

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares
Departamento de Engenharia Nuclear

Utilização de Métodos de Análise na Caracterização Química e Estrutural de Compostos de
Zinco em Resíduos de Forno Elétrico a Arco em Processo Siderúrgico

Fernando de Almeida Apocalypse

BELO HORIZONTE
DEZEMBRO 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares
Departamento de Engenharia Nuclear

**Utilização de Métodos de Análise na Caracterização Química e Estrutural de Compostos
de Zinco em Resíduos de Forno Elétrico a Arco em Processo Siderúrgico**

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Nuclear do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciências das Radiações.

Área de Concentração: Ciência das Radiações
Orientador: Prof. Dr. Arno Heeren de Oliveira

BELO HORIZONTE
DEZEMBRO 2016

A643u

Apocalypse, Fernando de Almeida.

Utilização de métodos de análise na caracterização química e estrutural de compostos de zinco em resíduos de forno elétrico a arco em processo siderúrgico [manuscrito] / Fernando de Almeida Apocalypse. – 2016.

x, 80 f., enc.: il.

Orientador: Arno Heeren de Oliveira.

Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 78-84.

Bibliografia: f. 70-77.

1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Zinco - Teses. 3. Resíduos - Teses. 4. Indústria siderúrgica - Teses. I. Oliveira, Arno H. de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621.039(043)

Dedico este trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, irmãos e amigos pelo apoio.

Ao Prof. Dr. Arno Heeren de Oliveira pelas orientações neste período de aprendizado.

A Prof.^a Cláudia Pereira Bezerra Lima e aos demais professores do Departamento de Engenharia Nuclear da UFMG pelo suporte fundamental na concretização deste trabalho.

Ao Geólogo Walter de Brito pelo auxílio e contribuição intelectual.

À UFMG pela formação e base, incluindo todos os servidores e terceirizados que contribuem para que esta universidade se mantenha como centro de excelência em nível nacional.

Ao Centro de Microscopia da UFMG (www.microscopia.ufmg.br), por disponibilizar equipamentos e apoio técnico para os experimentos envolvendo microscopia eletrônica e FINEP e FAPEMIG pelo apoio e financiamento ao referido Centro.

Aos Professores Doutores Edson Dias, Carlos Gabriel Pankiewicz e Helvécio Fagnoli.

Ao Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG.

À Aline Santos, secretária do PCTN.

Ao Engenheiro Djalma Nere pelas orientações técnicas relacionadas à siderurgia.

À Marina pelo apoio durante todo o tempo de desenvolvimento e paciência ao suportar os momentos estressantes e também por sempre estar disponível em ajudar não importando o momento.

Ao Instituto Aço Brasil pela disponibilização de acervo teórico e científico e, em especial, à sra. Viviane Soares pela eficiência em me ajudar a adquirir relatórios estatísticos da entidade.

À Associação Brasileira de Metais e Metalurgia pela livraria e acervo científico ricos em títulos relacionados ao tema e, em especial, à sra. Mirian e à sra. Luciane pela eficiência e atenção.

Ao professor Dr. Efraim Lázaro Reis do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa pela valiosa ajuda e contribuição técnica.

Ao pesquisador Alex Ramos Aguiar, doutorando em Química pelo Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, pelo auxílio teórico.

Ao Juliano de Oliveira Pires e ao Guilherme Racanti pelas preciosas e relevantes sugestões.

“A ciência não pode resolver o mistério final da natureza. E isto porque, em última análise, somos parte do mistério que tentamos resolver.”

(Max Planck)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE SIGLAS	ix
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. DADOS SOBRE A PRODUÇÃO DE AÇO NO MUNDO	3
2.2. SIDERÚRGICA SEMI-INTEGRADA	4
2.3. FORNO ELÉTRICO A ARCO (FEA)	4
2.4. FORMAÇÃO DO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA (PAE)	7
2.5. METAIS PESADOS PRESENTES NO PAE	11
2.6. ORIGEM DO ZINCO NO PAE	12
2.7. PRINCÍPIOS E CONCEITOS RELACIONADOS ÀS ANÁLISE UTILIZADAS..	14
2.7.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)	14
2.7.2. Difração de Raios-X (DRX).....	15
2.7.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	16
2.7.4. Microsonda Eletrônica	18
2.7.5. Espectros Contínuo e Característico.....	18
2.7.6. Elétrons Secundários (SE).....	18
2.7.7. Elétrons Retroespalhados (BSE)	19
2.7.8. Magnetita e Espinélios	19
2.7.9. Solidificação e as Estruturas Dendríticas	20
2.7.10. Matérias-primas e Insumos Utilizados no Processo	23

2.8. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DO PAE.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1. COLETA DAS AMOSTRAS.....	44
3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E PARÂMETROS DOS ENSAIOS	44
3.2.1. Análises por Fluorescência de Raios-X (FRX)	45
3.2.2. Análises por Difração de Raios-X (DRX).....	46
3.2.3. Análise por Microsonda Eletrônica com Espectrômetros EDS e WDS.....	48
3.2.4. Análise por microscopia eletrônica de varredura com analisador EDS	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
4.1. RESULTADOS OBTIDOS PELA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	51
4.2. RESULTADOS OBTIDOS PELA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	53
4.3. RESULTADOS OBTIDOS PELA MICROSSONDA ELETRÔNICA.....	59
4.4. RESULTADOS OBTIDOS PELA MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	64
5. CONCLUSÃO.....	68
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução global da produção de aço entre 1950 e 2015	3
Figura 2 – Os 20 maiores produtores de aço no mundo em 2015	3
Figura 3 – Refino do aço em uma usina semi-integrada	4
Figura 4 – Representação de um FEA	5
Figura 5 – Exemplo de sistema de coleta e limpeza dos gases provenientes do FEA.....	8
Figura 6 – Representação esquemática de um forno elétrico a arco	9
Figura 7 – Relação entre os fatores contribuintes para formação do PAE	10
Figura 8 – Espectro eletromagnético completo	14
Figura 9 – Difração de raios-X por um cristal.....	15
Figura 10 - Liga de composição 70% Cu – 30% Ni (dendritas zonadas).....	21
Figura 11 – Dendritas em rochas metamórficas: dendritos de MnO ₂ em quartzitos	21
Figura 12 – Etapas do resfriamento de um lingote e formação de dendritas.....	22
Figura 13 – Padrão de difração do PAE	24
Figura 14 – Resultados obtidos por MEV e EDS: Fase compatível com ZnFe ₂ O ₄	25
Figura 15 – Resultados obtidos por MEV e EDS: Fase composta de Ca-Fe-Si.....	25
Figura 16 – Padrão de difração do PAE	26
Figura 17 – Resultados da MEV e EDS: Esferas de ZnFe ₂ O ₄ e partículas finas de ZnO	27
Figura 18 – Resultado da DRX.....	28
Figura 19 – Padrão de difração.....	29
Figura 20 – Imagem obtida por MEV do PAE com espectro EDS	29
Figura 21 – Padrão de difração de raios-X da amostra de PAE	31
Figura 22 – À esquerda, imagem de BSE e, à direita, imagem de SE	31
Figura 23 – Espectro EDS da região 1 da imagem à esquerda da Figura 19.....	31
Figura 24 – Espectro EDS da região 2 da imagem à esquerda da Figura 19.....	32
Figura 25 – Espectro de EDS	33
Figura 26 – Padrão de DRX	33
Figura 27 – Padrão de DRX do PAE.....	34
Figura 28 – Imagem obtida por MEV e EDS nas Áreas 1 e 2.....	35
Figura 29 – Imagem por SE (a) e distribuição química por EDS - (b) Fe e (c) Zn	36
Figura 30 – Difratograma	37
Figura 31 – Imagem de MEV do PAE	37
Figura 32 – Espectro EDS de partículas esféricas do PAE	38

Figura 33 – Imagem de MEV de partículas esféricas do PAE	38
Figura 34 – Imagem de MEV de partícula de formato irregular	38
Figura 35 – EDS da partícula irregular da Figura 36	39
Figura 36 – Imagem por BSE (a) e (b) Imagem por SE	39
Figura 37 – Imagem de MEV de partículas esféricas e irregulares do PAE	40
Figura 38 – Imagem de partículas apresentando fases dendríticas	40
Figura 39 – Imagem de MEV por BSE de uma partícula por MEV e EDS localizado	40
Figura 40 – EDS da fase clara da partícula exibida na Figura 36	41
Figura 41 – EDS da fase escura da partícula exibida na Figura 36	41
Figura 42 – Partícula do PAE com estrutura dendríticas	43
Figura 43 – Partícula do PAE com estrutura dendríticas	43
Figura 44 – Partículas com formatos irregulares e dendritas	43
Figura 45 – Amostra preparada para ensaio por microsonda eletrônica	48
Figura 46 – Difratoograma sobrepostos	54
Figura 47 – Padrão de difração do PAE	55
Figura 48 – Padrão de difração obtido no CDTN	57
Figura 49 – Imagem formada por BSE	59
Figura 50 – Imagem formada por SE	61
Figura 51 – Mapa para o ferro	63
Figura 52 – Mapa para o cálcio	63
Figura 53 – Mapa para o silício	63
Figura 54 – Mapa para o zinco	63
Figura 55 – Imagem obtida por MEV	65
Figura 56 – Imagem obtida por MEV	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Panorama mundial da produção do aço via FEA em 2015.....	6
Tabela 2 – Panorama nacional da produção do aço via FEA de 2011 a 2015.....	6
Tabela 3 – Composição química elementar da PAE em relação a processos distintos.....	13
Tabela 4 – Composição química elementar do PAE de várias fontes.....	24
Tabela 5 – Composição química do PAE.....	27
Tabela 6 – Composição química de diferentes amostras de PAE.....	30
Tabela 7 – Composição química elementar do PAE.....	30
Tabela 8 – Composição química elementar por FRX da PAE.....	32
Tabela 9 – Composição química elementar do PAE.....	34
Tabela 10 – Composição química do PAE.....	36
Tabela 11 – Resultado da 1ª Análise por FRX.....	51
Tabela 12 – Resultado da 2ª Análise por FRX.....	51
Tabela 13 – Identificação dos picos do difratograma da Figura 46.....	54
Tabela 14 – Fases identificadas no difratograma da Figura 47.....	55
Tabela 15 – Fases identificadas no difratograma exibido na Figura 48.....	57
Tabela 16 – Análise química elementar do ponto 1 da Figura 49.....	59
Tabela 17 – Análise química elementar do ponto 2 da Figura 49.....	60
Tabela 18 – Análise química elementar do ponto 1 da Figura 49.....	61
Tabela 19 – Análise química elementar do ponto 2 da Figura 49.....	62
Tabela 20 – Análise química elementar.....	65
Tabela 21 – Análise química elementar.....	65
Tabela 22 – Análise química elementar.....	67

