LEIDY JULIETH HERNÁNDEZ BUITRAGO

**AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL, CINÉTICA E MECÂNICA DE PELOTAS
AUTO-REDUTORAS A BASE DE RESÍDUOS DE ACIARIA ELÉTRICA
CONTENDO ZINCO PELO PROCESSO WAELEZ**

São Paulo

2018

LEIDY JULIETH HERNÁNDEZ BUITRAGO

**AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL, CINÉTICA E MECÂNICA DE PELOTAS
AUTO-REDUTORAS A BASE DE RESÍDUOS DE ACIARIA ELÉTRICA
CONTENDO ZINCO PELO PROCESSO WAELEZ**

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

Área de concentração:
Engenharia de Metalúrgica e de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Guilherme Frederico B. Lenz e
Silva.

**São Paulo
2018**

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Hernández Buitrago, Leidy Julieth
AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL, CINÉTICA E MECÂNICA DO
COMPORTAMENTO DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS A BASE DE
RESÍDUOS DE ACIARIA ELÉTRICA CONTENDO ZINCO DO PROCESSO
WAELEZ / L. J. Hernández Buitrago, G. F. B. Lenz e Silva (Orientador) –
versão corr. – São Paulo, 2018.
193 p.

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

1.Reciclagem de zinco 2.Processo Waelz 3.Tratamento de resíduos
siderúrgicos 4.Aglomeração 5.Pelotas auto-redutoras I.Universidade de São
Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais II.t. III.F. B. Lenz e Silva (Orientador), Guilherme

*A mi amada familia,
A mis verdaderos amigos,
A mi incondicional compañero de vida,
A mi sonrisa constante para la incansable Lucha.*

AGRADECIMENTOS

A minha adorada família, pelo apoio, a espera, a paciência, o respeito pelas minhas decisões, o acompanhamento em cada etapa desde processo, pelo profundo amor e exemplo. Júlio César, Conchita e Mirley, meus pilares. A Cami e José meus pedaços de alma. A meu amor Dany Andrade Centeno, obrigada pelo companheirismo, por estar do meu lado em cada passo deste caminho, pelo apoio incondicional e profundo amor.

A meu orientador Guilherme Lenz, pela confiança e apoio, pelo respeito e carinho, pelas oportunidades e por me ensinar a pesquisar. Obrigada pela amizade.

A os professores Cyro Takano, Marcelo Mourão e Flavio Beneduce, pelas incontáveis sugestões, discussões e estímulos. A Mario Cesar Mantovani pelas correções e grandes aportes.

Aos amigos que viram família no caminhar da vida, os que sempre sem importar a distância sempre me apoiaram: Diana Ospina, Malrys Montoya, Lina Castaño, Natha Arias, Marce Suarez, Mariana Muñoz, Lina Calle, Delsy Ospina, Johana Caraballo, Marcela Quintero, Aracelli correa, Beatriz Fuser, Camilo Castaño, Danilo Cárdenas, William Pineda, Steve Rojas, Gloria Jaramillo, Marcelo Rojas, Eline Alves, Juliana Gómez, Anderson Ariza, Arigna Ramón, Michael Hernánadez, Elizabeth Paez, Alejandro Tarafa, Felipe Jaime, Carol Serna, Arthur Antônio, Luis Varela, Duverney Hincapie, Wilmar Calderón, Gineth Pulido e Tomás, Kathe Santos. A aqueles que fizeram dos dias no PMT mais amenos: Gisele Amaral Labat, grande amiga, apoio incondicional e polo a terra em muitos momentos, obrigada pelas discussões e aportes no trabalho. A Cesar Yuji Narita, mais que meu colega de sala, meu “Brou”, obrigada pelas conversas de cinética e da vida, por todos os aportes neste trabalho. A Gustavo Suto pela amizade, pelos bolos o café e a ajuda incondicional. A Iván Daza por seu incondicional apoio. A Ana Rodrigues sempre com seu sorriso e papos de todo, pelo apoio e carinho. A André Kraszczuk pela ajuda e o aprendizado. A Vitor Polezi, Damião Carvalho, Lina Varón, Janeth Quispe, Monica Yamazaki, Saúl Souza, André Bernardes. A Jucelia, Giovana, Regina, Manuel, Suellen, Verita, dona Rosa, dona Vera, Gilberto, Lívio, Veríssimo, Rafael, Rubens. por sempre ter um sorriso amável. Ao Departamento de Engenharia de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Finalmente, a CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

Durante a produção do aço a partir da fusão de sucatas em fornos elétricos a arco é gerado entre 10 e 20 kg de resíduos por cada tonelada de aço fundido constituídos por fumos e poeiras contendo óxidos principalmente de ferro, zinco, cálcio e chumbo, tornando-os altamente perigosos e tóxicos. Na procura de uma solução para mitigar problemas de descarte desses resíduos, propõe-se a aglomeração da poeira de aciaria elétrica (PAE) na forma de pelotas auto-redutoras. Essas últimas, são tratadas termicamente pelo processo Waelz o qual consiste em um forno rotativo, alimentado pelas pelotas, e que recupera o zinco por meio de reações metalúrgicas de redução e oxidação. No presente trabalho avaliou-se o comportamento cinético e mecânico bem como as mudanças microestruturais, através do planejamento fatorial fracionário de experimentos tipo $3_{III}^{(4-2)}$, variando aglomerante, redutor, temperatura e basicidade binária. As técnicas empregadas para caracterização foram: MEV, EDS, DRX, FRX, DTA-TG, análise C-N-H e análise granulométrica a laser. A PAE estudada apresenta 37, 50 % de ferro na forma de hematita e 19, 40 % de zinco na forma de zincita. A maior parte das partículas apresentaram uma morfologia esférica com tamanho aproximado de 1 μm . Através do método de tempo reduzido foram testados os modelos: (i) modelo de reação química de interface-simetria esférica, (ii) modelo exponencial de reação contínua e (iii) modelo do núcleo não reagido; resultando em um comportamento cinético com a combinação dos dois primeiros modelos. Entre 800 e 950 °C, foi detectada a formação de agulhas de óxido de zinco com impurezas de cloretos e chumbo. Os estudos do comportamento mecânico, após os tratamentos térmicos, apontaram para todas as temperaturas, um melhor comportamento no caso das pelotas aglomeradas com xarope de glicose e Ca(OH)_2 .

Palavras-chave: Reciclagem de zinco, Processo Waelz, Tratamento de resíduos siderúrgicos, Aglomeração de poeiras de aciaria, Pelotas auto-redutoras.

ABSTRACT

Steel production from scrap melting in electric arc furnaces, generates about 10 to 20 kg of waste per metric ton of molten steel, which are composed by fumes and dust containing mainly oxides of iron, zinc, calcium and lead. Thus, these residues are highly dangerous and toxic. To find ecofriendly solutions and mitigate problems of the solid waste, it was proposed to agglomerate electric steel dust (PAE) in the form of self-reducing pellets. The latter are thermally treated by the Waelz process, which consists of a rotary kiln fed by the pellets, recovering the zinc by means of reduction and oxidation metallurgical reactions. In this study, kinetic and mechanical behavior, as well as microstructural changes, were evaluated by fractional factorial design of type 3III experiments (4-2), varying: binder, reducer, temperature and binary basicity. Chemical and microstructural characterization were performed using: Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction XRD, X-ray fluorescence spectrometry (FRX), differential thermal analysis/thermogravimetric (DTA/TG), elemental analysis C-N-H and laser granulometric analysis. The PAE studied presented 37.50 % of iron in the form of hematite and 19.40 % of zinc in the form of zincite. Most of the particles showed a spherical morphology of $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ in size. Using the time-reduced method, the following models were tested: (i) spherical interface-symmetry reaction model; (ii) exponential continuous reaction model; and (iii) unreacted core model. The results obtained showed a kinetic behavior with the combination of the first two models. At 800 and 950 °C the formation of zinc oxide needles was observed, in which was detected chloride and lead impurities. Mechanical behavior studies after the heat treatments showed that the pellets agglomerated with glucose syrup and Ca(OH)_2 presented the best behavior at all temperatures.

Keywords: Recovery of zinc, Waelz process, Treatment of steelmaking waste, EAF dust agglomeration, Self-reducing pellets.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Ciclo metalúrgico do zinco associado à produção de aço.....	22
Figura 1-2. Usos finais do zinco.	23
Figura 3-1. Morfologia das partículas que compõem a PAE. a) partícula de carvão e b) partícula de cal (CaO).	30
Figura 3-2. Monocristais de zinco presentes na PAE.	31
Figura 3-3. Representação do esquema de formação da PAE nos fornos elétricos a arco. Pontos 1 e 2, processo de volatilização. Pontos 2 e 3, processo de explosão de bolha de CO _(g) . Ponto 4, contato de uma bolha de CO _(g) com uma atmosfera oxidante. Ponto 5 arraste.	32
Figura 3-4. Representação esquemática do estouro de uma bolha sobre uma superfície líquida.	33
Figura 3-5. Emissão de fumos durante o vazamento de aço em forno elétrico.	34
Figura 3-6. Diagrama pseudo ternário "Fe ₂ O ₃ " - ZnO- (PbO + CaO + SiO ₂).	36
Figura 3-7. Difratoograma da PAE analisado por MACHADO.....	40
Figura 3-8. Difratoograma da PAE caracterizada por SILVA.....	41
Figura 3-9. Difração laser de tamanho das partículas de poeira de aciaria elétrica.	42
Figura 3-10. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da poeira de aciaria elétrica empregando elétrons retroespalhados nos estudos dos seguintes autores: a) (Lee e Song); b) e c) (Silva); d) (Machado).	43
Figura 3-11. Estrutura dendrítica na PAE.	44
Figura 3-12. Morfologia das partículas da PAE caracterizada por SILVA.	45
Figura 3-13. Análise térmica diferencial DTA -TG da PAE em atmosfera inerte.	46
Figura 3-14. DTA da ferrita de zinco e os óxidos de zinco e ferro (III) sintetizados por MARROQUÍN.....	48
Figura 3-15. Produção de PAE no mundo (1995).....	49
Figura 3-16. Top 20 dos países produtores de aço 2016.....	49
Figura 3-17. Processos Hidrometalúrgicos e Pirometalúrgicos para o tratamento da PAE.	54
Figura 3-18. Unidade de Matérias primas.....	60
Figura 3-19. Operação do alto forno rotativo na planta Waelz.	62
Figura 3-20. Decomposição térmica do Ca(OH) ₂ adicionado na PAE.	68

Figura 3-21. Equilíbrio para a relação de gás PCO_2/CO como função do inverso da temperatura de redução.	72
Figura 3-22. Equilíbrio da relação de gás para redução de ZnO(s) a Zn(l)). Assim como para Zn (g) ($p_{\text{Zn}}=0,1; 0,5; 1,0$ e 10 atm), e para a reação de Boudouard ($p_{\text{CO}}=0,1; 0,5; 1,0$ e 10 atm).....	73
Figura 3-23. Efeito da temperatura na eficiência da redução da PAE empregando a) Carvão vegetal. b) Coque de petróleo.....	80
Figura 3-24. Correlação entre índice de inchamento máximo e o grau de redução para temperaturas de 800 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$	84
Figura 3-25. Inchamento das pelotas auto-redutoras de minério de ferro utilizando-se coque, carvão vegetal e carvão vegetal mais cal, reduzidas a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera inerte.	85
Figura 4-1. Matérias primas a serem aglomeradas e misturador TURBULA.....	92
Figura 4-2. Método de tempo reduzido. Gráfico teórico dos modelos testados para $t_{0,5}$	100
Figura 4-3. Diagrama esquemático do forno tubular e imagem do forno real.....	102
Figura 4-4. Espectrômetro por fluorescência de raios X. Advanced da marca Panalytical.	104
Figura 4-5. Difratorômetro de raios X da Bruker.	105
Figura 4-6. Analisador de partículas granulômetro a laser Helos.	106
Figura 4-7. Microscópio Eletrônico de Varredura de emissão de campo CSEM-FEG INSPECT F50.....	106
Figura 4-8. NETZSCH STA 409.	107
Figura 4-9. Analisador elementar Perkin Elmer 2400 series.	108
Figura 4-10. Máquina universal KRATOS. Ensaio de resistência à compressão. ...	109
Figura 5-1. Composição química semiquantitativa da PAE por análise de EDS. ...	112
Figura 5-2. Composição química semiquantitativa da PAE por análise de EDS. ...	113
Figura 5-3. Difratoograma da PAE como recebida.	115
Figura 5-4. Distribuição granulométrica da PAE.	116
Figura 5-5. Imagens da morfologia da PAE por meio de MEV com elétrons secundários.	117
Figura 5-6. Material solidificado no cadinho sob atmosfera inerte a $900 \text{ }^\circ\text{C}$	118
Figura 5-7. Imagens de MEV mostrando a estrutura hexagonal de óxido de zinco confirmada pela análise EDS	119

Figura 5-8. Resultado análises DTA - TG da PAE. Pontos críticos marcados, principais de reações químicas 1) 420 °C, 2) 650 °C e 3) 1010 °C	120
Figura 5-9. Resultado análises DTA – TG de partículas de Ca(OH)_2 depositadas em substratos com impurezas de CaCO_3	121
Figura 5-10. Imagens da morfologia dos redutores por meio de MEV com elétrons secundários com ampliação de 250X.....	123
Figura 5-11. Análise granulométrica por difração a laser. a) Carvão vegetal, b) Coque de petróleo.....	123
Figura 5-12. Análise termodiferencial e termogravimétrico (DTA - TG) do CaOH_2 .	126
Figura 5-13. Análise termodiferencial e termogravimétrico (DTA - TG) do metassilicato de sódio pentahidratado.	127
Figura 5-14. Análises termogravimétrico (TG-DTA) para metassilicato de sódio feitas por PEÑA et al.....	127
Figura 5-15. Análise termodiferencial e termogravimétrico (DTA - TG) do Bórax....	129
Figura 5-16. Análises termogravimétricas feitas ao Bórax por WACLAWSKA a) TG e b) DTA.....	129
Figura 5-17. Análise termodiferencial e termogravimétrico (DTA - TG). Xarope de glicose	130
Figura 5-18. Análises termogravimétricas de açúcar e melaço por NAZNIN. a) DTA e b) TG	131
Figura 5-19. Amostra de Xarope de glicose depois do tratamento térmico gravimétrico até 1200 °C sob atmosfera inerte (argônio 5,0)	131
Figura 5-20. Microestrutura porosa do xarope de glicose. (após análise termogravimétrica a 1200 °C/ argônio 5,0).....	132
Figura 5-21. Pelotas de mistura padrão com coque de petróleo como redutor. a) pelota sem reduzir; b), c) e d) pelotas reduzidas nas temperaturas de 800 °C, 1050 °C e 1150 °C respetivamente.....	134
Figura 5-22. Pelotas de mistura padrão com carvão vegetal como redutor. a) pelota sem reduzir, b), c) e d) pelotas reduzidas nas temperaturas de 800 °C, 1050 °C e 1150 °C respetivamente.....	134
Figura 5-23. Microestrutura das pelotas reduzidas com coque de petróleo como redutor (MEV). a) pelota sem reduzir; b), c) e d) pelotas reduzidas nas temperaturas de 800 °C, 1050 °C e 1150 °C respetivamente.	135

Figura 5-24. Microestrutura das pelotas de PAE com carvão vegetal como redutor (MEV). a) pelota sem reduzir; b), c) e d) pelotas reduzidas nas temperaturas de 800 °C, 1050 °C e 1150 °C respectivamente.	135
Figura 5-25. Difrátogramas da PAE em diferentes medidas de redução carbotérmica - mistura padrão.	136
Figura 5-26. Aspecto macroscópico da evolução morfológica das pelotas auto-redutoras das nove misturas do DOE	138
Figura 5-27. Microestrutura das pelotas das nove misturas do DOE.	139
Figura 5-28. Whiskers de ricos em ferro.	141
Figura 5-29. Resultados de difração por raios x para as nove misturas do DOE. ...	142
Figura 5-30. Material volátil condensado na gaiola e no arame.	143
Figura 5-31. Óxido de zinco detectado nos gases de saída.	144
Figura 5-32. Agulhas de óxido de zinco e partículas de cloretos de potássio e sódio.	145
Figura 5-33. Partículas de chumbo e cloretos de potássio e sódio, depositados sob as agulhas de óxido de zinco.	146
Figura 5-34. Perda de massa das pelotas auto-redutoras na faixa de 450 a 1150 °C.	148
Figura 5-35. Fração de reação na faixa de temperatura de 450 a 1150 °C.	149
Figura 5-36. Equação cinética para o modelo de reação química. Pelotas da mistura padrão reduzidas com carvão vegetal e coque de petróleo.	150
Figura 5-37. Gráfico de Arrhenius para redução carbotérmica da PAE usando carvão e coque de petróleo.	151
Figura 5-38. Porcentagem de perda de massa para as pelotas das nove misturas do DOE.	152
Figura 5-39. Fração de Reação no tempo de redução das pelotas das nove misturas do DOE.	156
Figura 5-40. Tempo Reduzido para 30 % de redução a 800 °C e 50 % de redução a partir de 950 °C.	158
Figura 5-41. Modelo exponencial de reação contínua testado para pelotas de PAE reduzidas entre 850 e 1050 °C.	158
Figura 5-42. Modelo de reação química de interface-simetria esférica, testado para pelotas de PAE reduzidas entre 850 e 1050 °C.	160

Figura 5-43. Modelo Cinético de Difusão na camada do produto testado para pelotas de PAE reduzidas entre 850 e 1050 °C.....	161
Figura 5-44. Ensaio a compressão das pelotas a verde. a) Máquina universal KRATOS; b) e c) Pelotas de PAE com coque de petróleo antes e depois do ensaio. d) e) pelotas de PAE com carvão vegetal antes e depois do ensaio.....	164
Figura 5-45. Comportamento mecânico da resistência a compressão das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo. Pelotas a verde em função do tempo de cura	165
Figura 5-46. Comportamento mecânico da resistência a compressão das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo. Pelotas reduzidas a diferentes temperaturas.	165
Figura 5-47. Comportamento mecânico da resistência a compressão das pelotas de PAE.	169
Figura 5-48. Pelotas reduzidas a 850 °C com diferentes aglomerantes. a) Bórax, b) metassilicato de sódio e c) xarope +Ca(OH) ₂	169
Figura 5-49. Pelotas reduzidas a 950 °C com diferentes aglomerantes. a) Bórax, b) metassilicato de sódio e c) xarope +Ca(OH) ₂	168
Figura 5-50. Pelotas reduzidas a 850 °C com diferentes aglomerantes. a) Bórax, b) metassilicato de sódio e c) xarope + Ca(OH) ₂	170
Figura 5-51. Análise termogravimétrica DTA-TG para pelota de PAE aglomerada com xarope + Ca(OH) ₂ , reduzida com carvão vegetal.	171
Figura 5-52. Pelotas aglomeradas com xarope + Ca(OH) ₂ , reduzidas com carvão vegetal.	172
Figura 5-53. Variação de volume aparente de pelotas de PAE aglomeradas com xarope e Ca(OH) ₂	173
Figura 5-54. Resistência a compressão das pelotas aglomeradas com xarope e Ca(OH) ₂	174
Figura 5-55. Whiskers de ferro em pelota de PAE reduzida a 950 °C.....	175
Figura 5-56. Gráfico de Pareto para análise da Resistência à compressão.	176
Figura 5-57. Gráfico de efeitos principais para resistência a compressão das pelotas de PAE.	177

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1. Intervalo de composição química de poeiras de aciaria elétrica das siderurgias norte-americanas.	37
Tabela 3-2. Principais fases cristalinas encontradas na poeira de aciaria elétrica. ...	39
Tabela 3-3. Valores teóricos da análise superficial específica da PAE (Técnica BET).	45
Tabela 3-4. Geração e reciclagem da PAE, e consequente produção de zinco a partir desta poeira em distintas regiões do mundo.	50
Tabela 3-5. Projeção da capacidade de produção das aciarias elétricas até 2025 no Brasil.	51
Tabela 3-6. Processos hidrometalúrgicos para tratamento da PAE e recuperação do zinco.	55
Tabela 3-7. Processos pirometalúrgicos para tratamento da PAE e recuperação do zinco.	56
Tabela 3-8. Histórico do Processo de Waelz.	59
Tabela 3-9. Tamanhos dos fornos Waelz em diferentes países do mundo.	61
Tabela 3-10. Resultados de análise imediata e elementar (% em massa) em base seca para quatro tipos de carvões diferentes.	64
Tabela 3-11. Grau de afinidade de diferentes metais em relação ao carbono e suas consequências.	70
Tabela 4-1. Caracterização do xarope de glicose de açúcar usado como aglomerante.	88
Tabela 4-2. Caracterização do hidróxido de cálcio como aglomerante.	88
Tabela 4-3. Caracterização do metassilicato pentahidratado testado como aglomerante.	89
Tabela 4-4. Caracterização do tetraborato de sódio decahidratado testado como aglomerante.	89
Tabela 4-5. Teor de CaO e SiO ₂ , nas matérias primas.	90
Tabela 4-6. Adições de CaO e SiO ₂ para controle da Basicidade Binária.	90
Tabela 4-7. Características físicas e químicas da Microsílica Elkem grau 920 [125].	91
Tabela 4-8. DOE para tratamentos térmicos da mistura padrão.	93
Tabela 4-9. Desenho de experimentos fatorial fracionado 3 ^{III} (4-2)	94

Tabela 4-10. Valores do carbono estequiométrico para redução carbotérmica.	95
Tabela 4-11. Cálculo de carga de redutor (carvão vegetal /c oque de petróleo).....	95
Tabela 4-12. Formulação das pelotas auto-redutoras com mistura padrão.....	95
Tabela 4-13. Formulação das pelotas auto-redutoras para cada ensaio do DOE. ...	96
Tabela 4-14. Cálculo termodinâmico da temperatura de decomposição do ZnO.	97
Tabela 4-15. Ciclo térmico para análise de inchamento e resistência a compressão.	103
Tabela 5-1. Composição química da PAE.	110
Tabela 5-2. Análise química do ferro total na PAE.	114
Tabela 5-3. Análises de umidade, material volátil e elementares da PAE.	118
Tabela 5-4. Análises imediatas e elementares dos redutores (em base seca).....	124
Tabela 5-5. Fases principais e secundárias identificadas depois da redução carbotérmica para as pelotas do DOE	142
Tabela 5-6. Microanálise EDS as pelotas das do DOE após reduzidas.	143
Tabela 5-7. Compostos considerados na fração de reação.....	155
Tabela 5-8. Constantes cinéticas para diferentes modelos apresentados.....	162

LISTA DE EQUAÇÕES

$$kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad (17)$$

$$kt = 1 - (2/3)\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \quad (18)$$

$$Kt = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 \quad (19)$$

$$kt = -\ln(1 - \alpha) \quad (20)$$

$$(\alpha) = \frac{m(t)}{P_{m\acute{a}x}} \quad (21)$$

$$P_{m\acute{a}x} = m_{Vol\acute{a}teis} + m_{Umidade} + m_{Cfixo} + m_{Oxig\acute{e}nios} \quad (22)$$

$$kt = f(\alpha) \quad (23)$$

$$k\,t_{(\alpha)}=f(\alpha^*) \tag{24}$$

$$\frac{Kt}{Kt_{(\alpha^*)}} = \frac{f(\alpha)}{f(\alpha^*)} \tag{25}$$

$$t_r \frac{f(\alpha)}{f(\alpha^*)} \tag{26}$$

$$Ca(OH)_{2(s)} = CaO_{(s)} + H_2O_{(g)}. \tag{27}$$

LISTA DE ABREVIações

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ASTM	American Society for Testing and Materials
BAT	Best Available Technologies.
BB	Basicidade Binária
BET	(Brunauer, Emmet e Teller) Análise de Área Específica pelo Método de Adsorção de Nitrogênio.
BREF	Best Available Techniques Reference Document.
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CDP	carbono de pilhas
CFC	Cúbico de Face Centrado
C-N-H	Carbono - Nitrogênio - Oxigênio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Coque de Petróleo
CRA	Couro atado
CTC	Centro de Tecnologia Canavieira
CV	Carvão vegetal
D₅₀	Porcentagem 50 % ao qual as partículas encontram-se abaixo do diâmetro especificado.
DOE	Desenho de Experimentos
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial.
EDS	Análise por Dispersão de Energia.
EPA	Environmental Protection Agency
FRX	Fluorescência de Raios X
Fr	Fração de Reação
HC	Hexagonal Compacta
IESS	Sistema Inteligente de Armazenamento de Energia
ISSO	International Organization for Standardization
ILZSG	International Lead and Zinc Study Group
LABRED	Laboratório de Auto Redução e Fusão Redução

LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
LDRX	Laboratório de Raios X
LME	Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
NBR	Norma Brasileira.
pH	Potencial Hidrogeniônico
PAE	Poeira de Aciaria Elétrica.
PF	Perda ao Fogo.
PMI	Departamento de Engenharia de Minas
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
TGA	Análise Termogravimétrica
UNESID	Unión de Empresas Siderúrgicas.
WAB	Willy A. Bachofen

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	27
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
3.1.	POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA	28
3.1.1.	FORMAÇÃO DA POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA	28
	3.1.1.1. Mecanismos de formação da PAE	29
3.1.2.	Caracterização da poeira de aciaria elétrica	36
	3.1.2.1. Caracterização Química da Poeira de Aciaria Elétrica	36
	3.1.2.2. Caracterização Mineralógica da Poeira de Aciaria Elétrica.	38
	3.1.2.3. Caracterização Física da Poeira de Aciaria Elétrica	41
	a) Análise granulométrica	41
	b) Análise Morfológica	43
	c) Análise de área superficial (BET)	45
	d) Densidade	45
	e) Umidade	46
	f) Análises Térmica Diferencial -Termogravimétrica (DTA - TG)	46
3.2.	PRODUÇÃO E TRATAMENTO DA PAE NO MUNDO	48
3.3.	IMPACTO AMBIENTAL DO RESÍDUO DE ACIARIA ELÉTRICA EM PÓ	52
3.4.	TRATAMENTO DA POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA PARA RECUPERAÇÃO DO ZINCO.	53
	3.4.1. Processos Hidrometalúrgicos para tratamento de PAE	54
	3.4.2. Processos Pirometalúrgicos (via térmica.)	56
3.5.	PROCESSO WAEELZ	58
3.5.1.	PLANTA E OPERAÇÃO DO PROCESSO WAEELZ	59
	3.5.1.1. Zona das Matérias Primas e Alimentação	59
	3.5.1.2. Zona do Forno Waelz	60
	3.5.1.3. Tratamento dos gases de combustão	63
3.6.	MATÉRIAS PRIMAS PARA AGLOMERAÇÃO E AUTO-REDUÇÃO DAS PELOTAS DO PROCESSO WAEELZ	64
3.6.1.	Redutores	64
	a) Coque de Petróleo	65
	b) Carvão vegetal	65
3.6.2.	Aglomerantes	65
	a) Ca(OH)_2 + xarope de glicose	67
	b) Bórax	68

c)	Silicato de sódio Penta hidratado	69
3.7.	REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DAS POEIRAS DE ACIARIA ELÉTRICA.....	69
3.7.1.	Aspectos termodinâmicos da redução carbotérmica do zinco contido na PAE no processo Waelz	70
3.7.2.	Aspectos cinéticos da redução do zinco contido na PAE no processo Waelz	75
a)	Cinética da redução carbotérmica do óxido de zinco.....	77
b)	Cinética da redução carbotérmica da ferrita de zinco	78
c)	Modelo cinético para redução carbotérmica das pelotas auto-redutoras de PAE	79
d)	Energia de ativação	81
3.8.	PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS DE ACIARIA ELÉTRICA.	82
3.8.1.	Resistência à Compressão	82
3.8.3.	Crepitação	86
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	87
4.1.	Matérias Primas.....	87
4.1.1.	PAE	87
4.1.2.	Redutor.....	87
4.1.3.	Aglomerantes	87
4.1.4.	Adições de SiO ₂ e CaO.....	89
4.2.	AGLOMERAÇÃO - PELOTIZAÇÃO	91
4.3.	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	92
4.4.	CÁLCULOS DE DOSAGEM.....	94
4.5.	CÁLCULOS CINÉTICOS.....	97
4.5.1.	Fração de reação	97
4.5.2.	Modelo cinético	99
4.5.3.	Método de tempo reduzido	99
4.6.	TRATAMENTOS TÉRMICOS	101
4.6.1.	Redução Carbotérmica	101
4.6.2.	Tratamento térmico para avaliação do comportamento mecânico.....	102
4.7.	ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO E EQUIPAMENTOS	103
4.7.1.	Análise química.....	103
4.7.2.	Análise Mineralógica	104
4.7.3.	Análise granulométrica.....	105

4.7.4.	Análise microestrutural e EDS	106
4.7.5.	Análises imediatas	107
4.7.6.	Análise térmico diferencial (DTA - TG)	107
4.7.7.	Análise elementar C-H-N	108
4.7.8.	Resistência à compressão	108
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	110
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS	110
5.1.1.	Poeira de Aciaria Elétrica (PAE)	110
	a) Análise química por fluorescência de raios X (FRX)	110
	b) Análise química do Fe ²⁺ e Fe ³⁺	113
	c) Difração de raios X	114
	d) Análise granulométrica	115
	e) Análise morfológica	116
	f) Análises de umidade, matéria volátil e elementar	118
5.1.2.	Redutores	122
	a) Análise morfológica	122
	b) Análise granulométrica	123
	c) Análises imediata e elementar	124
5.1.3.	Aglomerantes	125
	a) Metasilicato de sódio pentahidratado	126
	b) Bórax	128
	c) Xarope de glicose	130
5.2.	AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS PELOTAS AUTOREDUTORAS DE PAE	134
5.2.1.	Mistura padrão, variando tipo de redutor	134
	a) Avaliação microestrutural e morfológica das pelotas auto-redutoras	134
	b) Avaliação mineralógica das pelotas auto-redutoras	136
5.2.2.	Desenho de experimentos, variando tipo de redutor, aglomerante, basicidade binária e temperatura	137
	a) Avaliação microestrutural e morfológica das pelotas auto-redutoras	137
5.2.3.	Análises dos gases de saída – óxido Waelz	143
5.3.	AVALIAÇÃO DO MODELO CINÉTICO DO PROCESSO DE AUTOREDUÇÃO WAELEZ	147
5.4.	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS PELOTAS AUTOREDUTORAS DE PAE AO VERDE E APÓS DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS	164
5.5.	AVALIAÇÃO DO DESENHO DE EXPERIMENTOS (DOE)	176
6.	CONCLUSÕES	178

1 INTRODUÇÃO

Questões relativas à sustentabilidade e ao aumento da consciência ambiental têm conduzido o desenvolvimento tecnológico para a reciclagem e aproveitamento de metais contidos em diversos resíduos da indústria siderúrgica. Neste contexto, o zinco que é o terceiro metal não ferroso mais utilizado no mundo, poderia ser recuperado de resíduos siderúrgicos, com conteúdo considerável de zinco, através de processos de estabilização e solidificação.

As fontes primárias de zinco são os concentrados de minérios sulfetados e oxidados, tais como: esfalerita (ZnS); carbonato de zinco (ZnCO_3); silicato de zinco ($\text{Zn}_2(\text{SiO}_4)$) e a franklinita (ZnFe_2O_4). Esse elemento metálico pode ser obtido também, com uma alta pureza através da recuperação por reciclagem de resíduos siderúrgicos.

Em 2015, foram produzidos no mundo, 13,4 milhões de toneladas de concentrado de zinco equivalente a mais de 100,000 toneladas de zinco refinado (metálico) [1]. Os maiores produtores mundiais de zinco primário são a China, a Austrália e o Peru. A partir de 2005 a China passou a responder por mais de um quarto da produção mundial de minério de zinco. A maior mina de zinco do mundo localiza-se no Alasca próximo ao círculo Ártico. A mina de “*Red Dog*” é operada pela *Teck-Cominco* e produz 600,000 toneladas de concentrado de zinco por ano a partir de uma jazida de sulfeto maciço [2].

No mercado mundial a oferta de zinco primário é na ordem de 83 a 85 % sendo que a reciclagem é responsável por 15 a 17 % do fornecimento. O Brasil é o décimo segundo maior produtor de minério de zinco, com produção aproximada de 199 mil toneladas de concentrado. Este volume representa 1,8 % da produção mundial. Os principais Estados produtores são Minas Gerais (82,9 %), Rio Grande do Sul (8,7 %), Mato Grosso do Sul (2,5 %), Bahia (2,3 %), Paraná (2,6 %) e Pará (1,0 %) [3].

A Votorantim Metais Zinco S/A (atual Nexa), empresa de capital nacional integrante do Grupo Votorantim, é a única produtora de zinco primário do Brasil. O Projeto Polimetálicos, desta empresa, tem como finalidade o aproveitamento de resíduos da ordem de 65.000 t estocados na Unidade de Juiz de Fora em Minas Gerais, com um teor médio de 6,5 w% de zinco [2].

