VICTOR BRIDI TELLES

RECICLAGEM DA POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA NA
SINTERIZAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO VISANDO A ELIMINAÇÃO
DE ZINCO

São Paulo
2010

VICTOR BRIDI TELLES

RECICLAGEM DA POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA NA
SINTERIZAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO VISANDO A ELIMINAÇÃO
DE ZINCO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia

São Paulo
2010

VICTOR BRIDI TELLES

RECICLAGEM DA POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA NA
SINTERIZAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO VISANDO A ELIMINAÇÃO
DE ZINCO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo
2010

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 04 de novembro de 2010.

Assinatura do autor

Victor Bridi Telles

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Telles, Victor Bridi

Reciclagem da poeira de aciaria elétrica na sinterização de minério de ferro visando a eliminação de zinco / V.B. Telles. -- ed.rev. -- São Paulo, 2010.
p. 91

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Tratamento de resíduos sólidos 2. Sinterização 3. Zinco
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

AGRADECIMENTOS

A Deus antes de tudo e de todos.

Aos meus amados pais, que sempre buscaram mostrar os verdadeiros valores da vida, além de proporcionarem todo suporte necessário para que eu possa alcançar meus objetivos.

Aos meus irmãos, Gustavo e Aline, que pelo simples fato de existirem me proporcionam mais alegria.

A minha linda avó Maria, pelas orações diárias e por me incentivar sempre.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, que além de me orientar neste trabalho, me ajudou a evoluir profissionalmente através de importantes conselhos e ensinamentos que eu sempre procurarei tirar proveito.

A Prof^a. Dr^a. Denise Crocce Romano Espinosa, por me ajudar no desenvolvimento deste trabalho e de outros projetos, sempre de forma gentil e atenciosa.

Ao Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves e a Prof^a. Dr^a. Andrea Moura Bernardes, que participaram da avaliação do trabalho e contribuíram para melhorar o conteúdo do mesmo.

A todos os meus familiares, pela força, apoio e carinho. Em especial a tia Sônia, tio Wagner, meus primos Layla e Waguin, que por estarem mais próximos me ajudaram nos momentos em que eu mais precisei.

Ao Renan, pelo apoio e por ajudar a cuidar dos meus irmãos enquanto eu estive longe.

Ao Xicão e familiares, extensão da minha família, pelo constante apoio e amizade.

Aos participantes do LAREX, Eduardo, Joner, Luís, Denis, Girley, Victor Dotta, Kameoka, Hugo, Vicente, Adriana, Dani, Flavinha, Beatriz, Viviane, Luciana, Isabela, Beth e Kellie. Dentre eles estão amigos de longa data, sábios conselheiros, sumidos que dão saudade, parceiros, falantes, espertos, engraçados, inteligentes e experientes. Dentre elas estão amigas divertidas, especiais, amorosas, queridíssimas, mães, risonhas, belas, que torcem muito por mim e que simplesmente me ouviam. A todos vocês agradeço por tudo.

Aos colegas dos outros laboratórios, em especial o Fausto, José Marcos e Alexander (grande amigo e eterno incentivador).

Ao Prof. Dr. José Roberto de Oliveira, pela indicação do Mestrado e pela ajuda em vários trabalhos, inclusive este.

Ao Eng. Marcos Aurélio Larcher, que cedeu a amostra de minério de ferro, ajudou com o transporte e análise química do material, de forma muito dedicada.

Aos técnicos do PMT-USP, Danilo (sempre muito disposto), Vinicius, Livio e Rubens, pela amizade e ajuda. Além do Alfredo, do PMI-USP, servidor exemplar.

Ao Márcio e a Mary, que me aturaram durante um bom tempo, um sendo praticamente obrigado a isso e a outra por opção.

Aos funcionários da secretaria e da biblioteca do PMT.

Ao IFES, pela base, e a todos que estudaram comigo nesta instituição.

À galera do CR – Vila Velha, pelos diversos momentos de alegria.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estudar o aproveitamento do pó de aciaria elétrica (PAE) na sinterização de minério de ferro visando a eliminação de zinco. Primeiramente, foi feita uma caracterização física e química do resíduo através de análises químicas, granulométricas, morfológicas e de difração de raios-X. O minério de ferro, principal componente do processo de sinterização, foi caracterizado através de análise química, granulométrica e de umidade. Em seguida, foram fabricadas micropelotas de 3,0 a 5,0mm de diâmetro compostas por 70% de PAE e 30% de moinha de coque, que foram classificadas por peneiramento e secas em esfufa. Depois de aglomerado, o resíduo foi incorporado na sinterização de minério de ferro em diferentes proporções, condições de processo e formas de adição (micropelotas, *undersize* da micropelotização com granulometria entre 1,0 e 2,0mm, ou mistura de PAE e coque em pó). A cada processo de sinterização foram retiradas amostras de sínter, os materiais foram analisados através de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), macroscopia e análises químicas por espectrofotometria de absorção atômica para verificar o teor de zinco. Amostras de misturas não sinterizadas também foram submetidas a análises químicas para determinar a quantidade inicial de zinco, ou seja, verificar a quantidade de zinco contido na mistura antes do processo de sinterização. Mediante a comparação do teor de zinco das amostras não sinterizadas com os sínteres, foi possível determinar a eliminação de zinco nos ensaios realizados. Aproximadamente 92% de zinco foi eliminado (junto com os gases de saída) com a incorporação de 10% de micropelotas na mistura a sinterizar. Os resultados mostraram que a eliminação do metal no processo é proporcional à relação redutor/resíduo.

Palavras chave: Reciclagem, Poeira de aciaria elétrica (PAE), Sinterização, Zinco.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the use of electric arc furnace dust (EAFD) in iron ore sintering process aiming zinc elimination. Firstly, physical and chemical characterizations of the waste were made using X-ray diffraction, microscopy, chemical and size analyses. Iron ore is the main component of the sintering process, this material was characterized by chemical, size and humidity analyses. After, micropellets composed of EAFD 70% and coke breeze 30% with diameters of 3.0-5.0 mm were produced, then they were dried in kiln and classified by sieving. The pellets were incorporated into the iron ore sintering charge using different proportions, process conditions and addition forms (micropellets, undersize with diameters of 1.0-2.0 mm, or a mixture of EAFD and coke breeze). Sintered samples were collected in each sintering process. These materials were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), macroscopy and chemical analysis using atomic absorption spectrophotometry in order to determine the zinc content. Samples of not sintered mixtures were also characterized by chemical analysis aiming the determination the initial amounts of zinc, i.e. in order to check the zinc amounts present in the mixture before the sintering process. The comparison between the zinc contents of sintered samples and not sintered allowed to determine the elimination of zinc during the experiments. About 92% of zinc was eliminated (along with the output gas) with the incorporation of 10% of micropellet in the sintering mixture. Results showed that the zinc elimination in the process is proportional to the ratio reducer/waste.

Keywords: Recycling, Electric arc furnace dust (EAFD), Sintering process, Zinc.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção mundial de aço via FEA (10^3 toneladas).....	3
Figura 2: Oxidação, redução e circulação do zinco no alto-forno, adaptado de Esezobor e Balogum.....	10
Figura 3: Fluxograma do processo de sinterização, adaptado de Mourão	12
Figura 4: Sinterizador Dwight Lloyd da Cosipar	13
Figura 5: Processo de sinterização semi-contínuo (SKP), A) arranjo das painéis no tipo carrossel, B) detalhe para o forno de ignição	13
Figura 6: Esquema de um misturador típico para sinterização	14
Figura 7: Misturador utilizado no processo de aglomeração a frio	15
Figura 8: Misturador com sistema de descarga por bateladas	15
Figura 9: Curva de determinação da umidade ótima de uma mistura de sinterização.	16
Figura 10: Influência da etapa de micropelotização na distribuição granulométrica de uma mistura	18
Figura 11: Regimes operacionais na etapa de mistura	19
Figura 12: Sistema de carregamento da mistura I.S.F	20
Figura 13: Diferença entre os sistemas de carregamento convencional e I.S.F	21
Figura 14: Estrutura da quase-partícula	22
Figura 15: Leito de sinterização Dwight Lloyd em um determinado instante (corte longitudinal)	23
Figura 16: Perfil térmico de uma mistura sendo sinterizada em um determinado instante	24
Figura 17: Distribuição granulométrica ideal de um <i>sinter feed</i>	26
Figura 18: Classificação das partículas de minérios de ferro em relação a capacidade de microaglomeração	27
Figura 19: Energia livre de formação do ZnO e do CO em função da temperatura..	31
Figura 20: Influência da temperatura na redução da $ZnFe_2O_4$ no decorrer do tempo	32
Figura 21: Influência da relação $ZnFe_2O_4/C$ na redução da $ZnFe_2O_4$ no decorrer do tempo	33
Figura 22: Amostra de poeira de aciaria elétrica (PAE).....	35
Figura 23: Misturador Eirich.....	36
Figura 24: Equipamento utilizado na análise granulométrica da PAE – Malvern.....	38
Figura 25: <i>Sinter feed</i> utilizado nas experiências de sinterização.	39
Figura 26: Agitador de peneiras para análise granulométrica.	41
Figura 27: Matérias primas: A) calcário, B) carvão vegetal, C) coque, D) sínter de retorno.....	42
Figura 28: Misturador cilíndrico adaptado em betoneira.....	43
Figura 29: Fluxograma do processo de produção de micropelotas e <i>undersize</i>	44
Figura 30: Estrutura do sinterizador utilizado nos experimentos.	46
Figura 31: Metodologia aplicada para determinação da umidade ótima.	47
Figura 32: Câmara de sinterização; A) entradas para termopar, B) massa de bentonita, C) mangueiras para resfriamento, D) medidor de temperatura, E) termopar.....	49
Figura 33: Metodologia aplicada no teste de referência.	51
Figura 34: Metodologia aplicada nos ensaios com adição de PAE.	52
Figura 35: Difração de raios-X da poeira de aciaria elétrica.....	57

Figura 36: Distribuição granulométrica da PAE.....	58
Figura 37: Imagem de elétrons retro-espalhados de diversas partículas de PAE. ...	60
Figura 38: Imagens de elétrons retro-espalhados da PAE: a) partícula formada pela aglomeração de várias outras; b) detalhe da crosta formada pelas partículas menores.	60
Figura 39: Imagens de elétrons retro-espalhados da PAE, partículas com formato esférico.....	61
Figura 40: Espectro de EDS da PAE.....	62
Figura 41: Partículas supergrossas (maiores que 6,35mm).	63
Figura 42: Partículas nucleantes; A) 2,83mm – 6,35mm, B) 1,0mm – 2,83mm.....	63
Figura 43: Partículas intermediárias (0,3mm – 1,0mm).	64
Figura 44: Partículas aderentes (0,10mm – 0,3mm)	64
Figura 45: Partículas superfinas (abaixo de 150mesh).	65
Figura 46: Aglomerados: A) Micropelotas, B) <i>Undersize</i>	66
Figura 47: Curva da massa da amostra em função da umidade (base seca) da mistura, para um volume constante de 0,8L.....	67
Figura 48: Temperaturas de saída dos gases e na camada intermediária vs tempo de sinterização do ensaio com adição de 10% de <i>undersize</i> com a válvula aberta.	69
Figura 49: Depressão em função do tempo das sinterizações em que a válvula gaveta ficou na posição fechada.	70
Figura 50: Bolo de sínter: A) topo (<i>soft sinter</i>), B) meio, C) fundo, D) camada de proteção da grelha.	72
Figura 51: Macrografias do sínter de referência; A) superfície da amostra e B) parte interna da amostra e pontes de ligação (representadas por P).....	73
Figura 52: Macrografias do sínter, com adição de 10% de micropelotas, mostrando a superfície (A) e a parte interna da amostra.	74
Figura 53: Imagens de elétrons retro-espalhados de amostras de sínter de referência (A) e com adições de 10% (B), 15% (C) e 20% (D) de micropelotas (os poros e micro-poros são representados por P e MP, respectivamente).....	75
Figura 54: Imagens de elétrons retro-espalhados dos sínteres de referência (A) e com adição de 10% de <i>undersize</i> , com a válvula fechada (B), semi-aberta (C) e aberta (D).	76
Figura 55: Imagens de elétrons retro-espalhados dos sínteres de referência (A) e com adição de 10% de PAE em pó e moinha de coque, com a válvula fechada (B).....	76
Figura 56: Eliminação de zinco da camada intermediária em diferentes condições de adição do resíduo e de vazão.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Variação da composição química da PAE na fabricação de aços carbono e de aços inoxidáveis	6
Tabela 2: Composição química do <i>sinter feed</i> (fornecida pela empresa).....	41
Tabela 3: Condições das experiências de sinterização.....	53
Tabela 4: Composição química da PAE (fluorescência de raios-X).	56
Tabela 5: Distribuição do tamanho das partículas de PAE.....	59
Tabela 6: Distribuição granulométrica do <i>sinter feed</i>	62
Tabela 7: Volume específico das amostras com diferentes adições de água.	68
Tabela 8: Tempos e temperaturas referentes aos ensaios de sinterização.	68
Tabela 9: Teor de zinco das misturas não sinterizadas obtido por espectrofotometria de absorção atômica.	77
Tabela 10: Teores de zinco de diferentes amostras de sinter obtidos por espectrofotometria de absorção atômica.....	78
Tabela 11: Quantidade de coque e relação coque/resíduo referentes ao percentual de adições.	80

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 GERAÇÃO DA POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA (PAE)	3
2.2 FORMAÇÃO DE POEIRAS DURANTE A FABRICAÇÃO DO AÇO	4
2.3 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DA PAE	6
2.3.1 Composição química	6
2.3.2 Fases mineralógicas.....	7
2.3.3 Morfologia e granulometria.....	7
2.4 LIMITAÇÕES DO USO DA PAE NOS ALTOS-FORNOS	8
2.5 SINTERIZAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO	11
2.5.1 Definições e particularidades do processo	11
2.5.2 Aglomeração a frio - Micropelotização	14
2.5.3 Carregamento da mistura na máquina de sinterização	20
2.5.4 Processo HPS (Hybrid Pelletized Sinter).....	21
2.5.5 Aglomeração a quente – formação das zonas térmicas.....	22
2.6 MINÉRIOS DE FERRO (<i>SINTER FEED</i>).....	25
2.7 COMBUSTÍVEIS.....	28
2.8 FUNDENTES	29
2.9 PROPRIEDADES DO SÍTER.....	30
2.10 REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DOS ÓXIDOS DE ZINCO.....	30
3 OBJETIVOS	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA (PAE)	35
4.1.1 Pré-tratamento.....	35
4.1.2 Análise do teor de umidade.....	36
4.1.3 Caracterizações químicas e das fases cristalinas	36
4.1.4 Distribuição do tamanho das partículas.....	38
4.1.5 Caracterização microestrutural.....	39
4.2 MINÉRIO DE FERRO (<i>SINTER FEED</i>)	39
4.2.1 Pré-tratamento.....	40
4.2.2 Análise granulométrica	40
4.2.3 Análise química	41
4.3 OUTROS MATERIAIS	42
4.4 FABRICAÇÃO DAS MICROPELOTAS.....	42
4.5 PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO	45
4.5.1 Sinterizador	45
4.5.2 Determinação da umidade ótima.....	47
4.5.3 Confeção das misturas – aglomeração a frio	48
4.5.4 Preparação do sinterizador	48
4.5.5 Sinterização da mistura de referência	49
4.5.6 Sinterizações de misturas com adição do resíduo	51
4.5.7 Análise macroestrutural dos sínteres	53
4.5.8 Análises químicas e microestruturais dos sínteres.....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA PAE	55
5.1.1 Análise da umidade	55

5.1.2 Análises químicas.....	55
5.1.2.1 Fluorescência de raios-X	55
5.1.2.2 Difração de raios-X	56
5.1.2.3 Titulometria (determinação do teor de Fe metálico).....	58
5.1.3 Distribuição do tamanho das partículas - Malvern.....	58
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO <i>SINTER FEED</i>	62
5.2.1 Análise granulométrica por peneiramento	62
5.2.2 Análise química	65
5.3 PRÉ-AGLOMERAÇÃO DA PAE	66
5.4 SINTERIZAÇÕES	67
5.4.1 Umidade ótima da mistura de referência.....	67
5.4.2 Temperatura de saída de gases e tempo de sinterização.....	68
5.4.3 Avaliação da permeabilidade durante a sinterização	70
5.4.4 Bolo de síter	71
5.4.5 Macroestrutura dos sínteres.....	73
5.4.6 Microestrutura dos sínteres.....	75
5.4.7 Eliminação de zinco no processo de sinterização	77
6 CONCLUSÕES.....	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

1 INTRODUÇÃO

Pós e finos representam cerca de 13% do total de resíduos gerados pela siderurgia, dentre estes se encontra a poeira de aciaria elétrica (PAE) ⁽¹⁾.

A PAE é um resíduo proveniente da fabricação de aço através de forno elétrico a arco (FEA). Este pó é composto por diferentes óxidos metálicos, tais como ZnO, ZnFe₂O₄, Fe₂O₃, Cr₂O₃ e PbO. Em muitos países, a recuperação desses óxidos é adotada como forma de tratamento do resíduo em processos hidro e pirometalúrgicos, dentre estes o Waelz e o Primus. Porém, no Brasil, essa prática ainda não é aplicada, pois os teores dos óxidos de alto valor comercial do rejeito não são suficientes para tornar a recuperação viável ⁽²⁾.

A siderurgia produz cada vez mais aço através de FEA, nos anos 70 a produção era de 14% via forno elétrico a arco. Já em 2003, de uma produção mundial de 964 milhões de toneladas de aço, a produção neste processo atingiu 34%. Dessa maneira, a tendência é que a geração do PAE aumente ⁽²⁾.

No Brasil, a produção de aço também está aumentando, no ano de 2009 foram produzidos 26,5 milhões de toneladas de aço bruto ^(3, 4).