LISTA DE SIGLAS

ABM	Associação Brasileira de Metais e Metalurgia
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BSE.....	<i>Backscattering Electrons</i> (elétrons retroespealhados)
DEN	Departamento de Engenharia Nuclear
DRX.....	Difração de Raios-X
EDS.....	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Análise por Dispersão de Energia)
EMPA	<i>Electronic Microprobing Analyzer</i> (Microsonda Eletrônica)
E _{SE}	Energia do Elétron Secundário
FAPEMIG.....	Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais
FEA.....	Forno Elétrico a Arco
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
FRX	Fluorescência de Raios-X
IAS.....	Instituto Aço Brasil
LD.....	Limite de Detecção
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
PAE.....	Pó (Poeira) de Aciaria Elétrica
PCTN	Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares
SE	<i>Secondary Electrons</i> (elétrons secundários)
UFMG.....	Universidade Federal de Minas Gerais
WDS	<i>Wavelength Dispersive Spectroscopy</i> (Análise por Dispersão de Comp. de Onda)
WSA	World Steel Association
µm.....	Micrometro
g	Gramas
g.cm ⁻³	Gramas por centímetro cúbico
2θ	Ângulo de difração
Kg	Kilograma
eV	Elétron-volt
KeV.....	Kiloelétron-volt
mm.....	Milímetro
nA	Nanoampère
Å	Ângstrom

RESUMO

Atualmente, existe uma prioridade mundial no desenvolvimento de novos métodos favoráveis ao meio ambiente para o destino de resíduos industriais. Esforços são realizados para reduzir o uso de recursos naturais e também a produção de rejeitos. Em um aspecto preventivo, vários setores industriais lidam com o desafio de encontrar estratégias de produção mais limpas e com geração mínima de resíduos. O aumento da produção de aço em escala mundial implica em maior consumo de energia e de recursos naturais renováveis e não renováveis gerando maior quantidade de rejeitos industriais, principalmente: lamas, poeiras, escórias e gases. E diversos desses rejeitos supracitados já são expressivamente aproveitados, seja como fonte de energia ou matéria prima.

Entretanto, destacam-se os pós e lamas provenientes do sistema de limpeza dos gases coletados dos fornos elétricos a arco que, apesar de possuírem significativo teor de ferro, estão entre os materiais que são menos reciclados e isso decorre, sobretudo, do elevado teor de zinco e outros metais pesados.

A ocorrência de zinco nas amostras analisadas se deve, principalmente, à utilização de sucata galvanizada como matéria prima na produção do aço no forno elétrico a arco (FEA). Dessa forma, a lama de aciaria formada prejudica o processo de reutilização desse rejeito na produção de aço, uma vez que a presença deste metal acarreta em diversos problemas operacionais, como corrosão e diminuição da vida útil do refratário, obstrução dos dutos coletores, entre outros.

Neste trabalho foram investigadas amostras de rejeitos provenientes do sistema de limpeza dos gases de um forno elétrico a arco de uma siderúrgica semi-integrada fornecidas pela empresa Ecosteel Indústria de Beneficiamento Ltda. As amostras foram submetidas a métodos analíticos para caracterização química e estrutural dos compostos de zinco observados.

Os métodos analíticos utilizados para esta caracterização revelaram partículas de formatos irregulares e esféricos como também estruturas dendríticas. Foi observado a presença de fases como zincita e franklinita que estão difusas na amostra e os resultados estão compatíveis com os observados na literatura. Constatou-se a predominância de magnetita e presença de outros óxidos, como wustita, hematita, calcita, dolomita, periclase, dentre outros.

ABSTRACT

Nowadays, developing environmentally friendly new methods of disposing industrial waste is a global priority. Efforts have been made to reduce the use of natural resources and also the production of tailings. In a preventive aspect, various sectors of the industry have been dealing with the challenge of finding new strategies for cleaner production with minimal wastes. The increase in steel production in a worldwide scope implies higher consumption of energy and of renewable and non-renewable natural resources, creating more industrial waste, mainly: sludge, dust, slag and gases.

Several of these aforementioned wastes are already expressively exploited, either as a source of energy or raw material. However, the dust and sludge from the gases generated by the cleaning systems of the electric arc furnaces, while possessing high iron content, are among the less recycled materials, mainly due to their high content of zinc and other heavy metals.

In the researched steel mill, the occurrence of zinc is mainly due to the use of galvanized scrap as raw material for production of steel in the electric arc furnace. Thus, the use of sludge derived from steelwork would impair the reutilization of this waste in steel production, once the presence of this material would entail several operational problems, such as corrosion, reduction of the refractory's life, obstruction of the collecting ducts, among others.

In this study, we investigated waste samples from an electric arc furnace gas cleaning system of a semi-integrated steel mill provided by EcoSteel Indústria de Beneficiamento Ltda. These samples were submitted to analysis for chemical and structural characterization of the observed zinc compounds.

The methods of analysis utilized for this chemical and structural characterization reveal irregular and spherical particle shapes as well as dendritic structures. The presence of zincite and franklinite was also observed and these phases are diffuse in the sample and the results compatible with those observed in the literature. It was observed a predominance of magnetite and presence of other oxides, such as wustita, hematite, calcite, dolomite, periclase, among others.

1. INTRODUÇÃO

Os dois principais componentes utilizados na produção do aço são o ferro e sucata do próprio aço. Assumindo que seja recuperado no final de cada ciclo de vida, o aço é um recurso permanente para a sociedade por ser 100% reciclável. A combinação entre resistência, reciclabilidade, versatilidade, disponibilidade e baixo custo o torna com ciclo de vida potencialmente extenso (MOURÃO *et al*, 2007).

Embora a prática de reciclagem dos resíduos sólidos ricos em ferro seja vastamente utilizada, ainda existem problemas inerentes a estes resíduos que dificultam tal processo, como: dificuldade de manuseio, características granulométricas, variações de composições químicas, etc. E um dos grandes desafios deste setor é o beneficiamento e destino dos resíduos gerados pelas siderúrgicas semi-integradas que produzem aço por meio de FEA, ou seja, siderúrgicas em que o aço é obtido sem a necessidade da etapa de redução do minério de ferro.

Estes resíduos incluem a escória, lamas, poeiras, gases, etc., sendo o pó de aciaria elétrica (PAE) alvo deste trabalho. Este é considerado como resíduo perigoso classe I (código de identificação K061) conforme NBR 10004 (ABNT 1, 2004) devido a presença de metais pesados em sua composição, como zinco, cromo, chumbo cádmio, entre outros, impedindo o descarte em aterros comuns.

Diante disso, o que motivou estas análises é o fato de que o beneficiamento dos resíduos portadores de zinco provenientes do FEA é um dos desafios da siderurgia mundial (GSD, 2016 e ARAÚJO *et al*, 2014), sendo também um dos principais complicadores para a reciclagem dos rejeitos gerados pelo processo siderúrgico que deu origem às amostras examinadas.

Atualmente, diversos processos para recuperação dos elementos predominantes presentes no PAE têm sido largamente estudados em vários países do Mundo (MACHADO, 2004). No Brasil, não existe um processo industrial em operação que utilize exclusivamente o pó de aciaria elétrica ou que faça o tratamento deste resíduo para um descarte de menor impacto ambiental (SOBRINHO, 2012).

Este trabalho utilizou métodos analíticos para caracterizar química e estruturalmente compostos de zinco provenientes do pó de aciaria elétrica para servir de ferramenta crucial na busca de novas tecnologias para minorar os impactos ambientais decorrentes da geração deste resíduo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. DADOS SOBRE A PRODUÇÃO DE AÇO NO MUNDO

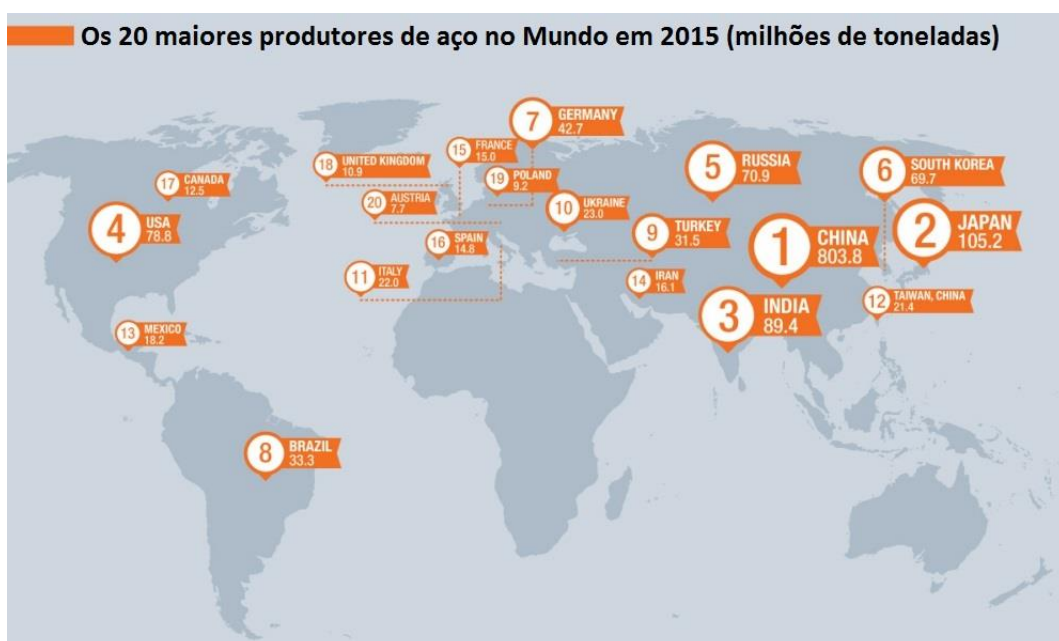
Conforme a *World Steel Association*, a produção de aço bruto aumentou consideravelmente nos últimos 65 anos (Figura 1) e o Brasil configura como 8º produtor mundial (Figura 2) em 2015 (WSA, 2016). Entretanto, como consequência direta da expansão da produção de aço, há o indesejável aumento no volume de rejeitos gerados.