No ciclo de reciclagem de fontes secundárias para a obtenção do zinco, é considerado o reprocessamento de resíduos provenientes dos setores de galvanização e a reciclagem de poeiras de pós de aciaria elétrica. No Brasil os dados de produção de zinco secundário, a partir de sucata e resíduos são muito imprecisos e são obtidos somente por estimativa, variando em torno de 10 % do total do zinco metálico produzido [2].

O aumento da produção de aço a partir do uso de forno elétrico a arco (FEA) juntamente com a tendência de revestir as chapas de aço com zinco para prevenir sua corrosão, tem aumentado a proporção de sucata galvanizada a ser fundida, gerando assim poeiras de aciaria elétrica (PAE) ricas em zinco, que por sua vez, podem ser tratadas para recuperação do zinco.

A PAE é constituída de partículas finas que são arrastradas pelos fumos para a saída do forno a arco elétrico. A poeira é composta por elementos provenientes do aço, da escória e da carga, incluindo ferro, zinco e metais pesados como o chumbo, que são volatilizados no processo. Portanto existe uma relação cíclica entre a produção de aço e a produção de zinco, como é observado na Figura 1-1, que apresenta o fluxo do ciclo metalúrgico associado à produção do aço e o zinco.

Figura 1-1. Ciclo metalúrgico do zinco associado à produção de aço.

Fonte: Adaptado de MORENO (2012) [4]

Na Figura 1-2 são apresentadas as porcentagens dos principais usos finais do zinco. A grande maioria do zinco é destinada para a indústria de aço galvanizado, material que posteriormente irá formar parte da sucata metálica do forno elétrico a arco, garantindo um bom teor de zinco na próxima PAE, como foi explicado anteriormente. Atualmente o mercado de aço galvanizado cresce em conjunto com as indústrias automobilística e aeronáutica devido ao aumento do uso do zinco em novas ligas.

Figura 1-2. Usos finais do zinco.

A poeira de aciaria elétrica, que é em princípio um dos resíduos no processo da fusão de sucata no forno elétrico a arco, torna-se a matéria-prima principal da reciclagem de zinco através de processos pirometalúrgicos e/ou hidrometalúrgicos. Estima-se uma proporção de geração de 10 a 20 kg de PAE por cada tonelada de aço fundido (1,5 % - 2,0 %) [4][5][6].

No Brasil, a indústria siderúrgica produz cerca de 14 kg de PAE por tonelada de aço fundido, segundo o Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS). Estes valores estão próximos aos atingidos em países como Estados Unidos (EUA) (1,7 %), Canadá (1,5 %), Japão (1,8 %) e Itália (1,0 a 1,4 %) [7].

A China, a Austrália, o Peru, o Canadá e os EUA são os 5 maiores produtores de zinco, e eles compartilham aproximadamente dois terços da produção mundial de minério de zinco [8].

Segundo o grupo internacional de chumbo e zinco (ILZSG, sigla em inglês), a produção mundial de aço via FEA gerou cerca de 8,01 milhões de toneladas de PAE com teor de zinco contido de aproximadamente 1,70 milhões de tonelada em 2014 [8].

A reciclagem de zinco traz benefícios sociais, ambientais e econômicos, que incluem a redução das emissões de poluentes atmosféricos, do uso de energia e da geração de resíduos sólidos. A deposição, controlada ou não, de resíduos das aciarias elétricas (pós e finos de despoeiramento) é causa de impacto ambiental, uma vez que estes resíduos ou subprodutos são classificados como resíduos tóxicos e perigosos, tanto no Brasil conforme a NBR 10004 (ABNT, 2004)[9], como em outros países como EUA (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998) [10], Japão e Alemanha (GMDI 170, 1990) [11].

Atualmente mais de 60 % da PAE gerada é perdida em aterros, isso significa que se perde uma grande quantidade de zinco que poderia ser recuperada para reutilização [12]. Além das exigências ambientais, estes fatores também permitem estimar que a reciclagem da poeira de aciaria elétrica (PAE) permanecerá crescendo, atingindo níveis mais elevados que aqueles da conjuntura atual.

Sobre essas perdas, RUETTEM [13], adverte que 50 % do pó gerado é perdido, pois é enviado para aterro, resultando em uma perda anual de aproximadamente 900.000 toneladas de zinco no mundo. Dessa forma, faz-se necessária a procura de melhores alternativas para o tratamento da PAE.

É preciso trabalhar em conjunto com a indústria para otimizar a reciclagem do zinco a partir de resíduos siderúrgicos. Desenvolver pesquisas para obter processos cada vez mais limpos e sustentáveis para benefício do meio-ambiente e da saúde são fatores importante na indústria do zinco.

Entre as muitas alternativas para o tratamento da PAE, algumas variáveis de processos tornam a escolha entre as alternativas mais complexas, devido ao elevado custo das matérias-primas, aos gastos energéticos, à quantidade de subprocessos e à porcentagem de recuperação do zinco.

A poeira de aciaria elétrica pode ser aglomerada na forma de briquetes ou pelotas com seu agente redutor, estas últimas têm a virtude de serem auto-redutoras e poderem ser tratadas termicamente em fornos de soleira, de cuba ou rotativos.

O processo Waelz é um método usado há mais de 40 anos, frequentemente aplicado na reciclagem de poeira de aciaria no mundo inteiro. É um processo pirometalúrgico caracterizado pela volatilização dos metais não ferrosos como o zinco, o chumbo e o cádmio, a partir de uma mistura sólida oxidada por meio da redução com coque no forno rotativo sem gerar escória líquida. Este processo está classificado como uma das melhores tecnologias BAT (*Best Available Technologies*, sigla em inglês) para o processamento de poeira de aciaria [14].

Tanto na caracterização da Poeira, quanto no processo de aglomeração é necessário um amplo estudo para definir os parâmetros da redução dos óxidos contidos na PAE, para a posterior recuperação. Vários pesquisadores, como MANTOVANI [15], GRILLO [6], MACHADO [16], MENAD [17] entre outros, têm caracterizado poeiras de aciaria elétrica, concluindo que a composição mineralógica é principalmente ferrita de zinco ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), óxido de zinco (ZnO) e ferro na forma de magnetita (Fe_3O_4), wustita (FeO) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e/ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

A procura de modelos cinéticos que expliquem o comportamento das pelotas auto-redutoras de PAE, tem sido desenvolvido em conjunto com as melhorias feitas no processo de auto-redução no forno Waelz.

Variáveis como tipo de redutor, tipo de aglomerante, aditivos, tamanho de partícula, diâmetro de pelota, tempo e temperatura de tratamento, entre outras vêm sendo testadas e consideradas nas análises cinéticas, microestruturais e mecânicas das pelotas auto-redutoras de PAE.

As variáveis estudadas no presente trabalho foram definidas com base nos estudos cinéticos de pelotas auto-redutoras de minério de ferro feito por MOURÃO [18], nas pesquisas de redução do óxido de zinco puro de HONG et al. [19] e de OSINGA et al. [20], como também na sintetização e redução carbotérmica da ferrita de zinco feita por MARROQUÍN [21] e LEE et al, [22]. A escolha das variáveis para o desenho de experimentos, visando incluir o controle do processo de autoredução, pretendeu testar novos aglomerantes para pelotização de PAE, bem como avaliar os redutores tradicionalmente usados para este tipo de processo.

O processo Waelz é um processo pirometalúrgico, utilizado para reciclar o zinco contido em resíduos de aciaria elétrica. A poeira produzida no processo da fusão da sucata galvanizada para a fabricação de aço no forno elétrico a arco, é aglomerada na forma de pelotas para uma posterior autoredução no forno Waelz. Dentro dos

benefícios desse processo, estão: os baixos custos de energia; as matérias-primas relativamente econômicas e; a boa interação com o meio ambiente de forma a gerar uma escória inerte.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é avaliar o comportamento das pelotas auto-redutoras compostas de uma mistura de poeira de aciaria elétrica (PAE), agente redutor, aglomerante e água. Foram estudadas as variações da microestrutura com o aumento da temperatura de redução e as alterações no comportamento mecânico e cinético do processo de óxido-redução dos compostos voláteis (especialmente Zn) nas pelotas.

Além disso, foram analisados os precipitados nos gases de saída para determinar a sua composição. Estas análises são importantes, por que os gases de saída constituem a parte final do processo Waelz, a qual pode ser previamente controlada.

A presente investigação, desse modo, possui objetivos atrelados a pesquisa básica e aplicada e visa aumentar a sustentabilidade da cadeia de produção de aço como também diminuir os impactos ambientais negativos decorrentes da geração de resíduos sólidos perigosos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O aço, como produto, é bastante versátil e fundamental na vida cotidiana, ajudando no crescimento econômico. Atualmente a indústria siderúrgica apresenta um crescimento considerável na produção de aço em países como Brasil, China, Índia, Irã e México.

A estabilidade no preço do aço líquido faz com que este seja um forte aliado para a indústria do zinco, uma vez que devido ao processo de galvanização pode-se obter um aço com alta resistência à corrosão e tempo de vida maior. Em virtude da tendência de revestir chapas de aço com zinco, a porcentagem de sucata de aço a ser fundida em fornos elétricos a arco aumenta, gerando assim poeiras de aciaria elétrica (PAE) com alto teor de zinco.

3.1. POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA.

3.1.1. FORMAÇÃO DA POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA.

A produção de aço a partir da fusão de sucata no forno elétrico a arco pode ser resumida nas cinco etapas descritas a seguir, sendo que na última, forma-se a PAE.

- **Carregamento do forno:** sucata é carregada no forno através de cestões.
- **Fusão da sucata:** um arco elétrico é criado entre os eletrodos de grafite e a sucata, aumentando consideravelmente a temperatura, fundindo a sucata e formando um banho líquido de aço coberto por uma camada de escória. Nesse momento, metais como zinco e chumbo começam a volatilizar.
- **Sistema primário de exaustão:** bolhas de $\text{CO}_{(g)}$ atravessam a camada de escória formando uma espuma que é reforçada com a adição de carbono na forma de pó de carvão.

- **Sistema de exaustão secundária:** uma vez ajustada a composição e a temperatura do banho, o aço líquido é vazado. Os fumos são extraídos através de um equipamento de sucção projetado para a retirada da poeira gerada no forno da aciaria. Nesse equipamento os pós e fumos são transportados para filtros manga [23][24][25].

3.1.1.1. Mecanismos de formação da PAE.

As partículas de poeira de aciaria elétrica retidas nos filtros do sistema de extração de fumos dos fornos elétricos a arco são o resultado de uma série de acontecimentos, entre eles: emissões do banho, transporte por fluxo de gás no sistema de extração de fumos e transformações físico-químicas que ocorrem durante esse transporte.

BAKER [26] fez com que gotas de Fe-C percorressem uma região rica em oxigênio e observou que as gotas são desintegradas em gotas ainda menores.

Em outro estudo, GUÉZENNEC et al. [25] observaram, por meio de uma câmera de vídeo de alta velocidade, o estouro de bolhas e a formação do jato de gotas na superfície do banho metálico fundido em um cadinho de alumina a 1600 °C. Os autores concluíram que as poeiras de aciaria elétrica cobrem uma ampla gama de tamanhos e sugeriram dividi-las em duas categorias de partículas: (i) partículas grandes, de dezenas a milhares de micrometros e (ii) partículas mais finas (abaixo de 20 µm).

No microscópio eletrônico de varredura (MEV), identificaram partículas irregulares de carvão e cal nas partículas grandes (Figura 3-1), com tamanhos entre 20 e 500 µm. A morfologia observada indica que essas partículas sólidas vêm diretamente da introdução de materiais em pó no forno elétrico [25].

Figura 3-1. Morfologia das partículas que compõem a PAE. a) partícula de carvão. b) partícula de cal (CaO).

Fonte: (GUÉZENNEC et al, 2005) [25].

As partículas finas, com tamanhos inferiores a 20 µm, representaram a maior parte da PAE, sendo que uma pequena proporção dessas partículas corresponde a monocristais de óxido de zinco como apresentado na Figura 3-2. As partículas restantes apresentaram morfologia esférica, com um tamanho que varia de 0,2 a 20 µm. GUÉZENNEC [25] propõe classificá-las em três tipos de esferas que diferem umas das outras devido à sua mineralogia:

- **Esferas homogêneas:** sua composição corresponde tanto à escória como ao banho de aço com um enriquecimento em zinco. Geralmente são ocas quando maiores que 2 ou 3 µm;
- **Esferas heterogêneas** constituídas por uma fase de escória e uma fase de aço enriquecida em zinco, algumas apresentam estrutura dendrítica rica em ferro inserida dentro de uma fase vítrea;
- **Esferas submicrométricas:** zincita pura.

Figura 3-2. Monocristais de zinco presentes na PAE.

Fonte: (GUÉZENNEC et al, 2005) [25].

Tanto as esferas de zincita, assim como os monocristais, são formados durante a condensação dos vapores de zinco contidos nos fumos do forno elétrico. As outras esferas representam a maior parte da PAE, elas provêm da projeção de gotículas líquidas.

Pode-se diferenciar os mecanismos dos precursores de pós (vapores, gotas líquidas e partículas sólidas) dos mecanismos de transformação em pó desses precursores [27]. A PAE é gerada por uma série de fenômenos: volatilização dos metais; vaporização do ferro abaixo do arco; expansão de bolhas de monóxido de carbono que, conseqüentemente, ejetam pequenas bolhas de metais e partículas sólidas [25]. Na Figura 3-3 são apresentados esquematicamente os mecanismos dos precursores da PAE.

Figura 3-3. Representação do esquema de formação da PAE nos fornos elétricos a arco. Pontos 1 e 2, processo de volatilização. Pontos 2 e 3, processo de explosão de bolha de $\text{CO}_{(g)}$. Ponto 4, contato de uma bolha de $\text{CO}_{(g)}$ com uma atmosfera oxidante. Ponto 5 arraste.

Fonte: Adaptado de GUÉZENNEC et al, (2005) [25].

Todos os mecanismos apresentados na Figura 3-3 acontecem simultaneamente na emissão da PAE no forno elétrico a arco, porém, segundo GUÉZENNEC [25] os mecanismos predominantes na emissão de precursores de poeira são o estouro de bolhas de $\text{CO}_{(g)}$ (60 % da poeira) e a volatilização (27 % da poeira). O autor propõe que a explosão de bolhas dá origem a dois tipos de gotículas, gotas de filme e gotas de jato, sendo que as primeiras representam a principal fonte de poeira.

Na Figura 3-4 é apresentado um esquema explicando o estouro de uma bolha sobre uma superfície líquida, principal mecanismo de formação das partículas de PAE.

O processo de explosão de bolhas pode ser dividido em três etapas que dão origem a dois tipos de gotículas:

- a) Quando a bolha emergindo na superfície levanta um filme líquido que, progressivamente, fica mais fino sob a influência da drenagem quando em repouso.

- b) À medida que o filme atinge uma espessura crítica, ele se rompe e a calota da bolha é desintegrada em gotículas finas chamadas gotas de filme.
- c) Após a ruptura da bolha, a cavidade restante na superfície do líquido fecha-se, criando Assim um “*jato instável Rayleigh*” direcionado para cima. esse jato pode se dividir em gotículas chamadas de gotas de jato.

Figura 3-4. Representação esquemática do estouro de uma bolha sobre uma superfície líquida.

Fonte: Adaptado de GUÉZENNEC et al, (2005) [25].

Desde os anos 60 vários autores estudaram o mecanismo de formação da PAE por meio de análises morfológicas das partículas, e concordam com GUÉZENNEC [25] sobre o fato do processo de formação de poeira ocorrer em duas etapas.

Primeiro, a emissão de "precursores" de poeira, ou seja, gotículas de vapores metálicos e partículas sólidas dentro do forno devido à ejeção de partículas do metal líquido. Isso é ocasionado pela reação do oxigênio com $\text{CO}_{(g)}$ na superfície do banho metálico e, conseqüentemente, a explosão dessas partículas gerará partículas ainda mais finas. Uma segunda etapa é a conversão desses precursores em poeira, por aglomeração e transformações físico-químicas [26] [28] [15] [29] [30] [31] [32].

RODDIS [30] propõe mais dois tipos de reações pelas quais o carbono é removido das gotas de Fe-C na medida em que elas atravessam uma atmosfera oxidante.

A equação 1 ocorre na superfície da gota mostrada na Figura 3-4 (a) e a equação 2 no interior da gota com seu consequente estouro e geração de partículas menores (Figura 3-4 (b)) [30].

O zinco é facilmente vaporizado a 907 °C e 1 atm devido a sua alta pressão de vapor, condições que são atingidas na fusão da sucata metálica no forno elétrico. Segundo MENAD [17] nas temperaturas de aquecimento e fusão da sucata, aproximadamente 98 % do zinco é volatilizado e levado para os fumos (Figura 3-5).

Figura 3-5. Emissão de fumos durante o vazamento de aço em forno elétrico.

Fonte: (Financial Tribune, 2017). [33] . (Newsteel, 2015). [34].

As partículas de zinco em contato com partículas de ferro a temperaturas elevadas, sob atmosfera oxidante, iniciam a formação de ferrita de zinco no sistema de exaustão do forno [35] [16] [17].

Simultaneamente, tem-se a formação de óxidos de Mn devido a sua alta miscibilidade com os óxidos de ferro e pela ação das bolhas de $\text{CO}_{(g)}$. Quando estes óxidos são atomizados podem formar espinélio de (Mn, Zn, Fe). Fe_2O_4 [35].

RODRIGUEZ e seus colaboradores [36] realizaram estudos experimentais de equilíbrio de fases para sistema $\text{PbO}_{(s)}\text{-ZnO}_{(s)}\text{-CaO}_{(s)}\text{-SiO}_{2(s)}\text{-"Fe}_2\text{O}_{3(s)}\text{"}$. Em seus

estudos foi considerada uma basicidade binária (BB: $\text{CaO} / \text{SiO}_2$) de 1,1, uma relação de $\text{PbO} / (\text{CaO}_{(s)} + \text{SiO}_{2(s)})$ igual a 2,4 % em massa e temperaturas entre 1100 - 1300 °C. Os autores, usando o software FACTSage, obtiveram como resultados o diagrama pseudo - ternário " $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ " - $\text{ZnO}_{(s)}$ - ($\text{PbO}_{(s)} + \text{CaO}_{(s)} + \text{SiO}_{2(s)}$) e a linha liquidus (Figura 3-6):

A seção pseudo-ternária apresentou as seguintes fases principais:

- a)** Espinélio de zinco ($\text{ZnO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$);
- b)** Zincita (ZnO);
- c)** Melilita ($\text{PbvCa}_{2-v}\text{ZnwFe}_{1-w}\text{Si}_2\text{O}_7$);
- d)** Silicatos de cálcio e chumbo. Ca_2SiO_4 , Pb_5SiO_7 e $\text{Ca}_2\text{PbSi}_3\text{O}_7$.

O diagrama evidencia que o equilíbrio de fase no sistema está dominado pelas fases de alto ponto de fusão, ou seja, o espinélio de zinco e a zincita.

Pode-se notar que, com o sistema em temperatura inferior a 1300 °C e a carga a fundir, o teor de $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + \text{ZnO}_{(s)}$ é maior que 20 % em massa e forma-se espinélio de zinco e/ou zincita. Os autores concluem que, como o espinélio de zinco e a zincita não possuem quantidades significativas de $\text{PbO}_{(s)}$, $\text{CaO}_{(s)}$ o $\text{SiO}_{2(s)}$ em solução sólida, então o $\text{CaO}_{(s)}/\text{SiO}_{2(s)}$ e $\text{PbO}_{(s)}/(\text{CaO}_{(s)} + \text{SiO}_{2(s)})$ na fase líquida não apresentam alterações [36].

No ponto e do diagrama apresentado na Figura 3-6, determinou-se experimentalmente, considerando uma temperatura de 1020 °C e composição de 10 % $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$, 7 % $\text{Zn}_{(s)}$ 83 % ($\text{PbO}_{(s)} + \text{CaO}_{(s)} + \text{SiO}_{2(s)}$), a interseção de linhas limites espinélio/zincita, espinélio/melilita e zincita/melilita, com a temperatura *liquidus* mínima.

Figura 3-6. Diagrama pseudo ternário " Fe_2O_3 " - ZnO - ($\text{PbO} + \text{CaO} + \text{SiO}_2$).

Fonte: Adaptado de Rodriguez et al, (2017) [36].

3.1.2. Caracterização da poeira de aciaria elétrica.

3.1.2.1. Caracterização Química da Poeira de Aciaria Elétrica.

A composição da PAE é muito variável, não apenas de uma usina para outra, mas também em uma mesma usina em dias diferentes, isso porque a variação da composição química dos materiais na carga de alimentação no forno elétrico a arco afeta diretamente a composição dos gases de saída. Mesmo uma pequena alteração nos procedimentos operacionais pode resultar em uma variação na composição da poeira [37].

O teor de zinco na PAE varia de acordo com os tipos de aço contido na sucata fundida no forno elétrico. As poeiras de fabricação de aço carbono são todas ricas em zinco e chumbo, enquanto que as poeiras de fabricação do aço inoxidável são relativamente baixas [37].

Segundo NYIRENDA [38], para a PAE de aço-carbono, o conteúdo geral de zinco está entre 11,12 e 26,90 % em massa. Por outro lado, o teor de zinco na PAE de aço inoxidável está entre 1,77 e 6,22 % em massa [16][39].

Em relação ao ferro, sabe-se que se encontra em altas porcentagens na PAE e seu conteúdo varia de 16 a 44 % em massa [40].

As poeiras geradas na fusão de sucata rica em aço inoxidável apresentam alto teor de níquel e cromo, ao contrário da PAE de aço carbono, cujas porcentagens de ferro, zinco e chumbo são maiores.

Na Tabela 3-1 apresenta-se a comparação entre duas PAE das principais siderúrgicas norte-americanas. A diferença no teor do zinco é grande, sendo mais alto para a PAE de aço carbono.

Tabela 3-1. Intervalo de composição química de poeiras de aciaria elétrica das siderurgias norte-americanas.

Elementos	PAE de aço-carbono (% massa)	PAE de aço inoxidável (% massa)
Fe Total	24,90 – 46,90	22,20 – 35,90
Zn	11,12 – 26,90	1,77 – 6,22
Pb	1,09 – 3,81	0,23 – 0,78
Cd	0,03 – 0,15	0,06 – 1,79
Cr	0,06 – 0,58	2,01 – 10,1
Ni	0,01 – 0,12	0,15 – 3,34
Mo	0,02 – 0,08	0,37 – 1,46
Mn	2,46 – 4,60	2,36 – 4,59
Mg	0,77 – 2,93	1,70 – 6,93
Cu	0,06 – 2,32	0,09 – 1,26
Si	1,35 – 2,49	1,36 – 4,83
Cl	0,51 – 2,36	0,47 – 1,17
F	0,01 – 0,88	1,36 – 4,83
K	0,06 – 1,12	0,80 – 5,07
Na	0,29 – 2,31	0,47 – 4,60
Ca	1,85 – 10,00	1,76 – 6,93

Fonte: (Nyirenda, 1991) [38].

A PAE exhibe concentrações de cloro e flúor que poderiam acarretar na formação indesejada de cloretos. Alguns autores propõem a lavagem da PAE como uma forma de minimizar isso, já que nela é possível eliminar os cloretos alcalinos antes do processo térmico [17] [41].

Quanto aos níveis de cloro relatados no processo de fusão no forno elétrico a arco (FEA), destaca-se que estes trazem pouca interferência na fabricação do aço como

produto final, uma vez que a maior parte do cloro que entra no processo de aciaria elétrica sai com as emissões atmosféricas, tanto na forma de cloretos condensados nas poeiras quanto nos gases.

A formação dos cloretos acontece principalmente pela alta reatividade do cloro, fruto de sua elevada eletronegatividade que por sua vez implica em alta afinidade pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos (família 1A e 2A da tabela periódica) [42].

Os gases tipicamente gerados no processo de fusão no FEA são $H_{2(g)}$, $CO_{(g)}$ e $CO_{2(g)}$, além de nitrogênio e oxigênio da atmosfera. Em menores quantidades, encontram-se compostos inorgânicos de cloro como $HCl_{(g)}$, $Cl_{2(g)}$, $SO_{x(g)}$ e $NO_{x(g)}$ [43].

3.1.2.2. Caracterização Mineralógica da Poeira de Aciaria Elétrica.

A caracterização mineralógica da poeira de aciaria elétrica é uma etapa de suma importância no processo de redução das pelotas contendo zinco, já que os elementos químicos podem associar-se de diferentes formas, resultando em diferentes tipos de fases segundo as condições termodinâmicas dos processos de fusão, volatilização, oxidação e condensação

A PAE é uma mistura de óxidos metálicos, silicatos e sulfatos formados a partir de vapores, oxidação de metais e elementos oriundos tanto do líquido quanto da escória [39].

A maioria das fases constituintes na PAE apresentam-se na forma de óxidos, pois a linha de saída dos gases do forno elétrico está em atmosfera oxidante [23].

Quanto ao ferro, pode estar presente na forma de magnetita (Fe_3O_4), wustita (FeO), hematita ($\alpha-Fe_2O_3$ e/ou $\gamma-Fe_2O_3$) ou Fe metálico. No entanto, existe a possibilidade, quando o ferro está na forma de Fe_3O_4 , que os cátions de Fe^{2+} possam ser substituídos por cátions como Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} e Ge^{2+} [23] [16] [44].

Na caracterização da PAE feita por MACHADO [16] utilizando espectroscopia Mossbauer para quantificar os óxidos de ferro nas fases presentes, foram determinadas porcentagens de 5,33-14,82 % de Fe_3O_4 ; 27,05 % de $ZnFe_2O_4$; 2,80 % de $FeCr_2O_4$ e entre 11,27 e 21,35 % de $Ca_{0,15}Fe_{2,85}O_4$.

Já o zinco, pode estar na forma de zincita (ZnO) e/ou de ferrita de zinco (Fe_2ZnO_4) [44]. Na pesquisa realizada por MENAD [17] foi estimado que cerca de 50 a 80 % do zinco presente na poeira de aciaria está na forma de $\text{ZnO}_{(s)}$, e o restante é combinado com o ferro formando ferrita de zinco ($\text{ZnO.Fe}_2\text{O}_{3(s)}$). Porém, na pesquisa realizada por XIA e colaboradores [45], considerou-se que os óxidos de ferro presentes na poeira estão na forma de Fe_2O_3 ou combinado na forma de ferrita de zinco ($\text{ZnO.Fe}_2\text{O}_{3(s)}$). Além disso, notou-se que entre 20 e 50 % do zinco presente na poeira está combinado com o ferro na forma de ferrita de zinco (frankilinita) e o restante do zinco está na forma de óxido ($\text{ZnO}_{(s)}$).

EACOTT [46] observou em seus estudos que a concentração de $\text{ZnO}_{(s)}$ aumenta em relação à ferrita de zinco com a diminuição do tamanho de partícula. LENZ [47] ao caracterizar a PAE, reportou a existência de pequenas quantidades de sais como KCl e NaCl, assim como uma porcentagem baixa de carbono (coque).

Na Tabela 3-2 apresentam-se as principais fases encontradas nas amostras de poeiras de aciaria elétrica estudadas por MACHADO, TELLES e VARGAS [16] [24] [48].

Tabela 3-2. Principais fases cristalinas encontradas na poeira de aciaria elétrica.

FASES	MACHADO [16]	TELLES [24]	VARGAS [48]
Frankilinita	X	X	X
Magnetita	X	X	X
Magnésio- ferrita	X	X	-
Periclásio	X	-	-
Quartzo	X	X	-
Zincita	X	X	X
Ferro metálico	-	-	X
Pirolusita	-	-	X
Cromita	X	-	X
Cálcio- Óxido de ferro		-	X
Magnésio cromita	-	-	X
Cálcio – magnetita	X	-	

As fases cristalinas na poeira têm uma ampla variação, o que dificulta a sua identificação por meio de análises de difração de raios X (DRX). MACHADO [16] relata em sua pesquisa, que alguns picos estão sobrepostos e coincidem com vários tipos

de formações mineralógicas, como pode ser observado no difratograma apresentado na Figura 3-7.

Figura 3-7. Difratograma da PAE analisado por MACHADO.

Fonte: (MACHADO et al.,2006) [16].

Observa-se na Figura 3-7 que os picos característicos da formação mineralógica da zincita ($\text{ZnO}_{(s)}$) não apresentam coincidência com nenhuma outra fase mineralógica presente na PAE, portanto, é fácil identificar por DRX a formação mineralógica na qual se encontra o zinco da PAE.

Ainda em relação as fases formadas na PAE, SILVA [49] obteve resultados coincidentes em algumas das formações apresentadas pelos autores já mencionados. Entretanto, ele diverge dos outros ao relatar ferro na forma de hematita ($\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$) conforme mostrado na Figura 3-8. O autor conclui dizendo que a magnetita é uma das fases mineralógicas mais abundantes na PAE, ocorrendo sempre na forma de esferas, podendo formar solução sólida com a ferrita de zinco.

Figura 3-8. Difratograma da PAE caracterizada por SILVA.

Fonte: (SILVA, 2006) [49].

3.1.2.3. Caracterização Física da Poeira de Aciaria Elétrica.

Conhecer a distribuição granulométrica da PAE permite propor soluções de reciclagem deste resíduo, tais como aglomeração na forma de briquetes ou pelotas, o que facilita o transporte e adição desse material em processos posteriores [49].

A seguir apresenta-se algumas análises pertinentes para uma ampla caracterização física das poeiras de aciaria elétrica.

a) Análise granulométrica.

LEE [16] e NYIRENDA [38] através das análises granulométricas, relatam que a PAE apresenta partículas esféricas com diâmetros de aproximadamente 1 μm , além de partículas maiores de 9 μm resultante da aglomeração de partículas menores. Em outras análises feitas por MACHADO [50] foi apontado que as partículas da PAE têm a tendência de estar na forma agregada de partículas individuais muito finas, sendo que nessas partículas menores, encontra-se a maior parte dos metais.

Através da análise granulométrica a laser realizada por GRILLO [51] (Figura 3-9), é possível observar que aproximadamente 85 % das partículas da PAE têm um diâmetro menor que 10 μm . O autor indica que a separação de frações de PAE por peneiramento a seco é muito complexo, devido à tensão superficial e ao próprio estado aglomerado das partículas.

Em outros estudos, autores concordaram que o D_{50} da PAE é de cerca de 0,5 μm , sendo que a forma das partículas individuais não é esférica [47] [39].

Figura 3-9. Difração laser de tamanho das partículas de poeira de aciaria elétrica.

Fonte: (GRILLO, 2011) [51].

Dentre os estudos de distribuição da PAE utilizando a mesma técnica já citada, destaca-se o trabalho de TELLES [24], cuja conclusão mostra que 90 % das partículas da poeira de aciaria elétrica encontram-se abaixo de 8,21 μm , conclusão de acordo com MANTOVANI [35], que determinou que quase 90 % tem tamanho inferior a 10 μm . Ademais, SILVA [49] afirma que apenas 10 % das partículas apresentam granulometria inferior a 0,20 μm e que 90 % apresentam granulometria inferior a 8,63 μm . Por fim, MACHADO [16] afirma que o tamanho médio de partícula da PAE estudada foi de 1,88 μm .

b) Análise Morfológica.

A microscopia eletrônica de varredura fornece informações da morfologia das partículas da PAE, além de imagens do diâmetro das mesmas [16, 49, 50].

Na Figura 3-10 apresentam-se imagens da PAE obtida por diferentes pesquisadores através de microscópio eletrônico de varredura. Os trabalhos citados enfatizam que as partículas têm forma esférica e presença de aglomerados.

Figura 3-10. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da poeira de aciaria elétrica empregando elétrons retroespalhados nos estudos dos seguintes autores: **a).** (Lee e Song); **b) e c)** (Silva); **d)** (Machado).

Fonte: (LEE E SONG, 2007) [50], (SILVA, 2006) [49] e (MACHADO, 2006) [16].

MANTOVANI [35] e MACHADO [16] estudaram a microestrutura das partículas da PAE e observaram uma formação dendrítica, conforme Figura 3-11. ROSSI e PERIN apud SILVA [49] afirmam que a formação destas dendritas é consequência da velocidade de resfriamento das partículas a partir do momento em que foram ejetadas do metal líquido. Os resultados de SILVA [49] estão de acordo com a observação de

MANTOVANI [35], ou seja, partículas com formatos irregulares, planas e outras contendo fases dendríticas em seu interior.

Figura 3-11. Estrutura dendrítica na PAE.

Fonte: (MANTOVANI, 1998) [35] e (MACHADO,2006) [16].

Na Figura 3-12 pode-se ressaltar as formas esféricas e cúbicas das partículas. As análises pontuais feitas por SILVA [49] através do uso de EDS (Energy Dispersive Spectrometry), identificaram que os cubos são um composto de magnésio (45 %), oxigênio (23 %) e ferro (12 %); provavelmente um espinélio de magnésio-ferrita (MgFe_2O_4), também identificado na análise mineralógica da PAE.