São gerados em média de 15kg a 20kg de PAE para cada tonelada de aço produzido (1,5% a 2,0%). A siderurgia brasileira produz cerca de 1,4% de PAE/t de aço, estes valores estão próximos aos atingidos em países como EUA (1,7%), Canadá (1,5%), Japão (1,8%) e Itália (1,0% a 1,4%) ^(2, 3, 5).

Entretanto, a PAE é classificada como resíduo perigoso (Classe I) de acordo com os critérios estabelecidos pela norma ABNT NBR 10004/2004, o que implica em um aumento nos custos para o gerenciamento deste resíduo, a fim de atender as exigências das leis ambientais. Devido a isto, as empresas vêm investindo na busca de formas do aproveitamento da PAE ⁽⁶⁾.

Segundo o Instituto Aço Brasil (antigo Instituto Brasileiro de Siderurgia - IBS), 94% dos resíduos e co-produtos gerados pelo setor foram reaproveitados no ano de 2007, seja através da reciclagem, reuso, co-processamento ou compostagem ⁽¹⁾. Dentre estes resíduos e co-produtos estão: finos e pós, provenientes de sistemas de despoeiramento; lamas das estações de tratamento de águas e efluentes; agregados siderúrgicos oriundos dos altos-fornos, fornos elétricos de redução e

aciarias (elétrica e LD); sucatas de aço e outros subprodutos (carepas, borras, refratários).

A reciclagem é uma forma alternativa de destinação dos resíduos, porém antes da implementação das novas tecnologias de processamento do material a ser reciclado é de fundamental importância que os rejeitos sejam submetidos à etapa de caracterização. Através desta, é possível avaliar a composição química do resíduo, fases constituintes, aspecto microestrutural, granulometria, e outros fatores que podem influenciar em uma futura aplicação.

Estudos sobre a reciclagem dos resíduos são importantes para diminuir a quantidade dos rejeitos no meio ambiente ou em aterros, e até mesmo para contribuir como fonte de matéria prima em processos metalúrgicos, ou ainda em outros setores como o da construção civil.

O aproveitamento da PAE é uma alternativa nos processos siderúrgicos tendo em vista o seu teor de ferro. Contudo, a tolerância de zinco no processo de fabricação de aço é baixa ⁽⁷⁾.

Assim, o objetivo deste trabalho é estudar a eliminação de zinco proveniente da PAE no processo de sinterização de minério de ferro, incorporando o resíduo mediante um processo de pré-aglomeração (micropelotização). Para este estudo, variaram-se as formas de adição do resíduo, o teor de combustível e o fluxo de ar no processo de sinterização. Posteriormente, foram avaliados os sínteres obtidos em diferentes ensaios e as melhores condições para a eliminação de zinco.

O zinco eliminado no processo de sinterização forma um novo tipo de poeira, que pode conter maior ou menor concentração de zinco em comparação com a PAE.

Neste trabalho, não foi realizado o estudo da poeira gerada na sinterização, porém, o material pode ser coletado em sistemas de limpeza de gases ⁽⁸⁾. Deste modo, esta poeira poderá ser utilizada em processos hidro e pirometalúrgicos, se o teor de zinco for suficientemente alto (20 a 25%, dependendo do processo de recuperação) ⁽²⁾, ou ser novamente reciclada no processo de sinterização.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GERAÇÃO DA POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA (PAE)

A PAE é um resíduo sólido coletado em sistemas de despoeiramento de aciarias que fabricam aço através do Forno Elétrico a Arco (FEA). Dependendo do tipo de sucata e da carga utilizada no processo, a PAE pode conter quantidades significativas de zinco, chumbo, cádmio, cromo e outros metais. Assim, se o resíduo for descartado sem o devido controle podem ocorrer contaminações dos lençóis freáticos causando sérios danos ao meio ambiente ^(7, 9).

Os materiais particulados são coletados nas usinas através de diversas formas de limpeza dos gases, tais como, precipitadores eletrostáticos, filtros de manga e lavagem de gases ⁽¹⁰⁾.

A Figura 1 mostra a evolução da produção mundial de aço via Forno Elétrico a Arco a partir do ano 2000 até 2008 ⁽¹¹⁾.

Figura 1: Produção mundial de aço via FEA (10³ toneladas) ⁽¹¹⁾.

A produção de aço através do FEA cresceu em mais de 119 milhões de toneladas nesses últimos anos. Em alguns países, a produção de aço através do FEA também está crescendo, nos Estados Unidos (EUA) a participação deste

processo na fabricação do aço foi de 58,1% no ano de 2008, enquanto que no ano 2000 este índice era de 47,0% ⁽¹¹⁾.

Em média, 30,7% do aço produzido no mundo foi obtido via FEA no ano de 2008. Contudo, em alguns países tais como a Noruega, Eslovênia, Croácia, Indonésia, Equador, Uruguai e Venezuela, a parcela de aço produzido através deste processo atinge 100% ⁽¹¹⁾.

Do mesmo modo em que a legislação ambiental torna-se mais rigorosa, os custos para o descarte da PAE crescem, além disso, as indústrias enfrentam mais dificuldades para encontrar áreas destinadas aos aterros. Mediante a situação, as siderúrgicas procuram alternativas para reaproveitar este resíduo.

2.2 FORMAÇÃO DE POEIRAS DURANTE A FABRICAÇÃO DO AÇO

Estudos sobre os mecanismos de formação das poeiras geradas no setor siderúrgico são importantes para diminuir a obtenção destes resíduos tanto na aciaria a oxigênio como na aciaria elétrica.

De acordo com Mantovani ⁽⁷⁾, através da comparação das análises das poeiras, banho metálico, escória e adições feitas no forno, as parcelas dos diferentes mecanismos de formação das poeiras podem ser quantitativamente determinadas.

Segundo Morris ⁽¹²⁾, a principal causa da formação de poeiras em conversores é a ejeção de partículas do metal líquido motivada pela reação do oxigênio com o CO na superfície do banho metálico.

Ellis e Glover ⁽¹³⁾ mostraram que 96% da poeira foi gerada pela ação de bolhas de CO, e que após serem ejetadas as gotas explodem devido à formação de uma cobertura de óxido em torno da gota que é sugada para o interior da mesma formando bolhas. See *et al.* ⁽¹⁴⁾ e Roddis ⁽¹⁵⁾ relatam que bolhas de CO no interior das gotas causam a explosão gerando mais poeira.

Conforme o trabalho de Polyakov e Makorova ⁽¹⁶⁾, bolhas de CO que são originadas no interior do banho metálico promovem o fenômeno de ejeção das gotas.

O teor de carbono no metal líquido influencia na geração da PAE, estudos mostraram que a ejeção das gotas foi predominante nos momentos em que existe mais carbono e pouca escória (estágio inicial do sopro no conversor). Além disso, a vaporização de elementos com baixo ponto de ebulição atua como um segundo mecanismo de formação da PAE, sendo que este ocorre principalmente no último estágio do sopro ⁽¹⁶⁾.

O $Zn_{(g)}$ pode reagir com o $CO_{2(g)}$ no interior do conversor, conforme a seguinte reação (Equação 1) ⁽⁷⁾:

De acordo com Nedar *et al.* ⁽¹⁷⁾, a oxidação do zinco é afetada pela pressão parcial de oxigênio no interior das tubulações do sistema de limpeza dos gases e que a condensação do zinco ocorre sobre as partículas ejetadas.

Li e Tsai ⁽¹⁸⁾ estudaram a formação de partículas de espinélio de ferro associadas ao zinco presentes na PAE. Segundo os autores, o zinco proveniente da sucata possui alta pressão de vapor e é vaporizado em temperaturas próximas de 907°C a 1atm. Uma parcela do metal passa para a escória na forma de zincita (ZnO). Quando o óxido de zinco entra em contato com a hematita (Fe_2O_3) ou magnetita (Fe_3O_4) a altas temperaturas, pode ocorrer a formação de soluções sólidas da zincita com os óxidos de ferro, com exceção da wustita (FeO). Por outro lado, o MnO forma soluções sólidas com a wustita, hematita e magnetita tais como, $MnFe_3O_4$ ou $(Mn, Fe)O$. Estes óxidos podem ser atomizados pela ação de bolhas de CO no interior do banho, dando origem a partículas de espinélio tais como, $ZnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ e $(Mn, Zn)Fe_2O_4-Fe_3O_4$.

Deste modo, os fatores que colaboram para a formação de poeiras em conversores e em fornos elétricos são ^(7, 19, 20, 21, 22):

- ejeção de gotas do aço líquido e de partículas da escória;
- arraste de materiais no momento em que são adicionados ao forno;
- vaporização de elementos com baixo ponto de ebulição (Pb , Zn , Cd e outros).

2.3 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DA PAE

2.3.1 Composição química

A composição química da poeira de aciaria depende principalmente do tipo da carga, além do tipo e quantidade de aditivos que fazem parte do processo siderúrgico ^(7, 22).

Pode ser observada na Tabela 1 ⁽²³⁾ a diferença da composição química entre poeiras de aciaria elétricas provenientes da fabricação de aços inoxidáveis em comparação com as geradas na fabricação de aço carbono comum.

Os teores de zinco e ferro na poeira de aciaria proveniente dos aços carbono comuns são maiores se comparados com os pós gerados na fabricação dos aços inoxidáveis. Por sua vez, a PAE dos aços inoxidáveis é mais rica em cromo e níquel na medida em que estes elementos são imprescindíveis nestes tipos de aço ⁽²³⁾.

Tabela 1: Variação da composição química da PAE na fabricação de aços carbono e de aços inoxidáveis ⁽²³⁾.

Elementos	PAE de aços carbono (%)	PAE de aços inoxidáveis (%)
Fe _{total}	24,9 - 46,9	22,2 - 35,9
Zn	11,1 - 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 - 0,88	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

2.3.2 Fases mineralógicas

As substâncias encontradas na PAE podem estar presentes na forma de diferentes fases minerais. De acordo com estudos de vários autores ^(2, 5, 24), as principais fases presentes na PAE são: magnetita (Fe_3O_4), franklinita (ZnFe_2O_4) e zincita (ZnO).

Geralmente, a técnica utilizada para identificar as principais fases da PAE é a difração de raios-X.

Xia e Pickles ⁽²⁵⁾ relatam em seus estudos, que 70% do zinco presente na PAE está na forma de zincita e o restante na forma de franklinita.

De acordo com Huber *et al.* ⁽²⁶⁾, a quantidade de franklinita na PAE é proporcional à razão ferro/zinco do resíduo, além disso, o percentual de zinco presente na forma deste óxido é de aproximadamente 50%.

Mantovani ⁽⁷⁾ afirma que quando a poeira possui mais que 15% de zinco, o metal começa a se apresentar na forma de ZnO e o restante está principalmente associado com ferro. O autor também relata que pequenas quantidades de Zn podem estar presentes como silicatos, sulfetos ou aluminatos.

Analisando dois tipos de PAE com diferentes teores de zinco, Takano *et al.* ⁽²⁷⁾ observaram que em poeiras com baixos teores do metal, a maior parte se encontra na forma de ferritas ou espinélios. Aumentos dos teores de zinco promovem o crescimento da parcela de zincita presente na PAE. Entretanto, os resultados mostraram que mesmo com uma porcentagem de 28% de zinco na poeira, a quantidade de ferrita de zinco é relevante.

2.3.3 Morfologia e granulometria

As características físicas da PAE podem ser analisadas através de diversas técnicas, normalmente são feitas análises granulométricas, morfológicas (análise microscópica), de densidade e área específica.

Por meio de análises granulométricas e com a utilização de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), vários autores ^(7, 28, 29, 30, 31) relatam que a PAE

possui aproximadamente 90% das partículas com tamanho menor que 10µm. Os trabalhos mostram que as partículas possuem formas esféricas, confirmando o mecanismo de formação da poeira de aciaria pela ejeção de partículas provenientes da escória e do banho metálico. Além disso, micrografias obtidas através do MEV mostram que as partículas estão aglomeradas ⁽⁷⁾.

Normalmente nas análises granulométricas da PAE, a distribuição granulométrica do resíduo é obtida em equipamentos que utilizam difração de raio *laser* para medir o diâmetro das partículas. De acordo com Mantovani *et al.* ⁽³²⁾, a PAE possui distribuição do tamanho das partículas heterogênea, provavelmente, devido ao estado aglomerado das partículas.

A aglomeração da poeira pode prejudicar a análise granulométrica, uma vez que as partículas aglomeradas atravessam o feixe de raio *laser* e são contabilizadas como um único particulado ⁽²⁾.

Segundo Nyrenda ⁽²³⁾, a área específica da PAE varia de 2,5 – 4,0m²/g e a densidade aparente possui valores em torno de 1,1 – 2,5g/cm³. A densidade da PAE depende da umidade e de acordo com Pederson *et al.* ⁽³³⁾, a umidade depende da quantidade de cal presente no resíduo. Machado ⁽²⁾ afirma que diante dos baixos valores de densidade encontrados na PAE, a disposição do resíduo em aterros sanitários torna-se onerosa devido ao seu volume relativamente alto.

2.4 LIMITAÇÕES DO USO DA PAE NOS ALTOS-FORNOS

A maior parte dos resíduos sólidos gerados na fabricação do aço retorna para o processo de sinterização. De acordo com Silva ⁽³⁴⁾ aproximadamente 80% dos pós e das carepas são reaproveitados na fabricação de sinter, porém, principalmente pelas características granulométricas (alta porcentagem de partículas com tamanho inferior a 0,150mm), a prática não é recomendada por diminuir a permeabilidade do processo. Deste modo, se faz necessário um processo de pré-aglomeração dos resíduos que apresentam tais limitações.

Contudo, o principal problema da adição de PAE no alto-forno, é que o resíduo possui teores de zinco acima das especificações industriais ^(23, 35). O zinco é prejudicial ao processo de redução em altos-fornos, uma vez que parte do óxido de

zinco pode se depositar nas paredes da cuba e nos condutores de saída de gases, interrompendo o seu fluxo, outra parte dos vapores pode formar incrustações no revestimento refratário do alto-forno ⁽⁷⁾.

Esezobor e Balogum ⁽³⁵⁾ relatam que o zinco presente nos altos-fornos é proveniente da carga de sinter e pode estar nas formas de óxidos, ferritas, silicatos e sulfetos. Fenômenos de redução, vaporização, oxidação, condensação e circulação do zinco podem ocorrer no interior do alto-forno.

O óxido de zinco é reduzido no forno em temperaturas maiores que o ponto de fusão (419°C) e ebulição (907°C). Quando reduzido em temperaturas próximas de 1000°C, o zinco sublima e o vapor se move em direção ao topo do alto-forno (Equação 2) ⁽³⁵⁾.

Quando entra em contato com água e gás carbônico (Equação 3), o zinco na forma de vapor é oxidado e se deposita no refratário na forma de partículas finas, formando crostas no revestimento do forno ^(7, 35).

A termodinâmica do processo pode ser prejudicada, pois os depósitos de zinco formados nas paredes do alto-forno impedem a distribuição uniforme dos gases no interior do mesmo ⁽³⁵⁾.

A expansividade linear do ZnO é maior que a do refratário, deste modo, danos podem ser causados quando o óxido de zinco (ZnO) penetra nas rachaduras ou poros do revestimento ⁽³⁵⁾.

Parte da crosta do óxido de zinco é dissolvida e absorvida pelo ferro gusa, o restante do zinco gasoso é depositado nos óxidos de ferro na forma de ferrita. Deste modo, o zinco circula no interior do alto-forno, através de seguidas reações de oxidação e redução. Na Figura 2, podem-se observar as reações de oxidação, redução e o movimento de circulação do zinco no alto-forno ⁽³⁵⁾.

Figura 2: Oxidação, redução e circulação do zinco no alto-forno, adaptado de Esezobor e Balogum⁽³⁵⁾.

A quantidade de zinco que entra no alto-forno, geralmente, varia entre 0,15 e 0,5kg por tonelada de ferro gusa ou 0,1% da carga. Na França, o valor máximo de zinco no alto forno é de 0,15kg por tonelada de ferro gusa, no Reino Unido o limite é de 0,5kg/t e nos Estados Unidos a quantidade de zinco permitido no processo varia entre 0,5 e 1,0kg para cada tonelada de ferro gusa produzido ⁽³⁵⁾.

Segundo Silva ⁽³⁴⁾, nos minérios de ferro, o zinco é encontrado na forma de silicato. Por outro lado, o zinco proveniente da PAE se encontra na forma de óxidos. Como o óxido de zinco apresenta uma temperatura de início de redução mais baixa do que os silicatos, a região de recirculação do zinco no alto-forno desloca-se para a região da parte superior do mesmo. Assim, a possibilidade de remoção do zinco junto ao gás de topo é maior.

De acordo com Esezobor e Balogum ⁽³⁵⁾, o zinco acumulado no interior do alto-forno pode ser removido em um ciclo de 10 dias e a não introdução de resíduos no processo ajuda a manter a mesma quantidade de zinco contido na fase inicial de sua entrada.

2.5 SINTERIZAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

2.5.1 Definições e particularidades do processo

A sinterização de minérios de ferro é um processo de aglomeração a quente que envolve uma mistura de minérios de ferro, fundentes e combustíveis. Pode-se ainda reaproveitar o sínter de retorno (sínter fora das especificações granulométricas) e outros materiais reciclados, tais como, lamas, pós e carepas ⁽³⁶⁾.

O principal componente da mistura é o minério de ferro (*sinter feed*), este deve possuir granulometria entre 0,10mm e 6,35mm e baixos teores de fósforo (máximo de 0,05%) e enxofre (máximo de 0,01%). A proporção de *sinter feed* na carga, assim como das outras matérias primas envolvidas na sinterização, varia de acordo com as exigências de cada fabricante. Contudo, a participação de minério de ferro na mistura a sinterizar atinge valores em torno de 60% ^(37, 38).

Os materiais, devidamente homogeneizados, são carregados na máquina de sinterização, que possui o fundo na forma de grelhas e permite a passagem de ar por um sistema de exaustão. O processo inicia quando o ar é forçado a passar através do leito de sinterização ⁽³⁶⁾.