Figura 1 – Evolução global da produção de aço entre 1950 e 2015



Fonte: (WSA, 2016)

Figura 2 – Os 20 maiores produtores de aço no mundo em 2015



Fonte: (WSA, 2016)

2.2. SIDERÚRGICA SEMI-INTEGRADA

A produção do aço em uma usina siderúrgica semi-integrada ocorre nas etapas de refino e conformação mecânica. Dessa forma, não ocorre a redução (remoção do oxigênio dos óxidos para se associar ao carbono) do minério de ferro em ferro-gusa (metal líquido formado por uma liga de ferro e carbono). Nestas usinas, o aço é obtido a partir da carga metálica (ferro-gusa líquido ou sólido, sucata de ferro e aço, etc.) diretamente inserida na etapa de refino, que ocorre para diminuir o teor de carbono e impurezas presentes até alcançar valores específicos para os diversos tipos de aço. E, segundo IAB, 2016, esta transformação da carga metálica em aço ocorre, conforme exemplifica a Figura 3, nos fornos elétricos das aciarias, sendo este o equipamento presente na siderúrgica que deu origem às amostras examinadas.

Figura 3 – Refino do aço em uma usina semi-integrada



Fonte: (IAB, 2016)

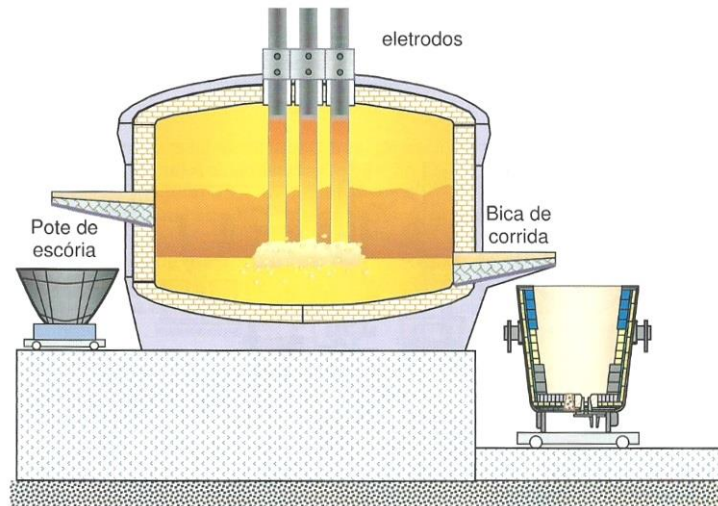
Por conseguinte, a etapa de refino do aço também pode ocorrer nos conversores à oxigênio, mas este equipamento não faz parte do processo siderúrgico que envolve este trabalho e por este motivo não será mencionado nesta dissertação.

2.3. FORNO ELÉTRICO A ARCO (FEA)

O forno elétrico a arco é um equipamento utilizado na etapa de refino do aço e consiste no emprego de um arco elétrico iniciado pela queima de eletrodos como fonte de calor necessário ao aquecimento e fundição do aço (Figura 4). No forno utilizado no processo que gerou as amostras analisadas, a própria carga metálica fundida comporta-se como condutora de corrente

elétrica. Dessa forma, oferece resistência à passagem desta corrente, ocorrendo transformação de energia elétrica em energia térmica. Esse calor gerado é responsável pela fundição da carga metálica e este tipo de forno é utilizado para possibilitar reações químicas de redução de minérios (RIZZO, 2006).

Figura 4 – Representação de um FEA



Fonte: (RIZZO, 2006)

Um panorama mundial e nacional da produção de aço via FEA referente ao ano de 2015 pode ser visualizado nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. A rota da produção de aço via aciaria elétrica tem aumentado sua participação em termos mundiais, como resultado da menor intensidade de investimento, da aceitação mais generalizada do conceito de usinas semi-integradas e do crescente uso da energia química complementar no processo. Outra vantagem das usinas semi-integradas é a menor emissão de gases de efeito estufa. Este avanço (em termos de participação da produção mundial) seria ainda maior se não fosse o fato de que a expansão da siderurgia chinesa tem sido baseada especialmente por usinas integradas, devido à baixa disponibilidade de sucata ferrosa (CGEE, 2010).

Tabela 1 – Panorama mundial da produção do aço via FEA em 2015

	Milhões de Toneladas	Fornos a Oxigênio %	Fornos a Arco %	Outros %	Total %
Austria	7.7	91.3	8.7	-	100.0
Belgium	7.3	66.3	33.7	-	100.0
Bulgaria	0.5	-	100.0	-	100.0
Croatia	0.1	-	100.0	-	100.0
Czech Republic	5.3	93.2	6.8	-	100.0
Finland	4.0	65.8	34.2	-	100.0
France	15.0	65.6	34.4	-	100.0
Germany	42.7	70.4	29.6	-	100.0
Greece	0.9	-	100.0	-	100.0
Hungary	1.7	90.0	10.0	-	100.0
Italy	22.0	21.8	78.2	-	100.0
Luxembourg	2.1	-	100.0	-	100.0
Netherlands	7.0	98.5	1.5	-	100.0
Poland	9.2	57.8	42.2	-	100.0
Portugal (e)	2.0	-	100.0	-	100.0
Romania	3.4	59.7	40.3	-	100.0
Slovak Republic	4.6	92.9	7.1	-	100.0
Slovenia	0.6	-	100.0	-	100.0
Spain	14.8	31.7	68.3	-	100.0
Sweden	4.4	66.1	33.9	-	100.0
United Kingdom	10.9	83.8	16.2	-	100.0
Turkey	31.5	35.0	65.0	-	100.0
Russia	70.9	67.7	29.0	3.3	100.0
Ukraine	23.0	71.8	5.6	22.6	100.0
Canada	12.5	53.8	46.2	-	100.0
Mexico	18.2	29.7	70.3	-	100.0
United States	78.8	37.3	62.7	-	100.0
Argentina	5.0	56.1	43.9	-	100.0
Brazil	33.3	78.5	19.9	1.6	100.0
Chile	1.1	69.5	30.5	-	100.0
Venezuela	1.3	-	100.0	-	100.0
Egypt (e)	5.5	10.5	89.5	-	100.0
South Africa	6.4	61.1	38.9	-	100.0
Other Africa	1.7	38.5	61.5	-	100.0

Fonte: (WSA, 2016)

Tabela 2 – Panorama nacional da produção do aço via FEA de 2011 a 2015

Produção de Aço Bruto por Processo de Aciaria					Unid.: 10 ³ t
Processo	2011	2012	2013	2014	2015
Aciaria					
Oxigênio	26.447	25.962	25.055	25.507	26.013
Elétrico	8.231	8.094	8.570	7.877	6.720
EOF	542	468	538	513	523
TOTAL	35.220	34.524	34.163	33.897	33.256

Fonte: (IAS, 2016)

Nos últimos anos, conforme os dados apresentados nas Tabelas 1 e 2, as usinas semi-integradas têm mantido uma participação em torno de 20% a 25% da produção nacional de aço, configurando uma menor taxa de difusão frente à indústria mundial (30% a 35%).

A principal diferença da situação brasileira frente à indústria mundial refere-se à utilização de uma elevada proporção de ferro-gusa sólido na carga das aciarias elétricas. Isto decorre da carência estrutural da oferta de sucata, por sua vez ocasionada pelo baixo consumo *per capita* de produtos siderúrgicos em anos anteriores. Diante desta limitação, as siderúrgicas brasileiras desenvolveram e aperfeiçoaram o uso de ferro-gusa sólido na carga metálica, sendo aproximadamente 30% da carga total dos fornos elétricos a arco (CGEE, 2016).

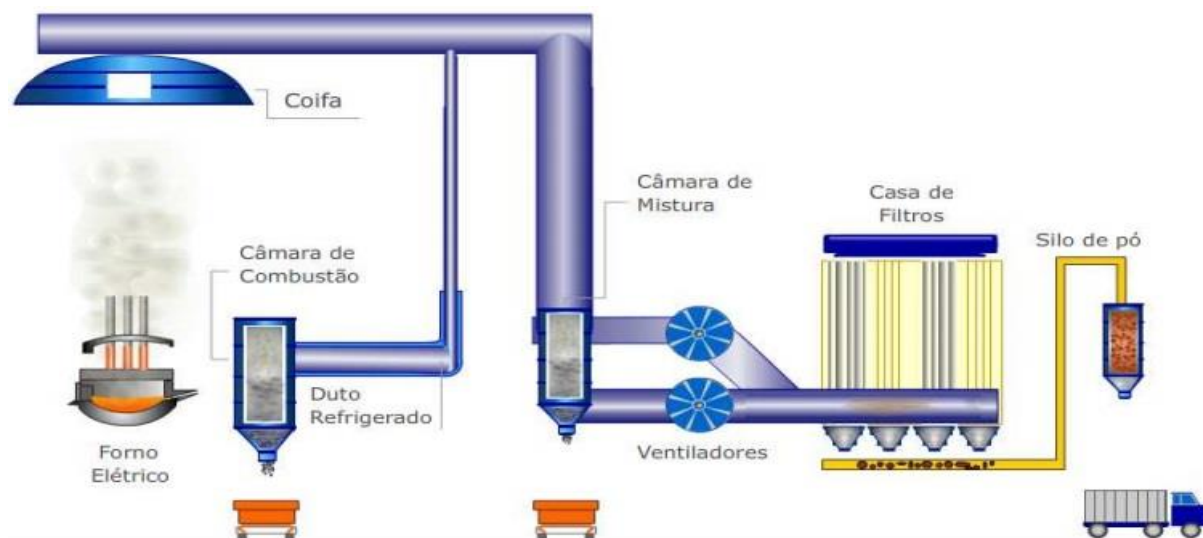
2.4. FORMAÇÃO DO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA (PAE)

O pó de aciaria elétrica é um resíduo sólido recolhido pelo sistema de coleta e limpeza dos gases do forno elétrico a arco. Este sistema realiza o desempoeiramento por filtros e retém os particulados presentes junto às emissões gasosas liberadas pelo forno elétrico a arco durante o processo de refino do aço (LOBATO, 2014).