SOFILIC [39] observou ainda partículas esféricas com superfície enrugada e forma alongada não definida. A forma esférica das partículas indica que, possivelmente, elas são criadas em condições líquidas e contêm óxidos metálicos de Fe, Zn, Pb, O, Si, Ca, bem como espinélio $(\text{Fe, Zn, Mn})_3\text{O}_4$. As partículas com forma angular, indicadas pela seta (figura 3-12) correspondem a zincite (ZnO).

Figura 3-12. Morfologia das partículas da PAE caracterizada por SILVA.

Fonte: (SILVA, 2006) [49].

c) Análise de área superficial (BET).

Nas caracterizações de área superficial específica da PAE feitas através da técnica por adsorção de nitrogênio BET (Brunauer, Emmett, Teller), encontrou-se um intervalo amplo de valores, conforme observado na Tabela 3-3.

Tabela 3-3. Valores teóricos da análise superficial específica da PAE (Técnica BET).

BET (m ² /g)	Autor
4,72	PUREZA [52]
2,5 - 4,0	DONALD [53]
4,32- 5,09	MANTOVAVI [54]
0,40 - 5,60	NYIRENDA [38]
3,93	BUBOLTZ [55]

d) Densidade.

MARROQUIN [56] relatou valores de densidade das poeiras de 1,1 g/cm³ e 2,5 g/cm³, ao passo que MANTOVANI [35] relata valores maiores de densidade do pó (2,96 g/cm³ e 3,76 g/cm³).

Os elevados volumes são consideráveis quando a proposta é introduzir a PAE no processo de produção de aço, tornando evidente a necessidade de um processo de

aglomeração. Se o processo para tratar a PAE fosse hidrometalúrgico, seria importante considerar a quantidade de reagente usado [38].

e) Umidade.

O teor de água contido na PAE é diretamente proporcional à hidratação da cal contida na poeira. NYIRENDA [38] relata valores de umidade de 1 % e 0,3 % quando a coleta é feita através de sistemas de captação a seco.

f) Análises Térmica Diferencial -Termogravimétrica (DTA - TG).

A análise termogravimétrica do resíduo de aciaria elétrica permite avaliar as temperaturas e os tempos em que acontecem as principais reações químicas.

SILVA [49] realizou análises térmicas em atmosfera oxidante e concluiu a poeira de aciaria elétrica apresentou uma significativa perda de massa total, em torno de 50 % até 1000 °C. Os resultados das análises são apresentados na Figura 3-13.

Figura 3-13. Análise térmica diferencial DTA -TG da PAE em atmosfera inerte.

Fonte: (SILVA, 2006) [49].

A autora faz as seguintes observações:

- Entre 150 °C e 200° C ocorreu uma perda de massa provavelmente devido à evolução da água da amostra;
- Entre 400 °C e 700 °C, os ganhos de massa são devido à oxidação do ferro;
- Acima de 700 °C, acontece um leve estágio de perda de massa, que pode ser devido à decomposição de pequenas quantidades de carbonatos presentes no resíduo;
- Não foi constatada na análise térmica a volatilização de Zn, que geralmente ocorre a partir de 907 °C, tampouco a evaporação de óxido de zinco, uma vez que este se inicia em torno de 1800 °C.

MARROQUIN [56] sintetizou óxido de zinco, óxido de ferro (III) e a mistura deles para obter espinélio de zinco ou frankilinita. As análises termogravimétricas, tanto dos óxidos quanto da ferrita de zinco, são apresentadas na Figura 3-14. A autora indica que as mudanças que o óxido de ferro sofre são devidas aos eventos endotérmicos e exotérmicos que aparecem em temperaturas de 828 – 1143 °C e 1178 – 1448 °C, respectivamente. Tais alterações podem ser atribuídas à mudança alotrópica do Fe (CCC) para Fe (CFC), uma vez que esta ocorre a 1183 °C.

Em relação ao óxido de zinco puro (ZnO), observou-se dois pequenos picos endotérmicos, sendo que o maior deles indica uma possível reação a uma temperatura de 1110 °C. Quanto à frankilinita equimolar ($\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}/\text{ZnO}_{(s)}$: 1/1), MARROQUIN notou que os picos endotérmicos e exotérmicos estão presentes entre 653 - 1033 °C e 1283 - 1517 °C, respectivamente. Estes picos seriam um indicativo da possível decomposição da frankilinita na faixa de temperatura entre 1033 e 1388 °C.

Figura 3-14. DTA da ferrita de zinco e os óxidos de zinco e ferro (III) sintetizados por MARROQUÍN.

Fonte: (MARROQUÍ, 2008) [56].

3.2. PRODUÇÃO E TRATAMENTO DA PAE NO MUNDO.

A indústria siderúrgica produz aproximadamente entre 10 E 20 kg de poeira de aciaria elétrica por tonelada de aço fabricado no forno elétrico a arco (1,0 % – 2,0 %) [4][5][6]. Estudos reportados na “*Encyclopedia of Occupational Health & Safety*” [57] em 2011, apresentaram estatísticas dos produtores de poeira de aciaria elétrica no mundo para o ano de 1995 e podem ser observadas na Figura 3-15.

Na Figura 3-15 evidencia-se que, para o ano de 1995, o maior produtor mundial de PAE foi o continente asiático, seguido do continente europeu, enquanto que a menor porcentagem foi gerada pela América do Sul.

O primeiro lugar na produção mundial de PAE, há mais de duas décadas, vem sendo o continente asiático, uma vez que o maior produtor, tanto de aço quanto do zinco, é a China (Figura 3-16).

Figura 3-15. Produção de PAE no mundo (1995).

Fonte: (Encyclopedia of Occupational Health & Safety, 2011) [57].

Figura 3-16. Top 20 dos países produtores de aço 2016.

Fonte: (World Steel in Figures, 2017) [58].

As estatísticas da produção mundial de PAE apresentadas até meados dos anos noventa e apresentadas anteriormente, podem ser complementadas pela Tabela 3-4, na qual observa-se a geração e a reciclagem da PAE em distintas regiões do mundo nos anos de 1991, 1996 e 2000 [59].

Tabela 3-4. Geração e reciclagem da PAE, e consequente produção de zinco a partir desta poeira em distintas regiões do mundo.

	Região/ ano	1991	1996	2001
Geração de PAE (X 1.000t/ano)	Europa Ocidental	530	600	670
	América do Norte	520	675	780
	Japão	450	495	520
	Resto do Mundo	580	650	720
	Total	2080	2420	2690
PAE tratada para produção de zinco (X 1.000t/ano)	Europa Ocidental	230	350	420
	América do Norte	350	450	500
	Japão	240	370	450
	Resto do Mundo	70	120	250
	Total	890	1290	1620
Total de PAE tratada (%)		43	53	60
Teor médio de zinco (%)		15	18	20
Zinco recuperado da PAE (X 1.000t/ano)	Europa Ocidental	41	63	84
	América do Norte	54	81	110
	Japão	35	66	80
	Resto do Mundo	4	22	324
	Total	134	232	324
Zinco “perdido” (x 1.000t/ano)		175	203	214

Fonte: Adaptado de YE et al., (2004) [59].

No fim da década de 90, foi calculada na Espanha uma produção de PAE de 115.000 t/ano, dos quais somente 20 % era tratada. O restante era armazenado em detritos de difícil controle. Em 2014, o continente europeu informou uma produção de 60.000 t/ano de óxido de Waelz, oriundas de uma fonte de alimentação de fumos de aproximadamente 180.000 t/ano e um rendimento de extração do zinco em torno de 90 % [60].

Em dezembro do 2016 foi aberta na Arábia Saudita uma planta Waelz para o tratamento de PAE. A previsão da capacidade de reciclagem anual é de 110.000 toneladas de PAE [27].

A empresa responsável pela construção da planta Waelz na Arábia Saudita está listada nas notas da Comunidade Europeia BREF¹ [13].

A América Latina atualmente conta com um forno Waelz com características similares aos maiores fornos do mundo, 70 m de comprimento e 4,5 m de diâmetro. Esse forno fica localizado em Juiz de Fora, MG, Brasil e sua operação é um marco do projeto Polimetálicos do grupo Votorantim [61].

¹ **BREF:** Best Available Techniques Reference Document

O Brasil produz, atualmente, uma grande quantidade de PAE segundo a pesquisa realizada no Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE) [62].

A Tabela 3-5 apresenta a capacidade de geração das principais aciarias elétricas do país, assim como a projeção da capacidade de produção das mesmas até o ano de 2025.

Tabela 3-5. Projeção da capacidade de produção das aciarias elétricas até 2025 no Brasil.

Nº	CONTROLADOR/ DENOMINAÇÃO	CAPACIDADE NOMINAL (1000 t/ano)	PROJEÇÃO PARA 2012 (1000 t/ano)	PROJEÇÃO PARA 2025 (1000 t/ano)
1	Grupo Gerdau – Cearense	140	140	140
2	Grupo Gerdau – Açonorte	350	350	350
3	Grupo Gerdau – Usiba	600	600	600
4	Grupo Gerdau – Cosígua	1100	1400	1400
5	Grupo Gerdau – Vibasa	800	800	800
6	Grupo Gerdau – Villares	500	500	500
7	Grupo Gerdau – São Paulo Mogi	900	1100	1100
8	Grupo Gerdau – Guaíra	500	700	800
9	Grupo Gerdau - Rio-grandense	500	500	500
10	Grupo Gerdau – Piratini	500	500	500
Subtotal Grupo Gerdau		5890	6590	6690
11	ArcelorMittal – Juiz de Fora	1100	1200	1200
12	ArcelorMittal – Cariacica	600	600	600
13	ArcelorMittal – Piracicaba	1100	1100	1100
14	ArcelorMittal – (APERAM) Inox do Brasil	400	400	400
Subtotal ArcelorMittal		3200	3300	3300
15	Votorantim – Barra Mansa	700	700	700
16	Votorantim – Rezende	1000	1000	1000
Subtotal Grupo Votorantim		1700	1700	1700
17	Sinobras – Marabá - PA	400	400	400
18	CSN – Volta Redonda	500	500	500
19	Villares Metals	120	120	120
20	Fundições	500	500	500
Total de capacidade de produção da PAE nas aciarias elétricas Brasileiras.		12310	13110	13210

Fonte: (CGEE, 2008) [62]

Segundo o Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS) apud MACHADO [7], a siderurgia brasileira produz cerca de 1,4 % de PAE por tonelada de aço fundido. Estes

valores são similares a de países como EUA (1,7 %), Canadá (1,5 %), Japão (1,8 %) e Itália (1,0 a 1,4 %).

3.3. IMPACTO AMBIENTAL DO RESÍDUO DE ACIARIA ELÉTRICA EM PÓ.

As emissões de material particulado no ambiente são um assunto importante para a indústria siderúrgica, principalmente no processo de fusão de sucata no forno elétrico a arco [27].

Quanto ao marco da tecnologia limpa e boas práticas ambientais na metodologia a ser desenvolvida, é fundamental um adequado controle das variáveis dos processos, tais como: saída dos gases, condensação dos fumos, adequada limpeza do sistema de exaustão, apropriado armazenamento da PAE e posterior tratamento.

A poeira de aciaria elétrica é classificada como resíduo tóxico, perigoso e contaminante, uma vez que há presença de elementos como chumbo, cádmio e zinco. Essa classificação ocorre tanto no Brasil (resíduos classe I⁽²⁾) conforme a ABNT-NBR 10004:2004 determina, quanto em outros países como EUA, Japão e Alemanha [9][10][11].

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), determinou, por meio da lei 20/86, que para as águas classe 1 e 2⁽³⁾ os limites de Zn, Pb e Cd são 0,18; 0,03 e 0,001 mg/L, respectivamente [63].

RUETTEN [13] adverte que 50 % do pó gerado é perdido, pois é enviado para aterro, resultando em uma perda anual de aproximadamente 900.000 toneladas de zinco no mundo.

² **Resíduos Classe I** – Perigosos: Resíduos que apresentam periculosidade devido à presença de alguma das seguintes características: Inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade. NBR 10004 [9].

³ **Águas classe 1 e 2:** Águas destinadas ao abastecimento doméstico. Classe 1: após tratamento simplificado e classe 2: após tratamento convencional.

3.4. TRATAMENTO DA POEIRA DE ACIARIA ELÉTRICA PARA RECUPERAÇÃO DO ZINCO.

Antigamente a maior parte da PAE gerada era depositada em aterros próximos das plantas siderúrgicas. Essa era a prática mais comum para a eliminação do resíduo, já que os tratamentos para as poeiras não eram viáveis economicamente. Com a implementação das regulamentações ambientais, a situação começou a mudar à medida que os aterros de PAE foram classificados como resíduos perigosos na maioria dos países industrializados [45][64].

O tratamento da PAE tornou-se uma necessidade ambiental assim como a recuperação do zinco, o metal mais valioso nos componentes da PAE. Os tratamentos para PAE permitem obter um novo pó com maior teor de zinco e chumbo. Os conteúdos de chumbo e zinco, assim como a necessidade de reduzir as importações, seguramente incentivarão a utilização desses resíduos [16][64].

Muitos métodos para o tratamento e recuperação de metais vêm sendo desenvolvidos e melhorados ao longo do tempo, em especial o zinco a partir da PAE. Dentro destes processos, estão as rotas hidrometalúrgicas (via úmida), pirometalúrgicas (via térmica) e combinação dessas [65] [66] [67].

A Figura 3-17, apresenta um resumo com os principais processos que tem sido usado para tratamento de PAE.

Figura 3-17. Processos Hidrometalúrgicos e Pirometalúrgicos para o tratamento da PAE.

Fonte: Adaptado de Stefanova (2012) [23].

Os processos mais promissores são os pirometalúrgicos, devido à natureza refratária da ferrita de zinco presente na PAE. A maioria deles é baseada em fornos rotativos, à plasma e processos de reatores de chama. O método mais utilizado nos últimos 40 anos é o processo Waelz [42].

3.4.1. Processos Hidrometalúrgicos para tratamento de PAE.

Os processos hidrometalúrgicos têm como principal vantagem o fato de ser desenvolvido no local da geração da PAE. Além disso, o zinco possui natureza anfótera, ou seja, pode agir tanto como ácido ou como base nas soluções, o que facilita sua extração.

FRENAY [68] afirma que a lixiviação por soluções ácidas não é tão eficiente quanto em meio alcalino, pois a soda cáustica não dissolve os óxidos de ferro, que são inconvenientes da etapa de eletrólise. No entanto, quando a lixiviação é realizada em meio alcalino, o zinco, que está na forma de ferrita de zinco ($\text{ZnFe}_2\text{O}_4(\text{s})$) na PAE,

não é solubilizado e a recuperação do zinco pode ser minimizada caso este problema não seja resolvido.

Por outro lado, o processo de lixiviação com NaOH, estudado por LENZ [47] e ORTEGA [69] apresentou uma elevada taxa de recuperação do zinco, da ordem de 90 e 98 %.

Alguns processos desenvolvidos utilizando diferentes soluções de lixiviação são descritos na Tabela 3-6.

Tabela 3-6. Processos hidrometalúrgicos para tratamento da PAE e recuperação do zinco.

PROCESSO	DESCRIÇÃO
Lixiviação com ácido acético	O CaO é dissolvido, formando acetato de cálcio que posteriormente é lixiviado com uma solução de amônia para remover o zinco da PAE [70]. O óxido de zinco formado é precipitado com dióxido de carbono formando assim carbonato de zinco básico [71].
Lixiviação com ácido clorídrico.	A PAE é misturada e agitada com uma solução de cloreto ferroso, produzido mediante a reação de sucata de ferro com cloro gasoso a 175 °C. Os reagentes são injetados em uma autoclave, com adição de oxigênio para oxidar o cloreto ferroso a férrico e produzir ácido clorídrico. O óxido de zinco e a ferrita de zinco são dissolvidos no meio. [72].
Lixiviação com ácido sulfúrico. (Processo Zincex)	Desenvolvido na Espanha, o processo solubiliza os óxidos de Zn, Cd e haletos a 40 °C. O zinco metálico de alta pureza é obtido a partir da eletrólise da solução rica em sulfato de zinco e o ácido sulfúrico gerado é recirculado à etapa de lixiviação [73] apud [44].
Lixiviação com ácido nítrico.	No Japão realizou-se um estudo a nível de laboratório com ácido nítrico como agente lixiviante: 1 g de PAE foi lixiviada com 100 ml de HNO ₃ (2 % volume) a 303 °C com uma velocidade de agitação de 200 rpm, durante 20 minutos. Uma solução saturada de zinco foi obtida, com 50 % de zinco dos pós, porém o zinco presente na ferrita de zinco não foi extraído [74].
Lixiviação com Carbonato de Amônio Amoniacal (AAC).	O processo consiste em uma lixiviação com carbonato de amônio, dissolvendo o zinco, seguido da sua precipitação como carbonato de zinco e ao mesmo tempo regenerando o carbonato de amônio. O carbonato de zinco é calcinado, produzindo óxido de zinco de alta pureza, com uma taxa recuperação de 55 % [75] [69].
Lixiviação com Cloreto de Amônio.	Processo EZINEX: Na Itália foi desenvolvido um processo focado na dissolução do óxido de zinco da PAE em uma solução de baixa concentração de cloreto de amônio. O licor, rico em zinco, é purificado por meio de uma reação de cementação seletiva, na qual são precipitados os metais pesados gerando cimento de chumbo. Enquanto o zinco que está presente na solução é recuperado por eletrodeposição em catodos de titânio, obtendo um produto com 99 - 99,5 % de pureza [41]. O zinco contido na ferrita de zinco não é solúvel e precisa voltar para a corrente de pós. O resíduo da lixiviação contendo ferrita de zinco é submetido a uma secagem, sendo em seguida pelotizado, e juntamente com carvão é reciclado ao forno a arco elétrico [35] .

PROCESSO	DESCRIÇÃO
Lixiviação com Cloreto de Amônio.	Processo MRT (“Metals Recovery Technology”): a PAE é lixiviada com cloreto de amônia na temperatura de 70 a 80 °C para dissolução da maior parte dos óxidos de zinco, chumbo e cádmio. Adiciona-se pó de zinco na solução proveniente da lixiviação para precipitar o zinco e o cádmio que se encontram dissolvidos. Da solução rica em Zn são obtidos cristais de óxido de zinco de alta pureza. [73] citado por [35].
Lixiviação com Hidróxido de Sódio.	Processo REZEDA: A PAE é misturada com uma solução de NaOH a 85 °C; os metais pesados e cloretos se solubilizam, enquanto outros elementos como óxidos de ferro e óxidos de cálcio permanecem em suspensão. Em seguida realiza-se uma precipitação, através da adição de zinco em pó, com a ajuda ajudando-se de um filtro compressivo. O zinco é eletro depositado em cátodos de magnésio [35]. Outro processo que tem sido desenvolvido em escala laboratorial consiste em dissolver a ferrita de zinco. Primeiramente é realizada uma hidrólise com relação de PAE e água 1:1. O produto é fundido com soda cáustica a 350 °C por uma hora e em seguida submetido a uma lixiviação com solução de NaOH [5mol/L] durante 42h a 25 °C e com uma relação sólido/líquido de 1:4. Finalmente a solução rica em zinco é levada para eletrólise com catodos de magnésio e anodos de níquel. As taxas de recuperação do zinco estão entre 90 e 98 % com uma pureza de 99.5 % [47] [69].

3.4.2. Processos Pirometalúrgicos (via térmica).

Alguns métodos pirometalúrgicos são baseados no uso de combustíveis fósseis para produção de óxido de zinco refinado. Outros processos são baseados na utilização de um sistema à base de plasma para a produção de zinco metálico ou ainda, quando a PAE é reciclada na fábrica de aço, através de um processo de retorno para o forno elétrico. Os principais processos de recuperação de metais a alta temperatura incluem fornos rotativos e plasma [44] .

Na Tabela 3-7 apresentam-se os principais processos pirometalúrgicos para tratamento da PAE:

Tabela 3-7. Processos pirometalúrgicos para tratamento da PAE e recuperação do zinco.

PROCESSO	DESCRIÇÃO
Processo MF (Mitsui Furnace)	O processo consiste na autoredução de briquetes com carvão como redutor, licor rico em sulfetos como aglomerante e areia. O zinco se reduz, vaporiza e oxida novamente sendo recuperado nos filtros de escape dos gases [44].
Reator de Chama (Flame Reactor – ST. JOE)	Este processo emprega uma chama redutora de ar enriquecido com oxigênio e gás natural. [76]. A carga deve ter um máximo de 5 % de umidade e uma granulometria abaixo de malha 200 mesh. O reator é resfriado, processa o pó com gases redutores em uma temperatura acima de 2000 °C [44] [69].

Processo Scan Arc	O processo aplicado pela planta de ERAS Metal na Noruega, consiste em um forno de cuba com uma tocha de plasma. Pela parte inferior da cuba introduz-se ar aquecido com um gerador de plasma, no qual é injetado gás natural. Pela parte superior do forno saem os gases e o óxido de zinco enquanto na parte inferior é gerado um vidro (escória) que solidifica com o resfriamento [44] [77].
Processo de plasma Tilburg-Howdens	Este é um processo baseado no plasma formado a partir dos eletrodos de grafite [78]. Ele tem potencial para o consumo de energia IESS ⁴ além de menores custos operacionais em virtude do uso de eletrodos de carbono [76].
Processo Plasma Dust SKF	O processo usa tochas de plasma de alta temperatura para reduzir o resíduo em um eixo cheio de coque. O zinco da poeira é vaporizado e deixa o forno com os gases de escape. Os metais são coletados em um condensador [76] [79].
Processo de plasma TETRONICS	Este processo pode tratar PAE com diferentes granulometrias e composição química de forma direta, ou seja, sem necessidade de aglomeração. É empregado um forno de eixo a 1500 °C. A quantidade de coque é determinada pela proporção de CO _(g) / CO _{2(g)} gerada no sistema. A pressão parcial destas misturas precisa ser suficientemente elevada para garantir que o zinco em fase de vapor não seja oxidado antes de chegar ao condensador [76].
Processo PRIMUS	Este processo é diferenciado dos outros pois além de obter óxido de zinco, também é produzido ferro gusa; recuperando assim unidades de ferro contidas no pó. Utiliza-se um forno de múltiplas soleiras como redutor e os finos de carvão como fonte de energia na temperatura de 1100 °C. Com este processo obtém-se óxido de zinco concentrado a 95 %. Construiu-se em 2003, em Luxemburgo uma planta deste processo a qual pode tratar 80.000t/ano de PAE [44].
Processo CFB (Leito fluidizado circulante)	Utiliza-se um leito fluidizado para volatilizar o chumbo e o zinco em uma temperatura de 1000 °C. Os voláteis são coletados e condensados na forma de óxidos de Zn e Pb, separados posteriormente [35].
Processo INMETCO	Pelotas auto-redutoras são aquecidas a 1350 °C com uma alta taxa de aquecimento. Isso torna possível uma alta metalização do ferro e a remoção quase completa do Zn e do Pb em um período de 15 minutos. Produzir-se DRI ("direct reduced iron"), A redução dos óxidos ocorre em um forno de soleira rotativa, onde o leito é composto de três camadas de pelotas com um diâmetro aproximado de 12mm para evitar a crepitação e perda de resistência, devido ao possível inchamento das pelotas auto-redutoras [35].
Processo de Elkem	O processo utiliza a tecnologia de forno elétrico hermético multiuso da Elkem para volatilizar os metais da PAE. O zinco é condensado mediante um spray com chumbo líquido, em torno de 500 °C e posteriormente resfriado, decantados e recuperado a partir dos gases de saída. Este processo produz chumbo e zinco em forma metálica [76] [69].
Processo IRRS (Sistema de redução rotativo inclinado)	A PAE e o carvão são aglomerados na forma de pelotas com um diâmetro entre 9 – 12 mm e posteriormente levadas para um forno rotativo a uma temperatura de 1150 °C. Acima dessa temperatura ocorre a fusão da superfície das pelotas, fazendo com que elas se aglomerem. Em temperatura superior a 900 °C a redução dos óxidos de Zn, Pb e Cd é iniciada e os elementos volatilizados sofrem condensação e re-oxidação resultando em uma nova poeira com 62 % de ZnO. A nova poeira é aglomerada na forma de pelotas e carregadas em outro forno, onde os elementos voláteis seguem para o processo Imperial Smelting resultando em um produto com 98,5 % de Zn.[35].

⁴ IESS: Sistema Inteligente de Armazenamento de Energia

Processo Waelz utilizando Hidrogênio como redutor.

No processo Waelz, operado com hidrogênio como redutor, espera-se que, o zinco metálico seja transportado junto com o gás de redução para fora do sistema reacional, devido à volatilidade do mesmo, pois é originado de uma reação gás-sólido. Na pesquisa feita por [80], o processo Waelz foi comparado com dois tipos de redutores, hidrogênio (H₂) e grafite. Foi observado que a redução com H₂ resulta em um tempo menor de reação do que o grafite, pelo fato que a redução com grafite ocorrer em estado sólido, sendo cineticamente menos favorecida.

Os processos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos apresentados acima não são muito viáveis, ao contrário do processo Waelz com redução carbotérmica. As razões para isso são: alguns processos ainda estão em fase laboratorial; outros tem taxas de recuperação do zinco baixas e, embora alguns gerem altas taxas de recuperação do zinco, ainda precisam de muitas etapas de processamento. Outra exigência é um tratamento adequado da água utilizada antes de ser descartada, o que aumenta os custos de processamento, tornando o tratamento da PAE mais longo e economicamente inviável. No processo Waelz, utilizando carvão ou coque como redutor, o custo das matérias primas e da energia, comparado ao preço do zinco total recuperado, torna o processo economicamente viável [35] [44].

Este processo é o mais utilizado atualmente para tratamento da Poeira de Aciaria Elétrica (PAE) e apresenta maiores detalhamento no próximo item.

3.5. PROCESSO WAE LZ

O processo Waelz é um método pirometalúrgico de recuperação do zinco e de outros metais com pontos de ebulição baixos. Esta tecnologia é a mais aplicada na reciclagem de resíduos metalúrgicos da fabricação do aço. [44].

O nome Waelz é derivado do termo alemão “*Waelzen*”, que significa um “movimento de rotação”. isso se adequa perfeitamente ao movimento da carga rodando lentamente no forno. A recuperação de zinco por volatilização em forno rotativo tem sua origem em um processo patenteado em 1910 por Edward Dedoldh, da British Columbia [81].

Na década de 70 começaram as primeiras atividades para utilizar este processo na recuperação de zinco a partir da “aciaria de fumos”. isso ocorreu inicialmente na Alemanha e posteriormente no Japão e na Itália [82].

Desde então, este método tem sido aplicado com sucesso no tratamento de pó de aciaria. A Tabela 3-8 apresenta o histórico detalhado do processo Waelz.

Tabela 3-8. Histórico do Processo de Waelz.

ANO	DADO HISTÓRICO
1881	Proposta de volatilização do Zn por George Drue
1913	Primeira patente sobre o processo na Alemanha
1925	Primeira planta Waelz colocada em operação para o enriquecimento de minério de baixo grau (Lünen / Alemanha)
1940	Aplicação do processo nos resíduos de Zn/Fe de fundições de Zn
1970	Primeiro tratamento da Poeira de aciaria elétrica PAE em Duisburg – Alemanha
1980	Novos fornos Waelz para tratamento da PAE nos EUA, Europa e Japão.
2012	Mais de 80 % da poeira de aciaria elétrica no mundo é tratada globalmente em fornos Waelz
2012	No Brasil a reciclagem da PAE permitiu substituir 13 % do Zinco primário
2014	No Brasil 2014 o zinco secundário atingiu 19,5 %.

Fonte: (RUETTEN et al, 2006) [13] e (CARDOSO, 2014) [83].

3.5.1. PLANTA E OPERAÇÃO DO PROCESSO WAE LZ

Uma planta Waelz consiste normalmente em três unidades distintas: (i) preparação de matérias-primas; (ii) linha de forno rotativo e (iii) tratamento dos gases de combustão.

3.5.1.1. Zona das Matérias Primas e Alimentação

Os sólidos de alimentação são devidamente preparados para garantir uma alimentação constante e homogênea do forno Waelz [69].

O processo é capaz de tratar vários tipos de materiais na forma de pelotas, por exemplo, minérios de óxidos, sulfetos de zinco, calamina (minério de carbonato de zinco) detritos, rejeitos, limos, concentrados, resíduos de lixiviação de zinco, resíduos de fundição de zinco e escórias de chumbo. esse método é principalmente empregado na recuperação do zinco contido na poeira de forno elétrico [81].

Os materiais de alimentação apresentam-se de forma úmida ou granulada e seca. Os úmidos e granulados compactos, tais como os fluxos secundários e o carvão,

são armazenados em caixas, ao passo que os pós secos são carregados pelos sistemas de transporte pneumáticos até silos de matérias-primas [27].

MADÍAS [44] e RUETTEN et al [13] afirmam que para o tratamento da PAE é necessário adicionar coque e formadores de escória, bem como areia (sílica) para a linha ácida ou calcário para a linha básica. Recomenda-se utilizar misturador intensivo para homogeneizar. A água (da ordem de 10 % em massa) é adicionada para aglomerar os materiais, produzindo pelotas auto-redutoras, as quais são armazenadas por um tempo até sua cura

Na Figura 3-18 pode-se observar o esquema de uma unidade de matérias-primas dentro de uma planta Waelz. Consiste basicamente na disposição de tanques de armazenamento para PAE e coque, sendo que imediatamente abaixo da zona de mistura da PAE, encontra-se tanques de armazenamento de coque, água e aglomerante. após isso, a mistura é destinada para formação de pelotas auto-redutoras no processo de pelletização.

Figura 3-18. Unidade de Matérias primas.

Fonte: Adaptado Ruetten et al (2006) [13].

3.5.1.2. Zona do Forno Waelz

A linha do forno consiste em três partes distintas: (i) dosagem/alimentação do material sólido; (ii) o forno Waelz rotativo com câmara de acúmulo de poeira, e (iii)

seção de granulação da escória [13]. O forno Waelz padrão possui forma cilíndrica, com diâmetro e largura típicos de 4 m e 55 m, respectivamente, além de uma ligeira inclinação (2-3 %) e uma velocidade de rotação que varia entre 0,6 e 2,1 rpm [27][69].

O tamanho dos fornos pode variar de um país para outro, como é apresentado na Tabela 3-9.

Tabela 3-9. Tamanhos dos fornos Waelz em diferentes países do mundo.

PAÍS	DIMENSÃO DO FORNO	NÚMERO DE SUPORTES	REFERÊNCIA
Rússia	Grande: 3,6 x 50m Pequeno: 2,5 x 41m	3 2	[84].
Bulgária	2,5 x 41m	2	[85]
Polônia	4,2 x 95m	5	[85]
Espanha, França, Itália e Alemanha	50 e 70 m de comprimento e diâmetros entre 3,2 e 3,8 m	-	[82]
Japão	entre 30 – 38m de comprimento e entre 2 – 2,5m de diâmetro.	-	[82]

Operação do forno: O forno é operado em contra - corrente, ou seja, o material sólido avança pelo lado da alimentação devido a rotação e a inclinação do forno, enquanto que o ar é sugado no lado oposto (na saída da escória). A carga sólida é secada e aquecida até as reações começarem.

O tempo de retenção da carga no forno é de aproximadamente 8 horas, e pode variar em função de um conjunto de fatores[13] [69]

Os mais importantes são [84]:

- Umidade das matérias primas;
- Composição química da PAE inicial;
- Grau de corrosividade dos componentes da PAE
- Vida útil do refratário que reveste o interior do forno.

Na Figura 3-19 apresenta-se o esquema do processamento em uma planta Waelz.

Figura 3-19. Operação do forno rotativo na planta Waelz.

Fonte: Adaptado de Ruetten et al (2006) [13].

SLOVIKOVSKII [84] afirma que para proporcionar um aumento da produção do zinco a partir da poeira de aciaria elétrica tratada, é preciso aumentar o período entre as paradas para reparo do forno, gerando assim aumento da vida útil do revestimento.

Condições ideais de operação: Pode-se implementar procedimentos que permitam expandir as zonas do forno onde ocorrem as reações de redução, por exemplo, elevando rapidamente a temperatura dos gases para a oxidação de ferro na parte terminal.

Testes realizados por BUSÈ et al [82] mostraram que o forno operado a uma maior potência gera uma tendência térmica mais homogênea, permitindo ASSIM, um melhor controle dos parâmetros que caracterizam o processo (temperatura do gás,

temperatura da escória, volume de gás, rotações por minuto do forno, conteúdo de zinco, chumbo e carbono na escória).

3.5.1.3. Tratamento dos gases de combustão.

O tratamento do efluente gasoso começa na câmara de acúmulo de poeira, onde é transportada desde a alimentação e separada a fim de alcançar uma alta concentração de zinco no produto. Nestas câmaras de precipitação, o pre-óxido de zinco é recuperado na forma de pó.

BUSÈ [82] menciona em seu trabalho que o gás de saída do forno, rico em zinco, chumbo e outras matérias voláteis, passa primeiramente pela câmara de decantação, onde as frações mais pesadas dos pós são coletadas.

