Quadradas	F calculado	F crítico
Entre grupos	15509,10	3	5169,70	25872,66	4,07
Dentro dos grupos	1,60	8	0,20		
Total	15510,70	11			
Teste F	F calculado > F crítico				
Em um nível de significância de 5%, as médias são significativamente diferentes					

$$S_{\bar{x}} = 0,26 \quad Ld = 0,77$$

Conforme o resultado visto na tabela 34 para o teste F ( $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ ), nota-se que há influência do tempo no grau de remoção do zinco na temperatura de 1050°C. Foi realizada uma comparação múltipla entre as médias no tempo de 30 e de 60 minutos e verificou-se que elas diferem entre si. Portanto diferirão as médias entre os tempos de zero e 15 minutos. Como a variável resposta (grau de remoção) é do tipo maior-é-melhor, através da comparação múltipla de médias verifica-se que o tempo que maximiza a variável de resposta é de 60 minutos.

O zinco apresenta-se no PAE na forma dos seguintes óxidos: ZnO e ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sendo que nesta última está presente em maior quantidade.

A reação total de redução carbotérmica da franklinita é, (11):



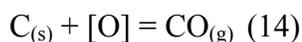
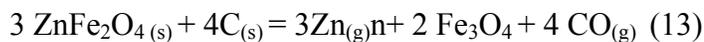
A fórmula da energia livre padrão tem sido escrita como:

$$\Delta G^0 = 867500 - 829,4T$$

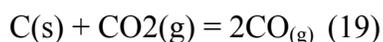
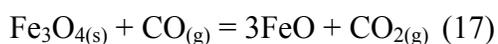
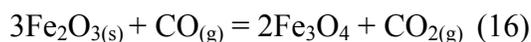
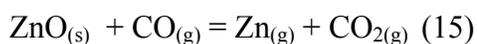
Conforme LEE et al (2001) a redução se dá inicialmente com a decomposição da fase conforme a reação (12):



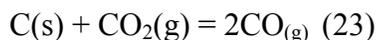
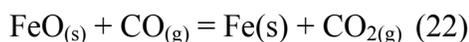
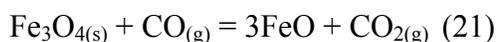
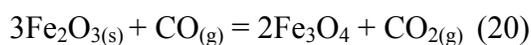
Esta reação ocorre rapidamente entre as temperaturas de 993 e 1323K. Outras duas reações (13) e (14) também tem início, as quais produzem  $\text{CO}_{(g)}$  através da reação entre sólidos. Essas duas reações são lentas.



Com a geração do  $\text{CO}_{(g)}$  tem início o próximo estágio, ou seja, as reações entre sólido e gás:



Estas reações (reações 15 a 18) são mais rápidas do que as reações (13) e (14). Da mesma forma a reação (19) procede, reação de Boudouard. Com a redução completa do ZnO tem-se início o próximo passo, a redução dos óxidos de ferro:



As reações acabam quando FeO ou C são totalmente consumidos.

Segundo NISHIOKA et al, 2002, em uma atmosfera de CO–CO<sub>2</sub>, a redução da ZnO ocorre em temperaturas acima de 1000°C. A ZnO é reduzida pelo CO e zinco gasoso é gerado.

A redução da Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorre preferencialmente a da ZnO, porque a ZnO é estável abaixo de 900°C. Quando a temperatura da amostra é maior que 900°C, começa a redução da ZnO e a vaporização do Zn. Embora neste caso tenha sido utilizado a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, neste trabalho a redução da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentou comportamento semelhante.

O mesmo autor salienta que a constante de velocidade da reação de redução da Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é maior em relação a da ZnO. Portanto a etapa determinante do processo é a redução da ZnO.

Neste trabalho notou-se que a partir do tempo zero, a redução da ZnO ocorreu preferencialmente em relação a redução de um óxido ferroso complexo, caracterizado por um dubleto, o qual foi identificado pela técnica de espectroscopia Mössbauer.