Os gases gerados no processo de refino na aciaria arrastam consigo material particulado ou em pó. Este material não pode ser lançado na atmosfera para não causar impactos ambientais desastrosos e, por serem estes gases impuros, também não podem ser usados como combustíveis. Por isso, há o sistema de coleta e limpeza de gases que separa todas as partículas sólidas, formando um pó e/ou lama. Como exemplos destes sistemas de coleta e limpeza, podemos citar os precipitadores eletrostáticos, filtros de manga e lavagem de gases, conforme relata (TELLES, 2010).

A Figura 5 ilustra um exemplo de um sistema que faz a coleta dos pós que são direcionados para pátios de estocagem.

Figura 5 – Exemplo de sistema de coleta e limpeza dos gases provenientes do FEA



Fonte: (CASTELATO, 2010)

O PAE representa um dos maiores problemas ocasionados nas usinas siderúrgicas semi-integradas, especialmente por seu conteúdo em elementos químicos, tais como Zn, Pb, Fe, Cr, Cd, entre outros (RAMOS, 2013), sendo classificado como perigoso classe I (código de identificação K061) conforme NBR 10004 (ABNT 1, 2004).

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

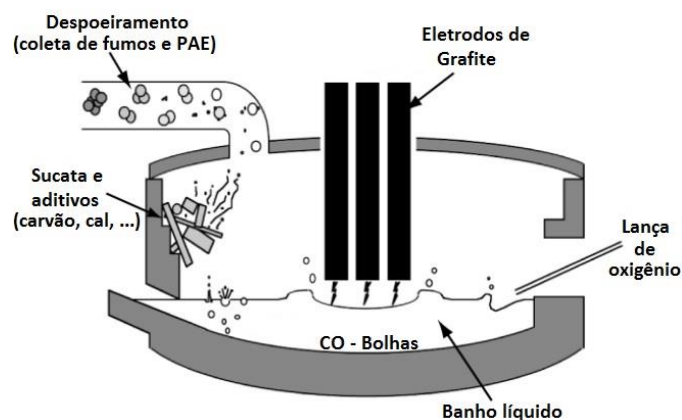
No Brasil, a realidade de aproveitamento desses resíduos é bem abaixo da média mundial e, na maioria das vezes, são destinados em aterros de resíduos industriais perigosos. A difícil generalização de uma solução contribui ativamente para esse fato. Assim, com o advento de leis socioambientais mais rígidas e órgãos reguladores, permitiu-se, compulsivamente, o desenvolvimento de estudos e de técnicas sobre a utilização deste resíduo (RAMOS, 2013).

Conforme GUÉZENNEC *et al*, 2005, o FEA projetado para a fabricação de aço a partir de sucata ferrosa reciclada produz entre 15 a 25 kg de poeira por tonelada de aço. A formação do pó pode ser dividida em cinco etapas (Figura 6):

- **Carregamento do forno:** carga metálica e os aditivos (cal, carvão, etc.) são inseridos em cestos de carga que são então esvaziados no forno (Figura 3);
- **Fusão:** é criado um arco elétrico entre os eletrodos de grafite e a sucata fundindo a carga, formando um metal líquido coberto por uma camada de escória sendo que as espécies voláteis (por exemplo, zinco) começam a ser removidas (Figura 4);
- **Refino:** nesta etapa, o fósforo é removido do banho de aço por reações entre a escória e o metal líquido. A injeção de oxigênio promove a reação de descarbonização com carbono dissolvido e bolhas de monóxido de carbono (CO) são formadas, o que ajuda a remover outros gases dissolvidos;
- **Espuma de escória:** as bolhas de CO que atravessam a camada de escória formam uma espuma, sendo este processo reforçado pelo acréscimo de pó de carvão;
- **Fundição:** após a composição e a temperatura do banho terem sido controladas, o aço líquido é moldado.

Durante o processo, os fumos são extraídos por uma abertura na parte superior do forno e os particulados suspensos são coletados por um sistema específico e, por apresentarem elementos perigosos como o Zn, Pb ou Cd, exigem armazenamento em aterros específicos (GUÉZENNEC *et al*, 2005).

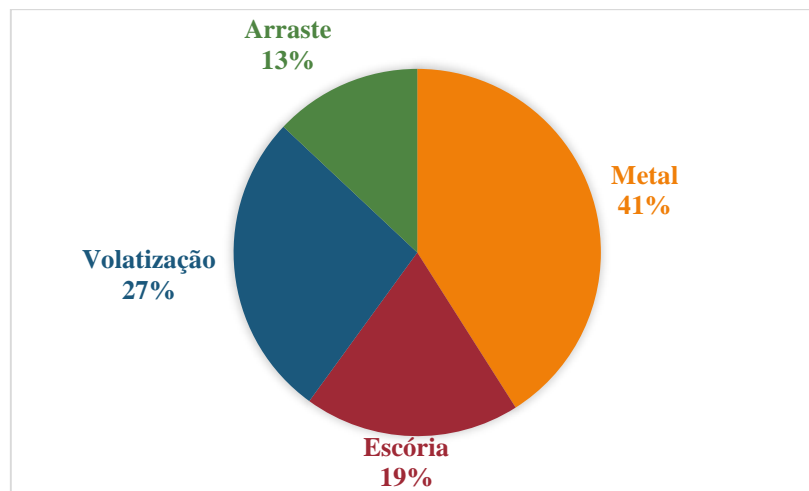
Figura 6 – Representação esquemática de um forno elétrico a arco



Fonte: (GUÉZENNEC *et al*, 2005)

Dando continuidade à análise do FEA e a formação do PAE, a Figura 7 apresenta a proporção entre os fatores contribuintes dos processos de formação do pó de aciaria elétrica. Esta relação indica que os mecanismos predominantes para a emissão de poeira provavelmente são a volatilização e a ruptura das bolhas de monóxido de carbono (GUÉZENNEC *et al*, 2004).

Figura 7 – Relação entre os fatores contribuintes para formação do PAE



Fonte: (GUÉZENNEC *et al*, 2004)

O desprendimento direto de partículas sólidas permanece muito limitado se forem tomadas precauções operacionais adequadas. Em relação às projeções nos pontos de impacto do arco e do jacto de oxigénio, o tamanho das correspondentes gotas ejetadas varia entre um décimo e alguns milímetros. Uma vez que não se encontram partículas deste tamanho na poeira de aciaria elétrica, é provável que estas ejeções não sejam coletadas pelo sistema de coleta e limpeza dos gases e voltem a cair no banho de líquido (GUÉZENNEC *et al*, 2004).

Em seu trabalho, SILVA, 2006 relata que pesquisadores sugeriram uma teoria para a formação de partículas de espinélio de ferro ricas em zinco. Segundo estes pesquisadores, como o zinco tem um ponto de ebulição próximo a 907° C a 1 atm, ele se volatiliza facilmente quando ocorre a fundição da carga metálica no forno elétrico a arco. Contudo, uma porção deste metal passa para a escória na forma de zincita (ZnO).

E, em temperaturas elevadas, quando a zincita entra em contato com a hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4), pode ocorrer a formação de soluções sólidas com estes óxidos sendo, entretanto, não miscível com a wustita (FeO). Lado outro, óxido de manganês (MnO) é miscível

com óxidos de ferro (FeO , Fe_2O_3 e Fe_3O_4), formando soluções sólidas, tais como $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Pela ação das bolhas de monóxido de carbono (CO) geradas no interior do metal líquido, estes óxidos podem ser atomizados e originar partículas de espinélios como, por exemplo, $(\text{Zn}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}$ (SILVA, 2006).

Outros estudos indicam que as bolhas de monóxido de carbono formadas no interior do metal líquido acarretam na ejeção das gotas que alcançam a parte superior do forno. Após essas gotas serem ejetadas, elas se rompem gerando mais poeira (TELLES, 2010).

Apesar de este resíduo ser classificado como perigoso, conforme dito anteriormente, há três razões principais para o seu processamento: interesse na recuperação adequada em forma de um material concentrado de ferro, para ser reutilizado como matéria-prima na produção de aço ou de ferro-gusa; recuperação de zinco para comercializá-lo, devido ao seu alto valor no mercado e reduzir e/ou transformar a quantidade de resíduos perigosos em resíduos não perigosos, ou seja, para economizar custos de eliminação (KUKURUGYA *et al*, 2015).

Há poucas referências da utilização desse resíduo em reciclagens ou reutilização, mas existem trabalhos que propõem a recuperação do zinco do PAE por lixiviação alcalina (PAIVA *et al*, 2002 e VIGANO *et al*, 2004), a recuperação de zinco mediante adição de gusa líquido (SOBRINHO *et al*, 2010 e GRILLO, 2011) e a reciclagem como matéria-prima na fabricação de materiais cerâmicos argilosos (SILVA, 2006).

Dessa forma, a compreensão da característica química e estrutural do PAE é necessária para a obtenção de soluções economicamente viáveis para a reciclagem.

2.5. METAIS PESADOS PRESENTES NO PAE

A produção de aço no forno elétrico a arco está associada a uma significativa acumulação de resíduos gerados na etapa de limpeza dos gases como lama e poeira. Estes resíduos são tóxicos e perigosos, devendo ser processados com objetivo de serem reutilizados ou descartados adequadamente, minorando os impactos ambientais (SANTOS, 2010; HAGNI *et al*, 1991 e DUTRA *et al*, 2006).

O termo “metal pesado” é conceitualmente utilizado na literatura para se referir a elementos químicos com densidade acima de 6 g.cm^{-3} (ALLOWAY, 1995). A concentração desses metais em alimentos e na água deve ser controlada, pois em certas quantidades podem ser tóxicos ao ser humano, à fauna e à flora, devido ao processo de acumulação progressiva destes elementos ao longo da cadeia alimentar (ZAGATO *et al*, 2008 e MARCANTONIO *et al*, 2011).

Alguns metais pesados, como cobre, ferro, zinco e cobalto, são considerados elementos essenciais aos processos biológicos, sendo absorvidos diretamente através da água ou indiretamente através da cadeia alimentar (MARCANTONIO *et al*, 2011; KARAV *et al*, 1998 e MCGEER *et al*, 2000), o que justifica todos os esforços de controle dos PAE.

2.6. ORIGEM DO ZINCO NO PAE

Como a sucata de aço (incluindo aço galvanizado) é a principal matéria prima utilizada neste específico forno elétrico a arco, concluímos que este material é o contribuinte majoritário de zinco. Entretanto, mesmo o aço sem proteção catódica também contribui com zinco, uma vez que o minério de ferro que deu origem a ele próprio também pode apresentar uma pequena quantidade deste metal.