Esses chamados "pré-óxidos" são reciclados e levados para uma torre de resfriamento com gás e ar a uma temperatura de 350 °C, diluindo-se o gás com o ar atmosférico. Os gases são finalmente filtrados através de filtros de mangas que trabalham em uma temperatura entre 200-220 °C.

RUETTEN et al. [13] afirma que na câmara pode-se injetar água para resfriamento inicial, mas que uma refrigeração maior é conseguida através da adição de ar atmosférico.

Em algumas plantas são instalados refrigeradores tubulares para reduzir o volume de efluente gasoso.

No processo Waelz, a temperatura, tipicamente 1200 °C, a composição da carga, a composição da escória e o tempo de residência são fatores que influenciam na distribuição do cloro, tanto nas emissões quanto nas escórias.

Alguns autores têm reportado que cerca de 95 % do cloro que entra no processo é volatilizado nas condições redutoras, sendo que o restante do cloro permanece na escória Waelz na faixa entre 0,03–0,50 % em massa [42][86]

MORCALI et al [87] afirma que o forno rotativo é usado também para tratar o óxido de Waelz, além de refinar o zinco com a eliminação de chumbo, cádmio e cloretos.

3.6. MATÉRIAS PRIMAS PARA AGLOMERAÇÃO E AUTO-REDUÇÃO DAS PELOTAS DO PROCESSO WAEZ.

3.6.1. Redutores

Graças à alta flexibilidade da tecnologia de auto-redução, têm-se estudado uma grande variedade de fontes de carbono que constituem o produto da pirólise para a conformação de pelotas auto-redutoras. Pode-se citar a grafita, o coque, “chars” de carvão, carvão mineral, fios de carvão vegetal, entre outros [88].

Os redutores mais utilizados para a redução carbotérmica são o coque e o carvão vegetal. Cada tipo de material carbonoso possui diferentes características químicas e físicas, tais como: reatividade, teor de cinzas, matéria volátil, carbono fixo e densidade. A quantidade de carbono fixo é umas das características mais importantes para definir se o redutor é apropriado para auto-redução. NOLDIN [89] recomenda que o teor mínimo de carbono fixo para que um redutor possa ser utilizado deve estar em torno de 50 %.

FLORES [90] estudou quatro tipos de carvão diferentes: carvão vegetal (CV), coque de petróleo (CP), carbono de pilhas (CDP) e couro atado⁵ (CRA). O autor concluiu que o carvão vegetal, coque de petróleo e carbono de pilhas apresentam altas quantidades de carbono fixo e, portanto, apresentam potencial para uso na fabricação de aglomerados auto-redutores. A Tabela 3-10 apresenta os dados desse estudo.

Tabela 3-10. Resultados de análise imediata e elementar (% em massa) em base seca para quatro tipos de carvões diferentes.

Tipo	Cinzas %	Material Volátil %	Carbono fixo %	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
CV	5,96	23,85	70,19	80,36	3,12	1,12	0,07
CP	2,59	5,61	91,8	95,74	1,65	2,16	0,78
(CDP)	7,82	10,73	81,45	93,34	1,25	0,46	0,49
(CRA)	4,86	63,77	31,37	53,66	5,96	7,09	2,16

Fonte: (FLORES, 2011) [90].

⁵ *Couro atado*: couro curtido com extrato (taninos) vegetal.

a) Coque de Petróleo

Este coque é principalmente obtido através do craqueamento e carbonização de matérias-primas derivadas do petróleo e dos alcatrões. Nos últimos anos, o coque de petróleo tem sido muito estudado como redutor de aglomerantes auto-redutores.

Entre as principais características físico-químicas deste tipo de redutor estão: a baixa reatividade, baixas quantidades de matéria volátil e cinzas, além de altas porcentagens de enxofre e carbono fixo (em torno de 90 %) [91].

Em caracterizações feitas por AZEVEDO [96] EM amostras de coque de petróleo, encontrou-se 10,06 % de material volátil, 0,63 % de cinzas e 89,31 % de carbono fixo na base seca.

b) Carvão vegetal

Este tipo de carvão é obtido do processo de carbonização da madeira. Tanto a madeira como as condições do processo de carbonização, determinam as características físico-químicas do carvão obtido [92].

Como o carvão é muito frágil, depois que passa pelas etapas de produção, estocagem, peneiramento e transporte, termina tendo uma porcentagem de finos alta. Literaturas têm reportado porcentagem entre 8 e 10 % de finos da massa total produzida [93].

Dentre as principais características físico-químicas deste carvão estão: alta reatividade, porcentagem de material volátil entre 20 e 30 %, teor de cinzas entre 0 e 25 % e 60 a 70 % de carbono fixo [93].

Segundo FLORES [90] o carvão vegetal tem uma densidade real de $1,4 \text{ g/cm}^3$, além de uma densidade aparente de $0,9 \text{ g/cm}^3$ o que confere uma porosidade de 35,7 %. O autor afirma que, tanto a porosidade como a solidez e a resistência de um carvão vegetal, dependem das condições sob as quais foi feita a carbonização.

3.6.2. Aglomerantes

Na redução de óxidos metálicos em fornos de alta temperatura, a melhor opção é a aglomeração do material. Isso garante que os gases se distribuam uniformemente

ao longo do aglomerado. A aglomeração em massas porosas grosseiras consegue atingir uma distribuição uniforme de fluidos [94].

Existem várias formas de aglomerar o material a ser reduzido, tais como: briquetes, grânulos e pelotas. Estas últimas são conformadas com um diâmetro entre 10 e 20 mm [95].

A integridade física dos aglomerados antes e durante o aquecimento é fundamental para uma boa execução do processo. Neste sentido, os aglomerantes desempenham um papel muito importante no processo de aglomeração, pois, em associação com as micropartículas dos óxidos da PAE, servem para melhorar as propriedades das pelotas úmidas, secas ou queimadas [96, 97].

Uma das funções do aglomerante na pelotização é aumentar a viscosidade da fase líquida dentro dos capilares, mantendo a coesão das pelotas a verde e fornecendo resistência mecânica às pelotas secas [98].

MORAES [97] ressaltou que, as pelotas que possuem uma quantidade de poros que seja suficiente para que o vapor de água possa escapar, terão uma resistência ao choque térmico alta.

Se a superfície for lisa e sem a presença de poros, a pelota terá uma tendência maior a crepitar, se colocada sob aquecimento rápido. Portanto, um aglomerante que aumente a quantidade de poros formados na pelota aumenta sua capacidade de resistência ao choque térmico [96].

Aglomerantes orgânicos, em contraste aos inorgânicos, têm a vantagem de serem eliminados durante o aquecimento e, conseqüentemente, não contaminam o produto. Em variadas pesquisas, tem-se testado misturas de aglomerantes da mesma ou diferente natureza, assim como adição de outras substâncias que alteram o processo de aglomeração. Segundo MESSMAN [99], um exemplo de adição de substâncias na aglomeração é a inclusão de 2-3 % de bórax, o que melhora de modo marcante o produto.

Nesta presente pesquisa foram testados três aglomerantes para a conformação das pelotas auto-redutoras de PAE: bórax, metasilicato de sódio pentahidratado e a mistura de $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ + xarope de glicose.

a) Ca(OH)_2 + xarope de glicose.

A cal virgem ($\text{CaO}_{(s)}$) em forma de pedras porosas possui a capacidade de reagir com a água, formando uma pasta de hidróxido de cálcio ou cal hidratada. Entre as principais características desta cal estão: longo tempo de endurecimento, aumento de volume de 2 a 3 vezes pela extinção, densidade de 3,40 kg/L e resistência ao calor [100].

A cal hidratada $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ é um aglomerante químico, e neste tipo de aglomerante, o efeito da adesão depende das reações químicas efetivas dos componentes, do aglomerado entre si, ou entre o aglomerante e o material aglomerado. Alguns aglomerantes químicos têm sido testados com PAE na literatura: $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ + melão e $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ + $\text{MgCO}_{3(s)}$ + $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ entre outros [100].

HU [101] e colaboradores testaram aglomerados com quatro ligantes diferentes. Eles concluíram que as pelotas tendo $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ como aglomerante apresentaram a melhor resistência mecânica, e justificaram este resultado com base na teoria de KONG [102] que atribui a boa resistência mecânica do $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ à ligação iônica produzida pela dissolução e os efeitos de endurecimento produzidos pela hidratação de Ca(OH)_2 .

Quando as pelotas entram em tratamento térmico e atingem temperaturas entre 450-480 °C, inicia-se a decomposição do Ca(OH)_2 . SAWADA [103] através de ensaios termo gravimétricos (TG) da PAE, indica que na temperatura de 460 °C ocorre um ponto de inflexão, devido à perda de massa pela decomposição do Ca(OH)_2 , como é apresentado na Figura 3-20

Figura 3-20. Decomposição térmica do Ca(OH)_2 adicionado na PAE.

Fonte: (SAWADA, 1994) [103].

b) Bórax

Os minerais naturais de borato, tais como a colemanita e o bórax, têm temperaturas de fusão baixa, que por sua vez, promovem a sinterização de grãos de minério de ferro. O óxido de boro puro ($\text{B}_2\text{O}_{3(s)}$) contido nestes minerais tem uma temperatura de fusão de 450 °C aproximadamente [104].

O Tincal, ou borato de sódio, é um mineral de boro natural conhecido como bórax decahidratado ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e tem um teor de B_2O_3 de 36,47 %, além de um ponto de fusão de 62 °C quando aquecido em atmosfera fechada [105].

O bórax pentahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) é um derivado de borato de sódio com 48 % de B_2O_3 e 21,37 % de Na_2O e tem um ponto de fusão de 200 °C quando aquecido em atmosfera fechada [106].

HALT [107] aglomerou minério de ferro com minerais naturais contendo boro e notou que a resistência de pelotas pré-aquecidas e queimadas aumentou com adição do aglomerante. Além disso, concluiu que aumento da quantidade do bórax sem efeito na diminuição da porosidade da pelota e dificulta a difusão de gases redutores.

SIVRIKAYA e AROL [108] usaram a combinação de um aglomerante orgânico e boro composto como uma alternativa à bentonita na pelotização de minério de ferro. Os autores chegaram à conclusão de que esta mistura pode ser benéfica em termos da redução dos constituintes de impurezas ácidas introduzidos pela bentonita, além

de reduzir a temperatura de queima na pelletização. Também indicam que ligantes orgânicos e compostos de boro podem ser usados em conjunto para compensar a deficiência de qualquer material.

Em geral as massas fundidas de silicato tornam-se menos viscosas e estão presentes em temperaturas mais baixas quando o $B_2O_{3(s)}$ está presente na carga da pelota [109].

c) Silicato de sódio Penta hidratado.

Este composto químico contém sílica (SiO_2), óxido de sódio (Na_2O) e cinco moléculas de água. apresenta uma relação molar de $SiO_{2(s)}/Na_2O_{(s)}$ de 1:1, além de possuir umidade entre 40-44 % e densidade de $0,098\text{ g/cm}^3$ [110].

Os silicatos de sódio, na forma $Na_2O.SiO_2.xH_2O_{(s)}$, são polímeros inorgânicos que podem atuar como ligantes ou dispersantes [111].

A secagem rápida e o baixo preço deste composto permitem que consiga SE aglomerar qualquer tipo de materiais a um custo economicamente viável.

3.7. REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DAS POEIRAS DE ACIARIA ELÉTRICA.

DONAL e PICKLES [53] afirmaram que, de um modo geral, todos os tratamentos pirometalúrgicos para PAE usam carbono como agente redutor, liberando monóxido de carbono na forma gasosa (redução carbotérmica).

A tendência de formação de uma determinada espécie química em um sistema termodinâmico constituído por vários elementos, como é o caso da aciaria elétrica, depende principalmente dos seguintes fatores:

- Atividade de cada elemento;
- Temperatura;
- Maior estabilidade relativa da espécie química considerada em relação aos outros compostos de mesma natureza possíveis de serem formados na mesma condição (ΔG° de formação);

- As possíveis mudanças de composição do sistema ao longo do tempo;
- Condições cinéticas mais ou menos favoráveis para se atingir o equilíbrio.

3.7.1. Aspectos termodinâmicos da redução carbotérmica do zinco contido na PAE no processo Waelz.

Quando a afinidade de um metal pelo carbono é baixa, forma-se uma solução líquida, ao passo que, quando a afinidade é alta, o emprego da redução carbotérmica não é recomendada. No caso intermediário, podem aparecer carbonetos na solução e ocorrer, naturalmente ou artificialmente, a formação de óxidos. O conjunto de produtos que podem ter uma afinidade média pelo carbono serão, tipicamente, a principal matéria-prima para a redução carbotérmica [112]. Na Tabela 3-11 apresenta-se o grau de afinidade de alguns metais pelo carbono, assim como as implicações consequentes.

Tabela 3-11. Grau de afinidade de diferentes metais em relação ao carbono e suas consequências.

AFINIDADE	METAL	IMPLICAÇÕES
Nenhuma	Preciosos, Cu, Zn	-
Muito baixa	Co, Ni, Mg	-
Mediana	Fe, Mn, Cr	Formam soluções sólidas e líquidas com o carbono ou misturas com carbonetos.
	Ca, Si	Formam carbonetos insolúveis.
Alta	Ta, Ti, V, Hf, Nb, Be	Formam somente carbonetos

Fonte: (HECK, 2012) [112].

Quando o metal e óxido coexistem como fases condensadas, ou seja, quando suas atividades são idênticas ou próximas, a relação gasosa P_{CO_2}/P_{CO} assume um valor único e é apenas função da temperatura.

a) Termodinâmica da Redução carbotérmica do óxido de zinco.

O ZnO é reduzido pelo carbono acima de 920 °C a 1atm, contendo aproximadamente 50 % de CO_(g) e 50 % de ZnO. a reação que descreve o fenômeno é apresentada nas equações (3) e (4).

$$P_{\text{Zn}} + P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} = K \quad a_{\text{ZnO}}=1 \quad (4)$$

Onde:

K: Constante de equilíbrio (função somente da temperatura)

P_{zn}: Pressão parcial do vapor de zinco (pode ter qualquer valor)

Na Figura 3-21 é ilustrada a relação do gás P_{CO2}/P_{CO} para P_{zn} =1atm. Para a pressão parcial de zinco igual a 0,1 atm, a relação do gás é deslocada para cima por uma unidade logarítmica e a intersecção da curva do zinco líquido com o ponto de ebulição encontra-se em 740 °C. Similarmente, para uma pressão parcial de zinco igual a 10 atm, a curva é deslocada uma unidade logarítmica para baixo [95].

Nesta figura também é apresentada a *Reação de Boudouard* (equação 5). Esta reação determina o equilíbrio do carbono com a suas fases gasosas CO_(g) e CO_{2(g)}. essa etapa é a limitante do processo de redução.

Figura 3-21. Equilíbrio para a relação de gás PCO_2/CO como função do inverso da temperatura de redução.

Fonte: *Principles of Extractive Metallurgy*. (2th ed.). p. 237. [95]

Para valores de pressão (P) maiores ou menores do que 1 atm, a curva de Boudouard sofre uma translação correspondente, para cima ou para baixo, correspondentemente. A intersecção entre a curva de Boudouard e a da linha de composições de equilíbrio da reação de redução de um óxido metálico (caso exista) determina a ‘temperatura mínima termodinamicamente necessária’ para que o metal possa ser produzido [112]. Na redução de óxidos de metais relativamente ‘nobres’ (caso não haja intersecção), pode-se usar qualquer atmosfera prevista pela reação de Boudouard, pois as composições da atmosfera de equilíbrio entre o metal (Me) e o óxido metálico (MeO) sempre estarão ‘abaixo’ da necessária para a redução do óxido. Assim, a atmosfera encontrada dentro do reator será determinada, exclusivamente, pela cinética dos processos, sejam eles redução dos óxidos ou gaseificação do carbono.

Para uma pressão de reação total de 1 atm, bem como para curvas P_{Zn} e $P_{\text{CO}} = 0,5$ atm, observa-se que curvas se cruzam na temperatura de 920 °C, como é

ressaltado no ponto A, da Figura 3-22. esta é a temperatura mais baixa na qual o carbono sólido pode reduzir o óxido de zinco a 1 atm de pressão total [95].

Figura 3-22. Equilíbrio da relação de gás para redução de ZnO(s) a Zn(l)). Assim como para Zn (g) ($p_{\text{Zn}}=0,1$; 0,5; 1,0 e 10 atm), e para a reação de Boudouard ($p_{\text{CO}}=0,1$; 0,5; 1,0 e 10atm).

Fonte: (ROSENQVIST, 2004) [95].

Pode-se observar na figura anterior que, no segmento a-a, acontece a redução contínua de ZnO com carbono a 1 atm. O Ponto A retrata o início do processo e é seguido por resfriamento e condensação. ROSENQVIST [95] sugere que para obter uma taxa de redução aceitável, é necessário superaquecer até 1000 ou 1100 °C.

b) Termodinâmica da redução carbotérmica da ferrita de zinco.

O zinco contido na poeira está, maioritariamente, na forma de ferrita de zinco, seguido da forma de óxido de zinco, como foi apresentado no item da caracterização mineralógica da PAE.

Segundo PICKLES [113], em uma atmosfera inerte, a ferrita de zinco pura deverá se decompor em óxido de zinco na forma de zincita e óxido de ferro na forma de hematita, como é apresentado na equação 6.

Contrariamente, ROSENQVIST [95] afirma que a ferrita de zinco reage na temperatura de 900 °C, devido ao fato de que o ferro é mais estável termodinamicamente do que o zinco, segundo a seguinte reação apresentada na equação 7.

Por último, os autores LEE et, al. [22] propõem que a redução carbotérmica da ferrita de zinco ocorre na faixa de 800 a 1200 °C, seguindo a seguinte equação global:

Uma vez que a ferrita de zinco é reduzida nos óxidos ZnO e Fe₂O₃, este último seguirá a redução carbotérmica complementada pela reação de Boudouard, com a seguinte reação global:

Esta reação global envolve as reações para a redução total do ferro na faixa de 700-1200 °C, como são apresentadas:

Segundo MANTOVANI [35] quando o carbono solido está presente na reação apresentada nas equações 13 e 5, estas ocorrem ao mesmo tempo.

O equilíbrio simultâneo entre $MeO_{(s)}$, $Me_{(s)}$ e $C_{(s)}$, deverá ocorrer em uma temperatura onde as curvas para as duas reações se cruzam. Assim, o $Fe_3O_{4(s)}$ será reduzido a $FeO_{(s)}$ acima de 650 °C e $FeO_{(s)}$ a Fe acima de 700 °C, como é visto na Figura 3-21. se observa que a redução de $Fe_2O_{3(s)}$ a $Fe_3O_{4(s)}$ requer apenas uma relação de P_{CO_2}/CO da ordem de 10^5 .

Onde:

Me: Metal

MeO: Óxido do Metal (Me)

C: Carbono

3.7.2. Aspectos cinéticos da redução do zinco contido na PAE no processo Waelz.

Embora para alguns metais nobres qualquer atmosfera possa ser considerada redutora, a reação do carbono com o oxigênio exige uma temperatura mínima para que a energia de ativação seja superada [112].

A redução carbotérmica dos óxidos contidos na PAE tem início em um sistema sólido metálico – sólido covalente, apresentando uma cinética lenta. Os oxigênios dos óxidos metálicos reagem com o carbono fixo doado pelo redutor, gerando como produto $CO_{(g)}$ e $CO_{2(g)}$, que são as fases gasosas responsáveis do equilíbrio da reação de Boudouard.

Reação de Boudouard.

A reação de Boudouard é a etapa limitante no processo de redução em sistema sólido metálico - gás e gás – gás.

As sub-etapas da reação de Boudouard são dependentes da temperatura, acontecendo em diferentes faixas, uma vez que começa a redução carbotérmica. As temperaturas limitantes dependem diretamente das variáveis do processo de redução.

A gaseificação do carbono ocorre seguindo as seguintes etapas químicas e físicas:

Sob baixas temperaturas:

- Reação química com adsorção e dessorção nos sítios livres da superfície do carbono. A cinética da reação depende unicamente da reação química.

Sob médias e altas temperaturas: As etapas controladoras são difusões que acontecem através dos poros das partículas de carbono e/ou pela transferência de $CO_{2(g)}$ para a superfície externa das partículas.

- Difusão externa;
- Difusão intra- partícula dos reagentes e produtos.

Mecanismo de reação de Boudouard.

1. Troca reversível de oxigênio entre o $CO_{2(g)}$ da fase gasosa e a superfície de carbono:

2. Dessorção irreversível do $CO_{(g)}$ para fase gasosa após a reação entre o oxigênio adsorvido e a superfície de carbono:

Onde:

$\text{C}_{\text{fixo (S)}}$: Carbono fixo que vai reduzir inicialmente os óxidos metálicos e, posteriormente reage com as fases gasosas $\text{O}_{(g)}$ ou $\text{CO}_{(g)}$.

Principais variáveis que afetam a cinética da reação de Boudouard:

- Temperatura;
- Transferência de calor;
- Tamanho de partícula do redutor;
- Grau de recuperação;
- Natureza do reagente redutor, tipo de carvão;
- Estrutura química do carvão;
- Reatividade do carvão;
- Estrutura porosa do carvão;
- Razão $\text{ZnO.Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$. PAE/ CV ou CP.;
- Tamanho de amostra (quantidade);
- Condições de preaquecimento acima de 800 °C;
- Atmosfera inerte (argônio).

a) Cinética da redução carbotérmica do óxido de zinco.

LOPEZ [114] sugere que a cinética de redução carbotérmica do óxido de zinco pelo carbono ocorre em três etapas:

- a) Redução com $\text{CO}_{(g)}$ na superfície do $\text{ZnO}_{(s)}$;
- b) Reação de Boudouard na superfície do C;
- c) Difusão dos gases entre as duas superfícies.

HONG et, al. [19] indicaram uma energia de ativação da redução carbotérmica de óxido de zinco entre 800 °C e 900 °C equivale a 222 kJ/mol.

Em outros estudos de redução carbotérmica do óxido de zinco sob temperaturas de 127 a 1973 °C. como o de OSINGA [20] reportou uma energia de ativação aparente de 201,5 kJ /mol. Além disso, completou que esta reação endotérmica ocorre à 927 °C em duas etapas, reação de redução do óxido de zinco (1) e a reação de Boudouard (3).

b) Cinética da redução carbotérmica da ferrita de zinco.

LEE, LIN e CHEN [22] assim como MARROQUÍN [56] sintetizaram a ferrita de zinco e simularam a cinética sequencial da redução da ferrita de zinco em um TGA com atmosfera de argônio. Por meio da difração de raios X para amostras a diferentes tempos de redução, os autores propõem que, inicialmente, a ferrita de zinco decompõe-se nos óxidos $ZnO_{(s)}$ e $Fe_2O_{3(s)}$, por redução carbotérmica, e estes, por sua vez, decompõem-se por redução carbotérmica.

O zinco produzido da redução do ZnO escapa imediatamente na forma gasosa. Simultaneamente, o Fe_2O_3 é reduzido de acordo com a sequência: $Fe_2O_{3(s)} \rightarrow Fe_3O_{4(s)} \rightarrow FeO_{(s)} \rightarrow Fe_{(s)}$.

Os autores indicam que a redução carbotérmica acontece em três estágios:

- Uma etapa inicial antes do primeiro estágio, é promovida quando o $FeO_{(s)}$ ou $C_{(s)}$ é esgotado, começando uma reação de decomposição da $ZnFe_2O_{4(s)}$ em $ZnO_{(s)}$ e $Fe_2O_{3(s)}$;
- Seguindo a reação apresentada na equação 14, na faixa de 720 a 1050 °C.
- Finalmente, acontecem muito lentamente, as reações mostradas nas equações 15 e 16, que produzem gás $CO_{(g)}$ através da reação entre os sólidos $ZnFe_2O_{4(s)}$ e $C_{(s)}$ e oxigênio adsorvido em carbono $(O)_{(g)}$ [22].

No primeiro estágio chamado de propagação I, acontecem as reações gás/sólido entre monóxido de carbono e os óxidos metálicos ZnO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ ou FeO (reações apresentadas nas equações (3,8,9,10 e 17).

A seguir, o sistema entra na fase de propagação II, à medida que o ZnO_(s) se reduz completamente. E finalmente acontecem a redução de óxidos de ferro completamente (reações 8,9 e 10), e a reação de Boudouard (Equação 5) pag 71.

MARROQUÍN [56] estabeleceu ainda que ocorre uma rápida redução do óxido de zinco, liberando zinco gasoso, seguido dos óxidos de ferro. Isto ocorre significativamente nas temperaturas entre 1223 e 1373 K.

c) Modelo cinético para redução carbotérmica das pelotas auto-redutoras de PAE.

SHEIKHSHAB [115] no seu estudo de redução de óxido de zinco em pelotas de PAE reduzidas com coque de petróleo e carvão vegetal, indica que quando a transferência de massa na fase gasosa é muito alta, às temperaturas elevadas, a difusão de moléculas de gás, através da camada limite, não tem importância perceptível em relação ao mecanismo de controle.

Por conseguinte, a difusão de gás através da *camada de produto* pode acontecer por *reação química ou uma combinação de ambas*. O pesquisador ressaltou que os resultados experimentais mostraram um incremento na taxa de redução diretamente proporcional ao aumento na temperatura no intervalo de 925 a 1150 °C como é apresentado na Figura 3-23.

Figura 3-23. Efeito da temperatura na eficiência da redução da PAE empregando a) Carvão vegetal. b) Coque de petróleo.

Fonte: (SHEIKHSHAB, 2013) [115].

SHEIKHSHAB [115] testou duas opções de controle (equações 17 e 18) e determinou que o processo de redução das pelotas auto-redutoras de PAE, usando como redutor o carvão vegetal ou coque de petróleo, apresenta controle cinético *por reação química na interface*, seguindo a equação 17.

$$kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad (17)$$

$$kt = 1 - (2/3) \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \quad (18)$$

MORCALI [87] na pesquisa de redução de pelotas de PAE de aproximadamente 12 mm e usando como redutor carvão sólido (lignite), concluiu que o modelo que melhor se ajusta à cinética do processo era *controlado por reação química*.

A etapa química consiste na extração do oxigênio (por exemplo equação 12), sendo a reação do Boudouard a controladora da etapa química, controlando-se a temperatura. O processo global de redução é controlado quimicamente, em outras palavras, é controlado pelo transporte do calor à reação de Boudouard. Se esta reação é lenta o processo de redução também será lento (extração de oxigênio)

Em outros estudos da cinética de redução da poeira de aciaria elétrica, EL-SADEK [116] observou que o aumento da fração reagida (redução estendida) de PAE depende da temperatura e do tempo de redução. O autor testou dois modelos cinéticos de redução carbotérmica, o primeiro foi o *modelo de nucleação aleatória*

(equação 20) que predominou até 1000 °C. O outro era o modelo de *difusão* (equação 19) e controlou as reações de redução na faixa de temperatura de 1000 °C a 1050 °C.

$$Kt = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 \quad (19)$$

Na redução carbotérmica da ferrita de zinco sintetizada por MARROQUÍN [56] os modelos cinéticos que melhor ajustaram os mecanismos de redução foram, o *modelo de reação química de interface-simetria esférica* (equação 17), seguido pelo *modelo exponencial de reação contínua*, representado pela equação 20. Sendo o primeiro modelo o que melhor se adequou à redução da ferrita de zinco sintética.

$$kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad (17)$$

$$kt = -Ln (1 - \alpha) \quad (20)$$

d) Energia de ativação.

Conforme mencionado anteriormente, o processo de redução da PAE com carbono aumenta com o aumento da temperatura de redução. Também é relatado que a taxa de reação é controlada pelo carbono na reação de gaseificação, conforme mencionado por muitos autores. EL-SADEK [116] aplicou duas equações cinéticas diferentes para calcular a energia de ativação, tanto para misturas de PAE com redutor carvão vegetal quanto com redutor carvão coque. ele analisou também uma mistura com 3 % K_2CO_3 como catalisador. O autor calculou a energia de ativação e obteve valores de 174 e 209 kJ/ mol com e sem catalisador, respectivamente.

SHEIKHSHAB [115] obteve energias de ativação de 11,52 kcal/mol para coque e 18,13 kcal/mol para o carvão vegetal, indicando que o modelo cinético predominante na redução carbotérmica das pelotas de PAE é reação química de gasificação do carbono, sendo essa além a etapa controladora na reação global.

Lembrando a influência dos óxidos de ferro na redução carbotérmica da PAE, sendo que a redução deles acontece primeiro do que a redução do óxido de zinco e simultaneamente na redução da ferrita de zinco, é pertinente considerar a energia de ativação da redução dos óxidos de ferro, nas temperaturas de redução da PAE.

SRINIVASAN [117] estudou a redução da hematita com grafita no intervalo de temperatura de 1050-1150 °C sob atmosfera inerte. Os resultados indicaram dois estágios de redução. Primeiro, a hematita é reduzida para magnetita e, depois disso, é formada a wustita a partir de $\text{CO}_{(g)}$ gerado pela reação de Boudouard. Após isso, ocorre a redução da wustita, de origem auto catalítica e fortemente influenciada pelo tamanho da partícula de minério de ferro e do aglomerante.

As energias de ativação associadas a estes dois estágios de redução foram: 60-70 kcal/mol a 20 % redução e de 15-20 kcal/mol a 60 % redução. A energia de ativação global do processo diminui com o decorrer da reação, indicando possíveis mudanças nos mecanismos de controle (a etapa controladora durante o primeiro estágio pode ser a reação de Boudouard e no estágio final a redução da wustita pelo $\text{CO}_{(g)}$).

3.8. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PELOTAS AUTO-REDUTORAS DE ACIARIA ELÉTRICA.

MANTOVANI et al. [118] avaliaram o comportamento de pelotas auto-redutoras contendo poeiras de aciaria e carvão como redutor. Verificou-se que as pelotas apresentaram bom comportamento mecânico na temperatura de 1200 °C, caso aquecidas sob alta taxa de aquecimento. Nestas condições obteve-se um nível de extração do zinco de 99 % em 10 minutos de ensaio.

3.8.1. Resistência à Compressão.

MANTOVANI e TAKANO [119] estudaram o comportamento mecânico de pelotas auto-redutoras de PAE, com carvão e sem aglomerante, além de 12 % em peso de $\text{CaCO}_{3(s)}$ e 3 e 5 % em peso de cimento Portland. Realizaram testes de resistência à compressão a frio e após aquecimento. Os melhores resultados da resistência à compressão a frio foram obtidos com 5 e 3 % em peso de cimento

Portland devido à hidratação de componentes que estão contidos neste ligante. Pelotas com esta formulação não apresentaram decrepitação, mostrando correlação entre a decrepitação, o teor de humidade e a resistência mecânica do grânulo.

Os autores indicaram que na faixa de 950-1100 °C, a pelota pode apresentar diminuição da resistência mecânica devido ao inchamento catastrófico durante a redução.

3.8.2. Fenômenos que afetam o comportamento mecânico das pelotas auto-redutoras.

Como bem é sabido, ferro forma com o oxigênio três compostos sólidos: a hematita ($\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$), a magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$) e a wustita ($\text{FeO}_{(s)}$). As mudanças estruturais que acontecem na redução de óxidos de ferro têm sido extensivamente investigadas nos últimos anos.

Durante a redução da hematita- α com uma estrutura hexagonal compacta (HC) para magnetita com uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), formam-se fissuras intragranulares nos grãos da hematita original, em decorrência da mudança da estrutura cristalina HC para CFC.

Transformações microestruturais como a do ferro HC para CFC geram fissuras, trincas, e defeitos que estão relacionados com o inchamento, a degradação e a sinterização dos produtos das reações. Estes fenômenos apresentam uma relação de causa e efeito entre a cinética global de redução e a resistência mecânica das fases presentes.

TAKANO [120] analisando os aspectos fenomenológicos que afetam o processo de pelotas auto-redutoras de minérios de ferro aglomeradas com cimento, ressalta que a degradação durante o processo de redução é bastante conhecida pelos fenômenos de crepitação e inchamento.

O pesquisador explica as correlações entre grau de redução e índice de inchamento máximo para diversas temperaturas de redução em atmosfera de $\text{CO}_{(g)}$, 50 % $\text{CO}_{(g)}$ + 50 % $\text{H}_2_{(g)}$; e $\text{H}_2_{(g)}$ puro. Confirma, portanto, que um dos principais

fenômenos associados ao inchamento, é a transformação de fase de uma estrutura mais compacta da hematita (sistema trigonal - classe hexagonal escalonoedral) para uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) da wustita, podendo chegar à expansão volumétrica de mais de 25 %.

Os resultados obtidos por TAKANO [120] são apresentados na Figura 3-24 e mostram que às temperaturas maiores, os índices de inchamento foram maiores, isto é, quanto mais rapidamente forma o “FeO”, maior é o índice de inchamento.

Figura 3-24. Grau de redução para temperaturas de 800 a 1000 °C.

Fonte: (TAKANO, 2017) [120].