No topo da mistura, faz-se a ignição por meio da queima de combustíveis gasosos ou líquidos, que geralmente são provenientes de processos industriais paralelos, como o gás de coqueria. Por meio de sucção contínua do ar atmosférico e queima do combustível sólido contido na mistura, desenvolve-se o fenômeno físico de transferência de calor da camada superior para a inferior, produzindo uma frente térmica que atinge 1200°C a 1400°C e possui velocidade de propagação proporcional à vazão de ar. O fluxograma do processo de sinterização pode ser visto na Figura 3 ⁽³⁶⁾.

Figura 3: Fluxograma do processo de sinterização, adaptado de Mourão ⁽³⁶⁾.

O sinter de minério de ferro deve possuir granulometria entre 5mm e 40mm, alta redutibilidade (RI) e baixa degradação durante a redução em baixa temperatura (*Reduction Degradation Index-RDI*). Deste modo, as indústrias buscam fabricar sínteres que reúnam todas estas características com o máximo de produtividade e o mínimo de consumo de combustível ⁽³⁹⁾.

Em 1948, a sinterização de minérios de ferro teve seu início no Brasil com a implementação do processo *Greenwalt* pela Companhia Siderúrgica Belgo Mineira, os sínteres eram obtidos em bateladas devido ao processo ser intermitente ⁽³⁹⁾.

Atualmente, a sinterização é feita através do processo Dwight Lloyd, neste a carga move-se sobre uma esteira tornando o processo contínuo e mais produtivo, em comparação com o processo *Greenwalt*. Devido a esta razão, as dimensões dos equipamentos são relativamente grandes, tais como as da planta de sinterização Dwight Lloyd da Arcelor Mittal Tubarão – ES, que possui área útil de 484m², largura de 5,5m e comprimento da esteira de 88m ⁽⁴⁰⁾. A Figura 4 ⁽⁴¹⁾ mostra um sinterizador do tipo Dwight Lloyd utilizado em uma usina siderúrgica não integrada.

Figura 4: Sinterizador Dwight Lloyd da Cosipar ⁽⁴¹⁾.

Existe também o processo semi-contínuo SKP, ou mini sinterização, projetado para atender usinas que possuem flutuações nas demandas de produção. No Brasil, algumas indústrias de menor porte utilizam este processo, em que painéis dispostos em arranjo do tipo carrossel, são alimentadas, processadas e descarregadas, sucessivamente. Através da Figura 5 ^(42, 43) é possível observar este processo.

Figura 5: Processo de sinterização semi-contínuo (SKP), A) arranjo das painéis no tipo carrossel, B) detalhe para o forno de ignição ^(42, 43).

Em 2009, foram contabilizadas 12 usinas integradas no Brasil, todas elas fabricam sinter de minério de ferro através do processo contínuo Dwight Lloyd,

utilizam coque como combustível na mistura e empregam o sinter como principal fonte de ferro em seus altos-fornos ^(3, 39).

2.5.2 Aglomeração a frio - Micropelotização

A homogeneização da mistura a sinterizar é de fundamental importância no processo de sinterização devido à sua influência na permeabilidade do leito de sinterização, produtividade do processo e qualidade do sinter ⁽⁴⁴⁾.

Esta etapa é conhecida como aglomeração a frio ou micropelotização. Na sinterização convencional a mistura dos materiais é feita em misturadores cilíndricos que possuem a função de unir as partículas da mistura, formando aglomerados de 3mm – 5mm de diâmetro denominados como micropelotas. A Figura 6 mostra o esquema de um misturador típico para o processo de sinterização ⁽³⁷⁾.

Figura 6: Esquema de um misturador típico para sinterização ⁽³⁷⁾.

A parte interna dos misturadores, normalmente, possui ressaltos menores (30mm) em 60% do seu comprimento e ressaltos maiores (200mm) na parte restante. Estes ressaltos favorecem a homogeneização e micropelotização das partículas com a adição de água. Na Figura 7 pode-se observar um misturador utilizado em uma planta de sinterização ⁽⁴¹⁾.

Figura 7: Misturador utilizado no processo de aglomeração a frio ⁽⁴¹⁾.

O tipo do equipamento (contínuo ou em bateladas) pode variar para cada indústria, basicamente, a escolha do misturador depende do tamanho da empresa. Geralmente, usinas de pequeno porte utilizam misturadores com sistema de descarga da mistura feito em bateladas, este tipo de equipamento é mostrado na Figura 8 ⁽⁴²⁾.

Figura 8: Misturador com sistema de descarga por bateladas ⁽⁴²⁾.

O controle da umidade no processo de sinterização é muito importante devido à relação direta que este parâmetro possui com a permeabilidade do leito. Misturas pouco permeáveis diminuem a velocidade de propagação da frente térmica no processo de sinterização causando redução da produtividade ^(37, 44, 45).

A permeabilidade da mistura pode ser prejudicada pela falta de umidade e também pelo excesso. Misturas com baixa umidade possuem reduzida capacidade de aderir partículas, isso faz com que sejam gerados poucos espaços no leito de sinterização tornando a mistura pouco permeável. De modo similar, misturas com umidade excessiva diminuem a permeabilidade do leito, pois as partículas perdem a capacidade de aderência, uma vez que a água flui entre as mesmas ^(37, 44, 45).

Sendo assim, o conhecimento da umidade ótima no processo de sinterização é de fundamental importância para conferir permeabilidade às misturas ^(37, 44, 45).

Um método muito utilizado pela sua praticidade é a construção da curva de umidade de misturas de sinterização. A quantidade de água que confere o maior volume específico (menor densidade aparente) da mistura é definida como a umidade ótima ^(44, 45). A Figura 9 mostra este tipo de curva, com a variação da densidade aparente em função do teor de umidade de uma mistura de sinterização.

Figura 9: Curva de determinação da umidade ótima de uma mistura de sinterização.

A construção da curva é simples, feita a partir do cálculo dos volumes específicos ou das densidades aparentes de uma determinada mistura com diferentes adições de água ^(44, 45).

Através da Figura 9, pode-se observar três etapas diferentes (A, B e C). Com crescentes adições de água a densidade da mistura aumenta, pois a água não está presente em quantidades suficientes para aglomerar as partículas (etapa A) ^(44, 45).

Depois de atingir um valor máximo a densidade da mistura começa a diminuir até um valor mínimo (etapa B), neste momento a água se comporta como ligante, as partículas mais grossas atuam como nucleantes e as mais finas como aderentes, ou seja, a água aumenta o volume específico da mistura (diminui a densidade aparente) através da aglomeração das partículas ^(44, 45).

Posteriormente, o aumento do teor de umidade irá promover a destruição dos aglomerados (etapa C) até o instante em que a água estará presente em quantidades suficientes para formar uma mistura pastosa e fluida ^(44, 45).

Deste modo, a umidade ótima que apresenta o valor mínimo de densidade aparente e o máximo de volume específico da mistura está localizada no início da etapa C e no fim da etapa B ^(44, 45).

Nas plantas de sinterização recentemente implantadas, a umidade da mistura é controlada automaticamente. O sistema adiciona água no misturador tendo conhecimento da umidade e da massa de mistura que entram no processo ⁽³⁷⁾.

A obtenção de micropelotas na etapa de aglomeração a frio promove um aumento do tamanho médio das partículas da mistura, devido à aderência das partículas mais finas sobre as mais grossas. A Figura 10 mostra a influência da etapa de micropelotização na distribuição granulométrica de uma mistura a sinterizar ⁽³⁷⁾.

Figura 10: Influência da etapa de micropelotização na distribuição granulométrica de uma mistura ⁽³⁷⁾.

A eficiência da micropelotização, ou seja, a diminuição da participação de partículas finas na mistura (<0,25mm), pode ser avaliada através do índice de granulação (*G.I.*) que pode ser obtido através da Equação 4 ⁽⁴⁶⁾.

$$G.I. = \left(\frac{A - B}{A} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

onde: *G.I.* (*granulation index*) = índice de granulação (%)

A = Massa das partículas <0,25mm antes da micropelotização (g)

B = Massa das partículas <0,25mm após a micropelotização (g)

Desta maneira, o índice de granulação será maior nas misturas que formam maior quantidade de micropelotas.

O movimento das matérias primas dentro do misturador influencia na formação das micropelotas. Através da Figura 11 ⁽³⁷⁾, pode-se observar três regimes operacionais do equipamento em relação ao fator de ocupação e a velocidade de rotação. O fator de ocupação é igual ao volume de material no misturador sobre o volume do misturador.

Figura 11: Regimes operacionais na etapa de mistura ⁽³⁷⁾.

No regime A, conhecido como catarata, ocorre a formação inicial das micropelotas, porém estas são destruídas no momento em que atingem as paredes do equipamento em um movimento de queda brusca. Por outro lado, o regime B promove o movimento denominado cascata que permite um maior contato entre as partículas finas (aderente) sobre as partículas mais grossas (nucleantes), favorecendo a formação das micropelotas. No regime C, não há formação de micropelotas, pois a mistura desliza dentro do misturador através do movimento de escorregamento, com isso até mesmo a homogeneização dos materiais é prejudicada ^(37, 47).

Quando o misturador é operado no regime em cascata são obtidos maiores índices de produtividade no processo de sinterização. Através do ajuste do regime de trabalho do misturador, é possível atingir aumentos na produção de síter próximos de 11t/h ⁽⁴⁷⁾.

Outro fator que colabora na formação das micropelotas é a adição de agentes aglomerantes na mistura a sinterizar. A cal fina é o aglomerante que apresenta os melhores resultados em termos de índice de granulação. A adição de cal fina na mistura diminui a quantidade de partículas menores que 0,25mm e aumenta a capacidade de retenção do aglomerado no ato de compactação e secagem das micropelotas na esteira ^(37, 47).

Além disso, a cal apresenta a vantagem de diminuir a necessidade de combustível no processo de sinterização. A hidratação da cal libera calor e aumenta a temperatura da mistura, porém em menor escala ⁽³⁷⁾.

2.5.3 Carregamento da mistura na máquina de sinterização

Toda a operação envolvida na micropelotização pode ser perdida se o carregamento da mistura for feito de maneira incorreta ^(37, 47).

A alimentação na máquina de sinterização no sistema convencional é constituída por um rolo giratório e chapa deflectora. O ângulo de inclinação da placa faz com que a queda da mistura no ato do carregamento seja suavizada. Naturalmente ocorre uma variação da distribuição granulométrica ao longo do leito, em que as partículas mais finas localizam-se na região superior do leito e as partículas mais grossas na região inferior ^(37, 47).

Algumas indústrias adotaram o sistema *I.S.F.* (*Intensified Sifting Feeder*) de carregamento da mistura. Este sistema, através de barras, direciona as partículas grossas para a parte inferior da camada e as partículas menores para a parte superior do leito. A Figura 12 ⁽³⁷⁾ mostra uma esquematização do sistema I.S.F.

Figura 12: Sistema de carregamento da mistura I.S.F ⁽³⁷⁾.

A segregação granulométrica no leito é benéfica na sinterização, pois promove um aumento do número de vazios da mistura, causa uma melhor distribuição de carbono e CaO, além de melhorar o rendimento do processo ^(37, 47).

O I.S.F. substitui o modo de carregamento convencional (chapa deflectora), pois aumenta o efeito da segregação granulométrica e diminui a densidade da mistura, ao longo da altura do leito de sinterização ⁽³⁷⁾.

A diferença entre os sistemas de alimentação convencional e I.S.F. pode ser vista na Figura 13 ⁽³⁷⁾.

Figura 13: Diferença entre os sistemas de carregamento convencional e I.S.F ⁽³⁷⁾.

2.5.4 Processo HPS (Hybrid Pelletized Sinter)

O processo *H.P.S.* é um complemento do processo de aglomeração a frio na sinterização. A implementação da técnica consiste em agregar discos pelotizadores na etapa de mistura, para assim poder aproveitar finos de minério de ferro que não podem ser utilizados na sinterização comum, abaixo de $149\mu\text{m}$ (100 mesh) ⁽⁴⁸⁾.

Depois de pelotizadas, as quase-partículas (partículas aglomeradas) formadas são recobertas com uma camada de combustível moído com granulometria abaixo de 1mm. A etapa de recobrimento é denominada de *coke coating* e tem o objetivo de melhorar a transferência térmica e deste modo, diminuir a quantidade de combustível necessário na sinterização ^(48, 49).

A Figura 14 ⁽⁴⁸⁾ mostra a estrutura da quase-partícula formada através do processo *H.P.S.*

Figura 14: Estrutura da quase-partícula ⁽⁴⁸⁾.

Assim como ocorre na micropelotização, a partícula de minério grosso participa como nucleante e as partículas mais finas ficam aderidas no mesmo. Porém, as quase-partículas para o processo de sinterização (micropelotas), possuem diâmetro de 3,0mm a 5,0mm e combustível disseminado no interior do aglomerado. Por outro lado, as quase-partículas formadas no processo *H.P.S.*, possuem diâmetro de 5,0mm a 7,0mm e combustível aderido à superfície ⁽⁴⁸⁾.

2.5.5 Aglomeração a quente – formação das zonas térmicas

Após a ignição, desenvolvem-se dois fenômenos diferentes através da mistura de sinterização:

- fenômeno químico de combustão do coque;
- fenômeno físico de transferência de calor da camada superior para a camada inferior do leito, causado pela sucção de ar.

Estes dois acontecimentos, em conjunto, formam regiões distintas no leito de sinterização conhecidas como zonas térmicas (Figura 15) ⁽³⁷⁾.

Figura 15: Leito de sinterização Dwight Lloyd em um determinado instante (corte longitudinal) ⁽³⁷⁾.

Sendo assim, o leito é dividido nas seguintes regiões ^(36, 37, 44, 45):

Zona úmida: tendo como limite superior a temperatura de 100 °C, constitui a base do leito de mistura a sinterizar.

Zona de secagem: região onde ocorre principalmente a vaporização da umidade da mistura e depois a desidratação dos hidróxidos de cálcio. Compreendida entre 100 e 500 °C.

Zona de reação: compreende toda a região térmica no aquecimento acima de 500 °C, quando se inicia a queima do combustível, passando pelo ponto de temperatura máxima do processo (1200 °C a 1400 °C) e chegando até 900 °C, quando se inicia o resfriamento do sinter. As principais reações que ocorrem nesta zona são: combustão do coque (exotérmica), decomposição dos carbonatos (endotérmica), reações na fase sólida, reações na fase líquida (formação do magma), redução e reoxidação dos óxidos de ferro.

Zona de resfriamento: nesta fase do processo, ocorre o resfriamento do sinter e é nela que aparecem os primeiros cristais que, conforme o seu desenvolvimento, irão conferir ao sinter propriedades de resistência ao impacto e à abrasão. Tem início abaixo de 900 °C, quando termina a reação.

Basicamente, estas zonas ocorrem devido à movimentação da zona de reação (causada pelo fenômeno de combustão), que parte da região superior do leito em direção ao fundo do mesmo, conforme o combustível é consumido ^(37, 44, 45).

A interação entre a zona de reação e o fenômeno físico de transferência de calor promove a formação da zona de secagem. Esta zona é formada, pois o ar quente que provém da região superior da mistura aquece as regiões inferiores do leito. Sendo assim, o sinter formado no topo da mistura praticamente não sofre o processo de secagem, o resultado é a formação de um produto mais frágil, denominado *soft sinter* ^(37, 44, 45).

A zona de resfriamento é formada após a passagem da zona de reação, ou seja, o combustível deixa de ser consumido em um determinado local da mistura e é queimado na região logo abaixo, passada a zona de reação o ar frio entra em contato com a mistura resfriando o sinter ^(37, 44, 45).

No processo contínuo Dwight Lloyd, a zona de reação atravessa o leito diagonalmente, as zonas térmicas são fixas, pois a carga está em constante movimento. O contrário ocorre no processo em bateladas, no qual a carga está localizada sobre uma grelha fixa e a zona de reação percorre toda a mistura (da camada superior até a inferior) ^(36, 37, 44, 45).

Para facilitar a visualização do processo, a Figura 16 mostra o perfil térmico em um determinado instante de uma mistura sendo sinterizada ^(36, 37, 44, 45).

Figura 16: Perfil térmico de uma mistura sendo sinterizada em um determinado instante ^(36, 37).

A velocidade de propagação da zona de reação depende basicamente da permeabilidade, umidade e vazão de ar na mistura ^(36, 37, 44, 45).

Analisando a Figura 16, pode-se concluir que pouco mais da metade do processo foi realizada, pois a zona de reação percorreu mais que a metade do leito.

Uma vez finalizada a etapa de aglomeração a quente, o sínter obtido necessita passar por um tratamento mecânico no qual é feita a britagem e peneiramento, ajustando a granulometria do material para as exigências dos altos-fornos. Esta faixa granulométrica, normalmente situa-se entre 5,0mm e 40,0mm de diâmetro dos aglomerados. Os equipamentos utilizados nesta etapa, bem como a implementação de um sistema de resfriamento dependem de cada empresa ^(36, 37, 44).

O sínter com granulometria abaixo de 5,0mm é devolvido para o processo de sinterização. Quando adicionadas na etapa de aglomeração a frio, as partículas do sínter de retorno favorecem a micropelotização da mistura, pois possuem formato irregular e alta área específica ^(36, 37, 44, 45, 47).

2.6 MINÉRIOS DE FERRO (*SINTER FEED*)

A principal característica analisada nos minérios de ferro para sinterização (*sinter feed*) é a distribuição granulométrica. Por vários anos, a referência de granulometria ideal de um *sinter feed* era a curva Astier, que limitava o tamanho máximo do minério em 6,35mm e o mínimo em 0,106mm (150mesh). Entretanto, fatores como o surgimento de novas tecnologias na preparação das misturas e a necessidade de se trabalhar com uma mistura de minérios ao invés de somente um tipo, possibilitaram a utilização de uma faixa granulométrica mais ampla e flexível ^(36, 37, 44, 45).

A Figura 17 ⁽³⁷⁾ mostra a distribuição granulométrica conforme a curva Astier e a faixa granulométrica aceitável nas sinterizações atuais.