Como o zinco tem o ponto de fusão próximo a 907°C (ILO-ICSC, 2016) e a temperatura alcançada durante o processo é da ordem de 1500°C , ele é liberado na forma de vapor metálico. Conseqüentemente, sofre condensação na parte superior do aparelho formando carga inativa e afetando a permeabilidade e conseqüente alteração da marcha do forno em um processo acumulativo.

Dessa forma, o zinco é recolhido pelo sistema de coleta e limpeza de material particulado formando o PAE que, posteriormente, sofre uma lavagem dando origem a lama de aciaria que é armazenada em locais específicos em forma de pilhas.

A presença do zinco nos resíduos gerados nas aciarias pode ocasionar vários problemas operacionais e um dos principais é o fato de que uma parte deste metal sublima nas altas temperaturas dos fornos, solidificando no topo e causando grandes estragos nas paredes refratárias do forno e, conseqüentemente, perda de produção (ARAÚJO, 1997 e ANDRADE, 2006). A sua presença também dificulta a reciclagem da lama de alto-forno (ERENO, 2008).

Logo, muitas técnicas têm sido exploradas para eliminar ou reduzir a contaminação de zinco de modo que uma maior quantidade de poeiras e lamas possam ser recuperados mais facilmente.

Como cada processo de produção de aço gera um tipo específico de poeira de aciaria elétrica, é necessária a caracterização química e estrutural deste material para saber qual a melhor medida a ser tomada para diminuir os impactos ambientais e propiciar metodologias economicamente viáveis para a reciclagem. E, segundo (SOBRINHO, 2012), em relação à produção de aço em aciaria elétrica, as poeiras podem ser classificadas de duas maneiras conforme a quantidade de zinco:

- Poeira com alto teor de zinco: acima de 15% de Zn;
- Poeira com baixo teor de zinco: abaixo de 15% de Zn.

Segundo SOBRINHO, 2012, em fornos elétricos a arco como conversores a oxigênio, a composição química da poeira gerada depende do tipo de aço a ser produzido, natureza e quantidade de sucata e adições que constituem parte da carga dos fornos ou conversores. A Tabela 3 apresenta alguns elementos presentes em poeiras de aciaria elétrica em processos de produção de aço carbono e aço inoxidável.

De acordo com SILVA, 2006, é um fato conhecido que pós provenientes de aciarias produtoras de aço carbono tendem a ser mais ricos em Zn e Pb, e as siderúrgicas produtoras de aço inoxidável geram um pó com teores menores destes dois metais e mais ricos em Cr e Ni.

Tabela 3 – Composição química elementar da PAE em relação a processos distintos

Elementos (% em peso)	Poeira de Aciaria Elétrica (aço carbono)	Poeira de Aciaria Elétrica (aço inoxidável)
Fe _{total}	24,9 – 46,9	22,2 – 35,9
Zn	11,12 – 26,9	1,77 – 6,22
Pb	1,09 – 3,81	0,23 – 0,78
Cd	0,03 – 0,15	0,006 – 1,79
Ni	0,06 – 0,58	2,01 – 10,1
Cr	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 – 4,74
Cu	0,06 – 2,32	0,09 – 1,26
Ca	1,85 – 10,0	1,76 – 6,93
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

Fonte: (SOBRINHO, 2012)

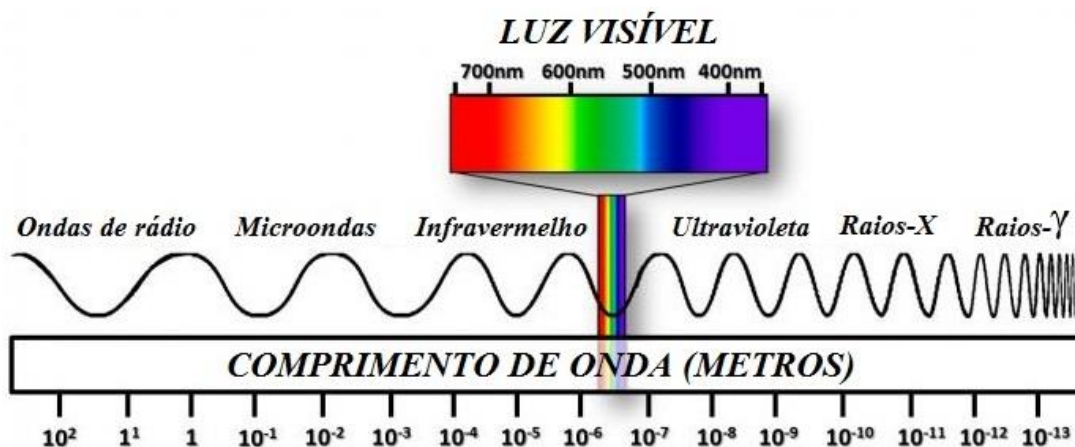
2.7. PRINCÍPIOS E CONCEITOS RELACIONADOS ÀS ANÁLISE UTILIZADAS

2.7.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)

O método de FRX é uma técnica não destrutiva largamente usada para análise quantitativa e qualitativa de elementos da Tabela periódica com número atômico maior que o do sódio, pois átomos dessa natureza possuem maior probabilidade de interação com a radiação incidente em relação aos átomos leves viabilizando, assim, a aplicação do método.

A radiação eletromagnética utilizada nessa técnica é a radiação na frequência dos raios-X, que compreende o intervalo de 10^{-5} até 100 \AA do espectro eletromagnético (Figura 8), porém a espectroscopia de raios-X convencional utiliza as radiações compreendidas entre $0,1$ até 25 \AA (SKOOG *et al*, 2002).

Figura 8 – Espectro eletromagnético completo



Fonte: (CSI, 2017)

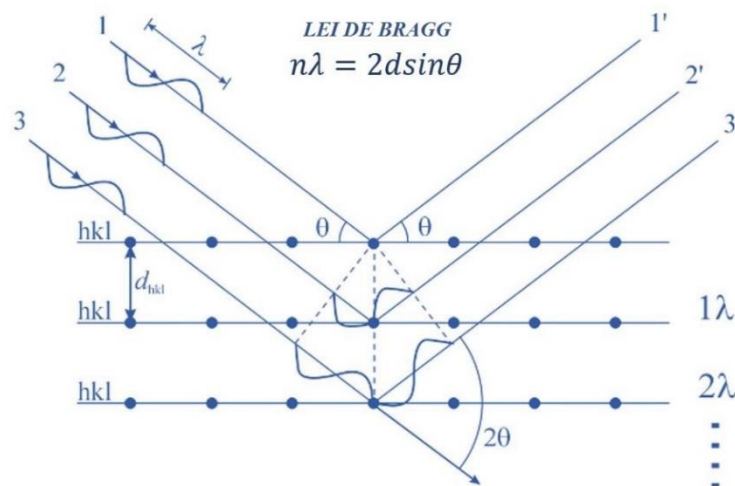
Na análise por fluorescência de raios-X, a amostra é submetida a radiações de elevada energia. Essa radiação provoca a excitação dos átomos constituintes do material alvo do exame. Desta forma, o átomo que estava no estado fundamental absorve esta energia passando para um estado excitado mudando os elétrons para níveis mais energéticos. Ao retornar ao seu estado fundamental, a transição eletrônica ocorre por emissão de energia que é característica de cada elemento químico permitindo, então, a identificação e quantificação.

2.7.2. Difração de Raios-X (DRX)

A DRX é uma das principais técnicas de caracterização mineralógica de materiais cristalinos, sendo aplicada em múltiplas áreas, como nas engenharias, física ou química.

A difração de raios-X pelos cristais resulta de um processo em que os raios X são espalhados pelos elétrons dos átomos do cristal, sem mudanças de comprimento de onda. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios-X podem ser observados em vários ângulos (Figura 9).

Figura 9 – Difração de raios-X por um cristal



Fonte: (VEQTER, 2016)

Esse efeito cumulativo de espalhamento pelos centros espaçados no cristal é a difração do feixe, o que permite a ocorrência de interferências construtivas e destrutivas, desde que as distâncias entre os centros espalhadores sejam da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação e os centros espalhadores estejam espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular (SKOOG *et al*, 2002).

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-X (interferência construtiva) dependem da diferença de caminho percorrida pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela

Lei de Bragg, ou seja, $n\lambda = 2d\sin\theta$, onde “ λ ” corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “ n ” a um número inteiro (ordem de difração), “ d ” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e ao ângulo “ θ ” de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo. Adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos (SKOOG *et al*, 2002).

O resultado deste tipo de análise é apresentado sob a forma de um gráfico, o difratograma, cujas variáveis são o ângulo 2θ versus a intensidade dos picos difratados (eixo vertical). Os picos do difratograma são produzidos quando, para um dado valor de θ , um dado plano atômico possui distância interplanar (d) que satisfaz a lei de Bragg. As alturas dos picos são proporcionais às intensidades dos efeitos da difração (IGC-UFMG, 2017).

Baseando-se no fato de que o padrão de DRX é único para cada substância cristalina e se é encontrada uma concordância exata entre o padrão produzido pela amostra desconhecida e o de uma amostra conhecida, então a identidade química daquela amostra pode ser determinada. E, além da identificação dos compostos químicos, com metodologias específicas, também é possível obter a concentração desses compostos (CONNOLLY, 2010; CHIPERA *et al*, 2016; MAZZOCCHI *et al*, 1996; LEITE, 2012 e DE BRITO, 2011).

2.7.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Em muitos ramos da ciência dos materiais, um conhecimento detalhado das superfícies sólidas de certas amostras é de fundamental importância para o entendimento de algumas propriedades da mesma.

Atualmente, tais informações podem ser obtidas com boa resolução por meio da microsonda eletrônica, microscopia eletrônica, microscopia de tunelamento e a microscopia de força atômica.

Na microscopia eletrônica de varredura, ocorre a emissão de raios-X na superfície de uma amostra sólida por um feixe fino e focalizado de elétrons que faz um rastreamento. Neste rastreamento, um feixe de elétrons é deslocado sobre uma superfície em linha reta (direção x), retornando à posição inicial e deslocado para baixo (direção y) com um incremento padrão. Esse processo é repetido até que uma área desejada dessa superfície tenha sido varrida. Durante o processo de varredura, um sinal é recebido acima da superfície (direção z) e armazenado em um computador, no qual ele é finamente convertido em imagem (SKOOG *et al*, 2002).