Mas uma vez estabelecendo a composição de pelota (agente redutor, tamanho de pelota, granulometria e aglomerante) o que pode ser feito TAKANO [120] adverte que o inchamento durante a redução é o fenômeno que mais afeta na degradação da resistência de pelotas de minérios de ferro. Este inchamento depende da mineralogia, da porosidade, teores e composição da ganga, da natureza dos redutores e suas composições, da cinética de redução, do teor de óxido de cálcio, da resistência antes da redução, entre outros.

Em estudos de inchamento de pelotas auto-redutoras de minério de ferro utilizando: coque, carvão vegetal e carvão vegetal mais cal, a uma temperatura de 950 °C e atmosfera inerte (ILJANA[121] apud [120] TAKANO comparou a porcentagem de

inchamento para três misturas. No gráfico da Figura 3-25 pode-se observar a influência da cal para aumentar o inchamento das pelotas de minério de ferro nessa temperatura.

Figura 3-25. Inchamento das pelotas auto-redutoras de minério de ferro utilizando-se coque, carvão vegetal e carvão vegetal mais cal, reduzidas a 950 °C em atmosfera inerte.

Fonte: (TAKANO,2017). [120]

Por último, TAKANO [120] apontou que o inchamento decorrente da formação de ferro filamentar (*“whisker”*) é mais propenso em pelotas auto-redutoras aglomeradas com cimento e aglomerado com a utilização de carvão vegetal como redutor. A formação e crescimento definido desses filamentos ocorre nas temperaturas de 950-1050 °C. Por outro lado, os minérios pobres e a recuperação de resíduos contendo óxidos de ferro por autoredução, em virtude de conter muita impureza (*“ganga”*), minimiza o efeito da degradação por inchamento durante a redução [35] [120]. Alguns autores como MOURÃO [18] propõem que o Ca contido no cimento Portland, usado como aglomerante de pelotas auto-redutoras, pode favorecer a formação de filamentos do ferro. Segundo MANTOVANI [35], a teoria sugerida anteriormente parece não ser cabível. No caso das pelotas auto-redutoras da PAE, pois o cálcio se encontra em solução sólida nos óxidos de ferro.

MANTOVANI [35] analisou o fenômeno de inchamento em pelotas de PAE com e sem cimento Portland como aglomerante e submetidas à diferentes ciclos térmicos interrompidos. As pelotas sem aglomerante não sofreram inchamento catastrófico, enquanto que, as pelotas com aglomerante apresentaram uma leve variação volumétrica. MANTOVANI [122] já tinha publicado sobre a existência de uma correlação entre a temperatura e o tempo de permanência da pelota nesta temperatura para que ocorresse o inchamento catastrófico, inchamento com a variação volumétrica superior a 30 %.

3.8.3. Crepitação.

Crepitação pode ser definida como a desintegração das pelotas auto-redutoras, geralmente com um som audível, que ocorre quando elas são aquecidas.

A desagregação é causada pela geração gasosa e depende da intensidade de aquecimento, da porosidade dos grânulos e da resistência mecânica. MANTOVANI [119] explica que as fontes de fases gasosas nas pelotas auto-redutoras são muitas: o teor de umidade da pelota curada; a água quimicamente combinada com a PAE; a água quimicamente combinada com o aglomerante; a matéria volátil do agente redutor e, finalmente, as fases gasosas geradas durante o processo de redução. Adiciona ainda que, quando a taxa de geração de fase gasosa dentro da pelota é maior do que ela pode liberar, a pelota fratura-se ou mesmo explode, pois há uma pressão tolerável para cada tipo de pelota.

A crepitação ocorre uma única vez em cada partícula de forma que, uma vez submetida ao choque térmico ou pré-tratamento térmico, não será verificada uma nova degradação granulométrica. destaca-se a importância da secagem e do tratamento térmico da matéria granulada para uso em reatores de redução.

Fatores que incentivam a crepitação:

- A porosidade fechada, a qual pode ser controlada pela compactação e resistência mecânica da pelota;
- Quantidade de fases que pode ter a pelota durante seu aquecimento. [123].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Matérias - Primas.

4.1.1. PAE.

A poeira de aciaria elétrica usada foi doada pela empresa Votorantim (atual Nexa). Uma vez homogeneizada, foi realizado quarteamento da PAE para redução e seleção de amostras para caracterização e posteriores procedimentos da pesquisa. A caracterização da PAE é apresentada nos resultados de caracterização das matérias - primas.

4.1.2. Redutor.

Carvão vegetal e coque de petróleo foram empregados como fontes de carbono para a redução carbotérmica. A caracterização dos redutores é apresentada nos resultados de caracterização das matérias - primas.

4.1.3. Aglomerantes.

A mistura padrão foi aglomerada com 4 % de Ca(OH)_2 + 4 % de xarope de glicose (porcentagem em peso). Essa é a mistura utilizada pela empresa Votorantim (Nexa) para o processo de aglomeração das pelotas auto-redutoras.

Foram testados outros aglomerantes: bórax e metassilicato de sódio pentahidratado nas proporções de 1,0 e 1,5 % em massa de matéria - prima.

a) Ca(OH)_2 + xarope de glicose .

Xarope de glicose: O xarope de glicose utilizado é um resíduo da fabricação de balas, doado pela Soares Oliveira Ambiental. A caracterização do xarope de glicose empregado apresenta-se na Tabela 4-1. Os ensaios foram realizados pelo Laboratório de Análises CTC (Centro de Tecnologia Canavieira).

Tabela 4-1. Caracterização do xarope de glicose de açúcar usado como aglomerante.

Característica	Valor
Acidez Total – (ácido acético)	0,10 %
Açúcares totais	55,90 %
Cinzas	2,71 %
Densidade	1,40 kg/L
pH	10,00
Viscosidade	29,71 cps

Hidróxido de cálcio: A caracterização do Ca(OH)_2 utilizado como aglomerante em mistura com o xarope de glicose é apresentada na Tabela 4-2.

Tabela 4-2. Caracterização do hidróxido de cálcio como aglomerante.

Limites	Valor (%)
Teor Ca(OH)_2	95,00
Cl	0,100
Pb	0,003
Fe	0,050
Magnésio e sais básicos como sulfatos	4,800

b) Metasilicato de sódio penta hidratado.

A Tabela 4-3 mostra a caracterização do silicato de sódio pentahidratado testado como aglomerante para as pelotas auto-redutoras de PAE. A porcentagem de SiO_2 , foi considerada nos cálculos cinéticos.

Tabela 4-3. Caracterização do metassilicato pentahidratado testado como aglomerante.

Item Analisado	Parâmetros		Encontrado
Na ₂ O	28,50	30,00	29,80
% SiO ₂	27,50	30,00	28,90
Relação SiO ₂ /Na ₂ O	0,96	1,00	0,96
% Sólidos Totais	56,00	60,00	58,70
% Umidade	40,00	44,00	41,29

c) Tetraborato de Sódio Decahidratado (Bórax).

O bórax utilizado como aglomerante das pelotas auto-redutoras de PAE, foi o tetraborato de sódio decahidratado da marca Neon. As especificações são apresentadas na Tabela 4-4.

Tabela 4-4. Caracterização do tetraborato de sódio decahidratado testado como aglomerante.

Determinação	Especificação	Resultados
Fe	≤ 10 ppm	10 ppm
Cl	≤ 0,02 %	0,02 %
Pb	≤10 ppm	10 ppm
pH da solução 4 % a 25 °C	9,0 – 10,0	9,4

4.1.4. Adições de SiO₂ e CaO.

A basicidade binária (BB) (%CaO / %SiO₂) da mistura a ser reduzida, foi ajustada por adições de microsilica como fonte de SiO₂ para diminuir a BB e de adições de Ca(OH)₂ como fonte de CaO para aumentá-la, considerando as porcentagens desses compostos na PAE como recebida. Na Tabela 4-5, apresentam-se os teores compostos de SiO₂ e CaO na PAE como recebida, na microsilica e nos aglomerantes testados (bórax e metassilicato pentahidratado).

Tabela 4-5. Teor de CaO e SiO₂, nas matérias primas.

Composto	PAE (%)	Metasilicato de Sódio (%)	Micro sílica (%)	Ca (OH) ₂ (%)
CaO	11,90	0,00	0,00	95,00
SiO ₂	5,58	28,90	85,00	0,00

A PAE estudada apresenta uma BB de 2,15. Para avaliar a influência da BB no processo de auto-redução escolheu-se um ponto acima e outro abaixo da BB padrão, para isso, calculou-se adições de SiO₂ e CaO para atingir BB de: 0,5; 2,0 e 3,5. Na Tabela 4-6 encontram-se os valores das quantidades adicionadas para o controle da basicidade binária.

Tabela 4-6. Adições de CaO e SiO₂ para controle da Basicidade Binária.

BB desejada (%CaO/%SiO ₂)	Adição de SiO ₂ mistura bórax (%)	Adição de SiO ₂ mistura Metasilicato (%)	Adição de SiO ₂ mistura xarope de glicose + Ca(OH) ₂ (%)	Adição de Ca(OH) ₂ mistura bórax (%)	Adição de Ca(OH) ₂ mistura Metasilicato (%)	Adição de Ca(OH) ₂ Mistura xarope de glicose + Ca(OH) ₂ (%)
0,5	21,44	21,15	28,68	0,00	0,00	0,00
2,0	0,44	0,14	2,23	0,00	0,00	0,00
3,5	0,00	0,00	0,00	10,57	11,77	6,34

a) Ca(OH)₂.

Como fonte de CaO foi usado Ca(OH)₂, marca Vetec, o mesmo que foi utilizado como aglomerante misturado com o xarope de glicose. A composição e especificações foram apresentadas na Tabela 4-2.

b) Microsílica.

A microsíllica usada para as adições de SiO₂ é a Elkem Microsílica grau 920, certificada com a norma ISO 9001:2008 [124]. A composição química e as

propriedades físicas avaliadas conforme os requerimentos estabelecidos na norma ASTM C 1240-14, são apresentados na Tabela 4-7.

Tabela 4-7. Características físicas e químicas da Microsílica Elkem grau 920 [125].

Característica	Especificação
Forma	Pó amorfo ultrafino (pó respirável)
Cor	Cinza
Ponto de Fusão (°C)	1550-1570
Solubilidade (água)	Insolúvel / ligeiramente solúvel
Densidade aparente (kg / m ³)	Aprox.: 150-700
Superfície específica (m ² / g)	15-30
Tamanho de partícula, média (µm)	≈ 0,15 (menos de 0,1 % de partículas primárias > 45 µm)

4.2. AGLOMERAÇÃO – PELOTIZAÇÃO.

As pelotas auto-redutoras foram feitas manualmente, com um diâmetro de 10,0 mm e uma massa de aproximadamente 1,0 g.

A secagem das matérias - primas foi feita em estufa a 150 °C antes de serem homogeneizadas no misturador TURBULA de WAB.

Após a pelletização, as pelotas foram levadas à estufa e mantidas a 100 °C antes da redução carbotérmica para eliminação de umidade.

Na Figura 4-1, apresenta-se as matérias - primas e o misturador TURBULA, onde foram homogeneizadas por 20 minutos.

Figura 4-1. Matérias - primas a utilizar na aglomeração das pelotas e misturador TURBULA.

Fonte: a) da autora. b) (BACHOFEN, 2016) [126].

4.3. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.

As avaliações do comportamento cinético, mecânico e as mudanças microestruturais foram feitas tanto para a mistura padrão, variando o redutor e a temperatura isotérmica de redução, quanto para o desenho de experimentos, variando o aglomerante, o redutor, a temperatura e a basicidade binária.

a) Mistura Padrão.

Desenvolveu-se através de uma série de 10 experimentos variando a temperatura entre 450 °C e 1150 °C. As pelotas foram avaliadas antes e depois de cada tratamento térmico. Na Tabela 4-8 apresenta-se o Desenho de Experimentos (DOE) para a mistura padrão.

Tabela 4-8. DOE para tratamentos térmicos da mistura padrão.

Nº	PAE (%)	Aglomerante (%)	Redutor (%)	Temperatura (°C)
1	78,9	Ca(OH) ₂ + Xarope de glicose 4,0	Carvão Vegetal 13,1	450
2				650
3				800
4				1050
5				1150
6	79,9	Ca(OH) ₂ + Xarope de glicose 4,0	Petróleo coque 12,1	450
7				650
8				800
9				1050
10				1150

b) Desenho de Experimentos (DOE).

Empregou-se um delineamento fatorial fracionado 3_{III}⁽⁴⁻²⁾, que é a nona fração do delineamento de 3⁴. O DOE apresentado na Tabela 4-9 engloba as principais variáveis do processo tais como:

- **A** = Tipo de redutor: coque de petróleo, carvão vegetal e a mistura de ambos;
- **B** =Basicidade binária: 0,5, 2,0 e 3,5;
- **C** =Temperatura de redução carbotérmica: 850, 950 e 1050 C;
- **D** =Tipo de aglomerante: Xarope de glicose + Ca(OH)₂ ;
Metasilicato de sódio ;
Bórax.

Tabela 4-9. Desenho de experimentos fatorial fracionado 3_{III}⁽⁴⁻²⁾ .

Nº	Tipo de Redutor	Basicidade Binaria	Temperatura (°C)	Tipo de Aglomerante
1	Carvão Vegetal	0,5	850	Bórax
2	Carvão Vegetal	2,0	950	Xarope de glicose + Ca(OH) ₂
3	Carvão Vegetal	3,5	1050	Metasilicato de sódio
4	50 % Carvão Vegetal + 50 % Coque	0,5	1050	Xarope de glicose + Ca(OH) ₂
5	50 % Carvão Vegetal + 50 % Coque	2,0	850	Metasilicato de sódio
6	50 % Carvão Vegetal + 50 % Coque	3,5	950	Bórax
7	Coque de Petróleo	0,5	950	Metasilicato de sódio
8	Coque de Petróleo	2,0	1050	Bórax
9	Coque de Petróleo	3,5	850	Xarope de glicose + Ca(OH) ₂

4.4. CÁLCULOS DE DOSAGEM.

Calculou-se a porcentagem de carbono estequiométrico para a redução carbotérmica dos óxidos. O conteúdo de cada óxido contido na PAE foi detectado por FRX. Foram consideradas as reações de redução dos óxidos de ferro e de zinco, assim como de chumbo. Na Tabela 4-10 e 4-11 apresentam-se os resultados do carbono estequiométrico necessário para reduzir 100 % dos óxidos considerados, assim como as porcentagens das adições reais dos redutores a serem testados, em função do carbono fixo.

Não foi adicionado excesso de agente redutor nas pelotas, pois a PAE como recebida proporcionou um teor de 3 % de carbono aproximadamente.

Tabela 4-10. Valores do carbono estequiométrico para redução carbotérmica.

Composição Química da PAE				Cálculo do Carbono estequiométrico (%)
Composto	%	Massa molar (g/mol)	Reações	
ZnO	19,40	81,38	$\text{ZnO}_{(s)} + \text{C}_{(s)} = \text{Zn}_{(s)} + \text{CO}_{(g)}$	2,868
Fe_2O_3	37,50	159,69	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{C}_{(s)} = \text{Fe}_{(s)} + 3\text{CO}_{(g)}$	8,454
PbO	1,46	223,20	$\text{PbO}_{(s)} + \text{C}_{(s)} = \text{Pb}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$	0,078
				11,39

Tabela 4-11. Cálculo de carga de redutor (carvão vegetal /coque de petróleo).

Redutor	Carbono fixo (%)	Carga de redutor (%)
Carvão Vegetal	69,00	16,56
Coque de Petróleo	74,37	15,37

a) Mistura Padrão.

A dosagem para a mistura padrão, variando redutor e temperatura isotérmica de redução é apresentada na Tabela 4-12.

Tabela 4-12. Formulação das pelotas auto-redutoras com mistura padrão.

Carvão Vegetal			Coque de petróleo		
Carga	Massa (g)	(% em peso)	Carga	Massa (g)	(% em peso)
PAE	100,00	80,28	PAE	100,00	81,06
CV	16,56	13,30	CP	15,37	12,46
Xarope	4,00	3,21	Xarope	4,00	3,24
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	4,00	3,21	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	4,00	3,24
Total	124,57	100,00	Total	123,37	100,00

b) Desenho de Experimentos (DOE).

A dosagem das matérias-primas para cada uma das nove condições do DOE é apresentada na Tabela 4-13.

Tabela 4-13. Formulação das pelotas auto-redutoras para cada ensaio do DOE.

DOSAGEM DE PELOTAS AUTORREDUTORAS DOE								
1. Carvão Vegetal. 850°C			6. Carvão Vegetal - Coque de petróleo. 950°C			8. Coque de petróleo. 1050°C		
Carga	Massa (g)	(%)	Carga	Massa (g)	(%)	Carga	Massa (g)	(%)
PAE	100,00	71,94	PAE	100	78,41	PAE	100,00	85,60
CV	16,56	11,91	CV + CP	15,96	12,51	CP	15,37	13,15
Bórax	1,00	0,71	Bórax	1,00	0,78	Bórax	1,00	0,85
SiO ₂ (A)	21,44	15,42	Ca(OH) ₂ (A)	10,57	8,28	SiO ₂ (A)	0,44	0,37
Total	139,00	100,00	Total	127,53	100,00	Total	116,81	100,00
2. Carvão Vegetal. 950°C			4. Carvão Vegetal - Coque de petróleo. 1050°C			9. Coque de petróleo. 850°C		
Carga	Massa (g)	(%)	Carga	Massa (g)	(%)	Carga	Massa (g)	(%)
PAE	100	78,87	PAE	100	65,51	PAE	100	77,095
CV	16,56	13,06	CV + CP	15,96	10,45	CP	15,37	11,850
Xarope	4	3,15	Xarope	4	2,62	Xarope	4	3,084
Ca(OH) ₂	4	3,15	Ca(OH) ₂	4	2,62	Ca(OH) ₂	4	3,084
SiO ₂ (A)	2,23	1,75	SiO ₂ (A)	28,68	18,78	Ca(OH) ₂ (A)	6,34	4,888
Total	126,79	100,00	Total	152,64	100,00	Total	129,71	100,000
3. Carvão Vegetal. 1050°C			5. Carvão Vegetal - Coque de petróleo. 850°C			7. Coque de petróleo. 950°C		
Carga	Massa (g)	(%)	Carga	Massa (g)	(%)	Carga	Massa (g)	(%)
PAE	100	77,02	PAE	100	85,03	PAE	100	72,45
CV	16,56	12,76	CV + CP	15,96	13,57	CP	15,37	11,13
Metasilicato de Sódio	1,5	1,16	Metasilicato de Sódio	1,5	1,27	Metasilicato de Sódio	1,5	1,08
CaOH ₂ (A)	11,77	9,07	SiO ₂ (A)	0,14	0,11	SiO ₂ (A)	21,15	15,32
Total	129,83	100,00	Total	117,6	100,00	Total	138,02	100,00

(A): Adicionado para controle da basicidade.

4.5. CÁLCULOS CINÉTICOS.

Os cálculos de fração de reação, energia de ativação e os modelos cinéticos testados, foram realizados na faixa de 450 a 1150 °C para as pelotas com a mistura padrão, e 850 a 1050 °C para as pelotas do DOE. A perda de massa máxima foi calculada antes e depois de 990 °C, uma vez feito o cálculo da temperatura aproximada na qual acontece a redução do ZnO, como é apresentado na Tabela 4-14. Os dados termodinâmicos foram obtidos do livro “Dados termodinâmicos para Metalurgistas” [127].

Tabela 4-14. Cálculo termodinâmico da temperatura de decomposição do ZnO.

Reação < > sólido; { } líquido; () gás.	$\Delta G^\circ = A+BT$ em cal	
	A	B
$(CO) = <C> + 1/2 (O_2)$	26810	21,03
$<ZnO> = (Zn) + 1/2 (O_2)$	-83100	23,57
$<ZnO> + <C> = (Zn) + (CO)$	-56290	44,60

4.5.1. Fração de reação.

Usando os dados da perda de massa a cada trinta segundos durante a redução carbotérmica, foi calculada a fração de reação das pelotas auto-redutoras de PAE considerando as porcentagens de matéria volátil, umidade, carbono fixo e os oxigênios dos óxidos envolvidos nas reações de oxi-redução, assim como os tempos em que terminam as reações destes saindo completamente da pelota. A seguir são apresentadas as equações (21 e 22) utilizadas para o cálculo da Fração de reação (α).

$$(\alpha) = \frac{m(t)}{P_{m\acute{a}x}} \quad (21)$$

$$P_{m\acute{a}x} = m_{Vol\acute{a}teis} + m_{Umidade} + m_{Cfixo} + m_{Oxig\acute{e}nios} \quad (22)$$

Onde:

$m_{(t)}$ = Perda de massa da pelota no tempo t ;

$P_{m\acute{a}x}$ = Perda máxima da pelota;

$m_{Vol\acute{a}teis}$ = Perda de massa relativa a mteria volátil da PAE e do redutor;

$m_{Umidade}$ = Perda de massa relativa a umidade da mistura;

m_{Cfixo} = Perda de massa relativa ao carbono fixo da mistura;

$O_{xig\acute{e}nios}$ = Perda de massa relativa de gass oxigênios.

3.5.1.1. Considerações para cáculo de fração de reação.

Os cculos de perda máxima foram feitos segundo as condições para cada experimento tanto para a mistura padrão, quanto para o DOE. A fração reagida em cada ensaio é apresentada no capitulo dos resultados.

Foram considerados os seguintes eventos:

- Material volátil da PAE, coque de petróleo e carvão vegetal;
- Quantidade de SiO_2 presente no metassilicato de sódio, assim como a SiO_2 adicionada para controle de basicidade;
- Perda de água do hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) utilizado como aglomerante e/ou adicionado para controle de basicidade. Perda de água do metassilicato pentahidratado ($SiO_3 Na_2O \cdot 5H_2O$) e do bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$);
- Evaporação da água do xarope de glicose;
- Carbono estequiométrico necessário para reduzir 100 % os óxidos de ferro, zinco e chumbo, assim como o carbono em excesso contido na PAE como recebida.

4.5.2. Modelo cinético.

Considerando a redução carbotérmica da pelota esférica sólida, em temperaturas isotérmicas, foram testados três modelos cinéticos baseados na revisão bibliográfica, estes são:

- Modelo de reação química de interface-simetria esférica;

$$kt = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \quad (17)$$

- Modelo exponencial de reação contínua;

$$kt = -\ln(1 - \alpha) \quad (20)$$

- Modelo do núcleo não reagido para partículas esféricas de tamanho constante, com controle por difusão na camada de produto.

$$kt = 1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \quad (18)$$

Onde

k: constante cinética.

α : fração reagida.

4.5.3. Método de tempo reduzido.

O método de tempo reduzido foi utilizado para verificar quais das três equações cinéticas apresentadas anteriormente representam melhor a série de dados experimentais obtidos na redução carbotérmica das pelotas, [128].

Dado

$$kt=f(\alpha) \quad (23)$$

$$k t_{(\alpha)}=f(\alpha^*) \quad (24)$$

Onde

$f(\alpha)$: função da fração reagida α , para qualquer $t_{(\alpha)}$.

$f(\alpha^*)$: função da fração reagida α^* , para qualquer $t_{(\alpha^*)}$.

$t_{(\alpha^*)}$: tempo necessário para atingir-se a fração reagida α^* .

Assim,

$$\frac{Kt}{Kt_{(\alpha^*)}} = \frac{f(\alpha)}{f(\alpha^*)} \quad (25)$$

Sendo o tempo reduzido (t_r) a relação:

$$t_r = \frac{f(\alpha)}{f(\alpha^*)} \quad (26)$$

Fixando-se α^* como a fração reagida até 50 %, foi obtido o tempo reduzido para cada valor de α e, posteriormente, construiu-se um gráfico de α versus t_r para os três modelos testados como é apresentado no gráfico da Figura 4-2.

Figura 4-2. Método de tempo reduzido. Gráfico teórico dos modelos testados para $t_{0,5}$.

Fonte: Da autora.

Depois foram plotados os dados experimentais no mesmo gráfico, calculando-se o tempo reduzido para cada fração de reação, fixando-se como base a mesma fração de reação utilizada no gráfico “teórico”. Os pontos experimentais que coincidiram com a curva de uma das funções foram os correspondentes à função do modelo cinético que representa bem os dados experimentais.

4.6. TRATAMENTOS TÉRMICOS.

4.6.1. Redução Carbotérmica.

A redução carbotérmica das pelotas foi feita em forno tubular, com uma pelota por vez, sob atmosfera de argônio (99,99 %) com um fluxo de 0,08 m³/h. O tempo do tratamento térmico foi medido a partir do momento em que a pelota estava na zona mais quente do tubo, onde a temperatura é medida com um termopar tipo K, até estabilizar a perda de massa causada pela eliminação de gases adsorvidos, perda de voláteis e saída do vapor de metal e gás (CO_(g) e CO_{2(g)}). Posteriormente, a pelota foi resfriada na região fria do forno por 20 min com um aumento da vazão de Argônio para 0,16 m³/h.

A perda de massa foi medida com ajuda de uma balança na qual é pendurada uma gaiola de arame inoxidável, como é apresentado no diagrama esquemático da Figura 4-3. Os ensaios de redução carbotérmica foram realizados no Laboratório de Auto Redução e Fusão Redução - LABRED do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP (PMT).

Figura 4-3. Diagrama esquemático do forno tubular e imagem do forno real.

Fonte: Da autora.

4.6.2. Tratamento térmico para avaliação do comportamento mecânico.

O comportamento mecânico das pelotas de PAE durante a auto-redução no forno Waelz é afetado por aspectos fenomenológicos, como a porosidade, inchamento e velocidade de reação, assim como a correlação com a microestrutura e a cinética de redução.

Foi avaliado o comportamento mecânico em função da temperatura no processo de autoredução, para pelotas com a mistura 2 do DOE apresentado na Tabela 4-13 (pagina96), aglomeradas com xarope de glicose + $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A partir da análise térmica diferencial (DTA) da mistura, foi escolhida as temperaturas críticas para as análises de inchamento e resistência à compressão das pelotas tratadas termicamente.

O ciclo térmico constituiu na redução das pelotas desde temperatura ambiente sob atmosfera de argônio, com uma vazão de $0,08 \text{ m}^3/\text{h}$ e uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; uma vez atingida a temperatura em análise, esta foi mantida por uma hora, esperando

que nesse tempo aconteçam as reações esperadas termodinamicamente. Posteriormente foram realizadas análises de inchamento e resistência à compressão. As temperaturas analisadas no ciclo térmico são apresentadas na Tabela 4-15.

Tabela 4-15. Ciclo térmico para análise de inchamento e resistência a compressão.

Mistura	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)	T6 (°C)
2	300 (1h)	500 (1h)	700 (1h)	850 (1h)	950 (1h)	1050 (1h)

4.7. ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO E EQUIPAMENTOS

Para caracterizar as matérias - primas e as pelotas antes e depois dos tratamentos térmicos, realizaram-se análises químicas, mineralógicas, granulométricas, e análise imediata. Para realizar as análises utilizaram-se os seguintes equipamentos e técnicas de caracterização:

4.7.1. Análise química.

Na caracterização química, os teores apresentados foram determinados em amostras prensadas, na calibração STD-1 (Standardless), relativa à análise dos elementos químicos compreendidos entre flúor e urânio, em espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX).

A análise química da PAE foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LTC) do Departamento de Engenharia de Minas da USP (PMI) por meio de uma análise semiquantitativa. O ensaio foi realizado em um espectrômetro por fluorescência de raios X Advanced da marca Panalytical (Figura 4-4). A perda ao fogo (PF) foi efetuada a 1050 °C por uma hora.

No mesmo laboratório foi analisado o teor de ferro total na PAE, assim como as porcentagens de Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Para a análise de ferro total, foi fundida uma amostra de PAE com tetraborato de lítio anidro, na calibração FER-2 (Minérios de ferro), relativa a análise quantitativa por comparação com materiais de referência certificados, em espectrômetro de FRX. A perda ao fogo foi efetuada a 1020 °C por duas horas.

Conjuntamente foi feita a análise de Fe^{2+} por volumetria, através da dosagem de ácidos de concentração conhecida (solução padrão), os quais foram consumidos pela reação com o analito (PAE).

Figura 4-4 Espectrômetro por fluorescência de raios X. Advanced da marca Panalytical.

Fonte: (PANalytical, 2018) [129].

4.7.2. Análise Mineralógica.

Esta técnica foi utilizada para fazer análise mineralógica e observar as fases presentes na matéria-prima (PAE) e nas pelotas depois de reduzidas. A formação ou a extinção de fases podem ser observadas pelos picos plotados no difratograma.

Amostras de PAE bruta, bem como de pelotas antes e após a redução, foram analisadas em um difratômetro Bruker (Figura 4-5) com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda: 1,54178 \text{ \AA}$). O software utilizado para a caracterização mineralógica por meio da identificação de fases foi o HighScore Plus da Panalytical.

As análises foram conduzidas no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) do Instituto de Geociências da USP.

Figura 4-5. Difratômetro de raios X da Bruker.

Fonte: (BRUKER, 2018) [130].

4.7.3. Análise granulométrica.

A análise granulométrica da PAE é necessária tanto para avaliar a distribuição do tamanho como o diâmetro médio das partículas.

Para realizar a análise granulométrica, foi usado um analisador de partículas a laser Helos, localizado no Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência no Departamento de Engenharia Civil da Universidade de São Paulo LME/POLI/USP.

Esse equipamento se baseia no espalhamento de luz ocasionado pelas partículas quando um feixe de raio laser incide sobre as mesmas. As amostras foram introduzidas em um banho de álcool isopropílico no ultrassom durante cinco minutos, O analisador de partículas é apresentado na Figura 4-6.

Figura 4-6. Analisador de partículas granulômetro a laser Helos.

Fonte: Da autora.

4.7.4. Análise microestrutural e EDS.

A microestrutura foi avaliada por micrografias em diferentes aumentos obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura de emissão de campo CSEM-FEG INSPECT F50 por elétrons retroespalhados com uma tensão de aceleração de 20 kV. Utilizou-se a sonda de EDS para fazer análise química semiquantitativa, pontual e em diferentes áreas e posteriormente avaliar o teor de zinco antes e depois da redução carbotérmica. O equipamento utilizado é o apresentado na Figura 4-7.

Figura 4-7. Microscópio Eletrônico de Varredura de emissão de campo CSEM-FEG INSPECT F50.

Fonte: Da autora

4.7.5. Análises imediatas

A análise imediata é de caráter imprescindível na caracterização de materiais carbonosos. Esse procedimento é utilizado para determinar os teores de cinzas, matéria volátil, umidade e carbono fixo presentes na composição das matérias primas. As análises foram realizadas no Laboratório de Auto Redução e Fusão Redução - LABRED localizado no PMT/USP, adaptadas das normas ASTM D3172 – 07a [131], ASTM D3175 – 11 [132], ASTM D3173 – 11 [133] e ASTM D3174 – 12 [134].

4.7.6. Análise térmico diferencial (DTA - TG).

As mudanças de fases na PAE devido aos tratamentos térmicos aos quais as pelotas são submetidas, foram avaliadas com ajuda da análise termogravimétrica feita no Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e Compósitos - LM²C², localizado no PMT/USP. O equipamento utilizado foi o NETZSCH STA 409 (Figura 4-8) e a rampa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min, em atmosfera de argônio. As amostras foram submetidas a tratamento térmico até 1200 °C, para observação de possíveis transformações de fases e avaliação da perda de massa.

Figura 4-8. NETZSCH STA 409.

Fonte: Da autora.

4.7.7. Análise elementar C-H-N.

As porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio na PAE e nos redutores foram determinadas através da análise elementar utilizando o método de Pregl-Dumas, em que as amostras ficaram sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector TCD (detector de condutividade térmica).

Para realizar a análise elementar C-H-N, foi utilizado um analisador elementar Perkin Elmer 2400 series (Figura 4-9), localizado no Centro Analítico de Instrumentação no Instituto de Química da USP.

Figura 4-9. Analisador elementar Perkin Elmer 2400 series.

Fonte: (PerkinElmer, 2018) [135].

4.7.8. Resistência à compressão.

Para avaliação da resistência à compressão das pelotas a verde e após a redução carbotérmica, utilizou-se a máquina universal KRATOS (Figura 4-10) com célula de carga de 50 kgf a uma velocidade de 0,25 mm/min, adequando a norma ASTM E382- 12 “*Standard Test Method for Determination of Crushing Strength of Iron Ore Pellets*”.

Figura 4-10. Máquina universal KRATOS. Ensaio de resistência à compressão.

Fonte: Da autora.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS.

5.1.1. Poeira de Aciaria Elétrica (PAE).

a) Análise química por fluorescência de raios X (FRX).

A Tabela 5-1 apresenta a análise química elementar da PAE bruta, através da técnica FRX.

Tabela 5-1. Composição química da PAE.

Elemento ou Composto	Porcentagem (%)
Fe ₂ O ₃	37,50
ZnO	19,40
CaO	11,90
SiO ₂	5,58
Cl	2,37
MnO	1,74
PbO	1,46
K ₂ O	1,46
MgO	1,26
SO ₃	0,89
Al ₂ O ₃	0,70
Cr ₂ O ₃	0,28
CuO	0,23
Br	0,20
P ₂ O ₅	0,20
TiO ₂	0,12
SnO ₂	0,06
BaO	0,05
SrO	0,04
NiO	0,02
Perda ao Fogo	14,50

Os resultados da composição química mostram que os principais constituintes da PAE analisada são o zinco, com percentual de 19,40 %, e o ferro com 37,50 %.