Por outro lado, de acordo com GREBE e LEHMKÜLER (1991), a remoção do zinco e chumbo presentes no PAE ocorre paralelamente a redução dos óxidos de ferro para pós com baixo teor de zinco. Com 90% de metalização, cerca de 90 e 95% respectivamente do zinco e chumbo são vaporizados. O autor salienta que o mesmo comportamento ocorre para pós com alto teor de zinco.

Segundo MANTOVANI et al (2002) na redução de pelotas contendo PAE e carvão os voláteis não são importantes na redução do óxido do zinco, já que temperaturas maiores do que 1180K são necessárias para esta.

A taxa de extração encontrada neste trabalho de 95% para o zinco é semelhante aos valores encontrados na literatura em estudos de redução carbotérmica visando à recuperação deste elemento, (ASSIS et al 1999, MONAI et al 2000).

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de caracterização mostraram que o ferro e o zinco presentes no PAE em quantidade majoritária estão combinados na forma dos seguintes óxidos:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$  e ZnO. A presença das fases óxidas ferrosas foi confirmada pelas técnicas de espectroscopia Mössbauer e análise de EDS com mapeamento de raios-x. Para um teor de 9,24% de zinco no PAE, observou-se que este elemento está presente em maior concentração na fase  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , (cerca de 84% do zinco está presente nesta fase). Apenas 16% do zinco apresenta-se como ZnO. Foi determinado que para o PAE estudado a magnetita, e não a hematita, é o óxido de ferro que está presente. Verificou-se que no caso da magnetita ocorreu uma substituição parcial do ferro pelo cálcio ocasionado a formação da fase  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ .

Na etapa de redução verificou-se pelas técnicas de análise química via úmida e espectroscopia Mössbauer que o máximo grau de metalização obtido para o ferro foi em torno de 50%. Por ambas as técnicas foi determinado estatisticamente que o tempo que maximiza a variável de resposta (grau de metalização) foi de 15 minutos. De acordo com os resultados da análise química via-úmida e espectroscopia Mössbauer foi possível

observar que inicialmente ocorreu a redução da magnetita. A espectroscopia Mössbauer identificou a presença de uma fase óxida ferrosa complexa nas amostras reduzidas caracterizada por um dubleto central. Maiores investigações devem ser feitas objetivando identificar esta fase. Os baixos graus de metalização obtidos, a presença da magnetita em pequena quantidade em todos os tempos de redução estudados e a formação de uma fase óxida complexa com ferro sugerem que a redutibilidade do PAE neste trabalho foi baixa. Os baixos valores de carbono encontrados nas amostras reduzidas sugerem também que a quantidade de carbono adicionada deve ser aumentada. Isto visando avaliar até que ponto a baixa redutibilidade observada para o PAE possa ter sido influenciada por este parâmetro.

No caso do zinco, observou-se que no tempo zero de redução apenas uma pequena parcela do mesmo reduziu. Já neste tempo provavelmente a decomposição da franklinita estivesse ocorrendo, pois na técnica de DRX foi detectada a presença da fase ZnO. Em tempos maiores de redução esta fase não foi detectada na DRX e, por conseguinte o grau de remoção do zinco aumentou, chegando a aproximadamente 95% com 60 minutos. A redução da ZnO ocorreu preferencialmente em relação a redução da fase óxida ferrosa complexa. Possivelmente, a etapa determinante do processo seja a redução desta fase. Sugere-se que através do estudo da cinética destas reações em futuros trabalhos esta questão possa ser esclarecida.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos referentes à etapa de caracterização do PAE levaram às seguintes conclusões:

- O PAE possui tamanho médio de partícula de 1,88  $\mu\text{m}$ , e apresenta uma distribuição heterogênea das mesmas;
- Os constituintes majoritários do PAE são ferro e zinco, os quais estão predominantemente na forma de óxidos;
- A técnica de DRX detectou no PAE a presença das seguintes fases:  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ . Os picos destas fases, exceto da  $\text{SiO}_2$ , aparecem sobrepostos no difratograma. A existência destes picos sobrepostos coloca em dúvida a presença destas fases;
- Para os compostos  $\text{MgO}$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , a sobreposição dos picos destas fases e a baixa concentração destes elementos sugerem que estas fases podem não estar presente no PAE;
- A técnica de espectroscopia Mössbauer confirmou a presença das seguintes fases contendo óxidos de ferro no PAE:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ ;
- A fase  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  não foi detectada pela técnica de espectroscopia Mössbauer. Confrontando os resultados via Mössbauer com as quantidades de magnésio encontradas via ICP e da análise de MEV com imagem digitalizada de mapeamento de raios-x, sugere-se que esta fase não está presente;
- O sítio B da fase  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$  apresentou uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos;
- Em razão de não ter sido utilizado um programa específico para tratamento dos dados de distribuição de campo referente a fase  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ , a quantidade desta fase foi superestimada. Conseqüentemente a quantidade da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi subestimada já que estas apresentam parâmetros Mössbauer semelhantes;
- Para as fases  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  pode-se dizer que elas estão presentes com respectivamente 29 e 6%;
- A quantidade da fase  $\text{ZnO}$ , calculada é de 2%.

Os resultados obtidos referentes à etapa de redução carbotérmica do PAE levaram as seguintes conclusões:

- No tempo zero de redução cerca de 45% da perda de massa é devido à perda dos constituintes presentes nos reagentes, e 55% devido às reações de redução entre o PAE e o carvão;
- A técnica de análise química via-úmida mostrou que no tempo zero de redução uma considerável quantidade de ferro metálico foi formada. O máximo grau de metalização para o ferro verificado por esta técnica foi de aproximadamente 50%;
- A análise estatística mostrou que objetivando maximizar a variável de resposta (grau de metalização) e ao mesmo tempo garantir economia, determinou-se que o tempo de 15 minutos na temperatura de 1050°C seria o mais adequado, o qual corresponde a um grau de metalização de 44%;
- A análise do teor de carbono nas amostras reduzidas mostrou que a quantidade de carbono adicionada deve ser aumentada para promover a completa redução das fases óxidas ferrosas presentes no PAE;
- A DRX nas amostras reduzidas detectou a presença de ferro metálico e das fases SiO<sub>2</sub>, FeO e ZnO sem sobreposição de picos o que permite afirmar que estas fases estão presentes;
- As fases FeO e ZnO foram detectadas apenas na amostra reduzida no tempo zero;
- As fases ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>C aparecem nos difratogramas em picos sobrepostos em todas as amostras reduzidas. Portanto, através da DRX não é possível afirmar, com certeza, quais destas fases estão presentes nas amostras;
- A análise de MEV da amostra reduzida no tempo de 60 minutos mostrou que observa-se predominantemente regiões claras dentro de um material mais escuro. A região mais clara é característica de material metálico e a região escura é característica de óxidos;
- A espectroscopia Mössbauer confirmou a presença das fases Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>C e Fe em todas as amostras reduzidas;
- Somente na amostra reduzida no tempo zero foi detectada a presença de FeO, confirmando, desta forma, o resultado da técnica de DRX;

- Nos espectros Mössbauer das amostras reduzidas foi detectada a presença de uma fase, caracterizada por um dubleto central, com deslocamento isomérico em torno de 0,32mm/s e desdobramento quadrupolar de 0,72 mm/s. Não sendo possível resolver o dubleto central em suas componentes, este foi ajustado apenas para o cálculo de sua concentração;
- Nota-se pelo resultado da técnica de espectroscopia Mössbauer que no tempo zero de redução uma considerável quantidade de ferro metálico é gerada ao mesmo tempo em que a de magnetita diminui drasticamente. A concentração de magnetita se mantém pequena para os demais tempos de redução;
- Os baixos graus de metalização obtidos, a presença da magnetita em pequena quantidade em todos os tempos de redução estudados e a formação de uma fase óxida complexa com ferro sugerem que a redutibilidade do PAE neste trabalho foi baixa;
- Através da análise estatística dos dados de metalização obtidos via Mössbauer verifica-se que o tempo de 15 minutos é o tempo que maximiza a variável de resposta (GM) e garante economia;
- A análise química do teor de zinco nas amostras reduzidas mostrou que a taxa de extração do zinco aumenta conforme aumenta o tempo na temperatura de 1050°C, chegando a aproximadamente 95% com 60 minutos;
- A análise estatística dos dados mostrou que o tempo que maximiza a taxa de extração de zinco é de 60 minutos.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de dar continuidade aos estudos realizados sugerem-se as seguintes investigações:

- Realização de uma detalhada pesquisa no Mössbauer Effect Index para verificação das possíveis fases com desdobramento quadripolar de 0,7 mm/s e deslocamento isomérico de 0,32 mm/s;
- Avaliar a cinética das reações de redução das principais fases presentes no PAE utilizado neste trabalho;
- Avaliar a influência do carbono na redução carbotérmica do PAE. Podem ser testados os percentuais de 75 e 100% de carbono em excesso em relação à quantidade estequiométrica;
- Avaliar a influência da temperatura na redução carbotérmica do PAE. As seguintes temperaturas podem ser estudadas: 1000, 1100 e 1200°C;
- Estudar a influência de outros agentes redutores na redução do PAE;
- Estudar a redução carbotérmica do PAE utilizando o mesmo na forma de pelotas ou briquetes.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAUJO, Luis Antonio. **Manual de siderurgia**. Vol.1. Editora arte e ciência. São Paulo, 1997.
- ASSIS G., BAREZA N. A., FREEMAN M. J. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: Global symposium on recycling, waste treatment and clean technology, 2., 1999, San Sebastián. Proceedings of the “Rewas’99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology”. San Sebastián: TMS, INASMET, 1999, p.1473 a 1482.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004**: resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10005**: lixiviação de resíduos – Procedimentos. Rio de Janeiro, 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10006**: solubilização de resíduos – Procedimentos. Rio de Janeiro, 1987.
- AZEVEDO, Flávio Roberto Silva. **Influência da temperatura na redução de pelotas hematíticas com redutor sólido – carvão, na faixa de 750 a 1050°C**. Porto Alegre, 1980. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1980.
- BARCELLOS, Catia Mirela de Oliveira. **Propriedades Magnéticas e Estruturais de Goetitas Dopadas com Gálio**. Porto Alegre, 2001. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
- BLUNCSO, C. R.; THOMPSON, G. K.; EVANS, B. J.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer investigations of manganese-containing spinels. **Hiperfine Interactions**, 1994, Vol. 90, p. 353-358.
- BREHM, F.A.; GRAFFITTI, D. F.; MORAES, C. A. M.; VILELA, A. C. F.; MAFALDO, I. A. Caracterização química, térmica e estrutural de pós de aciaria elétrica. In: XXXII Seminário de fusão, refino e solidificação dos metais. Salvador, 2001. Anais do XXXII seminário de fusão, refino e solidificação dos metais. Salvador: Divisão técnica de fusão, refino e solidificação dos metais, 2001, p. 67-75.
- BREHM, F.A.; GRAFFITTI, D. F.; MORAES, C. A. M.; VILELA, A. C. F. Desenvolvimento de um método para a digestão de pós de aciaria elétrica com vistas à caracterização química do resíduo In: Congresso em ciência de materiais do Mercosul,1., Joinville, 10 a 14 de set. 2002. Anais do I congresso em ciência de materiais do Mercosul. Joinville: Centro de ciências tecnológicas, 2002, p. 448-457.