Esta técnica é uma ferramenta para a identificação das linhas do espectro característico de elementos presentes numa amostra polida atingida por um feixe de elétrons acelerados (análise qualitativa), seguida da determinação da intensidade dessa radiação (análise quantitativa). Desta forma, é realizada uma comparação da intensidade da radiação produzida na amostra em relação àquela gerada num padrão de composição química previamente conhecido (GOMES, 2015).

Os espectros de raios-X são complexos e produzidos pelo volume de elétrons excitado pela incidência do feixe, este é analisado seletivamente segundo a variação de comprimentos de onda e intensidade por meio de espectrômetros de cristais, ou então, de energia, e registrados nos detectores (GOMES, 2015).

Os espectros característicos são produzidos a partir do processo de ionização das camadas internas dos átomos que constituem a amostra analisada pelo bombardeio de elétrons de alta energia cinética que são capazes de provocar transições eletrônicas de diferentes níveis, levando à formação de linhas de raios-X característicos do material analisado (GOMES, 2015).

A identificação e quantificação dos raios-X são realizadas por meio de espectrômetros. Estes podem ser de dois tipos: de dispersão de comprimento de onda (*wavelength dispersive x-ray spectrometer* – WDS) ou de dispersão de energia (*energy dispersive x-ray spectrometer* – EDS). Como energia e comprimento de onda são diretamente relacionados, o que os distingue é a maneira de medir estas grandezas (MANNHEIMER, 2002).

2.7.4. Microsonda Eletrônica

A análise por microsonda eletrônica é muito similar à microscopia eletrônica de varredura. O microscópio eletrônico de varredura é otimizado para produzir imagens e tem capacidade de realizar análises químicas. A microsonda, utilizando basicamente o mesmo conceito da microscopia eletrônica, é otimizada para realizar análises químicas e tem a capacidade de produzir imagens, possuindo uma ótica especial, que mantém a corrente na amostra constante ao mudar a magnificação. A estabilidade e controle do feixe incidente na amostra é maior na microsonda, o que garante melhores resultados das análises quantitativas.

O processo analítico de análise por microsonda eletrônica tem início com aplicação de um potencial de aceleração, geralmente da ordem de 10 a 20kV na microsonda, levando à produção de elétrons que são acelerados em direção a uma placa de ânodo. A fração desses elétrons que emergem da placa, com diâmetro de 1µm, é analisada na amostra (GOMES, 2015).

2.7.5. Espectros Contínuo e Característico

Na sua interação com a matéria, muitos elétrons perdem quantidades variáveis de energia antes de serem submetidos a uma colisão que origina os fótons de raios-X com energia variável de zero à energia do elétron incidente, dando-se como consequência a formação de um espectro contínuo de comprimentos de onda. Esse espectro desempenha papel de relevância na análise por microscopia eletrônica e microsonda, uma vez que se constitui em um dos fatores responsáveis pela radiação de fundo (*background*) (GOMES, 2015).

Quando os elétrons do feixe incidente na amostra dispõem de energia suficiente para criar vacâncias na estrutura do átomo, ocorre a ejeção de um elétron situado mais internamente e, por conseguinte, obtém-se um espectro característico que é específico para cada elemento.

2.7.6. Elétrons Secundários (SE)

Elétrons secundários resultam das interações entre o feixe de elétrons incidentes com os elétrons da amostra a ser analisada. Eles são emitidos próximos à superfície, sendo a sua energia (por definição, $E_{SE} < 50 \text{ eV}$) muito baixa. Em razão desses baixos valores, somente aqueles elétrons que se originam a pequena distância da superfície (20-300Å) tem a probabilidade de serem

detectados. Alguns são produzidos pelos elétrons incidentes que penetram a amostra, enquanto outros pelos elétrons retroespalhados que dela emergem. Por esta razão, as imagens de SE são empregadas usualmente para retratar variações morfológicas das amostras. Feições como fraturas e cavidades podem ser vistas com grande detalhe (GOMES, 2015).

2.7.7. Elétrons Retroespalhados (BSE)

O retroespalhamento de elétrons a partir de alvos sólidos é causado pelo processo de espalhamento elástico (conservação da energia e momento), com os átomos defletindo os elétrons incidentes sem perda de energia. A emissão dos elétrons retroespalhados pode ser usada para a formação de imagens de varredura ou para caracterização do número atômico médio da região da amostra submetida ao bombardeio pelo feixe eletrônico (GOMES, 2015).

Nas imagens obtidas por BSE, que são exibidas em tons de cinza, as fases com número atômicos médios maiores têm maior probabilidade de interação com os elétrons do feixe incidente e por isso a possibilidade dos elétrons retroespalhados serem detectados é maior. Dessa maneira, essas fases mais pesadas exibem maior luminosidade, isto é, apresentam-se como fases mais claras nas imagens. Já as fases mais leves, por terem probabilidade de interações menores, uma menor quantidade de elétrons retroespalhados são detectados e por isso se apresentam como fases mais escuras nas imagens.

2.7.8. Magnetita e Espinélios

A magnetita (Fe_3O_4) tem sido largamente estudada por vários métodos físico-químicos de análise, devido às suas propriedades magnéticas, ópticas e dielétricas. A magnetita é ainda um mineral de ocorrência comum em rochas máficas (ricas em elementos químicos pesados) e acredita-se que ela possua correlação com a fertilidade natural de solos tropicais desenvolvidos a partir desse tipo de rocha (SILVA, 2008).

E, segundo SILVA, 2008, é comum a substituição do ferro na estrutura da magnetita por outros elementos como Cu, Co, Zn, Cr, Ni, Pb, etc., formando, assim, os espinélios. Os espinélios são os compostos químicos de fórmula geral $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ que se cristalizam no sistema de cristais cúbicos (tetraédricos ou octaédricos). Embora as cargas de A e B na estrutura de um espinélio sejam +2 e +3, respectivamente, outras combinações podem ocorrer com a incorporação de

cátions divalentes, trivalentes ou tetravalentes, como por exemplo o magnésio, zinco, manganês, cromo, entre outros. A e B também podem ser o mesmo metal com diferentes valências, como é o caso da magnetita ($Fe_3O_4 \rightarrow Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$), que é o membro mais abundante dos espinélio (ERNEST, 1969).

2.7.9. Solidificação e as Estruturas Dendríticas

As transformações de fase que ocorrem em determinados materiais produzem, em alguns casos, estruturas que não estão em equilíbrio termodinâmico, sobretudo durante o processo de solidificação. As microestruturas resultantes dessas transformações podem acarretar em efeitos prejudiciais ao produto final como também podem propiciar propriedades tecnológicas desejáveis.

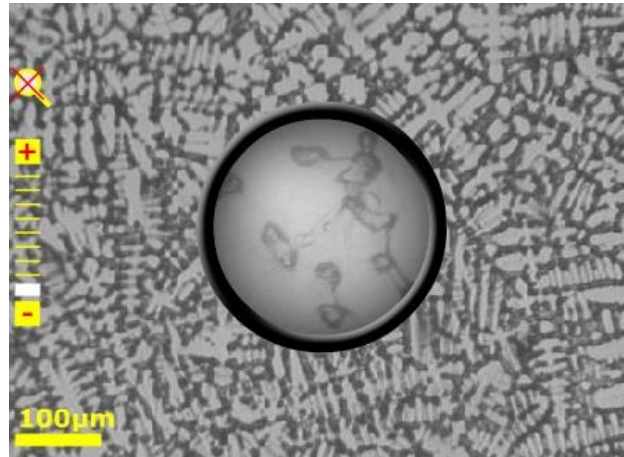
As estruturas fora de equilíbrio são geralmente produzidas por um resfriamento rápido do material impedindo que os átomos se redistribuam em uma configuração de equilíbrio. Com as alterações na temperatura, ocorrem ajustes nas composições das fases sólida e líquida, e esses ajustes são conseguidos mediante processos de difusão, tanto na fase sólida como na fase líquida, e ainda por meio de da interface sólido-líquido. Como a difusão é um fenômeno dependente do tempo, para que seja mantido o equilíbrio durante o resfriamento, deve-se permitir que o sistema tenha tempo suficiente em uma temperatura específica para que os devidos ajustes de composição possam acontecer. Na prática, as taxas de resfriamento são tão altas que impedem a manutenção de um estado de equilíbrio (CETEC-MG 1, 2017).

A fabricação da maioria das estruturas metálicas, de vidros, polímeros e mesmo de algumas cerâmicas compreende a fusão dos materiais e o vazamento do líquido resultante num molde para produzir um sólido de forma e tamanho convenientes. A solidificação usualmente se dá da parede do molde para o seu interior à medida que o calor é retirado do sistema através dessa parede. Dessa forma, os grãos da microestrutura do sólido formado são, com frequência, colunares, longos, estreitos e perpendiculares à parede do molde (CETEC-MG 2, 2017).

Os grãos, de modo geral, não se formam de maneira homogênea e instantânea. De fato, cada grão se forma primeiramente pelo resfriamento de algumas camadas, sendo que o líquido remanescente entre elas se solidifica mais tarde. Estas camadas externas do grão formam

estruturas chamadas de dendritas e ocorrem na solidificação de diferentes materiais (Figura 10) (CETEC-MG 2, 2017).

Figura 10 - Liga de composição 70% Cu – 30% Ni (dendritas zonadas)



Fonte: (CETEC-MG 1, 2017).

O crescimento de dendritas se dá durante a solidificação de metais, vidros instáveis que se cristalizam no resfriamento, etc., e acontece em várias situações, como no processo de formação de quartzitos (Figura 11) (CETEC-MG 2, 2017).