De acordo com o intervalo de composição de pós gerados em aciarias elétricas (Tabela 3-1), que varia principalmente segundo o tipo de aço a ser produzido, além

da quantidade de sucata e adições que constituem parte da carga dos fornos, a PAE analisada apresentou uma composição similar àquelas geradas na fusão de sucata com alta quantidade de aço carbono, que possuem teores de Zn entre 11,12 – 26,9 % e de Fe entre 24,9 – 46,9 %; muito maiores com relação aos pós de aço inoxidável [38].

O teor de SiO_2 de 5,58 %, assim como a porcentagem do CaO de 11,9 %, são os responsáveis pela basicidade binária da PAE, sendo esta de 2,13 %.

O cloro é um elemento comumente encontrado nas poeiras de aciaria elétrica. Na PAE analisada o percentual desse elemento é considerável, com 2,37 %. O cloro é introduzido no FEA principalmente pela matéria orgânica que contamina a sucata, concentrando-se nas emissões do processo, principalmente na saída dos fumos e poeiras, sob a forma de cloretos alcalinos [42].

Observar-se também a que a composição química da PAE contém 1,46 % de potássio, metal alcalino com alta afinidade pelo cloro e elevada tendência de formar cloreto de potássio (KCl). Portanto, possivelmente o cloro e o potássio encontrados na composição química da PAE, encontram-se na forma de cloreto de potássio.

Finalmente pode-se observar no resultado de FRX que a PAE como recebida apresenta uma porcentagem de perda ao fogo de 14,50 %. Essa perda pode estar associada à desidratação de hidróxidos como o Ca(OH)_2 , e a volatilização de material orgânico com conteúdo de cloretos e/ou carbono.

Devido à composição química variada e complexa da PAE, realizaram-se análises de MEV com a microsonda de EDS em diversas áreas da amostra para identificação dos elementos químicos que estão formando os óxidos que compõem a poeira.

Na Figura 5-1 e Figura 5-2 estão os resultados das análises semiquantitativas por EDS que foram realizadas na PAE. Pode-se observar a presença de zinco, ferro, silício, chumbo, cálcio, manganês, potássio, sódio, cloro, cromo, oxigênio, entre outros elementos.

Figura 5-1. Composição química semiquantitativa da PAE por análise de EDS.

Figura 5-2. Composição química semiquantitativa da PAE por análise de EDS.

b) **Análise química do Fe^{2+} e Fe^{3+} .**

Na Tabela 5-1 (pagina 110), o ferro foi reportado como (Fe^{3+}). A valência do ferro na PAE como recebida foi conferida por meio da análise química do ferro total na PAE, considerando que a porcentagem de ferro total seja a somatória do (Fe^{2+}) + (Fe^{3+}). Apresentado na Tabela 5-2 (pagina 114), os resultados da análise de ferro mostram a porcentagem do ferro total e o ferro (Fe^{2+}). O teor do ferro na forma de FeO (Fe^{2+}) por meio da análise quantitativa na amostra digerida com ácidos e dosados por volumetria foi de 1,45 %, na mesma amostra da qual se realizou a análise de ferro total. Subtraindo o valor do Fe^{2+} (1,45 %) do ferro total (25,80 %), determina-se que o conteúdo de ferro (Fe^{3+}) na análise química foi de 24,35 %.

$$25,80 \% (\text{ferro total}) = 1,45 \% . (\text{Fe}^{2+}) + 24,35 \% (\text{Fe}^{3+}).$$

Tabela 5-2. Análise química do ferro total na PAE.

Elemento ou Composto	Porcentagem (%)
Fe	25,80
SiO ₂	3,81
Al ₂ O ₃	0,76
P	0,14
Mn	1,34
TiO ₂	0,11
CaO	11,90
MgO	2,52
Na ₂ O	8,34
K ₂ O	1,56
Cr ₂ O ₃	0,26
Perda ao Fogo	12,00

Portanto, segundo a análise química do ferro, o ferro está majoritariamente com uma valência de Fe³⁺ na PAE estudada, ou seja, encontra-se na forma de hematita (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) e/ou ferrita de zinco (ZnO.Fe₂O₃).

c) Difração de raios X.

A Figura 5-3 mostra os resultados da análise mineralógica realizada na amostra de PAE bruta.

Entre as formações mineralógicas encontradas na análise de difração por raios-X do resíduo, de maior abundância são os espinélios frankilinita (ZnO.Fe₂O₃), e magnetita (Fe₃O₄), juntamente com a zincita (ZnO), como esperado.

Segundo GRILLO [112], a magnetita é uma das espécies mais abundantes na poeira de aciaria elétrica, ocorrendo tipicamente na forma de esferas. É importante observar que as fases frankilinita e magnetita apresentam-se com picos sobrepostos.

Figura 5-3. Difratograma da PAE como recebida.

As fases de quartzo (SiO_2), litargírio (PbO), cal (CaO) e portlandita Ca(OH)_2 também foram detectados pela difração de raios X como fases secundárias. Esta última pode ser atribuída ao fato de que a PAE pode ganhar umidade e hidratando o CaO , dependendo do tempo e das condições as quais ela fica exposta no armazenamento.

d) Análise granulométrica.

A distribuição granulométrica da PAE é mostrada na Figura 5-4 e pode-se observar que o tamanho das partículas da PAE encontra-se na faixa de $0,12\ \mu\text{m}$ até $50\ \mu\text{m}$ aproximadamente, com D_{50} em $2,9\ \mu\text{m}$, observado a partir do gráfico de frequência acumulada. As partículas podem estar aglomeradas, devido ao grau de hidratação da PAE, assim como pelo tamanho reduzido das partículas, podendo influenciar a análise granulométrica, já que os pequenos aglomerados podem ser analisados como uma partícula.

Figura 5-4. Distribuição granulométrica da PAE.

Segundo caracterizações feitas por TELLES [24], MAHADO [16] e GRILLO [51], os resultados da PAE estudada no presente trabalho, apresentados na Figura 5-4, estão dentro do intervalo que se encontram as poeiras de aciaria elétrica.

Como mencionado na revisão bibliográfica, as partículas de PAE cobrem uma ampla gama de tamanhos. A poeira caracterizada estabelece-se então nas duas categorias de partículas propostas por GUÉZENNEC. et al. [25], tendo mais do 50 % de partículas mais finas, ou seja, abaixo de 20 µm.

e) Análise morfológica.

Na Figura 5-5 são apresentadas duas micrografias (aumento de 150.000 e 30.000) da PAE como recebida, pode-se observar que a forma predominante nas partículas é a esférica.

Esta morfologia é predita pelo principal mecanismo de formação da PAE, ou seja, pela explosão das bolhas de monóxido de carbono, as quais a sua vez, ejetam pequenas bolhas de metal líquido, conforme foi mostrado na revisão bibliográfica [25] -[31].

Pode-se notar também que o tamanho das esferas maiores é de aproximadamente 1 µm e que abaixo desse tamanho está a média das partículas da

PAE, as quais estão aglomeradas como pode ser visto nas imagens *a* e *b* da Figura 5-5. Esses resultados coincidem com os apresentados por NYIRENDA [8] e HECK [1], que reportaram a presença de aglomerados de partículas finas com tamanhos entre 20 μm e 1000 μm nas PAE caracterizadas.

Figura 5-5. Imagens da morfologia da PAE por meio de MEV com elétrons secundários.

Na imagem *b* pode-se observar partículas com formato angular, ricas em zinco e oxigênio, consideradas como zincita (ZnO), coincidindo com as observações feitas por SOFILIC [39] e SILVA. [49].

Finalmente a imagem *d* mostra formação de dendritas ricas em ferro no interior de uma partícula esférica de PAE. A formação dendrítica nas partículas da poeira de aciaria elétrica, observada também por autores como MANTOVANI [35] e MACHADO [16], é resultado da rapidez do resfriamento das partículas desde o momento em que são ejetadas do banho líquido, segundo ROSSI e PERIN apud SILVA [49].

f) Análises de umidade, matéria volátil e elementar.

A Tabela 5-3 mostra a análise imediata da poeira de aciaria elétrica, assim como os teores de hidrogênio, nitrogênio e carbono.

Tabela 5-3. Análises de umidade, material volátil e elementares da PAE.

Umidade %	Matéria Volátil (%)	C (%)	H (%)	N (%)
1,16 ± 0,10	11,24 ± 1,20	2,28	0,06	0,01

A porcentagem de matéria volátil da PAE é considerável e pode estar associada à desidratação do hidróxido de cálcio e à volatilização dos cloretos do chumbo e do zinco metálico presentes na PAE como recebida. A umidade, embora possa variar dependendo das condições de armazenamento da PAE, encontra-se levemente acima do intervalo, publicado por NYIRENDA de 1 a 0,3 %.

Observando a Tabela 5-3, o percentual de hidrogênio e nitrogênio pode ser considerado desprezível, mas o teor de carbono não, já que pode acontecer redução carbotérmica dos óxidos com o redutor disponível na PAE.

Após a análise de matéria volátil da PAE, feita sob atmosfera de argônio 99,99 % a 900 °C, foi observada a solidificação de voláteis na forma de finas agulhas brancas no cadinho de alumina, como pode ser observado na Figura 5-6. Esse material foi posteriormente caracterizado por MEV e EDS.

Figura 5-6. Material solidificado no cadinho sob atmosfera inerte a 900 °C.

Na Figura 5-7 são apresentados os resultados da caracterização morfológica das “agulhas brancas”, feita no microscópio eletrônico de varredura, assim como da análise química por dispersão de energia. Pode-se observar claramente a estrutura hexagonal típica do óxido de zinco. A morfologia destes depósitos de ZnO dependem da temperatura (progressiva, intermediária e final) e da relação CO/CO₂.

O resultado de EDS mostrou os picos característicos de zinco e oxigênio, o carbono pode ser desprezado, já que corresponde a fita condutora do porta amostra.

A formação das “agulhas brancas” pode ser por oxidação do zinco metálico contido na PAE pelos oxigênios disponíveis depois da desidratação do Ca(OH)₂. Por outro lado, o ZnO_(s) também pode ter sido formado a partir da oxidação do zinco com o CO₂ disponível nesta temperatura, segundo a reação de Boudouard.

Figura 5-7. Imagens de MEV mostrando a estrutura hexagonal de óxido de zinco confirmada pela análise EDS.

g) Análise térmica diferencial (DTA - TG).

Na Figura 5-8 estão os resultados das análises termogravimétrica e térmica diferencial, feitas na PAE sob atmosfera de argônio. No gráfico exibido, pode se observar três pontos críticos.

Figura 5-8. Resultado de análises DTA - TG da PAE. Pontos críticos marcados, principais de reações químicas **1)** 420 °C. **2)** 650 °C. **3)** 1010 °C.

A PAE caracterizada contém 11,9 % de CaO segundo os resultados de fluorescência de raios X (Tabela 5-1). O CaO é alvo para formar diferentes fases sob diferentes tipos de atmosferas, segundo as condições de estocagem.

Uma porção do CaO contida na PAE foi provavelmente hidratada pela umidade do ambiente formando Ca(OH)_2 . Além disso, é importante lembrar que o tamanho de partícula da PAE está em torno de 1 μm , condição que favorece a reação do CaO com o CO_2 formando CaCO_3 . Vale lembrar também que os gases gerados no processo de fusão no FEA, são $\text{H}_{2(g)}$, $\text{CO}_{(g)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$.

A presença do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) na PAE estudada, foi observada nos resultados de difração por raio X (Figura 5-3). Consecutivamente foram analisados os seguintes pontos críticos nas curvas de DTA – TG:

- **Decomposição do Ca(OH)_2 :** O ponto 1 nas curvas DTA-TG indica o primeiro ponto crítico, observando a curva TG nesse ponto é evidente uma perda de peso que indica a ocorrência de uma reação química endotérmica.

Este ponto coincide com a desidratação do hidróxido de cálcio, estudada por diferentes autores como SAWADA e ITO [103] e os resultados das análises termo diferenciais feitas por estes pesquisadores, mostraram um aumento das entalpias nas temperaturas de 411; 417 e 424 °C de 1,932; 1,967 e 2,010 (μV/mg) respectivamente, o que indica uma reação de decomposição, a qual pode-se atribuir a decomposição do Ca(OH)_2 segundo a equação 27.

Segundo SAWADA e ITO [103], a temperatura de decomposição do Ca(OH)_2 varia com a velocidade de aquecimento. Na Figura 5-9 apresenta-se os resultados de DTA-TG publicados pelos pesquisadores, adicionalmente, reportaram uma perda de massa drástica de 18,4 %, com um pico endotérmico a cerca de 460 °C, atribuída à decomposição de Ca(OH)_2 .

Figura 5-9. Resultado análises DTA – TG de partículas de Ca(OH)_2 depositadas em substratos com impurezas de CaCO_3 .

Fonte: Adaptado de (SAWADA e ITO, 1994) [103]

- **Decomposição do CaCO_3 .**

Outra evidente perda de massa é indicada pelo ponto 2 das curvas apresentadas na Figura 5-8, o qual pode estar indicando uma reação química endotérmica devido a decomposição do $\text{CaCO}_{3(s)}$. SAWADA e ITO [103], indicaram também nos resultados de DTA-TG apresentados na Figura 5-9, um pico endotérmico cerca de 650 °C e reportaram uma perda de massa de 6,4 %, atribuída à decomposição de $\text{CaCO}_{3(s)}$.

- **Possível mudança alotrópica do ferro CCC para CFC.**

Na temperatura de 1010 °C aproximadamente, pode-se observar uma leve inflexão, indicando uma reação endotérmica, possivelmente correspondente à mudança alotrópica no estado sólido do Fe (CCC) para Fe (CFC).

5.1.2. Redutores.

a) Análise morfológica.

Na Figura 5-10 apresenta-se a morfologia dos agentes redutores (coque de petróleo e carvão vegetal). Pode-se observar uma morfologia e tamanho similar. Na Figura 5-10 (a) observa-se o carvão vegetal com uma estrutura de poros alargados ou compridos, o que facilita o transporte de gases redutores ao interior da pelota, fazendo com que a cinética seja mais rápida do que as pelotas aglomeradas com coque de petróleo. Na Figura 5-10 (b), nota-se que as partículas de coque de petróleo não apresentam uma notável porosidade, e mostra impurezas de elementos mais pesados.

Figura 5-10. Imagens da morfologia dos redutores por meio de MEV com elétrons secundários com ampliação de 250X. **a)** Carvão vegetal e **b)** Coque de petróleo.

b) Análise granulométrica.

A Figura 5-11 mostra a distribuição granulométrica do coque de petróleo e do carvão vegetal.

Figura 5-11. Análise granulométrica por difração a laser: **a)** Carvão vegetal. **b)** Coque de petróleo.

Na Figura 5-11 pode-se observar em ambos os gráficos uma distribuição homogênea. O carvão vegetal foi moído até obter o mesmo tamanho médio de partícula que o coque de petróleo, para evitar que a distribuição granulométrica fosse mais uma variável no processo de auto-redução.

Ambos os redutores apresentaram o mesmo $D_{50} = 13,2 \mu\text{m}$, embora o carvão vegetal apresente uma maior quantidade de partículas finas do que o coque de petróleo.

c) Análises imediata e elementar.

A Tabela 5-4 mostra os resultados das análises imediatas do carvão vegetal (CV) e o coque de petróleo (CP).

Tabela 5-4. Análises imediatas e elementares dos redutores (em base seca).

Tipo Redutor	Umidade %	Cinzas %	Material Volátil* (%)	Carbono Fixo* (%)	C (%)	H (%)	N (%)
CV	5,09 ± 0,1	0,77 ± 0,26	30,23 ± 1,00	69,00 ± 0,52	76,19	3,31	0,28
CP	1,20 ± 0,1	14,37 ± 0,17	11,25 ± 0,24	74,38 ± 0,05	86,87	4,05	2,22

Nota-se uma diferença na porcentagem de umidade dos redutores, o carvão vegetal em torno de 5 % e o coque de petróleo em torno de 1,20 %. Essa diferença de porcentagem pode explicar a compactação das pelotas e a resistência à compressão que apresentaram após a secagem.

As porcentagens de material volátil são relativamente altas comparadas com as registradas na literatura por FLORES [90], BUZIN [93] e AZEVEDO [96] para os dois redutores estudados, o carvão vegetal ao redor de 30 % e o coque de petróleo ao redor de 11 %.

O percentual de carbono fixo para o carvão vegetal está em torno de 69 % e de 74% para o coque de petróleo, esses valores estão abaixo dos registrados na literatura, [91, 90].

Quanto às análises elementares de hidrogênio e nitrogênio feitas em ambos os redutores, coincidiram com as apresentadas por FLORES [90]. Entretanto, o teor de carbono elementar de 76,19 % para o carvão vegetal e de 86,87 % para o coque de

petróleo, estão abaixo dos registrados pelo mesmo autor, de 80,36 % para o carvão vegetal e de 95,74 % para o coque de petróleo.

5.1.3. Aglomerantes.

Os aglomerantes foram caracterizados através das análises termodiferencial e termogravimétrica, com a finalidade de identificar o tempo e a temperatura em que sofrem mudanças microestruturais devido às reações endotérmicas ou exotérmicas. Foram realizadas para determinar os tempos que são removidos das pelotas.

O xarope de glicose, foi analisado no MEV após as análises termogravimétricas, pois apresentou uma evidente estrutura porosa.

Os resultados de tais análises são apresentados a seguir:

5.1.3.1. Análise térmico diferencial (DTA - TG).

a) Hidróxido de cálcio.

Na Figura 5-12, são apresentados o resultado da análise termogravimétrica do Ca(OH)_2 . Pode-se notar que antes dos 40 minutos do tratamento térmico acontece uma perda de massa drástica de aproximadamente 81 % a 470 °C. A inflexão na curva corresponde à desidratação do Ca(OH)_2 , como foi ilustrado anteriormente, nos estudos feitos por SAWADA [103] apresentado na Figura 5-9.

Figura 5-12. Análise termodiferencial e termogravimétrico (DTA - TG) do CaOH_2 .

a) Metassilicato de sódio pentahidratado.

A Figura 5-13 são apresentadas as curvas das análises termogravimétricas do metassilicato pentahidratado; nestas evidencia-se dois picos endotérmicos a 160 °C e 190 °C aproximadamente, e os picos podem corresponder à perda de umidade do reagente e a desidratação por parte dos grupos hidroxila, respectivamente.

Segundo os resultados da caracterização de metassilicato de sódio por análises DTA-TG feitos por PEÑA et al.[136] (Figura 5-14), no intervalo de 30 a 130 °C ocorre um evento endotérmico produto da evaporação da umidade, significando uma perda de aproximadamente 10 % em peso. Os autores indicam além que a temperaturas mais altas, o aquecimento, induz a liberação de moléculas de água, emissoras de grupos de hidroxilos superficiais e formação de enlaces siloxanos (-Si-O-Si-) para o passo a uma sílica mais densas e estável.

Figura 5-13. Análise termodiferencial e termogravimétrico (DTA - TG) do metassilicato de sódio pentahidratado.

Figura 5-14. Análises termogravimétrico (TG-DTA) para metassilicato de sódio feitas por PEÑA et al.

Fonte: (PEÑA et al., 2007) [136].

b) Bórax.

Na Figura 5-15, apresenta-se os resultados da caracterização através das análises termogravimétricas DTA-TG do bórax empregado como aglomerante. Na curva TG são evidenciados inicialmente dois picos endotérmicos antes dos primeiros vinte minutos de tratamento térmico, no intervalo de temperatura entre 100 °C e 135°C. Seguidamente na mesma curva, trinta minutos depois, aparece outro pico endotérmico em uma temperatura aproximada de 650 °C.

Na curva da DTA, pode-se observar um pico exotérmico na temperatura de 500 °C, seguido de um evento endotérmico a 730 °C aproximadamente. A perda de massa total é de 60 %.

Em análises termogravimétricas DTA-TG do bórax sob atmosfera inerte, WACLAWSKA [137], relatou sua decomposição térmica nas seguintes etapas: (1) desidratação, (2) reconstituição da estrutura interna - formação da tincalconita, (3) amorfização da estrutura cristalina e (4) desidroxilação gradual e cristalização de $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ dentro da matriz amorfa.

O pesquisador observa que à temperatura de 102 °C, ocorre uma liberação de 17 % em peso de H_2O (3,5 moles), posteriormente a 133 °C, acontece uma perda rápida de peso correspondente a 1,5 moles de H_2O . Com o aumento da temperatura até 200 °C, são liberados 3 moles de H_2O e, em seguida, os restantes 2 moles H_2O escapam continuamente até cerca de 500 °C.

A 575 °C ocorre o efeito exotérmico que não é acompanhado pela alteração da curva TG, precedido de efeito endotérmico a 520 °C (Figura 5-16). Finalmente a 730 °C, é registrado o efeito endotérmico da fusão do bórax [137].

Figura 5-15. Análise termodiferencial e termogravimétrico (DTA - TG) do Bórax.

Figura 5-16. Análises termogravimétricas feitas ao Bórax por WACLAWSKA a) TG e b) DTA.

Fonte: (WACLAWSKA, 1995) [137].

c) Xarope de glicose.

Acompanhando a perda de massa do xarope de glicose nas curvas das análises DTA-TG apresentadas na Figura 5-17, pode-se notar que antes dos primeiros 20 minutos de tratamento térmico, em uma temperatura aproximada de 200 °C, acontece um evento endotérmico, correspondente à perda de água do xarope de glicose, resíduo da fabricação de balas. Posteriormente na temperatura perto de 1000 °C evidencia-se outro evento endotérmico, sendo a perda de massa total de aproximadamente 70 %.

NAZNIN [138], caracterizou através de análises termogravimétricas filmes de PVA com açúcar e melaço. NAZNIN aponta que o primeiro passo de perda de peso em cada filme pode ser atribuído à perda de água, e um segundo passo pode estar relacionado principalmente pela decomposição por calor das moléculas, resultando como produtos compostos de carbono molecular pequeno e hidrocarbonetos.

A pesquisa relata ainda, que o açúcar mostra que o ponto de fusão 107 °C e uma posterior decomposição a 304 °C. Entretanto o xarope de glicose mostra seu ponto de fusão e ponto de decomposição em 107 °C e a 308 °C respectivamente. Os resultados das análises DTA-TG de NAZNIN são apresentados na Figura 5-18.

Figura 5-17. Análise termodiferencial e termogravimétrico (DTA - TG). Xarope de glicose.

Figura 5-18. Análises termogravimétricas de açúcar e melaço por NAZNIN. **a)** DTA e **b)** TG.

Fonte: (NAZNIN, 2013) [138].

5.1.3.2. MEV – EDS.

a) Xarope de glicose.

A amostra de xarope de glicose caracterizada através da análise termogravimétrica (Figura 5-19) foi posteriormente caracterizada através de MEV. Já que apresentou uma evidente porosidade (Figura 5-20), o que poderia beneficiar o comportamento cinético ou prejudicar o comportamento mecânico.

Figura 5-19. Amostra de Xarope de glicose depois do tratamento térmico gravimétrico até 1200 °C sob atmosfera inerte (argônio 99,99 %).

Figura 5-20. Microestrutura porosa do xarope de glicose, (após análise termogravimétrica a 1200 °C/ argônio 99,99 %).

Discussão – Caracterização de matérias - primas.

A PAE estudada é classificada como poeira de aciaria elétrica de partículas finas, já que está constituída por aglomerados de partículas esféricas com um tamanho de partícula aproximado de 1 μm e um D_{50} de 2,9 μm . Embora não se foram obtidas imagens de partículas de carbono, devido a que esses aparecem em poeiras de tamanho superior a 20 μm , conseguiu-se analisar a porcentagem de carbono na PAE como recebida através da análise C-H-N, com uma porcentagem de aproximadamente 3 %. As principais fases cristalinas distinguidas na PAE analisada foram, espinélio de zinco ou frankilinita, zincita e magnetita indicando que o 37% de ferro e o 19 % de zinco encontrassem maioritariamente na forma de frankilinita.

Na PAE caracterizada a temperaturas isotérmicas de 900 °C sob atmosfera de argônio e sem adição de redutores ou aglomerantes, foi observada a formação de agulhas de zinco com microestrutura hexagonal.

Segundo análises termogravimétricas da PAE em atmosfera inerte, a 450 °C acontece a desidratação do $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ e a 650 °C a decomposição do $\text{CaCO}_{3(s)}$. Esse carbonato de cálcio pode ter origem na reação entre o $\text{CaO}_{(s)}$ contido na PAE e o $\text{CO}_{2(g)}$ dos gases de saída do FEA e/ou do ambiente ao que foi esportada a PAE no seu armazenamento.

Assim mesmo as análises DTA-TG, permitiram conhecer as principais temperaturas e tempos dos eventos onde acontecem as reações endotérmicas e exotérmicas relacionados com os aglomerantes empregados, o que permitirá posteriormente facilitar os cálculos cinéticos das pelotas aglomeradas com estes.

5.2. AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS PELOTAS AUTOREDUTORAS DE PAE.

As pelotas auto-redutoras foram avaliadas microestruturalmente, tanto as feitas de mistura padrão, quanto as feitas de cada uma das 9 misturas do planejamento de experimentos. Os resultados são apresentados a seguir.

5.2.1. Mistura padrão, variando tipo de redutor.

a) Avaliação microestrutural e morfológica das pelotas auto-redutoras.

Nas Figuras 5-21 e Figura 5-22 apresenta-se o aspecto macroscópico da evolução morfológica das pelotas reduzidas com coque de petróleo e carvão vegetal respectivamente. ao longo do processo.

Figura 5-21. Pelotas de mistura padrão com coque de petróleo como agente redutor. **a)** pelota sem reduzir. **b), c) e d)** pelotas reduzidas nas temperaturas de 800 °C, 1050 °C e 1150 °C por 1 h respectivamente.

Fonte: (HERNÁNDEZ et al., 2016) [139].

Figura 5-22. Pelotas de mistura padrão com carvão vegetal como agente redutor. **a)** pelota sem reduzir. **b), c) e d)** pelotas reduzidas nas temperaturas de 800 °C, 1050 °C e 1150 °C por 1 h respectivamente.

Fonte: (HERNÁNDEZ et al., 2016) [139].

Na Figura 5-23 e na Figura 5-24 são apresentadas as imagens de MEV, nas quais se pode observar a evolução da mudança morfológica que ocorre no interior das pelotas.

Figura 5-23. Microestrutura das pelotas reduzidas com coque de petróleo como redutor (MEV). a) pelota sem reduzir. b), c) e d) pelotas reduzidas nas temperaturas de 800 °C, 1050 °C e 1150 °C respectivamente.

Fonte: (HERNÁNDEZ et al., 2016) [139].

Figura 5-24. Microestrutura das pelotas de PAE com carvão vegetal como redutor (MEV). a) pelota sem reduzir. b), c) e d) pelotas reduzidas nas temperaturas de 800 °C, 1050 °C e 1150 °C respectivamente.

Fonte: (HERNÁNDEZ et al., 2016) [139].

Nos dois blocos de pelotas correspondentes às reduzidas com carvão vegetal e com coque de petróleo, é evidente uma adesão nas partículas com o aumento da temperatura. O tamanho de grão nas partículas cresce até atingir a homogeneidade de duas fases ricas em óxidos de ferro, cálcio, silício e manganês.

b) Avaliação mineralógica das pelotas auto-redutoras.

Nos difratogramas apresentados na Figura 5-25 pode-se observar as mudanças estruturais que ocorreram com o aumento da temperatura isotérmica, na qual foram realizadas as reduções carbotérmicas.

As fases formadas pela redução carbotérmica são independentes do tipo de redutor que está sendo utilizado, porém são fortemente influenciadas pela estequiometria e pelas variáveis do processo de autoredução.

Figura 5-25. Difratogramas da PAE em diferentes medidas de redução carbotérmica - mistura padrão.

Fonte: (HERNÁNDEZ et al., 2016) [139].

Com base nos resultados experimentais de DRX e nas micrografias analisadas por MEV-EDS, pode-se notar que na temperatura mínima estudada, ou seja 450 °C,

as mudanças na morfologia e na microestrutura da pelota, tanto com carvão vegetal quanto com coque de petróleo, não são relativamente altas devido à baixa temperatura de redução.

Na temperatura de 650 °C a transformação mais relevante ocorre com o ferro, pois parte da magnetita contida na PAE bruta transformou-se em wustita. Este comportamento é esperado para reduções realizadas em temperaturas inferiores à 700 °C [140]. Também é observado uma transformação de Ca(OH)_2 para CaO , embora ambos compostos tenham a mesma estrutura cristalina, porém ocorre uma mudança dos picos destas fases, e provavelmente está relacionado com a desidratação do hidróxido de cálcio.

A 800 °C as pelotas mostraram claramente partículas de chumbo e seu alto brilho evidenciado nas imagens de MEV pode ser atribuído ao fato que estas partículas estão ativadas energeticamente devido ao ponto de fusão do óxido de chumbo (327 °C). (mapeamento disponível nos anexos)

Nesta temperatura, o difratograma apresenta o pico característico do ferro metálico, indicando que parte do ferro é totalmente reduzido nesta temperatura. Pode-se notar também o aparecimento de picos característicos da zincita, confirmando a formação de óxido de zinco durante o tratamento térmico.

Os picos de óxido de zinco desaparecem nas temperaturas de 1050 °C e 1150 °C, indicando que o zinco foi totalmente reduzido e volatilizado nestas temperaturas, confirmado pelos resultados de EDS.

5.2.2. Desenho de experimentos, variando tipo de redutor, aglomerante, basicidade binária e temperatura.

a) Avaliação microestrutural e morfológica das pelotas auto-redutoras.

Na Figura 5-26 apresenta-se o aspecto macroscópico da evolução morfológica das pelotas reduzidas. Pode-se observar que as pelotas reduzidas na temperatura isotérmica de 850 °C, apresentam inchamento, sendo que as aglomeradas com bórax estavam muito frágeis e quebradiças depois do tratamento.

Em todas as pelotas reduzidas a 850 °C e 950 °C, foi detectado a presença de uma cobertura branca sob a pelota, sendo que nos ensaios feitos a 950 °C apresentava-se além a formação de agulhas brancas na gaiola e no arame suspenso. Esse material foi coletado e analisado posteriormente.

Figura 5-26. Aspecto macroscópico da evolução morfológica das pelotas auto-redutoras das nove misturas do DOE.

As pelotas reduzidas a 1050 °C, apresentaram excessiva quantidade de trincas e poros irregulares, sendo que as aglomeradas com bórax, crepitaram com mais facilidade atravessam a zona quente do forno tubular, aquelas que conseguiram permanecer seguras na gaiola, eram facilmente desintegradas sem muito esforço.

Na Figura 5-27 são apresentadas, a caracterizações morfológicas feita em MEV das nove misturas do desenho de experimentos.

Figura 5-27. Microestrutura das pelotas das nove misturas do DOE.

MEV- elétrons secundários.

Nas micrografias da Figura 5-27, pode-se observar que as pelotas fabricadas com bórax e reduzidas com carvão vegetal a 850 °C, apresentam uma morfologia de aglomerados arredondados conformados por diferentes tipos de partículas, de forma na maioria esférica. Já as pelotas aglomeradas com bórax e reduzidas a 950 °C apresentam um crescimento no grão com relação às anteriores e finalmente a 1050 °C nas pelotas reduzidas com coque de petróleo e aglomeradas com bórax, nota-se uma microestrutura sinterizada, similar à uma microestrutura vitrificada.

Nas pelotas aglomeradas com metassilicato de sódio é evidente a alta homogeneidade nas fases, inicialmente a 850 °C, pode-se ver uma fase escura a qual é rica em ferro, cálcio e cloretos de sódio e potássio principalmente, além das partículas esféricas, os brilhantes que pertencem a chumbo. Na temperatura de 950 °C, as pelotas aglomeradas com metassilicato de sódio apresentaram alto teor de zinco nas fases observadas em MEV e analisadas com EDS. Nessas pelotas foram detectados filamentos ricos em ferro, como pode-se observar na Figura 5-28.

Esses filamentos (“whiskers”) são produto da redução do ferro, esses filamentos afetam a resistência mecânica a compressão e geram um maior inchamento. Autores como MANTOVANI [122] tem proposto uma diminuição do diâmetro das pelotas para controlar o inchamento, por outro lado autores como MARROQUÍN [56] indicam que existe a possibilidade de controlar a expansão causada pelos filamentos de ferro com o aglomerante a ser adicionado.

Finalmente as pelotas aglomeradas com metassilicato e reduzidas a 1050 °C apresentaram duas fases, a mais escura rica em óxidos de cálcio e silício, e a mais clara contém um alto teor de óxido de ferro e apresenta uma morfologia mais arredondada. Os teores elementares detectados através da microanálise EDS, são apresentados na Tabela 5-6.