Figura 17: Distribuição granulométrica ideal de um *sinter feed* ⁽³⁷⁾.

A distribuição granulométrica do *sinter feed* deve conter ⁽³⁷⁾:

- 0% de partículas maiores do que 9,5mm;
- 5 a 7% no máximo de partículas maiores que 6,35mm;
- 45 a 60% de partículas entre 1,0 e 6,35mm;
- 10 a 25% no máximo de partículas abaixo de 0,106mm (150mesh)

As partículas de minérios de ferro podem ser classificadas quanto à capacidade de microaglomeração. A Figura 18 mostra a classificação proposta por Ishikawa ⁽⁵⁰⁾ adotada pela Nippon Steel ⁽⁵¹⁾. De acordo com a classificação, as partículas situadas no intervalo entre 0,7 e 6,3mm são consideradas como nucleantes, entre 0,2 e 0,7mm são consideradas intermediárias e acima de 0,105mm (150mesh) até 0,2mm são denominadas como aderentes.

	Partículas do <i>sinter feed</i>		Estrutura ideal do microaglomerado (a frio)
6,3 mm	Supergrossas Não apresentam a capacidade de aderir as partículas mais finas ao seu redor e não contribuem para o fenômeno de microaglomeração a frio. Devem ser minimizadas na composição da mistura a sinterizar.		Partículas Aderente
3,0 mm	Nucleantes 2	Nucleantes Apresentam a capacidade de aderir as partículas mais finas ao seu redor e constituem-se nos núcleos dos aglomerados. São partículas policristalinas anidras ou hidratadas e não devem participar efetivamente no fenômeno de formação de líquido durante a queima. Deve-se controlar a quantidade de partículas nucleantes goethíticas (altos valores de PPC e de P) de modo a evitar a alta contração e formação de grandes trincas no bolo de sinterização e aumento do teor de fósforo no sinter e no gusa.	
1,0 mm ou 0,7 mm	Nucleantes 1 São os nucleantes ideais, pois são mais efetivos com relação a capacidade de formar a camada aderente.	Podem apresentar diferentes tipos de tramas, constituintes mineralógicos, tamanhos de cristais, graus de porosidade e tipos de superfícies. Essas características influenciam os parâmetros de redutibilidade, degradação durante redução e de amolecimento e fusão do sinter. Não devem conter sílica oclusa na sua estrutura ou mesmo na forma liberada.	Tramas das Partículas Nucleantes Granoblástica: Cristais xenomorfos de hematita complexamente intercrescidos (Ex. Minas de Mutuca, C. Feijão, Carajás, etc.) Lepidoblástica: Cristais orientados de hematita ao longo do plano basal (Ex. Minas de Andrade, Cauê, Morro Agudo, etc.) Mosaico: Cristais de bordas retas sem orientação preferencial. (Ex. Minas de Casa de Pedra, Cauê, Andrade, etc.) Microgranular: Hematita microcristalina disposta em uma trama granoblástica (Ex. Minas de Carajás e Corumbá). Treliça: Cristais alongados sem orientação preferencial (Ex. Minas de Carajás).
0,3 mm ou 0,2 mm	Intermediárias Essas partículas não se comportam nem como nucleantes e nem como aderentes. Devem ser minimizadas na composição da mistura a sinterizar.		Tipologia das Partículas Aderentes e Nucleantes: Especularísticas (Ex. Minas de Cauê, Andrade, etc.). Martíticas (Ex. Minas da Mutuca, C. Feijão, etc.). Granulares (Ex. Mina do Pico, etc.). Microgranulares (Ex. Mina de Carajás). Magnetíticas (Ex. Mina de C. Feijão, etc.). Goethíticas (Ex. Minas de Alegria, Capanema, etc.).
0,105 mm	Aderentes São partículas que formam a camada aderente ao redor do núcleo no microaglomerado. Podem apresentar diferentes características mineralógicas de modo a influenciar fortemente os fenômenos de aglomeração a frio e de formação da fase líquida durante a queima e na qualidade intrínseca do sinter formado.		
	Superfinas São partículas de <i>pellet feed</i> . Sua participação no <i>sinter feed</i> deve ser minimizada. Contribuem fortemente para diminuir permeabilidade do leito a sinterizar. A alumina nessa fração aumenta O RDI (<i>Reduction Degradation Index</i>) do sinter.		

Figura 18: Classificação das partículas de minérios de ferro em relação a capacidade de microaglomeração⁽⁵⁰⁾.

Em relação à composição química do *sinter feed*, esta vai depender da parcela de sínter presente na carga metálica, da quantidade e tipo de escória que se deseja obter na fabricação do ferro gusa e da qualidade do sínter ^(36, 47).

Segundo Honorato ⁽³⁷⁾, os minérios de ferro brasileiros possuem baixos teores de enxofre, titânio e álcalis. Deste modo, a preocupação com limites de natureza química dos minérios resume-se aos teores de fósforo, sílica e alumina.

De modo geral, evita-se a utilização de minérios que possuam concentrações de SiO₂ nas frações mais grossas, pois neste caso nem toda a sílica participa das reações, diminuindo o volume de escória e tornando o sínter mais frágil ⁽⁴⁷⁾.

Por outro lado, a participação da Al₂O₃ proveniente das frações mais grossas nas reações de sinterização é quase nula, e o problema maior se dá quando a alumina concentrada nas frações mais finas participa intensamente nas reações de sinterização, dissolvendo-se na rede da hematita secundária. Estas reações fragilizam o sínter através do aumento do RDI (geram mais finos sob redução) ⁽⁴⁷⁾.

Lu *et al.* ⁽⁵²⁾ relatam que adições de magnetita, MgO e CaO no leito de sinterização podem neutralizar os efeitos negativos da alumina e melhoram as características do RDI do sínter, ou seja, as adições diminuem os índices de degradação sob redução.

A principal restrição se dá ao teor de fósforo presente nos minérios, este elemento possui taxa de eliminação através da escória do alto-forno extremamente baixa e prejudica a fabricação de aços mais nobres ^(37, 47).

2.7 COMBUSTÍVEIS

Na sinterização de minérios de ferro, os combustíveis são utilizados com dois objetivos: promover a ignição do processo e fornecer calor durante a sinterização ^(36, 37).

Na ignição da máquina de sinterizar, geralmente são utilizados combustíveis líquidos ou gasosos. Muitas vezes são aproveitados combustíveis provenientes de processos industriais paralelos como o gás de coqueria ou de alto-forno, também podem ser empregados óleo e gás natural ^(36, 37).

O combustível que faz parte da mistura tem objetivo de fornecer calor para o processo. Com esta finalidade são utilizados combustíveis sólidos como a moinha de coque, carvão vegetal, antracito e coque de petróleo ⁽³⁷⁾.

Os combustíveis para sinterização devem possuir granulometria entre 1,0 e 3,0mm, alto poder calorífico e reatividade média ⁽⁵³⁾.

O coque é o principal combustível sólido utilizado nas plantas de sinterização. O tamanho das partículas do coque influencia fortemente na porosidade, nas fases formadas e na redutibilidade e resistência do sínter ^(36, 37, 53).

Segundo Umadevi *et al.* ⁽⁵³⁾, tamanhos maiores das partículas de coque aumentaram os índices de degradação sob redução (RDI) do sínter, devido ao maior tamanho de poros formados. Ou seja, o sínter gerou finos com mais facilidade durante a sua redução.

Em contrapartida, o aumento do número e tamanho dos poros aumenta a redutibilidade (RI) do sínter. Deste modo, o combustível não deve ser nem tão fino, para evitar a produção de sínteres com baixo RI, nem tão grosso, para não formar sínteres extremamente frágeis ⁽⁵³⁾.

2.8 FUNDENTES

Os principais fundentes utilizados na sinterização são o calcário, cal, dolomita, serpentinito, quartzito, e olivina ^(36, 37, 53).

Existem vários estudos ^(37, 48, 54) sobre a granulometria dos fundentes, principalmente calcário, utilizados no processo de sinterização.

Geralmente, a olivina e serpentinito são adicionados no processo como fonte de MgO no sínter, muitas vezes essas adições são feitas por motivos econômicos, objetivando atender os teores de MgO na escória do alto-forno. Porém, estas adições podem piorar a resistência mecânica do sínter, pois ocorre a diminuição da fase de ferrita de cálcio e o aumento da proporção de escória primária vítrea, que possui resistência menor ⁽⁴⁷⁾.

Outra fonte de MgO é a dolomita (carbonato de magnésio), mas por ser pouco reativa demanda de altas energias para sua decomposição ^(37, 54).

2.9 PROPRIEDADES DO SÍNTER

Os principais testes que medem as propriedades do sinter de minério de ferro são: teste de choque (*Shatter Test*), teste de tamboreamento (*Tumbler Test*), índice de degradação sob redução (RDI) e redutibilidade (RI) ^(36, 37, 47).

Todos estes parâmetros estão diretamente relacionados com a porosidade do sinter. Normalmente, a formação de poros relativamente grandes diminui os índices de resistência do sinter (RDI, *shatter e tumbler*) e aumentam a redutibilidade (RI) ⁽⁵³⁾.

Porém, devem ser diferenciados os macro e micro-poros presentes no aglomerado, pois cada um deles possui diferentes níveis de participação na influência das propriedades do sinter, e em alguns casos, podem atuar conjuntamente de forma a reduzir ou aumentar tais propriedades ⁽⁵³⁾.

2.10 REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DOS ÓXIDOS DE ZINCO

Vários estudos ^(2, 5, 7, 9, 17, 23, 24) indicam que o zinco está presente na PAE, principalmente, na forma de zincita (ZnO) e franklita (ZnFe_2O_4).

A redução do óxido de zinco (ZnO) através do carbono, em condições normais de pressão, não é significativa abaixo do ponto de ebulição do zinco (907 °C). Na Figura 19, é possível observar a energia livre de formação da zincita (ZnO) e do monóxido de carbono (CO) em função da temperatura ⁽⁵⁵⁾.

Figura 19: Energia livre de formação do ZnO e do CO em função da temperatura ⁽⁵⁵⁾.

O monóxido de carbono (CO) torna-se mais estável que a zincita (ZnO) em temperaturas abaixo do ponto de ebulição do Zn. Por outro lado, acima desta temperatura (aproximadamente 900 $^\circ\text{C}$), a reação de redução do óxido de zinco (ZnO) é favorável ⁽⁵⁵⁾.

Lee *et. al.* ⁽⁵⁶⁾, realizaram estudos sobre a redução carbotérmica da ferrita de zinco (ZnFe_2O_4), os resultados mostraram que a temperatura, o tempo e a relação $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$, influenciam na redução dos óxidos de zinco (ZnFe_2O_4 e ZnO).

A Figura 20 mostra a influência da temperatura na redução da ferrita de zinco em função do tempo ⁽⁵⁶⁾.

Figura 20: Influência da temperatura na redução da ZnFe_2O_4 no decorrer do tempo ⁽⁵⁶⁾.

A cinética da reação de redução da franklinita (ZnFe_2O_4) é maior com o aumento da temperatura. De acordo com Lee *et. al.* ⁽⁵⁶⁾, a reação de *Boudouard* (Equação 5) apresenta influência na redução da franklita. Em temperaturas acima de 1050 °C, ocorre um efeito catalítico sobre esta reação.

Através da Figura 21, pode-se observar a influência da relação $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ na redução da ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) ⁽⁵⁶⁾.

Figura 21: Influência da relação $ZnFe_2O_4/C$ na redução da $ZnFe_2O_4$ no decorrer do tempo ⁽⁵⁶⁾.

O aumento da quantidade de combustível (carbono) favorece a reação de redução da franklinita. Quando existe maior presença de carbono a reação de *Boudouard* é acelerada, reforçando a reação de redução da ferrita de zinco ⁽⁵⁶⁾.

3 OBJETIVOS

Os objetivos desta dissertação são:

- Caracterização química e física da PAE;
- Avaliação da influência da incorporação do resíduo misturado com moinha de coque, em diferentes formas, nos parâmetros de sinterização;
- Determinação das melhores condições para eliminar o zinco, proveniente da PAE, através da sinterização.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA (PAE)

A poeira de aciaria elétrica foi coletada no sistema de despoeiramento do forno elétrico a arco de uma indústria siderúrgica semi-integrada, situada no estado do Espírito Santo. Para evitar a contaminação e absorção de umidade, o material foi armazenado em um recipiente plástico. Através da Figura 22 é possível observar uma amostra da poeira de aciaria elétrica estudada.

Figura 22: Amostra de poeira de aciaria elétrica (PAE).

4.1.1 Pré-tratamento

Uma amostra inicial de 25kg de PAE foi homogeneizada durante 10 minutos no misturador Eirich, nas dependências do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). Depois deste procedimento, parte da PAE foi reservada para a fabricação de micropelotas e outra parte foi separada para caracterização química e física (amostras de 50g). Na Figura 23 é possível observar o misturador utilizado para efetuar a homogeneização da PAE.

Figura 23: Misturador Eirich.

4.1.2 Análise do teor de umidade

Para verificar a umidade do resíduo, foi utilizado o equipamento de infravermelho, modelo IV2000/IV2002, da marca Gehaka, localizado no Laboratório de Hidrometalurgia do PMT. Uma amostra de 30g de PAE foi espalhada em um prato de alumínio, evitando o acúmulo do material para não prejudicar a secagem, a duração do ensaio foi de 15 minutos e a temperatura de 120°C. Existe uma balança acoplada ao equipamento, dessa maneira o resultado é obtido com base na diferença do peso da amostra antes e depois de seca.

4.1.3 Caracterizações químicas e das fases cristalinas

As caracterizações químicas da PAE foram feitas através de dois procedimentos:

- análise por espectrometria de fluorescência de raios-X, realizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo (PMI) da EPUSP.
- análise por titulometria, para determinação do teor de Fe metálico, realizado no Laboratório de Hidrometalurgia do PMT.

Na análise titulométrica, foi utilizado o método descrito nos estudos de Junca ⁽⁵⁷⁾. Deste modo, foram realizadas as seguintes etapas:

- retirada de uma alíquota de 1g (erro de 0,1g) da amostra de PAE;
- transferência da alíquota para um béquer de 400mL, adição de 200mL de água (70 °C) e 30mL de solução de sulfato de cobre (CuSO₄) a 10%;
- aquecimento da solução em chapa aquecedora (aproximadamente 100°C), até ocorrer a redução do volume para 70mL;
- filtragem da solução, utilizando filtro faixa preta;
- transferência do filtrado para um béquer de 400mL, adição de 10mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1:1 e barras de alumínio metálico (aproximadamente 10g);
- aquecimento da solução até ocorrer a eliminação da cor azul, proveniente do sulfato de cobre;
- filtragem da solução (para retirar o alumínio adicionado e possíveis precipitados);
- transferência do filtrado para um béquer de 500mL e repouso até atingir a temperatura ambiente;
- titulação com permanganato de potássio (KMnO₄) a 0,25N, até a solução atingir coloração rosa pálida;
- medição do volume de KMnO₄ gasto para realizar a titulação;
- cálculo do teor de Fe metálico.

A análise foi feita em triplicata e o teor de Fe metálico foi determinado através da Equação 6:

$$\%Fe = \frac{V1 \times 0,25 \times 0,8482 \times 5,584}{p.a.} \quad (\text{Equação 6})$$

onde: % Fe: porcentagem em massa de Fe metálico presente na amostra;

V1: volume gasto (mL) de permanganato de potássio 0,25 N;

0,25: concentração da solução de KMnO₄;

0,8482: fator de correção do KMnO₄ a 0,25 N;

5,584: miliequivalente grama do ferro x 100;

p.a.: peso da amostra.

A caracterização das fases cristalinas foi feita no Laboratório de Caracterização Tecnológica do PMI, através de análise por difração de raios-X. O objetivo principal foi determinar as fases de zinco e ferro presentes na amostra de PAE.

4.1.4 Distribuição do tamanho das partículas

Para a verificação da distribuição granulométrica da PAE, foi utilizado o equipamento Malvern – Mastersizer 2000, localizado no LCT do PMI. Este equipamento utiliza difração de raio *laser* para medir o diâmetro das partículas, e pode ser visto na Figura 24.

A amostra foi exposta a ultra-som durante 5 minutos utilizando álcool isopropílico como meio de dispersão.

Com esta técnica, foi possível obter dados na forma de curvas e tabelas com a faixa granulométrica do material. Além disso, o Malvern fornece resultados estatísticos de área específica, além dos diâmetros d_{10} , d_{50} e d_{90} (diâmetros no qual, respectivamente, 10%, 50% e 90% das partículas estão abaixo).

Figura 24: Equipamento utilizado na análise granulométrica da PAE – Malvern.

4.1.5 Caracterização microestrutural

Para estudar a morfologia da PAE foi utilizado Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo XL-30 Philips, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do PMT. Neste equipamento é possível observar a morfologia das partículas e o aspecto topográfico do resíduo. Também foi feita uma análise por microsonda EDS, na qual é possível conhecer a composição química qualitativa pontual da amostra.

4.2 MINÉRIO DE FERRO (SINTER FEED)

O minério de ferro utilizado nas experiências é do tipo hematítico, proveniente de Itabira-MG. Foi fornecido por uma usina integrada localizada no estado do Espírito Santo que utiliza este *sinter feed*, juntamente com outras matérias primas, no processo de fabricação de sínter de minério de ferro. O material pode ser visto na Figura 25.

Figura 25: *Sinter feed* utilizado nas experiências de sinterização.

4.2.1 Pré-tratamento

Foi fornecido 100kg de minério de ferro que se encontrava úmido. Foi feita uma homogeneização em pilhas do material, que consistiu no espalhamento do *sinter feed* em uma superfície plana intercalando as camadas de minério, os extremos foram retirados e novamente espalhados sobre a pilha.

Posteriormente, o *sinter feed* foi armazenado em uma estufa, da marca Eletrolab, modelo 010, a uma temperatura de 30°C. O tempo mínimo de armazenamento do *sinter feed* foi de 72 horas. Esse procedimento foi adotado para que a umidade contida nas amostras de minério sofresse a menor variação possível.