- CHANG, H. S.: Taiwan 1999 Educational Programme on Waste Treatment of EAF Slag and Dust, Taichung, Taiwan, 19-21 de outubro de 1999, Taiwan Steel & Iron Industries Association, Taipei, Taiwan, 1999.
- CRUELLS, M.; ROCA, A.; NÚÑEZ, C. Electric arc furnace flue dusts: characterization and leaching with sulphuric acid. **Hidrometallurgy**, 1992, v.31, p. 213-231.
- DONALD, J. R. e PICKLES, C. A. Reduction of Electric Arc Furnace Dust with solid Iron Powder. **Canadian Metallurgical Quarterly**, 1996, vol. 35, p. 255-267.
- DONALD, J. R.; PICKLES C. A. Kinetics of the Reduction of the Zinc Oxide in Zinc Ferrite with Iron, TMS 3th International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, 1996, p. 603-619.
- DUBIEL, S. M.; CIESLAK, J.; OREWICZYK, J.; JASIENSKA, S. Mössbauer Effect Study of calciomagnetites. **Acta Physica Polonica A**, vol. 93, 1998. No.3, p.547-561.
- FUJI et al. Start-Up Operations Report on the Second Commercial Fastmet Plant. Ironmaking Conference Proceedings 2002, p. 705-712.
- FUJIO, S. Removal of zinc by vaporization during baking of automobile body scrap. Abstracts, 121 th conference, Japan Foundrymen`s Society, 1992.
- FUNAHASHI, T. et al. Recent development of Waelz kiln process for EAF dust treatment at Sumitomo Shisaka Works. Internacional conference on steel and society ICSS 2000, Osaka, Japan, 2000, p. 243-246.
- GANDIAGA, N. G.; VERGARA, B. G. E. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: Global symposium on recycling, waste treatment and clean technology, 2., 1999, San Sebastián. Proceedings of the "Rewas'99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology". San Sebastián: TMS, INASMET, 1999, p.1511-1520.
- GOLDSCHMIDT, V. M. **Distribution of chemical elements in minerals and rocks**. Chemical Society of Japan, Tokyo. Abril, 1937, p. 655-673.
- GONÇALVES, J. M.; MORAES, C. A. M.; BREHM, F.A.; GRAFFITTI, D. F.; VILELA, A. C. F.; In: Fourth Japan-Brazil symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries, 2002, São Paulo. Proceedings in fourth Japan-Brasil symposium dust processing-energy-environment in metallurgical industries. São Paulo: Polytechnical School department of metallurgical and materials engineering, 2002, p. 263-272.
- GOYA, G. F., STEWART, S. J.; MERCADER, R. C. Mössbauer Study of Fe-Zn-O Phases. **Solid state communications**, 1995, Vol. 96, No. 7, p. 485-490.

- GREBE, K.; LEHMKÜHLER, H. J. ISS Ironmaking Conf. Proc., 1991, 50, p.113-127.
- HANSMANN, T.; ROTH, J. L.; FRIEDEN, R.; REIS, G.; CUNHA, M.; Primus – Iron for Minimills. International Meeting on Ironmaking, 24 a 26 de setembro de 2001. Belo Horizonte, MG, p. 417-427.
- HARA, Y.; ISHIWATA, N., ITAYA, H.; MATSUMOTO T.; Smelting Reduction Process with a Coke Bed for Steelmaking Dust Recycling. **ISIJ International**, Vol. 40, No3, 2000, p. 231-237.
- HECK, N. C.; COSTA, M. I.; WEBER, J. V. V. In: 55º Congresso anual da ABM, 55., Rio de Janeiro, 2000. Anais do 55º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, 2000. p. 2667-2675.
- HUBER, J. C., PATISSON F., ROCABOIS P., BIRAT J. P., ABLITZER D. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: Global symposium on recycling, waste treatment and clean technology, 2., 1999, San Sebastián. Proceedings of the “Rewas’99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology”. San Sebastián: TMS, INASMET, 1999, p.1483-1491.
- Informação disponível em [www.paulwurth.com.br](http://www.paulwurth.com.br). Acesso em maio de 2004.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. Identificação e seleção de tecnologias para tratamento e/ou reciclagem de pós de aciaria elétricas. Relatório Final. Fase III. Fevereiro, 1996.
- ITOH, S.; AZAKAMI, T. **J. Min. Metall. Inst. Jpn**, 1988, p. 821-827.
- KANARI, N.; MISHRA, D.; GABALLAH, I.; ARTECHE, A.; SOLOZABAL, A.; SANDSTROM, A.; BJÖRKMAN, B. New process for the treatment of eaf dust. **Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing**. Luleå: Technical and Economic Aspects, 2002, p.16-20.
- KEYSER, N. H. et al. Characterization, Recovery and Recycling of Electric Arc Furnace Dust. Paper presented at the Symposium on Iron and Steel Pollution Abatement Technology, Chicago 1981.
- LECLERC, N., MEUX E., LECUIRE J. M., 2003. Hydrometallurgical extraction of zinc ferrites, **Hydrometallurgy**, 2003, p. 175-183.
- LEE, C.; TSAI, M. S. Mechanism of Spinel Ferrite Dust Formation in Electric Arc Furnace Steelmaking. **ISIJ International**, 1993, vol. 33, p 284-290.
- LEE, J.; LIN, C.; CHEN, H.. Carbothermal reduction of zinc ferrite. **Metallurgical and Materials Transactions B**, volume 32B, December 2001, p 1033-1040.