As pelotas aglomeradas com a mistura de xarope de glicose e Ca(OH)_2 apresentaram um crescimento no tamanho de grão na microestrutura de 850 para 950 °C, mas nas pelotas aglomeradas com a mistura mencionada anteriormente e reduzidas além com uma combinação de carvão vegetal e coque de petróleo na proporção de 50 % - 50 %, apresentaram um tamanho de grão consideravelmente menor. Com ajuda das análises de difração por raios X das pelotas reduzidas e as microanálises EDS, pode-se avaliar a formação e ou sumiço das fases que compõem

as microestruturas das pelotas nas nove misturas. Na Figura 5-29 apresenta-se os resultados de DRX os quais são analisados com ajuda das Tabela 5-5 e Tabela 5-6.

Figura 5-28. Whiskers de ricos em ferro a 950 °C com pouco conteúdo de Zn

Os difratogramas apresentados na Figura 5-29 estão organizados por temperaturas e por sua vez por aglomerante assim (1) bórax, (2) metassilicato de sódio e (3) xarope de glicose+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Na Tabela 5-5 apresenta-se as fases principais e as secundárias identificadas em cada difratograma, pode-se ver como os picos caraterísticos da zincita ou óxido de zinco desaparecem após dos 950 °C nas pelotas aglomeradas com metassilicato e com xarope de glicose, porém as pelotas aglomeradas com bórax apresentaram a fase de ZnO como principal na temperatura de 1050 °C. Pode ser que a decomposição do óxido zinco e posterior volatilização é mais lenta nas pelotas aglomeradas com bórax, em comparação as pelotas aglomeradas com metassilicato de sódio e xarope de glicose+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

É pertinente ainda notar que após todas as reduções carbotérmicas nas temperaturas isotérmicas testadas, detectou-se presença de ferro na forma metálica como fase principal, indicando que houve redução completa dos óxidos de ferro.

Figura 5-29. Resultados de difração por raios x para as nove misturas do DOE.

(1) Bórax; (2) Metasilicato de sódio e (3) Xarope + (Ca(OH)₂

Tabela 5-5. Fases principais e secundárias identificadas depois da redução carbotérmica para as pelotas do DOE.

Fases/ T(°C)	(1) Bórax			(2) Metasilicato de sódio			(3) Xarope + (Ca(OH) ₂		
	850	950	1050	850	950	1050	850	950	1050
ZnO.Fe ₂ O ₃	x		x	x			x		
ZnO	x	x	x	x	x		o	x	
Fe ₂ O ₃				o				o	
Fe ₃ O ₄	o	x		x	o		o		
Fe	x		x	o	x	x		x	x
SiO ₂	o			o	o	o		o	o
MgO	o	o	x	o		x	x		
CaO	o				o				x
Ca ₂ FeAlO ₅						x	x	o	
MgFe ₂ O ₄		x			x			x	x
CaFeSi ₂ O ₆		o	o			o			o
MgCaSi ₂ O ₆			o		x	o			

x: Fase principal.
o= Fase secundaria.

Tabela 5-6. Microanálise de EDS das pelotas do DOE após reduzidas.

Aglomerante	T (°C)	Elementos (% Peso)									
		Zn	Fe	Pb	O	Mg	Mn	Si	Ca	Na	S
Bórax	850	48.56	9.69	27.17	22.97	2.22	-	3.20	6.12	1.23	-
	950	36.29	9.96	1.56	29.34	1.25	-	3.00	5.89	7.47	0.53
	1050	-	65.47	-	19.34	2.25	6.53	3.97	3.46	2.10	0.52
Metasilicato de sódio	850	0.84	19.25	9.27	1.84	0.35	2.26	0.86	6.55	2.04	-
	950	33.86	77.48	-	13.71	-	-	0.86	6.55	-	-
	1050	-	47.01	-	22.34	1.05	2.31	0.47	12.11	-	0.19
Melaço + Ca(OH) ₂	850	29.03	3.84	91.44	4.21	-	-	0.63	2.09	2.18	25.70
	950	0.99	35.59	-	20.68	2.97	2.01	9.34	7.08	2.05	12.67
	1050	-	39.90	-	15.66	0.44	3.76	3.59	34.65	5.21	1.11

5.2.3. Análise dos gases de saída – óxido Waelz

Nos ensaios de auto-redução em temperaturas superiores a 800 °C sob atmosfera de argônio, forma-se uma “cobertura folicular” branca ao redor da pelota, assim como as pequenas “agulhas brancas” no arame e na gaiola, mostradas na Figura 5-30.

Figura 5-30. Material volátil condensado na gaiola e no arame.

Na temperatura de 1050 °C não foi observada a presença do $\text{ZnO}_{(s)}$, porém à 1150 °C aparece um pequeno resquício branco no arame, perto da saída dos gases. Este fato pode estar relacionado a alta velocidade com que os voláteis são liberados nesta temperatura.

O material volátil, condensado e precipitado, foi analisado através do MEV – EDS, encontrou-se que esse material é rico em zinco, chumbo, potássio, sódio, cloro, enxofre e oxigênio principalmente.

As análises microestruturais e química dos gases de saída são apresentadas nas Figura 5-31, Figura 5-32 e Figura 5-33.

Figura 5-31. Óxido de zinco detectado nos gases de saída. MEV- elétrons secundários.

Na Figura 5-31, pode-se observar que as “agulhas brancas” de óxido de zinco exibem formato hexagonal, o qual é esperado devido à formação cristalina característica desse óxido. Na imagem da Figura 5-31-a se observa uma placa hexagonal onde provavelmente iniciou-se a formação de uma agulha hexagonal de ZnO, já na imagem da Figura 5-31-b é evidente o crescimento de uma agulha hexagonal. Finalmente nas imagens da Figura 5-31-c e Figura 5-31-d pode-se observar agulhas hexagonais formando aglomerados, os quais servem como pontos de nucleação e lugar de depósito para a condensação de novas agulhas.

Foi detectado ainda, na saída dos gases, presença de cloretos de potássio e sódio, essas formações interferem diretamente com a condensação do zinco. Na Figura 5-32, apresenta-se os resultados das análises de MEV e EDS, conferindo a presença dos cloretos.

Figura 5-32. Agulhas de óxido de zinco e partículas de cloretos de potássio e sódio.

Observaram-se partículas de chumbo, em formato de micro agulhas depositadas sob as agulhas de óxido de zinco, assim como partículas aglomeradas de cloretos de sódio e potássio (Figura 5-32). Segundo ABDEL-LATI [141], quando a relação do zinco/ cloro na alimentação é menor do que 70: 1, a eficiência da

condensação do zinco começa a deteriorar-se. Na PAE analisada a relação Zn/Cl é de 19,40:2,37. De acordo com NAKAYAMA [49] o excesso de cloro na PAE gera problemas na condensação do óxido de zinco.

Nas Figuras 5-33 (a) e (b), note-se as micro agulhas de chumbo na fase de cor branca, devido a seu alto peso atômico. Já nas imagens c e d da mesma figura, pode-se observar os aglomerados das partículas, mas arredondadas identificadas como cloretos, essas apresentam uma cor cinza escura nas micrografias de MEV, devido ao menor peso molecular.

Figura 5-33. Partículas de chumbo e cloretos de potássio e sódio, depositados sob as agulhas de óxido de zinco a 950 °C.

Discussão.

Caracterização dos gases de saída (volatilizados, condensados e precipitados).

Em tratamentos térmicos a 850 °C, para análise de material volátil da PAE, foi observada a formação de agulhas de óxido de zinco com impurezas de cloretos e chumbo. A formação das agulhas hexagonais de ZnO ocorre possivelmente, porque nessa temperatura a 1 atm e aproximadamente 650 °C, já se iniciou a reação de Boudouard. Além disso, a 920 °C há um equilíbrio entre o $\text{CO}_{(g)}$ e o $\text{Zn}_{(g)}$ a 1atm, a qual também pode acontecer em uma temperatura menor, sempre e quando a pressão parcial do $\text{CO}_{(g)}$ e o $\text{Zn}_{(g)}$, diminuir. Como mencionado anteriormente o sistema de redução das pelotas no forno tubular é fechado, com atmosfera de argônio ultrapuro, gás que pode vir a ocupar espaço no sistema, diminuindo a pressão parcial do $\text{CO}_{(g)}$ e $\text{Zn}_{(g)}$ e fazendo com que o equilíbrio aconteça em temperaturas menores que 920 °C.

5.3. AVALIAÇÃO DO MODELO CINÉTICO DE AUTOREDUÇÃO NO PROCESSO WAEELZ.

Através dos cálculos cinéticos tanto para a mistura padrão de PAE empregando xarope + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como aglomerante e variando o redutor, quanto para as nove misturas do desenho de experimentos, o intento foi explicar o comportamento de auto-redução das pelotas, em todas essas condições, pretendendo ajudar a melhorar a compreensão do complexo sistema de reação.

5.3.1. Mistura padrão, variando tipo de redutor.

a) Perda de massa.

Na Figura 5-34 apresenta-se o gráfico de perda de massa durante a auto-redução carbotérmica para às pelotas de mistura padrão reduzidas com coque de petróleo e carvão vegetal nas temperaturas de 450, 650, 800, 1050 e 1150 °C. Na imagem as linhas contínuas pertencem as pelotas reduzidas com carvão vegetal e as tracejadas às pelotas reduzidas com coque de petróleo.

Figura 5-34. Perda de massa das pelotas auto-redutoras na faixa de 450 a 1150 °C.

Fonte: Adaptado de Hernández et al., (2018) [142]

Evidentemente a redução carbotérmica é sensível à temperatura, pois na Figura 5-34 pode-se observar que a porcentagem de perda de massa aumenta com a temperatura de redução, pois a velocidade das reações de óxido-redução no interior da pelota assim como o volume de gases liberado é elevado com a temperatura.

a) Fração de reação.

Na Figura 5-35 apresenta-se as frações de reação para as pelotas reduzidas com coque de petróleo e com carvão vegetal, nas temperaturas isotérmicas de redução (450 a 1150 °C). Na imagem as linhas contínuas pertencem as pelotas reduzidas com carvão vegetal e as tracejadas as pelotas reduzidas com coque de petróleo.

Figura 5-35. Fração de reação na faixa de temperatura de 450 a 1150 °C.

Fonte: Adaptado de Hernández et al., (2018) [142].

c) Modelo cinético.

Na Figura 5-36 apresenta-se as equações do modelo de reação química, calculadas nas temperaturas de 800, 1050 e 1150 °C, para as pelotas reduzidas com coque de petróleo e com carvão vegetal.

Figura 5-36. Equação cinética para o modelo de reação química. Pelotas da mistura padrão reduzidas com carvão vegetal e coque de petróleo.

Fonte (HERNÁNDEZ et al., 2018) [142].

Assumiu-se que o processo de redução da PAE segue uma cinética de primeira ordem e, portanto, a equação cinética pode ser descrita como: $kt = -\ln(1-Fr)$.

b) Energia de ativação.

Na Figura 5-37 é apresentado o gráfico de Arrhenius para a reação de redução com os agentes redutores estudados.

Figura 5-37. Gráfico de Arrhenius para redução carbotérmica da PAE usando carvão e coque de petróleo.

Para realizar os cálculos cinéticos da redução carbotérmica, foram utilizados os dados dos experimentos conduzidos nas temperaturas de 800 a 1150 °C, já que a reação de redução global adotada compreende a redução do zinco e do ferro principalmente.

As principais reações para estas reduções ocorrem dentro desta faixa de temperatura, conforme indicado na revisão bibliográfica. A ferrita de zinco decompõe-se nos óxidos $ZnO_{(s)}$ e $Fe_2O_{3(s)}$ no intervalo de temperatura de 800 a 1000 °C [21]. Posteriormente, ocorre a redução do $ZnO_{(s)}$ no intervalo de temperatura de 800 a 900 °C e finalmente o $Zn_{(s)}$ metálico evapora-se rapidamente e simultaneamente acontece a redução dos óxidos de ferro para ferro metálico. Assim, a escória sólida final possui uma composição de ferro metálico como fase principal, além das fases secundárias como wustita ($FeO_{(s)}$), e óxidos de cálcio, magnésio e silício ($CaO_{(s)}$, $MgO_{(s)}$ e $SiO_{2(s)}$).

Os resultados dos cálculos cinéticos para a mistura padrão indicam que o aumento da temperatura apressa a reação. A maioria dos pesquisadores relataram

resultados semelhantes, embora seus reagentes redutores ou aglomerantes sejam diferentes dos testados neste estudo, [20, 21, 22].

Segundo os resultados de perda de massa, pode-se afirmar que o carvão vegetal reduz maior porcentagem de óxidos do que o coque de petróleo em todas as temperaturas testadas, porém apresenta um limite de perda de massa. Este efeito é verificado nas temperaturas de 1050 e 1150 °C, pois independente da velocidade de redução, as duas curvas tendem a reduzir quantidades similares.

Comparando as frações de reação apresentadas na Figura 5-35, pode-se observar que a fração de reação aumenta com a temperatura, pois a redução carbotérmica é termo sensível e o aumento da temperatura favorece o acontecimento de todas as reações esperadas termodinamicamente.

Confrontando os redutores testados, é evidente que o carvão vegetal tem uma velocidade de reação muito mais rápida do que o coque de petróleo, provavelmente devido a sua alta reatividade. Além disso o carvão vegetal apresentou uma porcentagem maior do que o coque de petróleo sendo estas de 30,23 % e 11,25 % respectivamente.

As energias de ativação calculadas foram 25,91 kcal/mol para coque de petróleo e de 26,43 kcal/mol para carvão vegetal, ambos dados calculados são maiores do que os reportados na literatura [115] de 10,52 kcal/mol para o carvão vegetal e 18,13 kcal/mol.

Porém, as energias de ativação calculadas no presente trabalho, apresentam uma leve diferença, sendo maior a energia de ativação das pelotas reduzidas com carvão vegetal o que indica que estas são mais sensíveis à temperatura do que as pelotas reduzidas com coque de petróleo.

5.3.2. Desenho de experimentos, variando tipo de redutor, aglomerante, basicidade binária e temperatura.

a) Perda de massa.

Na Figura 5-38 apresenta-se os gráficos de perda de massa das pelotas para as nove misturas, variando o aglomerante e o redutor, assim como as temperaturas isotérmicas de auto-redução de 850, 950 e 1150 °C, já que como foi concluído na

análise cinética, anterior nesse intervalo térmico acontecem as principais reações de óxido - redução dos componentes das pelotas.

A perda de massa inicialmente é ocasionada pela saída de umidade devido à hidratação pelos grupos OH doados pelos aglomerantes, assim como pelo Ca(OH)_2 , detectado na PAE pelas análises termogravimétricas. As posteriores perdas de massa drásticas têm lugar a acontecimentos endotérmicos ou exotérmicos em todo o processo.

Figura 5-38. Porcentagem de perda de massa para as pelotas das nove misturas do DOE.

b) Fração de reação.

Conhecendo a composição elementar, com base nos resultados da caracterização das matérias - primas que compõem as pelotas fabricadas para cada mistura, assim como a porcentagem de água e com ajuda dos cálculos termodinâmicos de formação e/ou decomposição de compostos, calculou-se a fração de reação para cada temperatura.

Na Tabela 5-7 pode se observar os compostos que foram considerados na saída dos gases do processo para calcular a fração de reação das pelotas auto-redutoras avaliadas.

Tabela 5-7. Compostos considerados na fração de reação.

Compostos	%Perda de Massa na pelota	Reação de formação, decomposição ou redução
ZnO_(s)	19,40	$\text{Zn}_{(s)} + \text{O}_{(g)} = \text{ZnO}_{(s)}$
Fe₂O_{3(s)}	37,50	$\text{ZnO}_{(s)} + \text{C}_{(g)} = \text{Zn}_{(s)} + \text{CO}_{(g)}$ $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{CO}_{(g)} = 2\text{Fe}_{(s)} + 3\text{CO}_{2(g)}$
PbO_(s)	1,74	$\text{Pb}_{(s)} + \text{O}_{(g)} = \text{PbO}_{(s)}$
CO_(g)		$\text{C}_{(s)} + \text{O}_{(g)} = \text{CO}_{(g)}$
CO_{2(g)}		$\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{(g)} = \text{CO}_{2(g)}$
Ca(OH)_{2(s)}	18,19	$\text{Ca(OH)}_{2(s)} = \text{CaO}_{(s)} + 2\text{OH}_{(g)}$
Xarope	71,68	
Microsilica	1,76	$\text{SiO}_{2(s)} = \text{Si}_{(s)} + 2\text{O}_{(g)}$
Metassilicato de Sódio	40,97	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
Bórax	38,71	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Na Figura 5-39 apresenta-se os gráficos correspondentes à fração de reação para cada mistura, e sob as diferentes condições de cada um dos nove ensaios. Nos gráficos a 1050 °C, é notável para algumas amostras que a fração de reação é interrompida, isso deve-se a que crepitaram.

Para a temperaturas de 850 °C a perda de massa foi próxima de 40 e 50 %, já as pelotas aglomeradas com xarope e reduzidas com coque de petróleo a 950 °C, assim como as pelotas aglomeradas com bórax e reduzidas com carvão vegetal na mesma temperatura, atingiram uma fração de reação próxima do 60 %.

Figura 5-39. Fração de Reação no tempo de redução das pelotas das nove misturas do DOE.

c) Tempo Reduzido e Modelo Cinético.

Através do método de tempo reduzido, foram testados três modelos cinéticos para cada uma das misturas das pelotas auto-redutoras. Em virtude que na temperatura de 850 °C a fração de reação máxima é de aproximadamente de 40 %, empregou-se o método de tempo reduzido, para o 30 % da redução total. Enquanto as pelotas reduzidas a 950 e 1050 °C, o método de tempo reduzido foi conduzido para quando se atingir uma fração de reação de 50 %. Os resultados apresentados nos gráficos da Figura 5-40, a dispersão dos pontos para cada uma das nove misturas, assim como as três curvas teóricas dos modelos cinéticos testados correspondem a:

- Modelo exponencial de reação contínua;
- Modelo do núcleo não reagido para partículas esféricas de tamanho constante, com controle por difusão na camada de produto;
- Modelo de reação química de interface-simetria esférica.

Pode-se observar nos gráficos que nenhum modelo descreve unicamente a dispersão dos pontos em cada ensaio, isto é, não existe apenas um modelo cinético que descreva o processo da redução carbotérmica da PAE.

A cinética dos nove ensaios exibe uma combinação de modelos cinéticos acontecendo simultaneamente, assim como combinaram-se as etapas controladoras ao longo do processo.

Foram plotadas as curvas para cada uma das três equações dos modelos cinéticos testados. Os resultados são apresentados nas Figuras 5-41 a Figura 5-43.

Figura 5-40. Tempo Reduzido para 30 % de redução a 800 °C e 50 % de redução a partir de 950 °C.

Figura 5-41. Modelo exponencial de reação contínua testado para pelotas de PAE reduzidas entre 850 e 1050 °C.

Figura 5-42. Modelo de reação química de interface-simetria esférica, testado para pelotas de PAE reduzidas entre 850 e 1050 °C.

Figura 5-43. Modelo Cinético de Difusão na camada do produto testado para pelotas de PAE reduzidas entre 850 e 1050 °C.

a) Energia de ativação.

A etapa controladora define o tempo e velocidade das reações parciais que acontecem tanto em paralelo como sequenciais, assim como da reação global do processo de autoredução carbotérmica pelotas de PAE.

Foram calculadas as constantes cinéticas das reações de redução por difusividade tanto por transporte de massa quanto por reação química, em diferentes temperaturas de 850, 950 e 1050 °C. Na Tabela 5-8, apresenta-se as constantes cinéticas para cada modelo. Os modelos de reação continua e de reação química de interface-simetria esférica apresentaram valores positivos das constantes cinéticas, caso contrário do modelo de difusão na camada do produto, no qual quase todos os cálculos da constante cinética exibiu resultado negativo, só as pelotas aglomeradas com bórax e reduzidas em 30 % aproximadamente com carvão vegetal, apresentaram constante cinética de valor positivo.

Tabela 5-8. Constantes cinéticas para diferentes modelos apresentados.

Aglomerante	T (°C)	Modelo exponencial de reação continua			Modelo de reação química de interface-simetria esférica			Modelo de difusão na camada do produto		
		Kt=- Ln (1-Fr)			kt=1- (1- Fr) ^{1/3}			1-2/3FR-(1-Fr) ^{2/3}		
		k1	erro	R ²	k2	erro	R ²	k3	erro	R ²
Bórax	850	8,58E-05	6,36E-06	6,77E-01	2,35E-05	1,79E-06	6,65E-01	6,82E-06	4,68E-07	7,09E-01
	950	5,19E-05	6,54E-06	4,21E-01	9,61E-06	1,22E-06	4,44E-01	-8,31E-06	1,07E-06	4,12E-01
	1050	1,15E-04	8,39E-06	6,35E-01	3,91E-05	3,26E-06	7,22E-01	-1,89E-05	1,35E-06	6,41E-01
Metassili cato	850	3,53E-05	4,87E-06	4,11E-01	7,80E-06	9,07E-07	5,17E-01	-5,29E-06	5,98E-07	5,34E-01
	950	4,29E-05	3,73E-06	6,20E-01	1,09E-05	9,54E-07	6,33E-01	-5,01E-06	4,01E-07	6,54E-01
	1050	2,64E-05	1,23E-06	8,21E-01	8,51E-06	3,29E-06	4,78E-01	-4,01E-06	1,80E-07	8,34E-01
Xarope Ca(OH) ₂	850	2,69E-05	1,16E-06	8,47E-01	6,64E-06	3,85E-07	7,80E-01	-3,81E-06	1,80E-07	8,15E-01
	950	6,79E-05	8,28E-06	4,56E-01	3,54E-05	2,94E-06	6,38E-01	-1,14E-05	1,22E-06	5,16E-01
	1050	2,69E-05	1,16E-06	8,47E-01	7,57E-06	3,88E-07	7,96E-01	-3,81E-06	1,80E-07	8,15E-01

Um gráfico de Arrhenius para comparar as energias de ativação das nove misturas, não foi plotado, já que as condições de cada uma são diferentes das outras, precisam-se mais da mesma mistura em diferentes temperaturas para fazer esta comparação.

A reação global estudada para a redução carbotérmica das pelotas de PAE é regida pela redução da ferrita $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$. A etapa controladora desta reação é mista em todas as temperaturas estudadas, predominando o modelo de difusão para temperaturas de 850 e 950 °C e o modelo de reação química a altas temperaturas, sendo que a constante cinética da difusividade do $\text{CO}_{(\text{g})}$ - $\text{CO}_{2(\text{g})}$ na camada ao redor da superfície da pelota está dada por a reação química.

Analisando os R^2 pode-se observar que na maioria das equações não supera o 70 %, indicando que coexistem vários modelos cinéticos acontecendo simultaneamente.

Comparando os resultados da análise cinética feita as pelotas do DOE, pode-se observar uma similaridade com os resultados da redução carbotérmica da ferrita de zinco sintetizada por MARROQUÍN, os modelos cinéticos que melhor ajustaram os mecanismos de redução foram, o *modelo de reação química de interface-simetria esférica*, seguido pelo *modelo exponencial de reação contínua*, representados por: $kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ e $kt = -\ln(1 - \alpha)$, respectivamente. Sendo o primeiro modelo o que melhor se adequou à redução da ferrita de zinco sintética [56].

Assim mesmo MORCALI, na pesquisa de redução de pelotas de PAE com carvão sólido (lignite), concluiu que o modelo que melhor se ajusta à cinética do processo era controlado por reação química [87].

5.4. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS PELOTAS AUTOREDUTORAS DE PAE AO VERDE E APÓS DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS.

5.4.1. Mistura padrão.

As pelotas da mistura padrão, foram testadas durante o tempo de cura e após dos tratamentos térmicos. Na Figura 5-44, pode-se ver o formato da fratura nas pelotas ao verde da mistura padrão após ensaio de resistência à compressão.

Figura 5-44. Ensaio a compressão das pelotas a verde. a) Máquina universal KRATOS. b) e c) Pelotas de PAE com coque de petróleo antes e depois do ensaio. d) e e) pelotas de PAE com carvão vegetal antes e depois do ensaio.

No gráfico apresentado na Figura 5-45, pode-se ver a variação da resistência à compressão para as pelotas da mistura padrão curadas a 1, 3, 7 e 14 dias, já na Figura 5-46 é apresentado o gráfico da resistência à compressão das pelotas auto-redutoras após os tratamentos térmicos entre 450 e 1150 °C.

Figura 5-45. Comportamento mecânico da resistência a compressão das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo. Pelotas a verde em função do tempo de cura, (mistura padrão).

Figura 5-46. Comportamento mecânico da resistência a compressão das pelotas de PAE com carvão vegetal e coque de petróleo. Pelotas reduzidas a diferentes temperaturas, (mistura padrão).

As pelotas de PAE devem trazer desde o estado a verde uma alta resistência mecânica à compressão, pois precisam resistir ao transporte até a alimentação do forno Waelz. Além disso, o ideal é possuir uma porcentagem mínima de formação de finos.

Os resultados de resistência à compressão apresentam um aumento da resistência até os 14 dias de cura, de aproximadamente 30 % da resistência inicial para ambos redutores. As pelotas confeccionadas com carvão vegetal como redutor apresentam uma resistência à compressão maior do que as pelotas com coque de petróleo, com uma faixa de diferença de aproximadamente 4 Newtons.

Na Figura 5-46 pode-se observar a diminuição da resistência na faixa de 400 até 800 °C para ambos os redutores. Este comportamento pode estar relacionado com o aparecimento de trincas na superfície da pelota, atuando como concentradores de tensões e ocasionando a fragilidade do material.

Deve ser mencionado que os resultados obtidos a partir do ensaio de resistência à compressão das pelotas ao longo dos 14 dias de cura são muito bons, visto que é necessário o transporte das pelotas até o forno rotativo do processo Waelz.

5.4.2. Desenho de experimentos, variando tipo de redutor, aglomerante, basicidade binária e temperatura.

Na Figura 5-47 apresenta-se os resultados da resistência a compressão das pelotas nas nove misturas do DOE, o gráfico exhibe o comportamento das pelotas para cada aglomerante testado ao longo do intervalo térmico de 850 até 1050 °C.

Pode-se observar como as pelotas aglomeradas com Xarope e $\text{Ca}(\text{HO})_2$, apresentam um excelente comportamento mecânico em geral comparadas com as pelotas aglomeradas com bórax e metassilicato de sódio.

Nas temperaturas isotérmicas de redução de 850 e 950 °C a resistência a compressão das pelotas aglomeradas com xarope e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, apresentam uma resistência a compressão superior do que as pelotas testadas com os outros

aglomerantes, porém na temperatura de 1050 °C , a carga máxima suportada concerne às pelotas aglomeradas com metassilicato de sódio, já que como foi apresentado na caracterização deste aglomerante através das análises termogravimétricas, próximo dos 1000 °C acontece uma mudança devido a uma reação endotérmica, possivelmente deixando uma estrutura de uma sílica muito estável, como foi exposto por PEÑA et al [136].

Em geral o comportamento das pelotas aglomeradas com bórax não apresenta um bom comportamento mecânico, pois as pelotas reduzidas a 850 °C e 1050 °C, apresentaram a resistência mais baixa, suportando uma carga máxima de $2,06 \pm 2,40$ N e $8,65 \pm 3,77$ N, respectivamente.

Por outro lado, as pelotas reduzidas na temperatura de 950 °C apresentaram uma resistência máxima a compressão muito próxima da atingida para as pelotas aglomeradas com metassilicato de sódio. Desde o ponto de vista mecânico, para aumentar a resistência mecânica destas pelotas, deve-se aumentar a quantidade de aglomerante, neste caso do bórax, pois como explicou HALT et al. [107], aumentando a quantidade deste aglomerante, ocorre a diminuição da porosidade da pelota. Deve-se considerar também, que aumentar a quantidade de bórax contamina mais o ambiente pois aumenta a possibilidade da formação de cloretos de sódio, dificultando a difusão dos gases redutores na pelota devido à baixa porosidade que aporta e ainda atrapalhando a condensação do óxido de zinco na recuperação.

Para melhorar o comportamento mecânico das pelotas a serem auto reduzidas, deve-se escolher o melhor aglomerante, que não reaja de forma nociva com o material a ser aglomerado e que aumente a quantidade de poros formados na pelota, assim consequentemente aumenta sua capacidade de resistência ao choque térmico e melhora o transporte de gases redutores, favorecendo a cinética de redução.

Figura 5-47. Comportamento mecânico da resistência a compressão das pelotas de PAE.

Quanto ao erro associado nos ensaios de resistência à compressão, observou-se, um desvio bem considerável, que aumenta com a temperatura, isso devido ao conteúdo de trincas e poros irregulares ou observados nas pelotas quando são reduzidas. Esses fatores fenomenológicos afetam diretamente a resistência mecânica das pelotas de PAE, assim como o erro associado, já que nem sempre ocorre a mesma distribuição das trincas e poros, e por que não tem como se controlar a posição da pelota no ensaio mecânico à compressão.

Na Figura 5-48, Figura 5-49 e Figura 5-50 apresenta-se a morfologia das pelotas depois de reduzidas, nestas imagens é evidente o trincamento e alta porosidade, além da presença das agulhas de óxido de zinco depositados sob as pelotas e que crescem nas trincas. Nas pelotas reduzidas a 850 °C, pode-se ver um leve trincamento e a formação de agulhas de óxido de zinco nas trincas para as

pelotas aglomeradas com metassilicato de sódio. Já nas pelotas reduzidas a 950 °C, é evidente o alto conteúdo de óxido de zinco depositado acima das pelotas. Finalmente as pelotas reduzidas a 1050 °C, não apresentam rastro de óxido de zinco, porém apresentam um trincamento severo, trincas abertas, embora se tenha uma pelota mais sinterizada.

Figura 5-48. Pelotas reduzidas a 850 °C com diferentes aglomerantes. **a)** Bórax. **b)** metassilicato de sódio e **c)** xarope +Ca(OH)₂.

Figura 5-49. Pelotas reduzidas a 950 °C com diferentes aglomerantes. **a)** Bórax. **b)** metassilicato de sódio e **c)** xarope +Ca(OH)₂.

Figura 5-50. Pelotas reduzidas a 1050 °C com diferentes aglomerantes. **a)** Bórax. **b)** metassilicato de sódio e **c)** xarope + Ca(OH)₂.

5.4.3. Tratamento térmico para análise de inchamento - resistência a compressão.

As pelotas da mistura escolhida para fazer o ciclo térmico, foram analisadas previamente através das análises termogravimétricas para determinar as temperaturas nas que o ciclo seria interrompido, para posterior análise de volume e resistência a compressão.

É importante lembrar que os óxidos de ferro e seus arranjos cristalinos, assim como as mudanças estruturais que sofrem com o aumento da temperatura e afetam diretamente a resistência mecânica e o inchamento das pelotas.

a) Análise térmico diferencial (DTA - TG).

Segundo o gráfico das análises termogravimétricas para a pelota da mistura 2 (Figura 5-51) as temperaturas interessantes para interromper o ciclo e fazer avaliação de inchamento e resistência compressão são 300, 500, 700, 850 950, e 1050 °C, pois são temperaturas que permitiram avaliar os efeitos das reações que acontecem no processo de autoredução das pelotas de PAE.

Figura 5-51. Análise termogravimétrica DTA-TG para pelota de PAE aglomerada com xarope + Ca(OH)_2 , reduzida com carvão vegetal.

b) Análise de inchamento e resistência a compressão.

Na Figura 5-52 apresenta-se a macro morfologia das pelotas após de reduzidas nas temperaturas de a)300, b)500, c)700, d)850, e)950 e f)1050 °C. Pode-se observar um leve inchamento das pelotas, nas temperaturas de 300 e 700 °C.

Figura 5-52. Pelotas aglomeradas com xarope + Ca(OH)_2 , reduzidas com carvão vegetal.

Como mostrado na Figura 5-53 se pode ver que as pelotas não sofreram inchamento catastrófico (variação volumétrica acima de 30 %), só as pelotas reduzidas até 700 °C e mantidas por uma hora nessa temperatura, apresentaram um leve inchamento, a partir desta temperatura, pode se observar como acontece a redução do volume da pelota até a temperatura de 1050 °C.

Coincidentemente as pelotas reduzidas até 700 °C, apresentaram a menor resistência mecânica do ciclo todo, como pode se ver na Figura 5-53. O inchamento nesta temperatura está associado à transformação de fase do ferro.

Figura 5-53. Variação de volume aparente de pelotas de PAE aglomeradas com xarope e Ca(OH)_2 .

Comparando os gráficos de inchamento e resistência a compressão das pelotas testadas no ciclo térmico, por se ver como as pelotas perdem resistência a compressão de 300 a 700 °C onde as pelotas suportam 8 N aproximadamente.

Acima de 700 °C as pelotas começam a ganhar resistência a compressão e simultaneamente a reduzir seu volume.

Figura 5-54. Resistência a compressão das pelotas aglomeradas com xarope e Ca(OH)_2 .