Figura 11 – Dendritas em rochas metamórficas: dendritos de MnO_2 em quartzitos

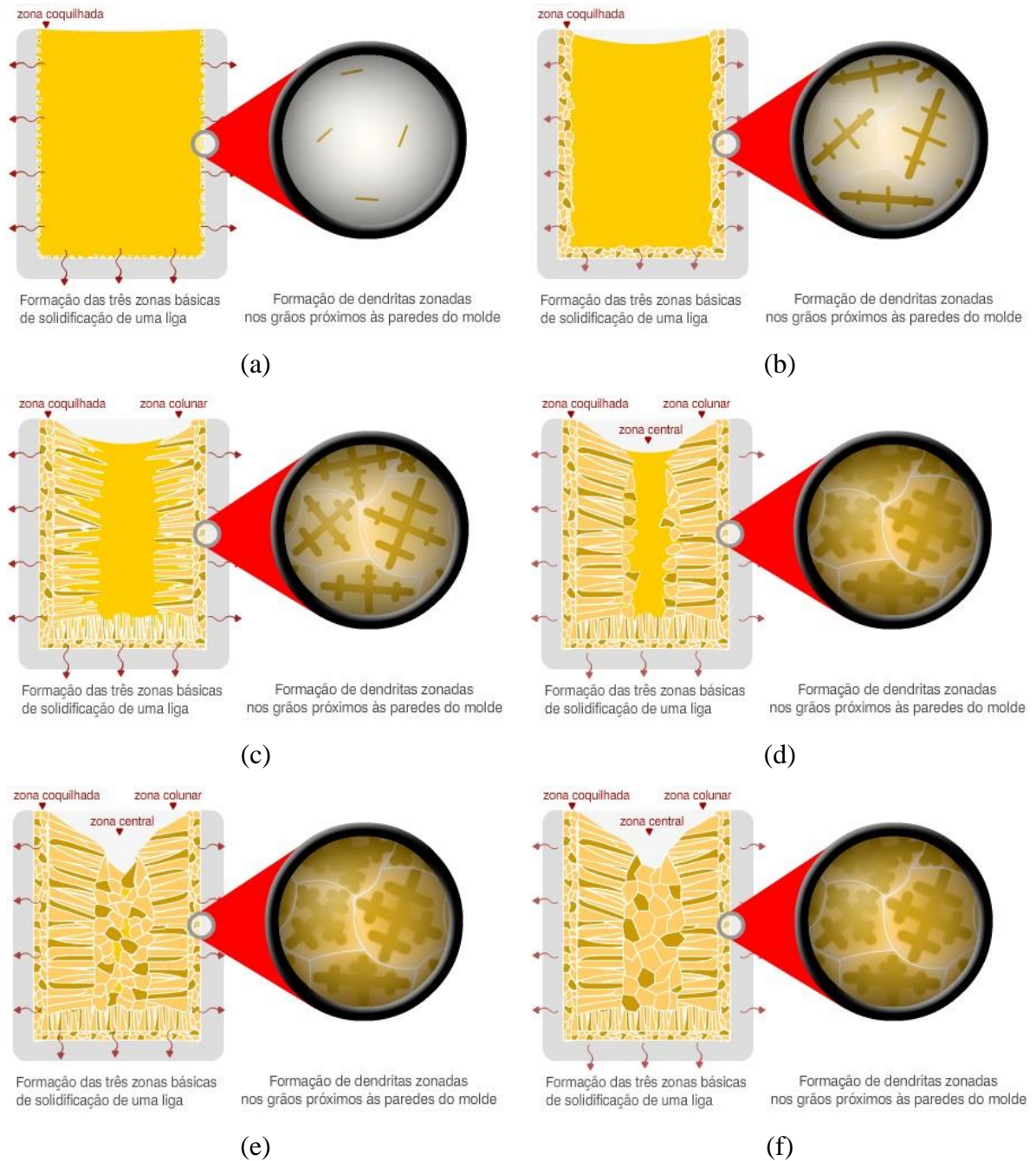


Fonte: (CETEC-MG 2, 2017).

Outro exemplo de formação de dendritas é durante a fase de lingotamento contínuo no processo de fabricação do aço. Este processo é o último estágio em aciaria onde se trabalha com o metal ainda no estado líquido. Tem como missão solidificar o aço em uma forma desejável de tal modo que possa ser utilizado nas etapas seguintes da cadeia produtiva (MOURÃO *et al*, 2007).

A Figura 12 exemplifica, esquematicamente, a evolução da microestrutura do resfriamento de um lingote mostrando a estrutura dos grãos formados e formação de dendritas em grãos próximos às paredes do molde durante o processo de solidificação do aço (CETEC-MG 2, 2017).

Figura 12 – Etapas do resfriamento de um lingote e formação de dendritas



Fonte: (CETEC-MG 3, 2017).

2.7.10. Matérias-primas e Insumos Utilizados no Processo

A principal matéria-prima utilizada no processo de refino do aço que deu origem às amostras utilizadas neste trabalho foi a sucata de aço. E como as sucatas utilizadas são majoritariamente provenientes de terceiros, isto é, não são geradas internamente, podem conter impurezas das mais variadas, tais como enxofre, cobre, antimônio, arsênio, chumbo, zinco, cromo, níquel, cobalto, vanádio, tungstênio, molibdênio, silício, etc., além de contaminações com óxidos de silício, alumínio, cálcio, entre outros (MOURÃO *et al*, 2007). Em menor proporção foi utilizado também ferro-gusa sólido e ferro-liga. E os principais componentes do ferro-gusa são: ferro, carbono, manganês, silício, fósforo e enxofre (RIZZO, 2005).

E, além da carga metálica, são utilizados também insumos como escorificantes (utilizados para reter as impurezas com baixa atividade na escória), fluxantes (utilizados para aumentar a fluidez e facilitar as reações de separação metal-escória), fundentes (utilizados para dissolver a escória e formar uma solução com menor temperatura *liquidus* para permitir que o processo seja viabilizado em baixas temperaturas) e desoxidantes (para corrigir a desoxidação do aço) combustíveis, entre outros (MOURÃO *et al*, 2007).

2.8. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DO PAE

A caracterização química e estrutural dos resíduos provenientes da aciaria é importante para aplicar metodologias adequadas para separar os compostos ou elementos de interesse. A composição e morfologia da escória, lama e pó de aciaria, dependem fortemente da qualidade da sucata e do modo de funcionamento do forno elétrico (DUTRA *et al*, 2006).

Em seu trabalho, KUKURUGYA *et al*, 2015, mostra uma lista de composições químicas elementares do PAE em acordo com vários autores (Tabela 4). Como cada processo siderúrgico tem a sua peculiaridade, a composição química do pó de aciaria elétrica não deve obedecer um padrão único. Entretanto, esta relação de composição química elementar nos mostra que o teor de zinco é considerável em relação ao conteúdo total.

Tabela 4 – Composição química elementar do PAE de várias fontes

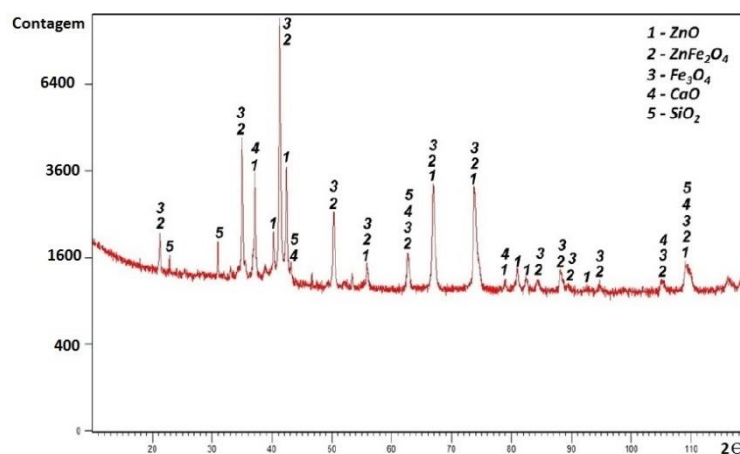
Concentração (%)										Fonte
Zn	Fe	Ca	Pb	Cr	Mn	Si	Cd	Ni	Cu	
33	26.5	0.9	2.17	0.2	2.3	n.a.	n.a.	0.1	0.2	Havlík et al. (2006)
28.47	36.46	1.73	4.05	0	1.95	1.12	0.07	0.04	0.35	Martins et al. (2008)
29.1	24	3.16	3.64	0.14	4.11	0.34	0.11	n.a.	0.25	Shawabkeh (2010)
8.08	45.24	n.a.	2.12	n.a.	n.a.	n.a.	0.04	n.a.	n.a.	Langová et al. (2007)
17.99	45	3.85	0.2	0.46	1.94	0.42	<0.01	0.03	0.14	Sun et al. (2008)
8	45	3.7	2.1	n.a.	n.a.	n.a.	0.04	n.a.	n.a.	Langová and Matýšek (2010)
18.96	32.09	3.42	2.05	0.12	1.68	2.5	0.05	0.07	0.3	Sedláková et al. (2006)
20.32	n.a.	n.a.	5.59	0.13	n.a.	n.a.	0.04	0.02	n.a.	Oustadakis et al. (2010)

n.a. - Não analisado

Fonte: (KUKURUGYA *et al.*, 2015)

As amostras de pó de aciaria caracterizados por KUKURUGYA *et al.*, 2015, a partir de difração de raios-X (DRX) utilizando radiação de Cu-K α permitiram a identificação de zircita (ZnO), franklinita (ZnFe₂O₄), magnetita (Fe₃O₄), quartzo (SiO₂) e cal (CaO) (Figura 13). KUKURUGYA *et al.*, 2015 justificaram não ter identificado cromo e manganês devido ao fato de que o teor desses metais na amostra poderia estar abaixo do limite de detecção (LD) do método ou que eles podiam estar presentes na forma ferrítica, cujos picos podem ter coincidos com os de Fe₃O₄ e ZnFe₂O₄.

Figura 13 – Padrão de difração do PAE

Fonte: (KUKURUGYA *et al.*, 2015)

KUKURUGYA *et al.*, 2015 também estudaram a morfologia por MEV e a composição química por EDS. Esses exames mostraram a presença de partículas esféricas com alto teor de ferro sobre a sua superfície, bem como uma apreciável fração de zinco, indicando a presença de fases Fe-Zn na proporção tal que permite inferir que eles estejam na forma ZnFe₂O₄ (Figura 14). A presença de partículas retangulares mostrou ser composta de Ca-Fe-Si (Figura 15).