- LIU, G.; STREZOV, V.; LUCAS, J. A.; WIBBERLEY, L. J. Thermal investigations of direct iron ore reduction with coal. **Termochimica Acta**, 2004, p.133-140.
- LÚCIO, A. Físico química metalúrgica. Segunda parte. 1981. Belo Horizonte, M.G
- MANTOVANI, M.C., TAKANO, C.; BÜCHLER P. M.. Electric Arc furnace dust-coal composite pellet: effects os pellete size, dust composition and additives on swelling and zinc removal. **Ironmaking and Steelmaking**, 2002, Vol. 29. No 4, p. 257- 265.
- MANTOVANI, M; TAKANO, C; CAVALLANTE, F. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: 53º Congresso Anual da ABM, 53., 1998. Anais do 53º Congresso Anual da ABM. 1998, p.1329-1343.
- MASUD A.; LATIF A. Fundamentals of zinc recovery from metallurgical wastes in the Enviropilas process. **Minerals Engineering**, 2002, p. 945-952.
- MENAD, N., AYALA, J. N. CARCEDO F. G. E., HERNÁNDEZ, R. A., Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust. **Waste Management**, 2003, p. 483 a 491.
- MIKHAIL, S. A.; OWENS, D.R.; WANG, S. S. B. Characterization of electric arc furnace dust stellmaking. Mineral Sciences Laboratories Division Report. Canada Centro for Mineral and Energy Technology, 1994, v.1, p.43.
- MONAI, J.; FRIEDEN, R.; HANSMANN, T.; ROTH, J. L.; SOLVI, M.; ENGEL, R. Primus, a new process for the recycling of by-products and the prerduction of iron ore. In: 55º Congresso anual da ABM, 55., Rio de Janeiro, 2000. Anais do 55º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, 2000, p. 2876-2887.
- MOURÃO, M. B.; CARVALHO, I. P.; TAKANO, C. Carbothermic reduction by microwave heating. **ISIJ International**, Vol. 41, 2001, p.27-30.
- NISHIOKA, K.; MAEDA, T., SHIMIZU M. Dezincing Behaviour from iron and Steelmaking Dusts by Microwave Heating. **ISIJ International**, Vol. 42, 2002, p.19-22.
- NYRENDA R. L. The processing of steelmaking flue-dust: A review. **Minerals Engineering**, Vol. 4, 1991, p. 1003-1025.
- OZTURK B.; FRUEHAN R. J. Vaporization of zinc from scrap. Proceedings, ISS, Warrendale, PA, 1996, p. 587-592.
- PELINO, M.; Karamanov, A.; Piscicella, P.; Crisucci, S.; Zonetti, D.; Vitrification of electric arc furnace dusts, **Waste Management**, Vol. 22, 2002, p. 945-949.