Em estudos de inchamento de pelotas auto-redutoras de minério de ferro utilizando coque e carvão vegetal, com adições de CaO , na temperatura de 950 °C e em atmosfera inerte, ILJANA [121], anota que a cal tem influência no aumento o inchamento das pelotas de minério de ferro nessa temperatura. Complementando TAKANANO [120], relata que o inchamento catastrófico (acima de 30 %) só ocorre pelo mecanismo de crescimento de filamentos “*whiskers*”, o qual pode ser intensificado com a adição de cal. Segundo MANTOVANI [35], o aumento no volume da pelota causado pelas mudanças microestruturais, é considerado como inchamento normal, sendo diretamente associado à etapa de transformação da wustita até ferro, onde se apresenta a formação de filamentos aciculares de ferro.

Foram detectados alguns whiskers de ferro na temperatura de 950 °C. Na Figura 5-55 pode-se observar os filamentos ricos em ferro, embora nesta

temperatura as pelotas não apresentaram um inchamento significativo, porém a formação de ditos whiskers pode ser inibida pela adição de Ca(OH)_2 .

Figura 5-55. Whiskers de ferro em pelota de PAE reduzida a 950 °C.

5.5. AVALIAÇÃO DO DESENHO DE EXPERIMENTOS (DOE).

Para a análise do desenho de experimentos apresentado inicialmente, a resposta avaliada foi a resistência à compressão em função da temperatura de redução, o aglomerante, a basicidade binária e o tipo de redutor empregados para cada mistura.

A fração de reação não pode ser avaliada como resposta do DOE, pois, conforme observado na Figura 5-39, o comportamento cinético para cada uma das misturas é completamente diferente, além dos eventos de crepitação para algumas pelotas em temperaturas de 1050 °C. Isso faz com que algumas amostras não sejam representativas para avaliar a fração reagida como uma resposta significativa e confiável.

Analisando as variáveis que mais influenciam o comportamento mecânico das pelotas auto-redutoras, após do tratamento térmico, a temperatura isotérmica e tempo de redução é o principal fator que impacta a resistência a compressão. O diagrama de Pareto é apresentado na Figura 5-56.

Figura 5-56. Gráfico de Pareto para análise da Resistência à compressão.

Para calcular o modelo que rege o comportamento mecânico (resistência a compressão) das pelotas reduzidas foi empregado o método de Taguchi, baseado nas respostas das nove misturas. Devido ao uso de um arranjo tão fracionado não é possível obter valores para regiões intermediárias. Todas as variáveis estão sendo consideradas categóricas/discretas.

Na Figura 5-57 pode-se ver que segundo o gráfico as condições para atingir o melhor comportamento mecânico das pelotas auto-redutoras de PAE, segundo o DOE delineado inicialmente são: (i) Temperatura: 1050 °C; (ii) Basicidade binária: entre 2 e 3,5; (iii) Aglomerante: Xarope + Ca(OH)₂ e (iv): Redutor: Carvão vegetal.

Figura 5-57. Gráfico de efeitos principais para resistência a compressão das pelotas de PAE.

6. CONCLUSÕES.

Quanto à etapa de caracterização da PAE estudada, pode-se destacar que, apesar da ampla composição química, os principais elementos encontrados são o zinco, o ferro e o cálcio com percentuais de 19,40, 37,50 e 11,9 %, respetivamente. Esses elementos constituem as principais fases mineralógicas as quais foram detectadas na PAE através das técnicas de DRX e DTA-TG. Por meio da DRX se identificou a ferrita de zinco, zincita e magnetita e pela DTA-TG foi observada a existência de cálcio na forma de CaO , Ca(OH)_2 e CaCO_3 .

É importante ressaltar que há presença de cloro, flúor, potássio e sódio, elementos nocivos e detectados também na saída dos gases no processo de auto-redução. Além disso, detectou-se a presença de aproximadamente 3 % de carbono, que poderia influenciar no próprio processo de auto-redução.

As partículas de PAE são de aproximadamente de 1 μm , sendo sua morfologia predominantemente esférica, embora tenham sido encontradas algumas partículas de formato mais angular pertencentes a zincita. A formação de dendritas no interior dessas partículas também foi observada.

Os gases de saída que se condensaram no processo de auto-redução das pelotas de PAE sob atmosfera de argônio, estão compostos principalmente por óxido de zinco, mas também são ricos em cloretos de sódio e cálcio, e contêm ainda enxofre e chumbo. O conteúdo de cloro e flúor da PAE que entra na alimentação do processo Waelz afeta a condensação do zinco e são possíveis fontes de contaminação pela formação de dioxinas-furanos.

O processo de redução da PAE para as pelotas da mistura padrão, segue uma cinética de primeira ordem e, portanto, a equação cinética pode ser descrita como: $-kt = -\ln(1 - \alpha)$. O modelo cinético adotado mostrou-se adequado para os primeiros 20 minutos de reação redutora.

Em relação às pelotas reduzidas sob condições do DOE, concluiu-se que o comportamento cinético pode ser descrito pela combinação do modelo exponencial de reação contínua e do modelo de reação química de interface-simetria esférica, representados pelas equações por: $kt = -\ln(1 - \alpha)$ e $kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ respetivamente.

Todos os resultados dos cálculos cinéticos indicam a temperatura como o parâmetro principal na redução carbotérmica da PAE. A temperatura tem um efeito notável na taxa de redução dos óxidos de zinco e ferro, mostrando sua grande importância no modelo da reação química como uma etapa de controle da taxa.

Em relação à resistência mecânica, as pelotas da mistura padrão aglomeradas com xarope de glicose e Ca(OH)_2 e reduzidas com carvão vegetal apresentaram um melhor comportamento mecânico tanto antes como após à redução em todas as temperaturas testadas, em comparação com as fabricadas a partir de coque de petróleo. Além disso, apresentaram uma maior velocidade de reação e maior taxa de redução.

Quanto às pelotas das nove misturas analisadas no DOE, as pelotas aglomeradas com xarope de glicose mais Ca(OH)_2 atingiram a maior resistência a compressão (20 ± 5 MPa) na temperatura de redução (950°C), bem como um melhor comportamento mecânico em geral quando comparadas às pelotas aglomeradas com metassilicato de sódio e bórax, cujas resistências mecânicas foram baixas em todas as temperaturas.

O bórax e o metassilicato de sódio pentahidratado não são recomendáveis como aglomerantes de pelotas auto-redutoras de PAE, pois o conteúdo de sódio reage facilmente com o cloro contido na PAE, formando cloretos. A hidratação desses aglomerantes aporta umidade à pelota, favorecendo a oxidação do Zn em baixas temperaturas.

O transporte dos gases ao interior das pelotas em altas temperaturas é dificultado com a adição de bórax pois torna-se vitrificado, diminuindo a porosidade da pelota. Por outro lado, o xarope de glicose testado apresentou uma alta porosidade, beneficiando o transporte dos gases redutores e a cinética de redução carbotérmica. Por fim, a adição de Ca(OH)_2 beneficia o controle na formação de filamentos “*whiskers*” de ferro, inibindo, por conseguinte, o inchamento da pelota.

BIBLIOGRAFIA.

1. GEOLOGICAL SURVEY. **Data in thousand metric tons of zinc content unless otherwise noted**. Mineral Commodity Summaries. U.S. v.703. p. 192-193, 2016.
2. FONTANA DOS SANTOS, J. **Perfil do Zinco. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME**. Banco Internacional para a Reconstrução e Desenvolvimento – BIRD, 2009.
3. DECICINO, R. **Minerais metálicos: Ocorrência e exploração no Brasil**. Disponível em: <<https://educacao.uol.com.br/disciplinas/geografia/minerais-metalicos-ocorrencia-e-exploracao-no-brasil.htm>>. Acesso em: 14 fev, 2017.
4. MORENO, A. R. **Polvos de acerías**. Cartagena – Colombia, 2012.
5. CANDIAN, N. **Gerenciamento de Resíduos sólidos da indústria siderúrgica**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
6. GRILLO, F.; SOARES TENÓRIO, J.; DE OLIVEIRA, J. Caracterização e adição de poeira de aciaria elétrica em ferro-gusa. **Metalurgia e materiais**, v. 66, n. 3, p. 301–307, 2013.
7. MACHADO, J. G. M. S. **Estudo de caracterização e avaliação da influência do tempo na redução carbotérmica do pó de aciaria elétrica**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
8. STEWART, C. **Sustainability in Action: Recovery of Zinc from EAF Dust in the Steel Industry**. International Lead and Zinc Study Group (ILZSG). **Anais**. Liverpool, England: 2015
9. ABNT. **Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.
10. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Part 261 – Identification Listing of Hazardous Waste**. 40CFR. v. VIII, p. Chapter I, 1998.
11. GMDI 170. **Zweite Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz**. Germany, 1990.
12. RUETTEN, J. Application of the Waelz technology on resource- recycling of steel mill dust. **SEASI Quarterly (South East Asia Iron and Steel Institute)**, v. 35, n. 4, p. 13–19, 2006.
13. RUETTEN, J.; CRITTENDON, R. **Environmental friendly recycling of EAF**

steel mill dust. Bangkok / Thailand, 2006.

14. RAINER, M A. et al. **Best Available Techniques Reference Document of Iron and Steel Production.** Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). EUROPEAN COMMISSION, 2013

15. MANTOVANI, M.; TAKANO, C.; CAVALLANTE, F. **Caracterização de três tipos de poeiras geradas em fornos elétricos a arco.** Anais do Congresso Anual da ABM 1998. **Anais.** Belo Horizonte, Brasil, 1998

16. MACHADO, J. et al. **Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust.** Journal of Hazardous Materials, v. 136, n. 3, p. 953–960, 2006.

17. MENAD, N. et al. **Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust.** Waste Management, v. 23, n. 6, p. 483–491, 2003.

18. MOURAO BREDÁ, M. **Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 1988.

19. HONG, L.; SOHN, H. Y.; SANO, M. **Kinetics of carbothermic reduction of magnesia and zinc oxide by thermogravimetric analysis technique.** Scandinavian journal of metallurgy. p. 171–176, 2003.

20. OSINGA, T.; OLALDE, G.; STEINFELD, A. **Solar Carbothermal Reduction of ZnO: Shrinking Packed-Bed Reactor Modeling and Experimental Validation.** American Chemical Society, v. 2, n. 1, p. 7981–7988, 2004.

21. MARROQUÍN, M. C. G. **Caracterização Cinética da Redução de Ferrita de Zinco presente em Poeiras de Aciaria, por Misturas CO-CO₂.** Tese de Doutorado, 2008

22. LEE, J.; LIN, C.; CHEN, H. **Carbothermal Reduction of Zinc Ferrite.** Metallurgical and Materials Transactions B. v. 32. p. 1033–1040, 2001.

23. STEFANOVA, A.; AROMAA, J. **Alkaline leaching of iron and steelmaking dust.** Finland: School of Chemical Technology, 2012.

24. TELLES, V. B. **Reciclagem da poeira de aciaria elétrica na sinterização de minério de ferro visando a eliminação de zinco.** Dissertação de Mestrado

Universidade de São Paulo, 2010.

25. GUÉZENNEC, A. G. et al. **Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles**. Powder Technology, v. 157, n. 1–3, p. 2–11, 2005.
26. BAKER, L.; WARD, R. **Reaction of an Iron-Carbon Droplet During Free Fall Through Oxygen**. Journal of the Iron and Steel Institute. v. 205, p. 714717, 1967.
27. GLOBAL STEEL DUST. **Proven Waelz Kiln Technology**. Disponível em: <http://www.globalsteeldust.com/waelz_kiln_technology>. Acesso em: 17 mar, 2016.
28. MORRIS, J.; RIOTT; J. ILLIG, E. **A new look at cause of fuming**. Journal of Metals, v. 18, n. 7, p. 803–810, 1966.
29. SEE, J.; WARNER, N. **Kinetics of carbothermic reduction of magnesia and zinc oxide by thermogravimetric analysis technique**. Journal of the Iron and Steel Institute, v. 211, n. 1, p. 44–52, 1973.
30. RODDIS, P. **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.
31. ELLIS, A.; GLOVER, J. **Mechanism of fume formation in oxygen steelmaking**. Journal of the Iron and Steel Institute, v. 210, n. 9, p. 593–599, 1971.
32. BOWMAN, B.; JONES, J. A. T.; LEFRANK, P. A. **Electric Furnace Steelmaking**. The Making Shaping and Treating of Steel. The AISE Steel Foundation, . p. 271–300. U.S, 1998
33. FINANCIAL TRIBUNE. **Economy, business and markets**. Disponível em: <<https://financialtribune.com/articles/economy-business-and-markets/65167/iran-steel-output-jumps-143>>. Acesso em: 26 jan, 2018.
34. NEWSTEEL. **Recycling EAF Dust into DRI, Shingles and Rubber**. Disponível em: <<http://newsteel.com.br/>>. Acesso em: 29 nov, 2015.
35. MANTOVANI, M. C. **Caracterização de poeiras geradas em fornos elétricos a arco e seu estudo quando aglomeradas na forma de pelotas auto-reductoras**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 1998.
36. RODRIGUEZ, J. L. et al. **Phase Diagram Study for the PbO-ZnO-CaO-SiO₂ - “ Fe 2 O 3 ” System in Air with CaO/SiO₂ in 2 . Experimental Procedure**. Materials

Research, v. 20, n. 4, p. 1035–1043, 2017.

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

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

39. SOFIĆ, T. et al. **Characterization of steel mill electric-arc furnace dust.** Journal of Hazardous Materials, v. 109, n. 1–3, p. 59–70, 2004.

40. LECLERC, N.; MEUX, E.; LECUIRE, J. M. **Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitritriacetate anion and hexahydrated ferric chloride.** Journal of Hazardous Materials, v. 91, n. 1–3, p. 257–270, 2002.

41. SOUTHWICK, L. M. The Regulatory Encouragement of Metals Recycling — Vete a Otro Perro Con Ese Hueso. **The journal of the minerals, metals & materials society**, p. 21–26, 1998.

42. BUZIN, P. J. W. K. DE; HECK, N. C.; VIELA, A. C. F. **Análise qualitativa da passagem do cloro pelo processo de aciaria elétrica e sua distribuição nas emissões e poeiras.** Anais do Congresso Anual da ABM. Anais, 2017

43. NAKAYAMA, M.; HIROTSUGU KUBO. **Progress of Emission Control System in Electric Arc Furnace Melt-shops.** Nkk Technical Review, p. 16–23, 2001.

44. MADÍAS, J. **Reciclado de polvos de horno eléctrico.** Revista Acero Latinoamericano, v. 513, p. 26–35, 2009.

45. XIA, D. K.; PICKLES, C. A. **Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust.** Canadian Metallurgical Quarterly, v. 38, n. March, p. 175–186, 1999.

46. EACOTT, J.G. et al. **Techno-economic feasibility of zinc and lead recovery from electric arc furnace baghouse dust.** CIM Bulletin, p. 75–81, 1984.

47. LENZ, D. M. M.; MARTINS, F. B. **Lead and zinc selective precipitation from leach electric arc furnace dust solutions.** Revista Matéria, v. 12, n. 3, p. 503–509, 2007.

48. VARGAS, A. S.; MASUERO, A. B.; VILELA, A. C. F. **Investigations on the use of electric-arc furnace dust (EAFD) in Pozzolan-modified Portland cement I (MP) pastes.** Cement and Concrete Research, v. 36, n. 10, p. 1833–1841, 2006.

49. SILVA, M. C. DA. **Reciclagem de pó de aciaria elétrica como matéria-prima na fabricação de materiais cerâmicos argilosos: controle das emissões atmosféricas de zinco.** [s.l.] Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, 2006.
50. LEE, G. S.; SONG, Y. J. Recycling EAF dust by heat treatment with PVC. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 8, p. 739–746, 2007.
51. GRILLO, F. F. **Recuperação do Zn e Fe da poeira de aciaria elétrica proveniente da produção de aço carbono.** [s.l.] Universidade de Sao Paulo, 2011.
52. PUREZA CESTARI, C. J. **Granulometria em massas cerâmicas de argila vermelha: aspectos tecnológicos e ambientais granulometria em massas cerâmicas de argila vermelha: aspectos tecnológicos e ambientais.** [s.l.] PPGEM, 2004.
53. DONALD, J.; PICKLES, C. Reduction of electric arc furnace dust with solid iron powder. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 35, n. 3, p. 255–267, 1996.
54. MANTOVANI, M.; TAKANO, C.; CAVALLANTE, F. Caracterização de três tipos de poeiras geradas em fornos elétricos a arco. p. 1329–1343, 1999.
55. BUBOLTZ FERREIRA, F. et al. **Caracterização e avaliação da redução carbotérmica via termogravimetria de pó de aciaria elétrica** ABM Week 2015. **Anais...** Rio de Janeiro: 2015
56. MARROQUÍN, M. C. G. **Caracterização e Cinética de Redução de Ferrita de Zinco presente em Poeiras de Aciaria, por Misturas CO-CO₂.** [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC/RJ, 2008.
57. ENCYCLOPAEDIA OF OCCUPATIONAL HEALTH & SAFETY. **World production of EAD.** Disponível em: <<http://www.iloencyclopaedia.org/>>. Acesso em: 23 out. 2015.
58. WORLD STEEL ASSOCIATION. **World Steel in Figures 2017.**
59. YE, G. et al. **REZIN - New ways to recover zinc from EAF dust** Lulea, Sweden: International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, 2004
60. MESEGUER, V.; LOZANCR, J. Tratamiento metalúrgico de los óxidos Waelz mediante lixiviación alcalina utilizando carbonato amónico. **Revista de metalurgia**, v. 33, n. 2, p. 101–112, 1997.
61. VOTORANTIM, G. **Projeto Polimetálicos.** Disponível em:

<http://www.abmbrasil.com.br/cim/download/20080327_2workshopagregado_MarcosTexeira.pdf>. Acesso em: 3 fev. 2016.

62. CGEE. **Aciaria Elétrica Situação Atual e Tendência 2025**. Rio de Janeiro, 2008.

63. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **RESOLUÇÃO CONAMA Nº 20, de 18 de junho de 1986**.

64. MORDOĞAN, H.; ÇİÇEK, T.; IŞIK, A. Caustic soda leach of electric arc furnace dust. **Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences**, v. 23, n. 3, p. 199–207, 1999.

65. HAVLIK, T. et al. Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid. **Hydrometallurgy**, v. 77, n. 1–2, p. 41–50, 2005.

66. UNESID. **La acería de horno eléctrico: Um processo de alto nível tecnológico que da nueva vida a la chatarra**. Disponível em: <<http://www.unesid.org/iris2013/laindustria4.html>>. Acesso em: 2 out. 2015.

67. TAKANO, C. et al. A reciclagem de resíduos siderúrgicos sólidos. **Semanário Nacional sobre reuso/Reciclagem de Resíduos sólidos Industriais**, v. 1, p. 1–13, 2000.

68. FRENAY, J. N.; HISSEL, J. Zinc and lead recovery from iron- and steel-making dusts; Pilot study of a caustic soda process. **ATB Métallurgie**, v. 24, n. 3, p. 233–237, 1984.

69. ORTEGA, F. R. Introducción a la recuperación y reciclado de los metales no férreos. **Instituto Tecnológico Geominero**, p. 179–188, 1992.

70. DREISINGER, D. A challenge for the 1990s- shared authority control. **Illinois Libraries**, v. 72, p. 614–621, 1990.

71. BARRETT, E. C.; NENNIGER, E. H.; DZIEWINSKI, J. A hydrometallurgical process to treat carbon steel electric arc furnace dust. **Hydrometallurgy**, v. 30, n. 1–3, p. 59–68, 1992.

72. MCELROY; MURRAY. **Development in the Terra Gaia process for the treatment of EAF dust**Iron Control and Disposal. **Anais...**Montreal, Canada: 1996

73. ZUNKEL, A.; SCHITTT, R. **review of electric arc furnace dust treatment processes and environmental regulations**.Electric Furnace Conference 53.

Anais...Orlando: 1995

74. NAKAMURA, T. et al. Basic Consideration on EAF Dust Treatment Using Hydrometallurgical Processes. **Resources Processing**, v. 148, p. 144–148, 2008.
75. JOSEPH KEEGEL; JR. **Methods for recycling electric arc furnace dust** United States, 1996.
76. JHON, P. I. **Plasma Sciences and the creation of Wealth**. Tata Mcgra ed. Village Bhat, Gandhinagar. India.: Institute for plasma research, 2005.
77. UMICORE ZINC CHEMICALS. **Fine Zinc Powder. Production Units**. Disponível em: <http://www.zincchemicals.unicore.com/ZincMetalPigment/ZMPsites/ZMPJarvik/ZMPumNorway.html>>. Acesso em: 7 mar. 2016.
78. ALCOCK ET AL. Operation of a 1-MW Plasma Reactor/Zn-Pb Condenser Pilot Plant for the Recovery of Metals from Arc Dust. **The Institute of Mining and Metallurgy**, p. 1–18, 1987.
79. GOKSEL. Recovery of Iron, Zinc and Lead from BOF Dust and Other Steel Plant ByProducts. **Institute of Mineral Research, Michigan Technological University, U.S.A.**, 1971.
80. FERNANDES DE OLIVEIRA, P. Extração de zinco a partir de misturas de óxidos via rotas pirometalúrgicas. 2010.
81. HEGEWALDT, F. Recycling of Zinc-coated Steel Sheets. **Internacional Scientific Colloquim**, p. 164–168, 2001.
82. BUSÈ, R.; MOMBELLI, D.; MAPELLI, C. Recupero dei metalli dalle polveri di aspirazione dei forni: Processo Waelz. **Metallurgia Italiana**, v. 106, n. 5, p. 19–27, 2014.
83. CARDOSO, A.; CARAVAG, M. I. **Relatório votorantim metais 2014**. [s.l: s.n.].
84. SLOVIKOVSKII, V. V.; GULYAEVA, A. V. Effective Highly Resistant Waelz Kiln Linings. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 55, n. 4, p. 277–280, 2014.
85. BOLESŁAW RECYCLING. **Bolesław Recycling**. Disponível em: <<http://www.bolrec.pl/>>. Acesso em: 18 fev. 2016.
86. MADIAS, J.; JANEIRO, R. DE. **Technologies to transform steelmaking sludge/dust in byproducts**. ABM week 2015. **Anais...**Rio de Janeiro: 2015
87. MORCALI, M. H. et al. Carbothermic reduction of electric arc furnace dust and

- calcination of waelz oxide by semi-pilot scale rotary furnace. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 48, n. 2, p. 173–184, 2012.
88. COETSEE, T.; PISTORIUS, P. . .; VILLIERS, E. E. DE. Rate-determining steps for reduction in magnetite-coal pellets q. v. 15, p. 919–929, 2002.
89. NOLDIN JÚNIOR, J. H. et al. Flexibilidade De Matérias-Primas No Processo Tecnoired. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 3, p. 22–27, 2007.
90. FLORES, I. V. **Estudo de Materiais Carbonosos alternativos para utilização em autorredução**. [s.l.] Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, 2011.
91. MILENKOVA, K. S. et al. Devolatilisation behaviour of petroleum coke under pulverised fuel combustion conditions. **Fuel**, v. 82, n. 15–17, p. 1883–1891, 2003.
92. BARCELLOS, D. C. **Caracterização do Carvão Vegetal Através do uso de Espectroscopia no Infravermelho Próximo**. [s.l.] Universidade Federal de Viçosa, 2007.
93. BUZIN, P. J. W. K. DE. **Desenvolvimento de Briquetes Autorredutores a Partir de Carepas de Processamento Siderúrgico para Utilização em Forno Elétrico a Arco**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2009.
94. KAWATRA, S. K. et al. **Novel Binders and Methods for Agglomeration of Ore**. [s.l: s.n.].
95. ROSENQVIST, T. **Principles of Extractive Metallurgy**. 2th. ed. [s.l: s.n.].
96. AZEVEDO, A. et al. **Evaluation of the utilization of different binders in the mechanical properties of self-reducing pellets from EAF dust**2015
97. MORAES, S. L. DE; KAWATRA, S. K. Avaliação do uso de combinações de aglomerantes na pelotização de concentrado de magnetita pela tecnologia de aglomeração em tambor (BALLING DRUM). **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 8, n. 3, p. 168–173, 2011.
98. SUJAY KUMAR DUTTA, RAMESHWARSAH, Y. **Iron Ore – Coal / Coke Composite Pellets**. [s.l.] LAP Lambert Academic Publishing, 2013.
99. MESSMAN, H. C.; TIBBETTS, T. E. **Elements of briquetting and agglomeration**. illustrate ed. [s.l.] Institute for Briquetting and Agglomeration, 1977.
100. QUIRINO, W. F.; BRITO., J. Ó. **Características e índice de combustão de briquetes de Carvão vegetal. Serie Técnica. Laboratório de Produtos forestais**.

Secretaria do meio ambiente. Brasília, 1991.

101. HU, Q. et al. **Effects of binders on the properties of bio-char pellets.** Applied Energy, v. 157, p. 508–516, 2015.

102. KONG, L. et al. **Conversion of recycled sawdust into high HHV and low NO_x emission bio-char pellets using lignin and calcium hydroxide blended binders.** Renewable Energy, v. 60, n. x, p. 559–565, 2013.

103. SAWADA, Y.; ITO, Y. **Thermal decomposition on the substrate of calcium hydroxide deposited.** Thermochemica Acta, v. 232, p. 47–54, 1994.

104. MALYSHEVA, T. et al. **Effect of boron on the quality of iron ore pellets.** Russian Metallurgy, n. 1, p. 3–7, 1996.

105. MERGEN, A.; TEXTAS, E. **Borax decahydrate health and safety data sheet Research & Development Department.** Turkey 2003.

106. TEKTAS, E.; AYDIN, T.; CÜCE, S. **Etibor-48 (borax pentahydrate) health and safety data sheet Research & Development Department.** Turkey, 2012.

107. HALT, J. A.; KAWATRA, S. K. **Review of Organic Binders for Iron Ore Agglomeration.** Michigan Technological University, n. Figure 1, p. 1–32, 2013.

108. SIVRIKAYA, O.; AROL, A. I. **Use of Boron Compounds as Binders in Iron Ore Pelletization.** The Open Mineral Processing Journal, v. 3, p. 25–35, 2010.

109. AKBERDIN, A. et al. **Sintering of iron-ore pellets with added borate ore.** Russian Metallurgy, n. 3, p. 22–26, 1999.

110. DIATOM. **Metassilicato de sódio pentahidratado.** Disponível em: <http://www.diatom.com.br/pt-BR/produtos/metassilicato/metassilicato-de-sodio-pentahidratado>. Acesso em: 23 jan. 2018.

111. SCHMITT, J. J.; SMEINK, R. G. **Process for producing iron ore agglomerates with use of sodium silicate containing binder,** 2007.

112. HECK, N. C. **Redução Carbotérmica (Redutor Sólido).** Metalurgia extrativa dos Metais não Ferrosos. p. 25–30, 2012

113. PICKLES C. A. **Reaction of electric arc furnace dust with molten iron containing carbon and silicon.** Transactions I & SM, p. 55–67, 2002.

114. LOPEZ, F. MEDINA, F. M. **Tratamientos de polvos de acería eléctrica mediante procesos hidrometalúrgicos y reducción carbotérmica.** Revista de

Metalurgia, v. 26, p. 71–85, 1990.

115. SHEIKHSHAB BAFGHI, M. KARIMI, M. ADELI, M. A **kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide from electric arc furnace dust**. Irian Journal of Materials Science & Engineering, v. 10, p. 18–30, 2013.

116. EL-SADEK, M.; M.B. MORSI; Z. I. ZAKI. **A kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide from electric arc furnace Dust**. Proceedings of European Metallurgical Conference (EMC 2011). Anais. Düsseldorf, Germany, 2011

117. SRINIVASAN, N. S.; LAHIRI, A K. **Studies on the Reduction of Hematite by Carbon of iron I oxides**. Metallurgical Transactions, v. 8B, n. March, p. 175–178, 1977.

118. MANTOVANI, M. C. et al. **Electric Arc Furnace dust characterization and recycling by self- reduction pellets**. First Japan-Brazil Symposium on Dust Processing - Energy - Environment in Metallurgical Industries. Anais...Sendai - Japan: 1999

119. MANTOVANI, M. C.; TAKANO, C. **The Strength and the High Temperature Behaviors of Self-reducing Pellets Containing EAF Dust**. ISIJ International, v. 40, n. 3, p. 224–230, 2000.

120. TAKANO, C.; MOURAO BREDAS, M.; DE CASTRO, J. A. **Aspectos fenomenológicos que afetam o processo de auto-redução de minérios de ferro**. 47º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas e 5º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro. Anais. São Paulo: 2017

121. ILJANA, M. et al. **Effect of circulating elements on the dynamic reduction swelling behavior of olivine and acid iron ore pellets under simulated blast furnace shaft conditions**. ISIJ International, v. 52, n. 3, p. 1257–1265, 2012.

122. MANTOVANI, M. C. **Comportamento a frio e a quente de pelotas auto-redutoras de resíduo de aciaria elétrica**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 1996.

123. NEVES, L.; PEREZ TEIXEIRA, R. L.; DE ARAÚJO GOUVEIA, L. L. **Estudo do reaproveitamento do gás de topo de alto forno a carvão vegetal para redução do fenômeno de crepitação em granulados de minério de ferro**. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 12, n. 1, p. 77–81, 2015.

124. ELKEM A BLUESTAR COMPANY. **Elkem Microsílica® Grade 920 ASTM**.
125. FRIEDE, B. **Elkem Microsílica**, Product Safety Information. Oslo, Norway, 2014.
126. BACHOFEN, W. A. **TURBULA® - T 2 F**. Disponível em: <http://www.wab.ch/en/mischer/turbula.html>. Acesso em: 23 jan. 2018.
127. RAMOS DE CARVALHO, J. L. et al. **Dados termodinâmicos para Metalurgistas**. Minas Gerais, 2008
128. RAY, H. S. **Kinetics of Metallurgical Reactions**. Oxford and IBH Publishing, New Delhi – India, 1993.
129. PANALYTICAL. **Espectrómetros de FRX**. Disponível em: <http://www.panalytical.es/Espectrometros-de-FRX.htm>. Acesso em: 22 jan. 2018.
130. BRUKER. **X-ray Diffraction**. Disponível em: <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction.html>. Acesso em: 23 jan. 2018.
131. ASTM D3172 – 07A. **Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke 1**. p. 2012–2013, 2012.
132. ASTM D3175 – 11. **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke 1**. n. C, p. 1–7, 2012.
133. ASTM D3173 – 11. **Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke 1**, 2012.
134. ASTM D3174 - 12. **Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal 1**. p. 1–5, 2012.
135. PERKINELMER. **2400 CHNS/O Series II System (100V)**. Disponível em: <http://www.perkinelmer.com/es/product/2400-chns-o-series-ii-system-100v-n2410650> Acesso em: 22 jan. 2018.
136. PEÑA, J. et al. **Mesoporous silica using templates derived from vegetable oils**. Scientia Et Technica, n. 0122–1701, p. 543–548, 2007.
137. WACLAWSKA, L. **Thermal Decomposition of Borax**. Journal of Thermal Analysis, v. 43, p. 261–269, 1995.
138. NAZNIN, M.; ABEDIN, Z. **Effect of Sugar, Urea, and Molasses and the Influence of Radiation on the Plasticization of Acacia catechu Extract**

Incorporated Starch / Poly- (Vinyl Alcohol) Based Film. Hindawi Publishing Corporation, v. 2013, p. 10, 2013.

139. HERNÁNDEZ BUITRAGO, L. J. et al. **Avaliação microestrutural, termoquímica e mecânica do comportamento de pelotas autorredutoras a base de poeira de aciaria elétrica contendo zinco para o processo Waelz.** Anais do 71º Congresso Anual da ABM. Anais. Rio de Janeiro: 2016

140. SHIMOKAWABE., M.; FURUICHI., R.; D. PASQUEVICH. **Influence of the Preparation history of alfa-hematita on its reactivity for hydrogen reduction.** Thermochemica Acta, v. 28, 1979.

141. ABDEL-LATIF, M. A. **Fundamentals of zinc recovery from metallurgical wastes in the enviroplas process.** Minerals Engineering, v. 15, n. 11 SUPPL. 1, p. 945–952, 2002.

142. HERNÁNDEZ B, L. J. et al. **Microstructural, thermochemistry and mechanical evaluation of self-reducing pellets using electric arc furnace (EAF) dust containing zinc by Waelz process.** Revista Matéria, 2017.

ANEXOS

1. Presença de chumbo na microestrutura das pelotas reduzidas a 800 °C

EDS Spot 1

kV: 15 Mag: 27185 Takeoff: 35.6 Live Time(s): 29.2 Amp Time(μs): 7.68 Resolution:(eV) 123

EDS Spot 1 - Det 1

EDS Spot 2

kV: 15 Mag: 27185 Takeoff: 35.6 Live Time(s): 29 Amp Time(μs): 7.68 Resolution:(eV) 123

EDS Spot 2 - Det 1

EDS Spot 3

kV: 15 Mag: 27185 Takeoff: 35.6 Live Time(s): 29.5 Amp Time(μs): 7.68 Resolution:(eV) 123

EDS Spot 3 - Det 1