4.2.2 Análise granulométrica

O *sinter feed* foi quarteado e uma amostra de 2,5kg do material seco em estufa, durante 24h a 60°C, foi utilizada para ser submetida ao ensaio granulométrico em um agitador de peneiras da marca Bertel durante 15 minutos.

De acordo com Chaves e Peres ⁽⁵⁸⁾, é recomendável trabalhar com umidades abaixo de 5% ou então peneirar o minério via úmida (acima de 60% de água). A umidade superficial das partículas dificulta o peneiramento e em certas quantidades torna-o impossível, deste modo o minério foi previamente seco.

A seqüência de abertura das peneiras utilizadas na análise granulométrica foi de: 6,35mm, 2,83mm, 1,0mm, 0,3mm, 0,150mm e 0,106mm (1/4", 7mesh, 16mesh, 48mesh, 100mesh e 150mesh, respectivamente). Os valores de massa retida em cada peneira foram anotados e o equipamento utilizado neste ensaio pode ser visto na Figura 26.

Figura 26: Agitador de peneiras para análise granulométrica.

4.2.3 Análise química

A mesma empresa que cedeu o *sinter feed* forneceu os resultados da análise química do material. Foi possível conhecer os teores das substâncias características dos minérios de ferro, são elas: Fe_t (ferro total), SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , Mn, P, S, além da perda por combustão (PPC). A composição química do minério de ferro utilizado nas experiências de sinterização pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2: Composição química do *sinter feed* (fornecida pela empresa).

Substâncias	Composição (%)	PPC
Fe_{total}	66,1	0,41
SiO_2	3,99	
Al_2O_3	0,57	
CaO	0,03	
MgO	0,02	
TiO_2	0,03	
Mn	0,15	
P	0,015	
S	0,004	

4.3 OUTROS MATERIAIS

Além da PAE e do minério de ferro, neste trabalho foram utilizadas as seguintes matérias primas para o processo de sinterização:

- Fundente: calcário;
- Combustível: moinha de coque;
- Combustível de ignição: carvão vegetal;
- Sínter de retorno.

Os três primeiros materiais são provenientes de indústrias metalúrgicas do estado de São Paulo, e o sínter de retorno é procedente de sinterizações anteriores feitas no Hall Tecnológico do PMT. As matérias primas podem ser vistas na Figura 27.

Figura 27: Matérias primas: A) calcário, B) carvão vegetal, C) moinha de coque, D) sínter de retorno.

4.4 FABRICAÇÃO DAS MICROPELOTAS

Inicialmente, foi feito um peneiramento da PAE para retirar frações aglomeradas do resíduo com tamanhos maiores que 1,0mm (16mesh), pois essas partículas atrapalham a formação das micropelotas. Para a moinha de coque, optou-se em trabalhar com faixa granulométrica abaixo de 0,71mm (24mesh).

A PAE abaixo de 1,0mm e o combustível abaixo de 0,71mm foram misturados manualmente para, em seguida, serem micropelotizados em um misturador cilíndrico que pode ser visto na Figura 28. A proporção da mistura foi de 70% de PAE e 30% de moinha de coque.

A moinha de coque foi incorporada nas micropelotas para favorecer a eliminação de zinco (proveniente da PAE) durante a sinterização. O objetivo foi criar um ambiente altamente redutor na região das micropelotas, uma vez que o aglomerado encontrava-se com excesso de combustível.

Figura 28: Misturador cilíndrico adaptado em betoneira.

Os principais fatores que influenciam na formação das micropelotas são ^(37, 47):

- velocidade de rotação e inclinação do misturador;
- umidade das partículas;
- volume ocupado pelo material no misturador.

A variação da velocidade de rotação não era possível de ser alterada, dessa maneira o controle da micropelotização foi feito variando os outros parâmetros no decorrer do processo. Ou seja, foi feito um ajuste desses fatores durante o processo de aglomeração, com o objetivo de atingir o regime ideal de micropelotização, no qual as partículas finas deslizam sobre as partículas nucleantes.

A adição do material no equipamento foi feita manualmente e a água foi adicionada através do uso de um borrifador. Em intervalos de aproximadamente 10min o aglomerado foi retirado cuidadosamente do misturador em movimento, com o auxílio de uma pá de pequeno porte (cerca de 5cm). O material foi, então, classificado por peneiramento utilizando as seguintes peneiras: 1,0mm (16mesh), 2,0mm (9mesh), 2,83mm (7mesh) e 4,76mm (4mesh).

Após a etapa de classificação, as micropelotas com diâmetro de 2,83mm -4,76mm (7mesh – 4mesh) e o *undersize* com diâmetro de 1,0mm - 2,0mm (16mesh - 9mesh), foram espalhados sobre uma bandeja de aço inoxidável e secos

em estufa da marca Carbolite furnaces, a uma temperatura de 120°C durante 24h. A parte com granulometria abaixo de 1,0mm (16mesh) foi reaproveitada no processo de micropelotização.

Depois de secos, os materiais sofreram nova classificação utilizando as mesmas peneiras do processo anterior, sendo que este procedimento foi feito para retirar os finos que são gerados durante a secagem. A Figura 29 mostra um fluxograma da metodologia para obtenção das micropelotas e *undersize*.

Figura 29: Fluxograma do processo de produção de micropelotas e *undersize*.

A composição das micropelotas, *undersize* e finos foi de 30% de moinha de coque e 70% de PAE. Para definir esta proporção foram produzidas micropelotas com 30%, 40% e 50% de combustível. Os aglomerados foram misturados com minério de ferro, simulando a etapa de aglomeração a frio. Foi realizada uma inspeção visual do comportamento das micropelotas durante a mistura, além disso, a resistência das micropelotas foi avaliada manualmente.

As micropelotas não foram queimadas (sinterizadas) e não foi utilizado aglomerante na sua fabricação. Portanto, não foi possível realizar um teste de

compressão, uma vez que as micropelotas cruas (não sinterizadas) não possuem resistência suficiente para serem submetidas a este teste.

4.5 PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

Após a caracterização e o pré-tratamento das principais matérias primas, estas foram submetidas ao processo de aglomeração para a obtenção do sinter de minério de ferro.

Os equipamentos, os materiais envolvidos no processo e as condições das experiências serão descritos a seguir. Todos os ensaios foram realizados no Hall Tecnológico do PMT – USP.

4.5.1 Sinterizador

O sinterizador utilizado nos experimentos é do tipo intermitente e consiste basicamente de duas partes: câmara de sinterização e sistema de exaustão. Apesar de conectados, estes componentes não são fixos, isto permite o uso de outros tipos de câmaras.

A câmara de sinterização utilizada nos experimentos possui forma de tronco de cone, com altura de 40cm, diâmetro superior de 14cm e inferior de 15,5cm. É nesta parte do equipamento que a mistura a sinterizar é adicionada.

O formato cônico facilita o descarregamento do bolo de sinter, formado no fim do processo, evitando que este fique preso dentro do aparelho. Uma grelha permite a sustentação da mistura a ser sinterizada e a passagem dos gases no decorrer da sinterização.

Optou-se em trabalhar com cerca de 75% da capacidade do sinterizador, o que corresponde a uma altura aproximada de 30cm do leito de sinterização.

A capacidade da câmara de sinterização não foi utilizada totalmente por dois motivos: aumentar o fluxo de ar que atravessa o leito e diminuir a quantidade de material utilizado nas experiências.

O aparato conta também com três entradas de termopar para medir a temperatura do processo em três alturas, além de outra entrada situada abaixo da grelha para medir a temperatura de saída dos gases. O resfriamento da parede lateral do aparelho é feito com água.

O sistema de exaustão é constituído basicamente por uma caixa de vento, canalização com 2,5m de comprimento, 10cm de diâmetro e um motor com potência de 10cv.

Na canalização existe uma válvula gaveta que permite a entrada de ar frio no exaustor. Mediante a abertura desta válvula é possível alterar a vazão de ar na câmara de sinterização, além de refrigerar o sistema de exaustão. O equipamento possui também ponto para tomada de pressão sob grelha (depressão), em coluna de água.

A Figura 30 mostra um esquema do sinterizador e seus principais componentes.

Figura 30: Esquema do sinterizador utilizado nos experimentos.

4.5.2 Determinação da umidade ótima

A determinação da umidade ótima foi feita através da análise da densidade aparente da mistura a sinterizar.

Inicialmente, a mistura seca foi levada ao misturador durante 6 minutos adicionando 3,0% de água. Feito isso, a mistura foi quarteada e depois pesada em um pote de 0,8L (sem compactar a mistura). Esse procedimento foi repetido 6 vezes com a mesma amostra, porém acrescentando 0,5% de água, em relação à massa inicial, a cada etapa de mistura. Sendo assim, obteve-se o peso da amostra com 3,0%, 3,5%, 4,0%, 4,5%, 5,0%, 5,5% e 6,0% de água adicionada.

A umidade ótima corresponde à porcentagem de água da amostra que apresentou o maior volume específico, ou seja, a menor densidade aparente. O volume específico foi calculado pela relação entre a massa e a densidade da amostra. Como o recipiente utilizado para acomodar e pesar a mistura foi sempre o mesmo, o menor peso também foi um indicativo da umidade ótima. A Figura 31 mostra um esquema do processo de determinação deste parâmetro.

Figura 31: Metodologia aplicada para determinação da umidade ótima.

4.5.3 Confeção das misturas – aglomeração a frio

Foram preparados basicamente dois tipos de misturas:

- **Mistura de referência:** composta por 67% de minério de ferro (*sinter feed*), 24% de sínter de retorno, 6% de combustível (coque) e 3% de fundente (calcário).
- **Misturas com adição de resíduo:** compostas pelas mesmas matérias primas da mistura de referência, na mesma proporção. Entretanto, com incorporações de PAE, em 10, 15 ou 20%, na forma de micropelotas, *undersize* e pó misturado com moinha de coque.

Para determinar a composição da mistura de referência foram feitos alguns testes preliminares variando as quantidades de combustível, *sinter feed*, calcário e sínter de retorno.

O objetivo principal destes testes foi conhecer as particularidades do processo de sinterização, ou seja, avaliar o comportamento das matérias primas quando misturadas, identificar um regime ideal de mistura e mantê-lo constante para favorecer a micropelotização.

Além disso, foi verificada a produtividade do processo de sinterização. O sínter produzido foi classificado utilizando uma peneira com abertura de 9,5mm (3/8”), o sínter retido nesta malha foi considerado bom e o passante sínter de retorno. Este teste foi feito com várias proporções diferentes das matérias primas. A composição da mistura de referência foi escolhida por apresentar a maior produtividade em relação aos outros testes.

4.5.4 Preparação do sinterizador

Antes de carregar o sinterizador com a mistura homogeneizada, a grelha foi recoberta com cerca de 1kg de sínter, isto é feito para proteger a grelha e formar uma camada suporte. Além disso, a câmara foi vedada com uma massa de bentonita para evitar a entrada de ar falso no sistema de exaustão.

Foi medida a temperatura de saída dos gases em todos os ensaios com o uso de um termopar situado abaixo da grelha. Em alguns testes, foi medida também a temperatura do processo na altura intermediária da câmara, os termopares utilizados foram do tipo K (*Cromel – Alumel*), acoplados a um medidor de temperatura Fluke 52. Na Figura 32, podem-se observar as vistas lateral e superior da câmara de sinterização montada e pronta para receber a mistura homogeneizada.

Figura 32: Câmara de sinterização; A) entradas para termopar, B) massa de bentonita, C) mangueiras para resfriamento, D) medidor de temperatura, E) termopar.

4.5.5 Sinterização da mistura de referência

A mistura de referência escolhida para os testes de sinterização foi composta de:

- 67% de *sinter feed* (minério de ferro);
- 24% de sinter de retorno;
- 06% de coque (combustível);
- 03% de calcário (fundente);

Foram pesados 9kg dos materiais secos em balança analítica da marca Marte, modelo AS5000C. Em seguida, foi realizada a etapa de homogeneização utilizando um misturador adaptado em betoneira, o mesmo utilizado na produção das micropelotas compostas por poeira de aciaria elétrica e coque. Antes de ligar o

equipamento, a mistura seca foi umidificada com um borrifador a fim de evitar a dispersão de pó no ar, logo após o equipamento foi ligado durante 6min, sendo adicionado aos poucos a quantidade de água determinada pelo teste de umidade ótima (5,5%). Metade da água foi adicionada no primeiro minuto de homogeneização e o restante após 3min de mistura.

Após a etapa de homogeneização, a mistura foi carregada no sinterizador devidamente preparado para receber o material. Em seguida, colocou-se sobre a parte superior da carga uma camada de carvão vegetal (combustível sólido) e álcool para dar ignição ao processo.

Posteriormente, o combustível de ignição foi aceso e, após aproximadamente um minuto, o motor do exaustor foi ligado.

Durante o processo, em intervalos de 1min, foram anotados os valores da temperatura e de depressão dos gases, essas medidas foram tomadas até o instante em que a temperatura de saída de gases atingiu 60°C. A medição da depressão, ou pressão negativa, foi feita através de um ponto de medida de pressão sob a grelha, localizada na caixa de vento. Essa leitura foi feita com base na diferença das alturas de duas colunas de água.

Neste trabalho, foi adotado como início da sinterização o momento em que o exaustor foi ligado. E o fim do procedimento, quando a temperatura de saída de gases atingiu o seu valor máximo.

Para o resfriamento do sínter, esperou-se a temperatura de gases chegar a 60°C e depois disso o exaustor foi desligado. O bolo de sínter foi cuidadosamente retirado da câmara, evitando a quebra do mesmo.

Posteriormente, o produto foi quebrado em três partes com auxílio de um martelo. Sendo assim, obtiveram-se amostras da região do topo, meio e fundo do bolo de sínter. Essas amostras foram identificadas e encaminhadas para análises químicas e morfológicas.

A Figura 33 mostra um esquema resumido da metodologia aplicada no teste de referência.

Figura 33: Metodologia aplicada no teste de referência.

4.5.6 Sinterizações de misturas com adição do resíduo

O resíduo foi adicionado na mistura de sinterização em três formas:

- micropelotas (3mm – 5mm);
- *undersize* da micropelotização (1mm – 2mm);
- PAE *in natura* (pó) misturado com 30% de moinha de coque.

Nas operações em que o resíduo foi adicionado, o procedimento foi análogo ao da sinterização de referência. Porém, nesta etapa o sinterizador foi preenchido com três camadas de misturas, cada uma com 3kg.

A camada intermediária foi composta por uma combinação da mistura de referência com o resíduo (na forma de micropelotas, *undersize*, ou pó). E as outras duas camadas, superior e inferior, foram compostas somente pela mistura de referência.

Este método foi aplicado com o objetivo de comparar as três regiões, e mediante uma posterior análise química das amostras de sinter, verificar a diferença de composição em termos de quantidade de zinco.

Da mesma forma que na sinterização de referência, os bolos de sínter formados foram divididos em três partes para retirar amostras do topo, meio e fundo. A metodologia aplicada nessas experiências pode ser vista na Figura 34.

Figura 34: Metodologia aplicada nos ensaios com adição de PAE.

Nesta etapa foram realizados os seguintes testes de sinterização:

- **Com adição de micropelotas:** Este teste teve por finalidade verificar a influência do aumento das adições do resíduo na eliminação de zinco. Os ensaios foram feitos com incorporação de 10%, 15% e 20% de micropelotas sobre a mistura de referência da camada intermediária. A válvula gaveta ficou fechada nos três ensaios.
- **Com adição de undersize variando a vazão do processo:** Fixou-se a quantidade de undersize incorporado na mistura da camada do meio em 10%. Foram feitos três ensaios: com a válvula gaveta na posição fechada, aberta pela metade e completamente aberta. O objetivo principal foi averiguar a influência da variação da vazão dos gases na eliminação de zinco.
- **Com adição do resíduo na forma de pó:** Realizou-se um único teste, com a válvula gaveta na posição fechada, incorporando na camada intermediária

10% de uma mistura composta por 70% de PAE e 30% de moinha de coque sobre a mistura de referência. Este ensaio teve como intuito comparar a adição do resíduo sem a pré-aglomeração com as adições do resíduo na forma de micropelotas e *undersize*.

A redução dos óxidos de zinco, através do carbono, depende principalmente dos seguintes fatores: tempo, temperatura, relação óxido/redutor, e granulometria do combustível ⁽⁵⁶⁾.

A incorporação da moinha de coque na composição das micropelotas, *undersize* e na PAE *in natura*, aproximou o agente redutor dos óxidos de zinco presentes no resíduo, deste modo as reações de redução foram favorecidas durante o processo de sinterização.

Através da Tabela 3, podem-se observar os ensaios de sinterização realizados.

Tabela 3: Condições das experiências de sinterização.

Tipo de adição	Percentual das adições na camada intermediária (%)	Posição da válvula
-	0	Fechada
Micropelotas	10	Fechada
Micropelotas	15	Fechada
Micropelotas	20	Fechada
<i>Undersize</i>	10	Fechada
<i>Undersize</i>	10	Semi-aberta
<i>Undersize</i>	10	Aberta
Pó	10	Fechada

4.5.7 Análise macroestrutural dos sínteres

Para avaliar a macroestrutura das amostras de sínter foi utilizada a lupa Pixelink-CE modelo PL-A662 disponível no Laboratório de Junção e Soldagem do PMT.

O objetivo desta análise foi comparar a macroestrutura entre os sínteres com e sem incorporação de resíduo. Para isso, foram preparadas amostras de sínter em

uma lixadeira manual, utilizando lixa nº100, nas dependências do Laboratório de Caracterização Microestrutural do PMT.

4.5.8 Análises químicas e microestruturais dos sínteres

Foram realizados 8 ensaios de sinterização retirando amostras do topo, meio e fundo do bolo de sínter, deste modo foram analisadas 24 amostras diferentes.

Os materiais foram caracterizados através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para observar as fases e poros formados. Além disso, foi utilizado o EDS para avaliar a composição das fases.