- PEDERSON et al, The Minerals, Metals and Materials Society, Lead-zinc 1990, p. 857-879.
- RIBEIRO, José Luis Duarte; CATEN, Carla. Projeto de Experimentos. 1ª edição. Porto Alegre. Escola de Engenharia, 2000.
- ROTH, J. L.; FRIEDEN, R., HANSMANN, T., MONAI, J., SOLVI, M. Primus, a new process for recycling by-products and producing virgin iron. **La Revue de Métallurgie**, Novembro de 2001, p. 987 a 996.
- SANTOS, Carlos Alberto. **Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com nitrogênio**. Porto Alegre, 1984. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1984.
- SCHAFFNER, B.; MEIER, A.; WUILLEMIN, D. Recycling of hazardous solid waste material using high temperature solar process heat. **Environmental Science & Technology**, vol. 37, N. 1, 2003, pp. 165-170.
- SIBILIA, John P., **A guide to materials characterization and chemical analysis**. Morristown: VCH Publishers, 1988. 318 p.
- SILVA, Maria Terezinha Xavier. **Aplicação do efeito Mössbauer à análise de amostras de basalto**, Porto Alegre, 1977. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1977.
- SOBRINHO, P. J. N.; TENÓRIO, J. A. S. Processos para reaproveitamento de poeiras durante a fabricação de aço. In: 55º Congresso anual da ABM, 55., Rio de Janeiro, 2000. Anais do 55º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, 2000, pp 2888 – 2896.
- SOFILIC T.; RASTOVCAN-MIOC A.; CERJAN-STEFANOVIC S.; NOVOSEL-RADOVIC V.; JENKO M. Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. **Journal of hazardous materials**, B109. 2004. pp. 59-70.
- SOLVI, M.; HANSMANN, T.; FRIEDEN, R.; ROTH, J. L.; REIS, G.; CUNHA, M.; Processo Primus - Primeiros Resultados da Planta Industrial Primorec. XXXIII Seminário de Redução e Matérias Primas / IV Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, 2003. pp. 307–315.
- TAKANO, C.; CAVALLANTE, F.L; SANTOS, D. M; MOURAO, M.B. Recuperações de Cr, Ni e Fe de poeiras geradas durante a fabricação de aço inox. Estudo comparativo com redução por carbono e por Fe-Si. In 59º Congresso Anual da ABM - Internacional. São Paulo. 19 a 22 de Julho de 2004. CD-ROM.

- TAKANO, C; MANTOVANI, M.C.; CAVALLANTE, F.L. MOURÃO, M.B. In: First Japan-Brazil symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries, 1999, São Paulo. Proceedings in First Japan-Brasil symposium dust processing-energy-environment in metallurgical industries. São Paulo: Polytechnical School department of metallurgical and materials engineering, 1999.
- TAMBASCO, M. J. A. **Curso sobre redução de minério de ferro em alto-forno.** Editado pela Associação Brasileira de Metais ABM. 4ª edição.1980.
- TRIOLA, Mario F. **Introdução à estatística.** Sétima edição. Editora LTC. 1999. 286p.
- WILLARD, Hobart H., **Instrumental methods of analysis.** 6 ed. California: Wadsworth Publishing Company Belmont, 1981. 1030 p.
- XIA, D.K.; PICKLES, C.A. Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust. **Minerals engineering**, v.13, n.1, p.79-94, 2000.
- YANG, Q.; GUSTAFSSON, B. Studies on Dust Recycling in the Electric Arc Furnace at Uddeholm Tooling AB. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, 2003, pp. 147-156.
- ZUNKEL, A. D. P. E. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: Global symposium on recycling, waste treatment and clean technology, 2., 1999, San Sebastián. Proceedings of the "Rewas'99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology". San Sebastián: TMS, INASMET, 1999, p1453 a 1461.