As amostras de sínter também foram submetidas à análise por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando o aparelho Espectro PerkinElmer 2380, para determinar o teor de zinco. A mesma técnica foi utilizada em 4 alíquotas de misturas não sinterizadas, que foram retiradas logo após a etapa de homogeneização. Estas alíquotas correspondem às misturas com adição de PAE (10%, 15% e 20%) e sem adição do resíduo (mistura de referência).

A eliminação de zinco no processo de sinterização foi determinada mediante a comparação dos resultados das análises químicas de absorção atômica. O teor inicial de zinco corresponde à quantidade do elemento nas misturas e o teor final corresponde à quantidade presente nas amostras de sínter da camada média.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA PAE

5.1.1 Análise da umidade

O infravermelho indicou 2,7% de umidade (base seca) na amostra de poeira de aciaria elétrica. Este valor já era esperado por se tratar de um material proveniente do sistema de despoeiramento de uma indústria siderúrgica. Ou seja, como a PAE foi obtida sem passar por nenhum processo que envolve água, a única umidade que o resíduo reteve foi a do ar atmosférico.

No momento em que a PAE é coletada no sistema de captação a seco a umidade varia de 0,1% – 0,3%. Nos sistema de captação a úmido o material pode apresentar até 50% de umidade ^(7, 59, 60).

5.1.2 Análises químicas

5.1.2.1 Fluorescência de raios-X

A composição química da poeira de aciaria depende principalmente do tipo de aço fabricado, além do tipo e quantidade de aditivos que fazem parte do processo siderúrgico.

O resultado obtido pela análise química por fluorescência de raios-X pode ser visto na Tabela 4. A PAE estudada neste trabalho é composta principalmente de ferro (58,3%) e zinco (14,2%).

A composição desta amostra é semelhante a dos resíduos obtidos na fabricação de aços planos e longos, que possuem concentrações de zinco

superiores se comparados com as poeiras geradas na produção de aços inoxidáveis ⁽⁵⁾.

Tabela 4: Composição química da PAE (fluorescência de raios-X).

Substâncias	Composição (%)	Substâncias	Composição (%)
Fe _{total}	58,3	SO ₃	0,90
Zn _{total}	14,2	Al ₂ O ₃	0,68
CaO	4,70	P ₂ O ₅	0,50
SiO ₂	4,18	CuO	0,23
MnO	2,05	Cr ₂ O ₃	0,20
MgO	1,52	TiO ₂	0,09
Cl	1,43	Br	0,07
K ₂ O	1,34	SnO ₂	0,06
PbO	1,18	SrO ₂ , Co ₃ O ₄ , NiO, ZrO ₂	<0,05

O Fe é citado como ferro total, pois pode ser encontrado na PAE como wustita (FeO), hematita (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) e ferro metálico. O zinco também está na forma total, pois além de Zn metálico, podem estar presentes no resíduo zincita (ZnO) e franklinita (ZnFe₂O₄).

Alguns metais voláteis foram identificados (Zn, Pb, K, Cl), assim como elementos residuais (Co, Ni, Sr, Zr, Sn, Br) e também componentes de fusão de escória (Al, Mg, Ti) ⁽²⁶⁾.

Geralmente, as substâncias que contêm cloro são provenientes da pintura das sucatas. A presença de SiO₂ normalmente provém do arraste de componentes de escória ou refratários presentes na produção do aço ⁽⁵⁾.

A composição química do resíduo estudado neste trabalho está próxima dos valores encontrados em outros estudos ^(2, 61, 62, 63).

5.1.2.2 Difração de raios-X

Existem diversas pesquisas ^(2, 7, 9, 24, 34, 63) sobre a estrutura mineralógica da PAE com o intuito de investigar as associações de zinco no resíduo. A Figura 35 apresenta os resultados obtidos pela técnica de difração de raios-X.

O zinco foi encontrado na forma de franklinita (ZnFe_2O_4) e zincita (ZnO). As outras fases identificadas foram: magnetita, (Fe_3O_4), magnesioferrita (MgFe_2O_4), silvina (KCl), grafita (C), quartzo (SiO_2) e silicato de chumbo (Pb_3SiO_5).

De acordo com vários autores, a magnetita é um dos minerais mais abundantes encontrados na poeira de aciaria elétrica ^(2, 5, 64, 65, 66).

Figura 35: Difração de raios-X da poeira de aciaria elétrica.

Através da Figura 35 observa-se a existência de picos indicando que a estrutura da PAE é cristalina. Nota-se que aparecem alguns picos sobrepostos de magnetita, (Fe_3O_4), magnesioferrita (MgFe_2O_4) e franklinita (ZnFe_2O_4) que pertencem ao grupo do espinélio.

A sobreposição dos picos já foi referida em outros trabalhos e pode atrapalhar a interpretação dos resultados. Alguns autores afirmam que para ter certeza sobre a quantidade de outras fases, principalmente hematita, magnetita e franklinita, devem ser utilizadas outras metodologias, uma opção é a espectroscopia Mössbauer ^(2, 67, 68, 69).

Estas fases são geradas a partir de óxidos formados próximos da interface metal-escória. A ação de bolhas, produzidas durante a etapa de injeção de oxigênio

no forno elétrico a arco (FEA), fazem com que esses óxidos sejam expulsos do banho e coletados no sistema de despoeiramento ^(5, 32).

Além destas fases, também era esperado encontrar a zincita (ZnO), estudos indicam que sua quantidade na PAE é proporcional a quantidade de zinco ^(2, 70).

Alguns trabalhos relatam, ainda, que o cloro pode estar presente na forma NaCl, porém esta substância não foi detectada. O mesmo acontece com o chumbo, que pode aparecer como cloreto ^(23, 61, 64, 70).

5.1.2.3 Titulometria (determinação do teor de Fe metálico)

Este método indicou que o teor de Fe metálico no resíduo é de 0,6%. Esta composição está próxima de resultados de outros trabalhos ^(2, 70, 71) e confirma que o ferro metálico não é a principal forma presente nas poeiras de aciaria elétrica.

5.1.3 Distribuição do tamanho das partículas - Malvern

Os resultados obtidos pelo Malvern podem ser observados na Figura 36.

Figura 36: Distribuição granulométrica da PAE.

Através da Figura 36 nota-se que a maior parte do resíduo possui granulometria entre 1,0µm e 4,0µm. A amostra foi dispersa através da exposição em ultra-som durante 5min, e utilização de álcool isopropílico como meio de dispersão.

O resíduo mostrou tendência de se aglomerar quando o ultra-som foi desligado, mudando o formato da curva de distribuição granulométrica. Contudo, nas condições ideais de dispersão, os resultados mostraram que a PAE é um resíduo fino, no qual 10% das partículas possuem tamanho menor que $0,67\mu\text{m}$, 50% estão abaixo de $1,78\mu\text{m}$ e 90% abaixo de $8,21\mu\text{m}$. Esta granulometria do material está de acordo com outras pesquisas ^(32, 70, 71, 72).

Os dados da Tabela 5 mostram que o maior tamanho de partícula detectado pelo equipamento foi de $76,32\mu\text{m}$ ($0,076\text{mm}$), este valor está abaixo do limite máximo nas especificações de *pellet feed* (100mesh ou $0,149\text{mm}$). Portanto, nesse aspecto, a PAE é um resíduo que pode ser utilizado em processos de pelotização, entretanto apresenta granulometria muito fina para ser usado diretamente em processos de sinterização, necessitando uma aglomeração prévia ⁽³⁸⁾.

Tabela 5: Distribuição do tamanho das partículas de PAE.

Tamanho (μm)	(%)	Tamanho (μm)	(%)
<76,32	100	<1,95	54,32
<35,56	98,78	<1,78	d_{50}
<10,48	91,97	<1,06	25,95
<8,21	d_{90}	<0,67	d_{10}
<6,63	87,97	<0,49	4,19
<3,09	72,85	<0,36	0,99

Por se tratar de um material fino, a PAE apresenta a vantagem de não necessitar ser submetida a um processo de moagem. Isto favorece a aplicação do resíduo como matéria prima secundária na produção de alguns materiais ⁽⁵⁾.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da Figura 37, pode-se observar diversas partículas de PAE, algumas com formas irregulares e outras tendendo ao formato esférico. Na imagem aparecem várias partículas com tamanhos maiores que $10\mu\text{m}$, contrastando com os resultados obtidos no Malvern.

Figura 37: Imagem de elétrons retro-espalhados de diversas partículas de PAE.

No entanto, analisando a Figura 38 percebe-se que essas partículas, de tamanhos e formas diversificadas, são formadas pela aglomeração de outros particulados menores.

Figura 38: Imagens de elétrons retro-espalhados da PAE: a) partícula formada pela aglomeração de várias outras; b) detalhe da crosta formada pelas partículas menores.

Na Figura 38(a), o aglomerado que está no centro da imagem está totalmente recoberto por uma espécie de casca formada pela aglomeração de partículas com cerca de 2μm, detalhadas na Figura 38(b). Porém, próximas do aglomerado existem outras partículas com cerca de 10μm, com formato mais arredondado e que

possuem somente um pouco dessa crosta. Isto indica que as partículas maiores atuam como nucleantes, fazendo com que as menores se aglomerem ao redor das mesmas.

A morfologia esférica das partículas da poeira de aciaria elétrica fica mais evidente com ampliações maiores. Este formato arredondado indica que o principal mecanismo de formação da PAE é por ejeção de partículas do metal líquido e escória ^(5, 70).

Na Figura 39, é possível visualizar as partículas aglomeradas, várias delas possuem tamanho menor que 2µm confirmando os resultados indicados pelo Malvern.

Figura 39: Imagens de elétrons retro-espalhados da PAE, partículas com formato esférico.

O espectro obtido pelo EDS pode ser observado na Figura 40, indicando a presença de Fe, O, Zn, Mg, Mn, Si, Pb, Cl, K, Ca, Cr e C na amostra de PAE. Os elementos encontrados pelo EDS confirmam os resultados obtidos nas análises químicas e estão de acordo com trabalhos anteriores ^(2, 5, 32).

É importante ressaltar que a presença de ouro indicada no espectro é proveniente do recobrimento metálico feito na etapa de preparação da amostra.

Figura 40: Espectro de EDS da PAE.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO *SINTER FEED*

5.2.1 Análise granulométrica por peneiramento

A distribuição granulométrica e os tipos de partículas presentes no minério de ferro podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6: Distribuição granulométrica do *sinter feed*.

Tipos de partículas	Tamanho das partículas (mm)	%	Aceitável (%) ⁽³⁷⁾
Supergrossas	> 6,35	6,68	5 - 7 (máx.)
Nucleantes	2,83 – 6,35	26,38	45 - 60
	1,0 – 2,83	29,42	
Intermediárias	0,3 – 1,0	10,96	-
Aderentes	0,15 – 0,3	5,62	-
	0,10 – 0,15	5,30	
Superfinas	< 0,10	15,64	10 -25 (máx.)

As partículas de *sinter feed* maiores que 6,35mm ($\frac{1}{4}$ ") são consideradas como supergrossas e podem ser observadas na Figura 41. Estes materiais não são capazes de aderir partículas menores ao seu redor e devem ser minimizados na

mistura de sinterização, 6,68% do minério de ferro utilizado neste trabalho possui este tamanho.

Figura 41: Partículas supergrossas (maiores que 6,35mm).

No entanto, as partículas nucleantes mostradas na Figura 42, são capazes de aderir o material mais fino em sua volta dando origem ao aglomerado na etapa de aglomeração a frio da mistura a sinterizar. Os resultados da análise granulométrica mostraram que 55,8% das partículas presentes na amostra de *sinter feed* são nucleantes.

Na Figura 42(b) é possível observar as partículas nucleantes ideais, situadas no intervalo de 1,0mm – 2,83mm (16mesh – 7mesh). Estas partículas são mais efetivas na formação da camada aderente quando comparadas com os nucleantes que possuem tamanho de 2,83mm – 6,35mm (7mesh – 1/4”), mostrados na Figura 42(a).

Figura 42: Partículas nucleantes; A) 2,83mm – 6,35mm, B) 1,0mm – 2,83mm.

Na Figura 43 é possível observar as partículas intermediárias do minério de ferro com tamanhos de 0,3mm - 1,0mm (48mesh – 16mesh). O *sinter feed* com esta granulometria não se comporta nem como nucleante nem como aderente. Os resultados da análise granulométrica indicam que o minério de ferro estudado é composto por 10,96% de partículas intermediárias.

Figura 43: Partículas intermediárias (0,3mm – 1,0mm).

As partículas aderentes com tamanhos entre 0,10mm – 0,3mm (150mesh – 48mesh) envolvem as nucleantes formando o aglomerado no processo de aglomeração a frio da mistura a sinterizar. Os resultados da análise granulométrica indicam que 10,92% do *sinter feed* possui essa característica. Através da Figura 44 é possível observar as partículas aderentes do minério de ferro.

Figura 44: Partículas aderentes (0,10mm – 0,3mm)

As partículas superfinas, mostradas na Figura 45, diminuem a permeabilidade do leito de sinterização e devem ser minimizadas na mistura. Os resultados mostraram que 15,64% do material é constituído por partículas com granulometria abaixo de 150mesh (0,106mm).

Figura 45: Partículas superfinas (abaixo de 150mesh).

Os resultados da caracterização granulométrica do *sinter feed* mostraram que cerca de 33% das partículas não são ideais para a micropelotização. Contudo, existe uma flexibilidade em relação à granulometria do minério de ferro empregado nas indústrias ^(36, 37).

Neste trabalho, poderia ser realizado um peneiramento do minério de ferro para eliminar as partículas supergrossas, porém, não foi encontrada nenhuma referência em que foi aplicada esta prática.

Todavia, os tipos de partículas que possuem granulometria controlada (supergrossas, nucleantes e superfinas) estão dentro da faixa considerada aceitável pelos critérios industriais ⁽³⁷⁾.

5.2.2 Análise química

De modo geral, tem-se o controle do teor de Fe total, SiO_2 , Al_2O_3 , Mn, P e S, dos minérios da mistura a sinterizar, cujos limites variam para cada indústria.

Conforme a análise química fornecida, o *sinter feed* possui 66,1% de ferro total, os teores de fósforo (0,015%) e enxofre (0,004%), que devem ser minimizados, estão abaixo do teor máximo adotado pelas indústrias, que fica em torno de 0,05% de fósforo e 0,01% de enxofre. Além disso, a perda ao fogo foi de 0,41% ^(38, 45).

5.3 PRÉ-AGLOMERAÇÃO DA PAE

Através do processo de micropelotização no misturador cilíndrico foram obtidas micropelotas com diâmetros de 2,83mm – 4,76mm e o *undersize* com diâmetros de 1,0mm – 2,0mm. A Figura 46 mostra os subprodutos obtidos.

Figura 46: Aglomerados: A) Micropelotas, B) *Undersize*.

O teor de moínha de coque nas micropelotas e no *undersize* foi fixado em 30%. Testes preliminares mostraram que quantidades maiores do combustível (40% e 50%) diminuía a resistência dos aglomerados, fazendo com que as micropelotas quebrassem durante a etapa de mistura das matérias primas feita antes da sinterização.

Para maiores adições de combustível na composição dos aglomerados, se faz necessário o uso de um aglomerante. Uma alternativa é o uso de cal, que além de ser um agente aglomerante, atua como fundente na sinterização ^(36, 37, 44, 45).

5.4 SINTERIZAÇÕES

5.4.1 Umidade ótima da mistura de referência

A Figura 47 mostra a influência da adição de água na massa da mistura de referência para um volume constante de 0.8L.

Figura 47: Curva da massa da amostra em função da umidade (base seca) da mistura, para um volume constante de 0,8L.

Analisando a Figura 47, observa-se que as primeiras adições de água acarretaram um aumento da massa da amostra. Esses teores de água não são suficientes para causar uma boa aglomeração das partículas, diminuindo o volume específico da mistura com crescentes adições ⁽⁴⁵⁾.

Em seguida, houve uma diminuição da massa da amostra até atingir um ponto mínimo correspondente a 5,5% de água. Neste teor, a adição de água promoveu uma aglomeração das partículas gerando espaços na mistura, aumentando o volume específico da amostra ⁽⁴⁵⁾.

Após atingir o máximo volume específico (menor massa da amostra), a água saturou, ou seja, começou a fluir entre as partículas da mistura. Com adições crescentes, a água tende a ocupar os espaços e desaglomerar as partículas, tornando a amostra mais pastosa e fluida ⁽⁴⁵⁾.

A Tabela 7 mostra os valores do volume específico das amostras em função da umidade (base seca).

Tabela 7: Volume específico das amostras com diferentes adições de água.

Umidade (%)	Volume específico (kg/cm ³)
3,0	552,89
3,5	545,75
4,0	536,68
4,5	536,30
5,0	548,53
5,5	555,14
6,0	547,32

O maior volume específico foi obtido com 5,5% de água adicionada na mistura, portanto esta é a umidade ótima. Este valor de umidade foi fixado para todas as misturas de sinterização. Isto foi feito considerando que o *sinter feed* é a principal matéria prima empregada no processo e que este material foi mantido em estufa antes de ser misturado, sempre nas mesmas condições em todos os ensaios.

5.4.2 Temperatura de saída de gases e tempo de sinterização

A duração dos ensaios de sinterização e as temperaturas máximas de saída de gases são mostradas na Tabela 8.

Tabela 8: Tempos e temperaturas referentes aos ensaios de sinterização.

Ensaio	Temperatura máxima de saída de gases (°C)	Tempo de sinterização (min)	Tempo até atingir 60°C (min)
Referência*	181	9	14
10% de micropelotas*	260	10	16
15% de micropelotas*	368	11	16
20% de micropelotas*	277	11	16
10% de <i>undersize</i> *	345	10	14
10% de <i>undersize</i> **	342	10	18
10% de <i>undersize</i> ***	257	21	31
10% na forma de pó*	412	12	18

Posicionamentos da válvula: fechada*; semi aberta** e aberta***.

A análise da temperatura de saída dos gases é um indicativo do que ocorre durante o processo de sinterização, quando o seu valor atinge o máximo significa que o processo de queima do combustível foi finalizado.

Através da Tabela 8, pode-se observar que os tempos de sinterização foram maiores para os ensaios em que o resíduo foi incorporado na camada intermediária do leito. As adições do resíduo foram feitas com excesso de coque, aumentando a proporção do combustível na mistura e as temperaturas durante o processo de sinterização. Com isso, os tempos de sinterização aumentaram, pois nestes casos existia mais coque para reagir com a mistura. No caso da adição de PAE e coque na forma de pó, a temperatura máxima de saída dos gases foi a maior de todos os ensaios e atingiu 412°C, provavelmente pelo fato do coque não estar aglomerado.

A temperatura do processo foi medida no ensaio com adição de 10% de *undersize* com a válvula aberta. A temperatura máxima atingida foi de 1385°C e a curva temperatura vs tempo pode ser vista na Figura 48.

Figura 48: Temperaturas de saída dos gases e na camada intermediária vs tempo de sinterização do ensaio com adição de 10% de *undersize* com a válvula aberta.

Os resultados mostraram que a reação de combustão do coque ocorre violentamente. Através do termopar inserido na camada média do leito observou-se que em 3min a temperatura saiu de cerca de 70°C (depois de 7min de sinterização) para 1385°C (10min depois do início processo). A redução de zinco é favorecida a partir de 1000°C ⁽⁵⁶⁾, e quanto mais tempo exposto nestas temperaturas maior é a

tendência de eliminação do elemento no processo. A temperatura de saída dos gases atingiu o seu valor máximo (257,3 °C) após 21min de sinterização.

Os tempos de sinterização também aumentaram nos ensaios em que a válvula gaveta foi semi-aberta e aberta totalmente, pois nestes casos o fluxo de ar que atravessa a mistura diminui, fazendo com que a velocidade de propagação da frente térmica seja menor.

5.4.3 Avaliação da permeabilidade durante a sinterização

A permeabilidade da mistura foi avaliada indiretamente através da medida da depressão, que consiste na pressão necessária para fazer com que o ar atravesse o leito de sinterização.

A Figura 49 mostra a evolução da depressão no decorrer de diferentes sinterizações em que a válvula gaveta ficou na posição fechada. As medidas, em cmH₂O, foram registradas até o instante em que a temperatura de saída de gases atingiu 60 °C, depois os valores foram convertidos para mbar.

Figura 49: Depressão em função do tempo das sinterizações em que a válvula gaveta ficou na posição fechada.

A depressão, ou pressão negativa, é inversamente proporcional à permeabilidade. Ou seja, leitos de sinterização com baixa permeabilidade exigem uma alta pressão de sucção dos gases (alta depressão), e camadas de mistura altamente permeáveis demandam pressões menores. Contudo, alguns fatores como a altura do leito de sinterização, solidificação do síter e formação do *soft sinter* influenciam na depressão ⁽⁴⁸⁾.

Em um primeiro instante, a depressão no ensaio de referência aumentou de 84,0mbar em 1min para 86,0mbar em 5min, isto ocorre devido à formação da zona de reação que diminui a permeabilidade do leito no início do processo de sinterização. Posteriormente, os valores de depressão caíram de 86,0mbar em 6min para 62,0mbar em 9min, indicando a transformação da mistura, menos permeável, em síter, mais permeável. Por fim, os valores de depressão se mantiveram praticamente constantes devido ao fim da solidificação do síter.

Nos casos em que o resíduo foi incorporado na camada intermediária, os valores de depressão no primeiro minuto foram maiores quando comparados com o teste de referência (Figura 49).

A adição do resíduo na forma de micropelotas aumenta a altura do leito de sinterização, que por sua vez, influencia no aumento da depressão. Quando o resíduo é adicionado na forma de pó, os espaços vazios no leito de sinterização são ocupados, diminuindo a permeabilidade da mistura. No caso das adições de *undersize*, possivelmente estes dois fatores ocorreram em concomitância.

Analisando o final do processo, os valores de depressão nos ensaios em que houve incorporação do resíduo foram menores quando comparados com o síter de referência, indicando que foram gerados espaços maiores nos bolos de sinterização produzidos nestes ensaios.

5.4.4 Bolo de síter

Nos processos de sinterização a parte superior do bolo de síter possui a característica de ser frágil e quebradiça. O síter formado neste local é denominado de *soft sinter*, possui baixa resistência devido às condições de temperatura e taxa de resfriamento na qual a região está sujeita. Sua obtenção é comum nos processos

industriais, mas pode ser minimizada controlando principalmente as condições de ignição e permeabilidade da mistura.

Tanto na sinterização de referência quanto nas sinterizações em que houve adição do resíduo na camada intermediária do leito, foi obtido o *soft sinter*. Entretanto, além da camada frágil, as sinterizações com adições de PAE apresentaram a camada intermediária com um aspecto diferente das demais.

Através da Figura 50, pode-se observar o bolo de sínter produzido no ensaio com adição de 20% de micropelotas na camada intermediária.

Esta estrutura do bolo de sínter foi encontrada nos ensaios com adição de micropelotas, *undersize* e pó, porém, neste último com menor intensidade.

Figura 50: Bolo de sínter: A) topo (*soft sinter*), B) meio, C) fundo, D) camada de proteção da grelha.

O topo do bolo de sínter (região A da Figura 50) é caracterizado por ser frágil, isso ocorre pois a mistura é submetida a altas taxas de aquecimento e resfriamento. Sendo assim, boa parte do sínter de retorno obtido nas sinterizações provém desta região.

Por sua vez, o sínter localizado na região B é formado em melhores condições de fusão e resfriamento, geralmente sua resistência mecânica é maior se

comparado com o sínter obtido nas regiões A e C. Esta camada destacou-se das demais nos ensaios em que houve adição do resíduo, facilitando a separação das regiões na etapa de quebra do bolo para posterior retirada de amostras para análises químicas e morfológicas.

Na maioria dos processos industriais de sinterização, o sínter da região C é descarregado ainda quente. Quando o resfriamento é controlado, suas propriedades são quase as mesmas do sínter produzido na camada média do bolo.

A região D foi descartada para os ensaios de análise química e corresponde ao sínter colocado para proteção da grelha, este sínter não reage no processo.

5.4.5 Macroestrutura dos sínteres

No ensaio de sinterização sem adição de resíduo, foi obtido um sínter com superfície irregular e porosa. Entretanto, nos ensaios em que houve adição de PAE o sínter apresentou superfície suave e lisa.

A Figura 51 apresenta uma amostra de sínter de referência retirado na parte média do bolo de sinterização. O aspecto da superfície do sínter pode ser observado na Figura 51(a), enquanto que na Figura 51(b) observa-se a parte interna do mesmo.

Figura 51: Macrografias do sínter de referência; A) superfície da amostra e B) parte interna da amostra e pontes de ligação (representadas por P).

Sínteres com superfícies irregulares, como mostrado na Figura 51(a), geralmente possuem grandes poros entre as partículas que são expostos quando a amostra é lixada ou fraturada. Quando os espaços entre as partículas de sínter são suficientemente grandes a ponto de tornar um ou mais poros próximos, são formadas pontes de ligação como na Figura 51(b). Estas pontes tornam o sínter mais frágil, influenciam a produção de sínter de retorno e diminuem a produtividade do processo de sinterização ⁽⁷³⁾.

A Figura 52 mostra macrografias de uma amostra de sínter retirada na camada intermediária do bolo de sinterização com adição de 20% de micropelotas. A superfície do sínter pode ser vista na Figura 52(a) e o seu interior na Figura 52(b).

Figura 52: Macrografias do sínter, com adição de 10% de micropelotas, mostrando a superfície (A) e a parte interna da amostra.

Sínteres com superfície lisa, assim como o mostrado na Figura 52(a), são tipicamente mais compactos e possuem poros menores entre as partículas. Na Figura 52(b) nota-se que as pontes de ligação vistas anteriormente no sínter de referência, praticamente não aparecem na amostra fraturada com adição de 10% de micropelotas.

Este aspecto superficial foi observado nos sínteres produzidos com adições de PAE e moinha de coque. Uma vez que, nestas experiências, o teor de combustível presente na mistura foi maior, a formação de fase líquida aumentou ⁽³⁶⁾. Desta forma, os sínteres com adições de resíduo e moinha de coque apresentaram menor porosidade entre as partículas, se comparado com o sínter de referência.

Contudo, existem diferenças entre os vazios formados entre as partículas e os poros localizados dentro da partícula de sínter. Os poros entre as partículas são maiores e influenciam na resistência do sínter. Enquanto que os poros menores, localizados dentro das partículas, influenciam na resistência e principalmente na redutibilidade ⁽⁷³⁾.

5.4.6 Microestrutura dos sínteres

A Figura 53 mostra micrografias de uma amostra do sínter de referência comparado com amostras de sínter produzidos com adições de micropelotas, compostas por PAE e coque.

Figura 53: Imagens de elétrons retro-espalhados de amostras de sínter de referência (A) e com adições de 10% (B), 15% (C) e 20% (D) de micropelotas (os poros e micro-poros são representados por P e MP, respectivamente).

A Figura 54 apresenta micrografias do sínter de referência e dos sínteres produzidos com adição de 10% de *undersize* em diferentes condições de vazão.

Figura 54: Imagens de elétrons retro-espalhados dos sínteres de referência (A) e com adição de 10% de *undersize*, com a válvula fechada (B), semi-aberta (C) e aberta (D).

Na Figura 55, podem-se observar micrografias do sínter de referência e do sínter fabricado com incorporação de 10% de uma mistura de PAE em pó e moinha de coque (com a válvula de controle da vazão fechada).

Figura 55: Imagens de elétrons retro-espalhados dos sínteres de referência (A) e com adição de 10% de PAE em pó e moinha de coque, com a válvula fechada (B).

Todas as amostras foram retiradas da camada intermediária do bolo de sinterização. Os poros e micro-poros típicos do sinter de minério de ferro estão indicados na amostra de referência.

A porosidade é um parâmetro importante no processo de sinterização de minério de ferro, principalmente pela sua influência na resistência e na redutibilidade. De acordo com Bhagat *et al.* ⁽⁷⁴⁾, a formação de micro-poros é o principal influenciador no aumento da redutibilidade (RI) do sinter, por outro lado, a porosidade total do sinter influencia pouco.

A avaliação da influência da adição do resíduo (PAE) na porosidade do sinter é difícil de ser realizada, uma vez que a distribuição dos poros e micro-poros no material não ocorre de forma uniforme. Contudo, todos os sínteres produzidos com adições de resíduo e moinha de coque apresentaram microestruturas porosas, semelhantes à encontrada na amostra de referência.

5.4.7 Eliminação de zinco no processo de sinterização

Os resultados da análise do teor de Zn das amostras não sinterizadas, obtidos através de espectrofotometria de absorção atômica, podem ser vistos na Tabela 9.

Tabela 9: Teor de zinco das misturas não sinterizadas obtido por espectrofotometria de absorção atômica.

Tipos de misturas	Adições (%) *	Teor de Zn (%)
Mistura de referência	0	0,006
Mistura A	10	1,3
Mistura B	15	1,7
Mistura C	20	2,1

* Adições: valores equivalentes às adições da mistura composta por PAE (70%) e coque (30%), independentemente da forma de adição (micropelotas, *undersize* ou pó).

Os resultados mostraram que a mistura de referência possui 0,006% de zinco, esse valor já era esperado devido ao minério de ferro conter o elemento em quantidades residuais. Pode-se observar também o aumento do teor de zinco com a crescente incorporação do resíduo na mistura.

Na Tabela 10 são mostrados os teores de zinco das amostras de síter obtidos através da análise de absorção atômica.

Tabela 10: Teores de zinco de diferentes amostras de síter obtidos por espectrofotometria de absorção atômica.

Tipo de adição*	Posição da válvula	Teor de Zn (%)		
		Topo	Meio	Fundo
Referência (0%)	Fechada	0,010	0,021	0,014
Micropelotas (10%)	Fechada	0,260	0,100	0,110
Micropelotas (15%)	Fechada	0,070	0,930	0,170
Micropelotas (20%)	Fechada	0,080	1,800	0,360
Undersize (10%)	Fechada	0,017	0,570	0,190
Undersize (10%)	Semi aberta	0,060	0,830	0,014
Undersize (10%)	Aberta	0,015	0,890	0,230
Pó (10%)	Fechada	0,010	0,510	0,016

* Adições foram feitas somente na camada média do bolo.

As amostras de referência retiradas do topo, meio e fundo do bolo de síter apresentaram teores de Zn próximos (0,010%, 0,021% e 0,014%, respectivamente), quando comparados com a mistura de referência (0,006% de Zn) estes valores são maiores, porém estão dentro do erro da análise.

Nas demais amostras, observa-se um aumento do teor de Zn na camada média do bolo de sinterização. Contudo, a comparação dos teores de Zn das misturas (teor inicial) com os teores encontrados nas amostras de síter da camada do meio (teor final) mostra que houve eliminação de Zn da camada intermediária.

Analisando os sínteres retirados do topo e fundo dos bolos de síter dos ensaios em que houve incorporação da PAE, em alguns casos foi constatado um aumento do teor de zinco comparando com os valores encontrados nas amostras do síter de referência. Este aumento indica que parte do Zn que saiu da camada média do leito de sinterização passou para as outras camadas.

Deste modo, o ensaio com incorporação de 20% de micropelotas com válvula fechada não promoveu eliminação de zinco no processo de sinterização. Ou seja, nestas condições, praticamente todo o zinco que foi eliminado da camada intermediária contaminou as demais regiões do bolo de síter (topo e fundo).

A Figura 56 apresenta a eliminação de Zn em diferentes ensaios de sinterização. Estes valores são relativos somente à perda de zinco da camada intermediária.

Figura 56: Eliminação de zinco da camada intermediária em diferentes condições de adição do resíduo e de vazão.

A abertura da válvula gaveta nos ensaios com adições de *undersize* promoveu a diminuição da velocidade de propagação da frente térmica, o que de acordo com a literatura favorece as reações de redução dos óxidos de zinco para a forma metálica e, neste caso, beneficia a eliminação do metal no processo de sinterização ⁽⁵⁶⁾.

Porém, nesses ensaios o fluxo de ar através do leito de sinterização foi menor, dificultando o arraste de zinco na forma de vapor para fora do sistema junto com os outros gases. Deste modo, foi eliminado 36% de zinco incorporando 10% de *undersize* com a válvula semi-aberta e 31,5% com a válvula aberta totalmente.

Com incorporação de 10% de *undersize* e válvula gaveta na posição fechada foi eliminado 56% de zinco e com incorporação de 10% do resíduo juntamente com coque na forma de pó foi eliminado 60,7% do metal.

A relação da quantidade de redutor sobre o resíduo favorece a eliminação de Zn no processo. A Tabela 11 mostra as quantidades de coque na mistura e a sua relação sobre o resíduo.

Tabela 11: Quantidade de coque e relação coque/resíduo referentes ao percentual de adições.

Adições (%)	Coque na mistura (%)	Coque/resíduo
10	8,4	1,2
15	9,6	0,91
20	10,8	0,77

O teor de coque na mistura aumentou com crescentes adições de micropelotas. Porém, a relação coque/resíduo diminuiu devido às adições conterem menor quantidade de coque (30%) do que PAE (70%).

Os resultados mostraram que o maior índice de eliminação de Zn foi obtido com incorporação de 10% de micropelotas na mistura da camada intermediária com a válvula fechada, nessas condições foi eliminado 92% de zinco. Foi eliminado 45% de zinco com incorporação de 15% de micropelotas e 14,29% com incorporação de 20% de micropelotas.

Desta maneira, ocorreu um acréscimo da eliminação de Zn com o aumento da relação coque/resíduo. De acordo com Lee *et. al.* ⁽⁵⁶⁾, a velocidade de reação de redução da ferrita de zinco aumenta quanto maior for a relação C/ZnFe₂O₄.

A reação geral da redução carbotérmica da ferrita de zinco pode ser considerada pela Equação 7:

Esta reação é favorecida nas temperaturas de 800 °C a 1200 °C. O efeito da temperatura na cinética da redução da ZnFe₂O₄ é maior em temperaturas acima de 1050 °C. Portanto, as reações de redução dos óxidos de zinco na sinterização ocorreram na zona de reação e continuaram até os momentos iniciais do resfriamento do síter (aproximadamente 910 °C).

Em temperaturas inferiores (abaixo de 900 °C), a reação de oxidação do zinco é predominante. Portanto, parte do zinco não foi eliminado do sistema, pois não houve tempo suficiente para que o metal (na forma de vapor) fosse arrastado junto com os gases de saída.

Contudo, foi possível produzir um síter com baixa quantidade de zinco (limite de 0,1% da carga do alto-forno) ⁽³⁵⁾ na condição com 10% de micropelotas e válvula gaveta fechada. Uma vez que os limites de zinco nos altos-fornos variam de acordo

com os critérios adotados por cada indústria, pode-se aplicar o sinter produzido (com incorporação de PAE) através de um cálculo de balanço de massa do alto-forno, no qual o sinter produzido através de reciclagem da PAE pode ser misturado com sinter sem incorporação do resíduo. Deste modo, o total de zinco presente na carga do alto-forno será menor do que o limite estabelecido.

Neste trabalho, para favorecer o estudo do comportamento do zinco no leito de sinterização, a PAE foi incorporada na camada média da mistura. Possivelmente, melhores resultados de eliminação de zinco no processo de sinterização ocorrem com a incorporação do resíduo na camada inferior do leito de sinterização e em condições industriais.

Uma vez que o zinco presente na mistura estaria mais próximo da saída de gases, maior seria a eliminação de zinco no processo. Além disso, os equipamentos presentes nas plantas de sinterização permitem melhor controle das condições de processo. Principalmente o sistema de carregamento da mistura, que promove a formação de um leito de sinterização com baixo índice de quebra das micropelotas.

6 CONCLUSÕES

Através da análise dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que:

1. O resíduo estudado apresentou Fe (58,3%) e Zn (14,2%) como principais constituintes. As principais fases minerais encontradas foram magnetita, franklinita e zincita. Com relação à granulometria, o resíduo apresentou 90% das partículas abaixo de 8,21 μm .
2. A PAE mostrou tendência a aglomerar facilmente mediante um simples peneiramento, porém micropelotas compostas por mais de 30% de moinha de coque apresentaram fragilidade na etapa de mistura. Para maiores proporções de combustível em relação à PAE, deve ser utilizado um agente aglomerante.
3. No processo de sinterização, misturas com adições do resíduo juntamente com moinha de coque (na forma de micropelotas, *undersize* e pó) diminuíram a permeabilidade do leito logo após a ignição, porém os índices de permeabilidade foram maiores no fim do processo, quando comparadas com a mistura de referência.
4. A diminuição do fluxo de ar no leito de sinterização diminuiu a velocidade de sinterização. Nestas condições, a eliminação de zinco da camada intermediária foi prejudicada, o fator preponderante foi o baixo arraste do metal na forma de vapor junto com os gases de saída. Com a válvula gaveta semi-aberta foi eliminado 36% de zinco e com a válvula aberta foi eliminado 31,5% de zinco.
5. A eliminação de zinco da camada intermediária foi mais eficiente incorporando 10% de micropelotas com a válvula gaveta fechada (92%). O aumento da relação da quantidade de coque sobre o resíduo foi o principal fator que favoreceu a eliminação de zinco no processo de sinterização.

6. Não foi possível eliminar 100% de zinco, proveniente da PAE, através do processo de sinterização. Contudo, pode-se empregar o sínter produzido como parte da carga em um alto-forno, levando em consideração o limite máximo de zinco na carga (estabelecido pela indústria).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- 1 INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. **Relatório de sustentabilidade 2008**. Disponível em: <<http://www.ibs.org.br/publicacoes.asp>>, Acesso em: 20 jan. 2009.
- 2 MACHADO, J, G, M, S. **Estudo da caracterização e avaliação da influência do tempo na redução carbotérmica do pó de aciaria elétrica**. 94p. Dissertação (Mestrado). PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul. 2004. p. 3,4,6,7,9.
- 3 INSTITUTO AÇO BRASIL. **Números de mercado**. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/numeros--mercado.asp>>, Acesso em: 22 jun. 2010.
- 4 ALVES, J.O, ESPINOSA, D.C.R, TENORIO, J.A.S. Recycling of steelmaking slag aiming at the production of thermo-acoustic insulation. **Anais...** TMS 2009 - 138th Annual Meeting & Exhibition, 2009, San Francisco - USA, p. 921-925.
- 5 SILVA, M, C; BERNARDES, A, M; BERGMANN, C, P; TENÓRIO, J, A, S; ESPINOSA, D, C, R. Characterisation of electric arc furnace dust generated during plain carbon steel production. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 35, n.4, p. 315-320, 2008.
- 6 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- 7 MANTOVANI, M. C. **Caracterização de poeiras geradas em forno elétrico a arco e seu estudo quando aglomeradas na forma de pelotas auto-redutoras**. 165p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998. p. 4-9, 11-15.
- 8 DEBRINCAT, D; LOO, C. E. Factors influencing particulate emissions during iron ore sintering. **ISIJ Internacional**, v.47, p. 652-658, 2007.
- 9 DONALD, J. R; PICKLES, C. A. Reduction of electric arc furnace dust with solid iron powder. **Canadian Metallurgical Quarterly**. v. 35, n. 3, p. 255-267, 1996.

10 MILANI, C. A. R. Sistemas de despoejamento para fornos elétricos a arco – Uma abordagem técnico-econômica. In: SEMINÁRIO SOBRE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO, 26, 1994, Salvador. **Anais...** São Paulo: ABM, 1994, p. 91-105.

11 WORLDSTEEL ASSOCIATION. **Steel Statistical Yearbook 2009**. Disponível em: <<http://www.worldsteel.org/index.php?action=publicationdetail&id=97>> Acesso em 16 mar. 2010.

12 MORRIS, J. P; RIOTT, J. P; ILLIG, E. G. A new look at cause of fuming. **Journal of metals**, v. 14, n.7, p. 521-516, 1962.

13 ELLIS, A. F; FLOVER, J. Mechanism of fume formation in oxygen steelmaking. **Journal of the iron and steel institute**, v. 210, n. 9, p. 593-599, 1971.

14 SEE, J. B; WARNER, N. A. Reactions of iron alloy drops in free fall through oxidizing gases. **Journal of the iron and steel institute**, v. 211, n. 1, p. 44-52, 1973.

15 RODDIS, P. G. Mechanism of decarburization of iron-carbon alloy drops falling through an oxidizing gas. **Journal of the iron and steel institute**, v. 212, n. 1, p. 53-58, 1973.

16 POLYAKOV, A. Y; MAKAROVA, N. N. Laws governing the formation of brown smoke during the reaction between iron-carbon melts and oxygen. **Steel in the URSS**, v.4, n.5, p. 409-413, 1974.

17 NEDAR, L. *et al.* Mechanisms of dust formation in LD-converter – conclusions from characterisation of dust and thermodynamic modelling of condensed compounds in the gas duct. In: Ironmaking Conference, 55, 1996, Pittsburgh. **Proceedings...** Warrendale, 1996, p. 759-766.

18 LI, C. L; TSAI, M. S. Mechanism of spinel ferrite dust formation in electric arc furnace steelmaking. **ISI International**, v. 33, n.2, p. 284-290, 1993.

19 DEKGAES, C; HAUCK, A; NEUSCHÜTZ, D. Mechanisms of dust generation in a stainless steelmaking converter. **Steel research**, v. 64, n.1, p. 22-27, 1993.

20 SHMITT, R. J. *et al.* Minimizing electric arc furnace dust generation. In: ELECTRIC ARC FURNACE CONFERENCE, 55, 1997, Chicago. **Proceedings.** Warrendale, ISS, p. 567-581, 1997.

21 DREISINGER, D. B; PETERS, E; MORGAN, G. The hydrometallurgical treatment of carbon steel electric arc furnace dusts by the UBC-Chaparral process. **Hidrometallurgy**, v.25, p. 137-152, 1990.

22 SANTOS, R. B. **Avaliação da exeqüibilidade da utilização das bactérias *thiobacillus ferrooxidans* e *thiooxidans* para recuperação de zinco contido em poeiras de aciarias elétricas**. 2004. 66p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. p. 11-16, 22.

23 NYRENDA, R. L. The processing of steelmaking flue-dust: a review. **Minerals Engineering**, v.4, n 7-11, p. 1003 – 1025, 1991.

24 TELLES, V. B. ; OLIVEIRA, J. R. ; ESPINOSA, D. C. R. ; TENÓRIO, J. A. S. . Reaproveitamento da poeira de aciaria elétrica através do processo de micropelotização. In: SEMINÁRIO DE ACIARIA INTERNACIONAL, 41, 2010, Resende, **Anais (CD-ROM)**... Resende, ABM, 2010.

25 XIA, D. K; PICKLES, C. A. Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust. **Minerals Engineering**, v.13, n. 1, p. 79-94, 2000.

26 HUBER J. C; PATISSON F; ROCABOIS P; BIRAT J. P; ABLITZER D. Some means to reduce emissions and improve the recovery of electric arc furnace dust by controlling the formation mechanisms. Proceedings of the Rewas '99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. San Sebastián: **TMS**; 1999. p. 1483-1491.

27 TAKANO, C. ; CAVALLANTE, F L ; MANTOVANI, M. C. ; MOURÃO, M. B. Electric Arc Furnace Dust Characterization and Recycling by Self-Reducing Pellets. In: JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING-ENERGY-ENVIRONMENT IN METALLURGICAL INDUSTRIES, 1, 1999, São Paulo, **Anais...**, 1999. v. 1. p. 37-48.

28 McCREA, J; PICKLES, C. A. Agglomeration and recycling of electric arc furnace dust. In: ELECTRIC FURNACE CONFERENCE, 53, 1995, Orlando. **Proceedings...** Warrendale: ISS, 1995, p. 159-170.

29 MANTOVANI, M. C. **Comportamento a frio e a quente de pelotas auto-redutoras de resíduo de aciaria elétrica**. 1996. 143p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

30 MANTOVANI, M. C. ; TAKANO, C. Morphological and chemical characteristics of electric arc furnace dusts. In: Proc. Meeting of the Brazilian Society for Electron Microscopy, 16, 1997, Caxambu. **Acta Microscopica**, v. 6, Supl. A, September, 1997, p. 368-369.

31 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**, p. 483-491, 2003.

32 MANTOVANI, M. C.; TAKANO, C; CAVALLANTE, F. L.: Caracterização de três tipos de poeiras geradas em fornos elétricos a arco. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 53, 1998, Belo Horizonte. **Anais...:ABM**, São Paulo, 1998, p.1329–1343.

33 PEDERSEN, T. et al., The Elkem Multi-Purpose Furnace, Lead-Zinc '90, **The Minerals, Metals & Materials Society**, 1990, p. 857-879.

34 SILVA, G. F. B. L. **Reciclagem de resíduos siderúrgicos sólidos contendo ferro via tecnologia de aglomeração através da solução de um modelo multicriterial hierárquico e de programação linear**. 2004, 211p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2004, p. 15, 34, 35.

35 ESEZOBOR, D. E; BALOGUN, S. A. Zinc accumulation during recycling of iron oxide wastes in the blast furnace. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 33, n. 5, p. 419-425, 2006.

36 MOURÃO, M. B. *et. al.* **Introdução à Siderurgia**. São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007, 428p.

37 HONORATO, E. P. **Adequação granulométrica das matérias-primas e do sistema de segregação contínua (I.S.F), para melhorias na produtividade e qualidade do sinter para os altos-fornos**. 2005. 114p. Dissertação (Mestrado). Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, 2005. p. 6, 7, 9-11, 15, 16, 18, 21, 22.

38 SAMARCO MINERAÇÃO. **Finos: Pellet Feed e Sinter Feed**. Disponível em: <http://www.samarco.com.br/modules/system/viewPage.asp?P=1117&VID=default&SID=419894991373945&S=1&A=closeall&C=6439>, Acesso em: 25/07/2009.

39 PADULA, V. P. **Caracterização tecnológica de um sinter feed hematítico contendo diferentes proporções e tipos de sílica nas frações aderentes, intermediárias e nucleantes**. 2009. 93p. Dissertação (Mestrado), Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009. p.12

40 ARCELOR MITTAL TUBARÃO. **Fluxo de produção**. Disponível em: <http://www.cst.com.br/usina/fluxo_producao/popfluxo.htm>. Acesso em: 25 jun 2010.

41 COSIPAR. **Sinterização aproveita resíduos e reduz o consumo de minério na produção de gusa**. Disponível em: <http://www.cosipar.com.br/noticias/materia.asp?id_not=55>. Acesso em: 01 mar. 2010.

42 MINITEC. **Perfil de equipamento**. Disponível em: <http://www.minitecnologias.com.br/downloads/msp-pt_16-07-09.pdf>, Acesso em : 03 mar. 2009.

43 SETORMEC. **Produtos**. Disponível em: <<http://www.setormec.com.br/Internas.aspx?Cat=2&SubCat=2>>, Acesso em: 03 mar 2009.

44 TAKANO, C. **Estudo da influência de alguns combustíveis na sinterização de minério de ferro**. 1970. 101p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1970. p.13, 14, 29-33.

45 BORDON, M, A. **Estudo da influência da granulometria e teor de moinha de coque em alguns parâmetros do processo de sinterização de finos de minério de ferro**. São Paulo, 1986. 70p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. 14-17, 28, 32, 33, 53.

46 CARNEIRO, M. A; VIDAL, J. A. N; NAJAR, F. J. Avaliação de matérias-primas e sua influência na produtividade da sinterização. **Metalurgia ABM**, 40 (321), Ago, p. 429-433, 1984.

47 SERRA, A. R. **Análise da influência do teor de SiO₂ na mineralogia e nas propriedades do sinter de minério de ferro**. 2002. 100p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. p. 20, 21, 27, 28.

48 JANUZZI, A. **Análise da aglomeração a frio no processo HPS (Hybrid Pelletized Sinter) com ênfase nas matérias primas envolvidas.** 2009. 88p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009. p. 8-12, 120.

49 NIWA, Y.; KOMATSU, O.; NODA, H.; SAKAMOTO, N.; OGAWA, S. Development of Hybrid Pelletized Sinter Process and its commercial operation at Fukuyama n5 sintering plant. **Ironmaking Conference Proceedings**, p. 683-689, 1990.

50 ISHIKAWA, Y *et al.* Recent progress in the sintering technology – high reducibility and improvement of fuel consumption. **Ironmaking Conference Proceedings, AIME**, v. 41, p. 80-89, 1982.

51 VIEIRA, C. B; ROSIÈRE, C. A; PENA, E. Q; SESHADRI, V; ASSIS, P. S. Avaliação técnica de minérios de ferro para sinterização nas siderúrgicas e minerações brasileiras: Uma análise crítica. **REM**, Escola de Minas de Ouro Preto, 56(2), 97-102, 2003.

52 LU, L; HOLMES, R. J; MANUEL, J. R. Effects of Alumina on Sintering Performance of Hematite Iron Ores. **ISIJ Internacional**, v. 47, n.3, p. 349-358, 2007.

53 UMADEVI, T; DEODHAR, A. V; KUMAR, S; GURURAJ, P. C. S, RANJAN, M. Influence of coke breeze particle size on quality of sinter. **Ironmaking and Steelmaking**, v.35, n.8, p.567-574, 2008.

54 NATAL, L. F. G; PEREZ, F. A; SILVA, M. H. R. T; SILVA, A. L; SERRA, A. R. Utilização de olivina como fundente na sinterização da Cosipa. SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS SIDERÚRGICAS, 26, 1995, São Paulo, **Anais...** São Paulo, ABM, 1995, p. 185-197.

55 MORGAN, S.W.K. **Zinc and its alloys and compounds.** Chichester: Horwood, 1985.

56 JYH-JEN LEE, CHUN-I LIN, and HSI-KUEI CHEN. Carbothermal Reduction of Zinc Ferrite. **Metallurgical and Materials Transactions B.** v.32B, p. 1033-1040, 2001.

57 JUNCA, E. **Estudo da separação e aproveitamento da parte metálica e dos óxidos presentes no resíduo gerado no corte de rochas ornamentais**. 2009. 88p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. p. 38, 39.

58 CHAVES, A. P; PERES, A. E. C.; **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: Britagem, Peneiramento e Moagem**. São Paulo: Signus editora, 2006, v.3.

59 WU, L; THEMELIS, J. The flash reduction electric arc furnace dust. **JOM**, c. 44, n. 1, p. 35-39, 1992.

60 MIKHAIL, S. A; OWENS, D. R; WANG, S. S. B. Characterization of electric arc furnace dust steelmaking. **Mineral Sciences Laboratories Division Report**. Canada Centre for Mineral and Energy Technology, 1994, v.1, 43p.

61 VARGAS, A, S; MASUERO, A, B; VILELA, A, C, F: Estudo microestrutural e determinação do calor de hidratação em pastas de cimento Portland com pó de aciaria elétrica (PAE). **Ambiente construído**, Porto Alegre, v. 4, n. 2, p. 7-18, 2004.

62 BREHM, F. A: **Adição de óxido de zinco (ZnO) em pastas de cimento portland visando viabilizar a reciclagem de pós de aciaria elétrica (PAE) na construção civil**. 2004, 90p., Tese (Pós-Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2004, p. 28-35.

63 BREHM F. A. *et. al*. Characterization and use of eaf dust in construction. In: THIRD JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING-ENERGY-ENVIRONMENT IN METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING, 2001, São Paulo, p. 173-180.

64 HAGNI, A; HAGNI, R; DEMARS, C: Mineralogical Characteristics of Electric Arc Furnace Dusts. **Review of Extractive Metallurgy**. Abril. 1991, 43, p. 28–30.

65 DOMINGUEZ , E; ULLMANN, R. Ecological bricks made with clays and steel dust pollutants. **Applied Clay Science**. n. 11, 1996, p. 237 - 249.

66 HECK, N, C; COSTA, M, I, Jr: Caracterização mineralógica de poeiras do forno elétrico a arco. CONGRESSO ANUAL ABM, 53, Belo Horizonte, 1998, **Anais...** São Paulo, ABM, 1998, p. 1344 - 1353.

67 GONÇALVES, J. M; BREHM, F. A; SANTOS, C. A; VILELA, A. C. F; MORAES, C. A. M. Estudo de caracterização das fases presentes no pó de aciaria elétrica. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16, Porto Alegre, **Anais...** Porto Alegre, 2004, p. 1215–1228.

68 GOYA, G. G.; STEWART, S. J.; MERCADER, R. C. Mössbauer Study of Fe-Zn-O phases. **Solid state communications**, v. 96, n. 7, p. 485-490, 1995.

69 BLUNCSO, C. R.; THOMPSON, G. K.; EVANS, B. J. Fe Mössbauer investigations of manganese containing spinels. **Hiperfine Interactions**, v. 90, p. 353-358, 1994.

70 MANTOVANI, M, C; TAKANO, C; BÜCHLER, P, M. EAF and secondary dust characterization. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 31, p. 325 – 332, 2004.

71 SOBRINHO, P, J, N; ESPINOSA, D, C, R; TENÓRIO, J, A, S. Characterisation of dusts and sludges generated during stainless steel production in Brazilian industries. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 30, p.11 – 17, 2003.

72 SOBRINHO, P, J, N; ESPINOSA, D. C. R ; TENÓRIO, J. A. S. Caracterização da Poeira Gerada na Fabricação de Aço Inoxidável Visando à sua Reciclagem. **Revista da Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 53, n. 4, p. 257-263, 2000.

73 LOO, C. E; LEUNG, W. Factors influencing the bonding phases structure of iron ore sinters. **ISIJ Internacional**, v. 43, n. 9, p. 1393 – 1402, 2003.

74 BHAGAT, R. P; CHATTORAJ, U. S; SIL, S. K. Porosity of Sinter and Its Relation with the Sintering Indices. **ISIJ Internacional**, v. 46, n.11, p. 1728-1730, 2006.