Figura 14 – Resultados obtidos por MEV e EDS: Fase compatível com $ZnFe_2O_4$

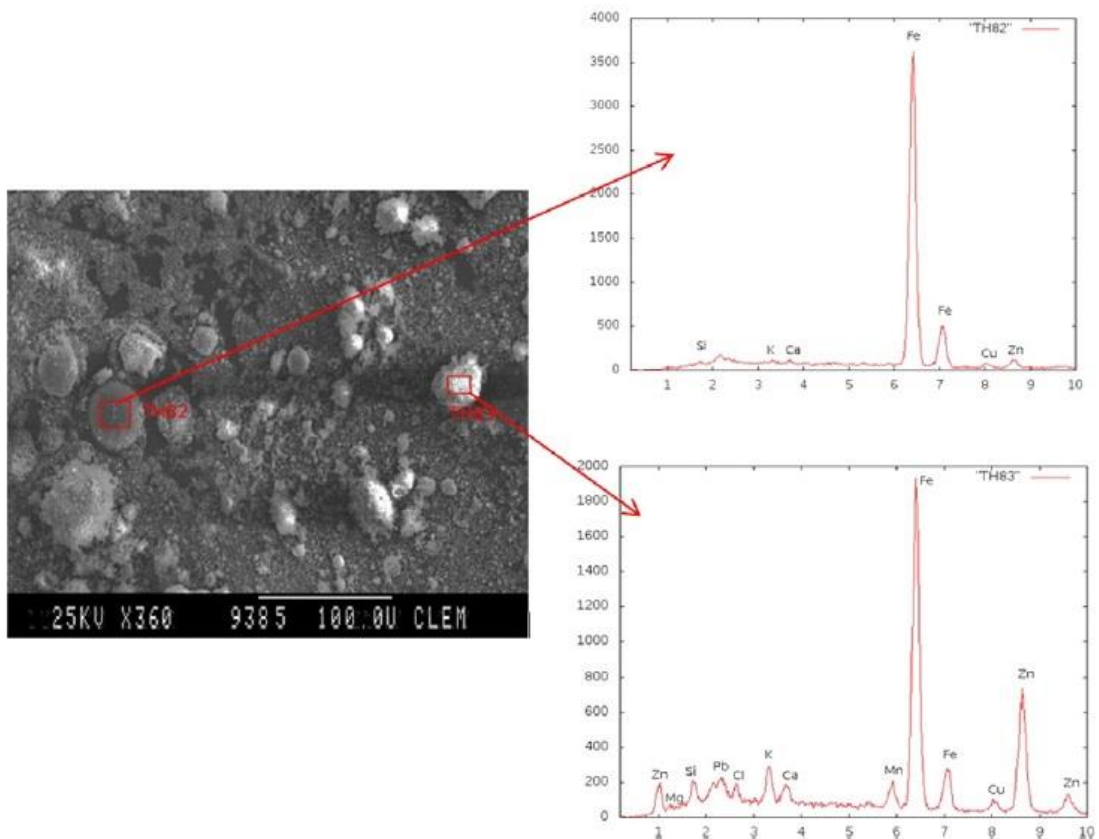
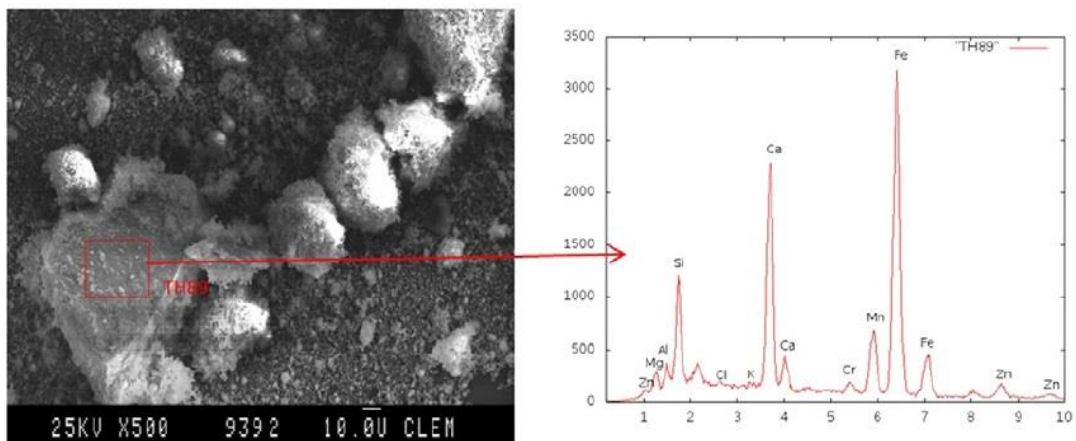


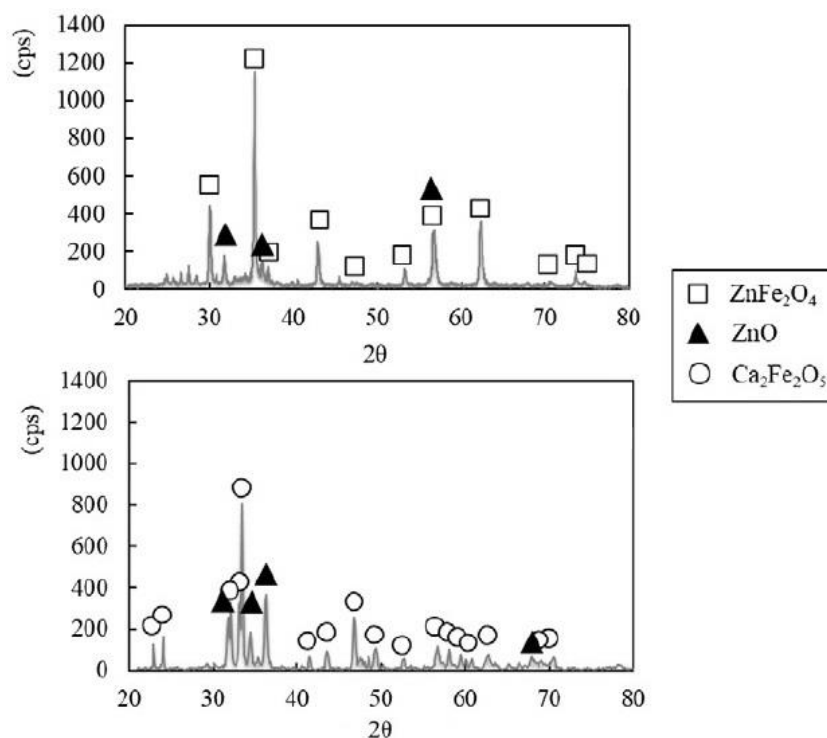
Figura 15 – Resultados obtidos por MEV e EDS: Fase composta de Ca-Fe-Si



Fonte: (KUKURUGYA *et al*, 2015)

FUJIMOTO *et al*, 2016 propuseram um novo processo de tratamento mais eficiente do pó de aciaria recolhido de uma siderurgia no Japão. Em um método menos oneroso e com menores impactos ambientais em comparação com outros processos convencionais, examinou a composição química deste resíduo por DRX com radiação monocromática de Cu-K α que indicou a presença de $ZnFe_2O_4$ e ZnO em quantidades significativas (Figura 16).

Figura 16 – Padrão de difração do PAE



Fonte: (FUJIMOTO *et al*, 2016)

Testes carbotérmicos para o tratamento de poeiras de forno de arco elétrico, utilizando forno de *Waelz* foram realizados em escala piloto para a produção de ZnO. Foi investigado também a composição química de amostras desse resíduo por FRX, que mostrou a presença de Zn, Fe, Pb, Si, Ca Mn e C como elementos majoritários e S, Cu, Mo, Cd, Ni, Cr, Ti, K, P e Mg, como elementos minoritários (MENAD *et al*, 2003).

Por difração de raios-X foi identificado que a maioria das fases era composta por ZnO, Fe₃O₄, ZnFe₂O₄ e em algumas fases foi encontrado Pb₂SO₄, Ca₄Fe₁₄O₂₅, Ca, Pb, Zn e CaPb₂Zn₃Si₃O₁₂. A microscopia eletrônica de varredura identificou a presença de ZnO em partículas esféricas pequenas e, em outras, identificou principalmente Fe, Zn e O, atribuído a presença de franklinita (MENAD *et al*, 2003).

O desenvolvimento de um processo integrado para a recuperação de zinco presente no pó proveniente de um forno de arco elétrico de uma aciaria foi realizado por (OUSTADAKIS *et al*, 2010) juntamente com a caracterização química deste resíduo por difração de raios-X com radiação de Cu-K α , indicando a presença de óxidos como SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O, Na₂O, SO₃, Cr₂O₃, PbO, ZnO, MnO, CoO e CuO (Tabela 5). Os autores também analisaram o

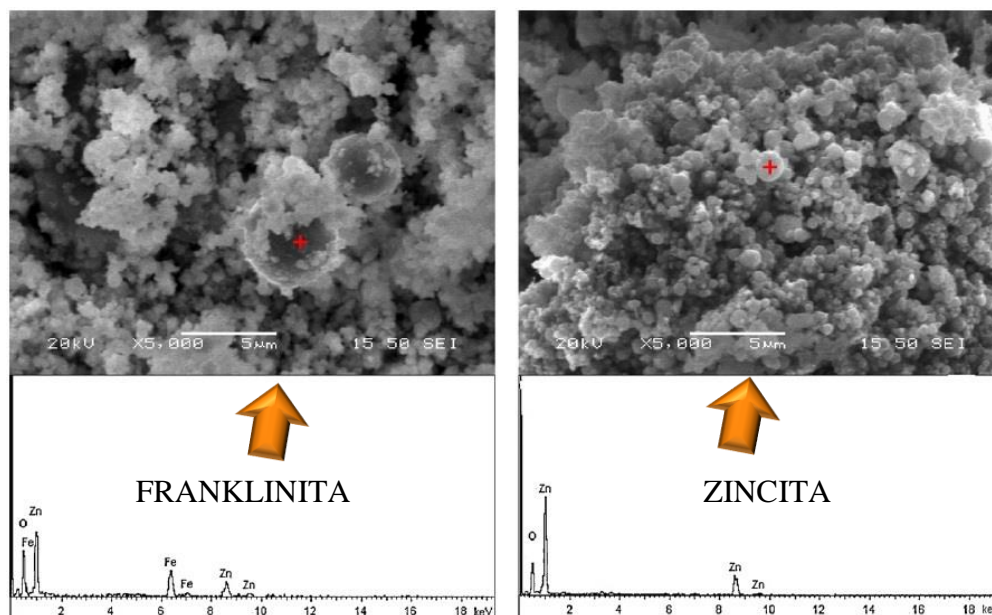
tamanho das partículas desse resíduo e suas fases principais por MEV. Os resultados indicaram duas fases com tamanhos principais de 0,1-1 μ m (muito fina) e 1-100 μ m (muito grossa), com três fases contendo três compostos principais: ZnO, ZnFe₂O₄ e Fe₃O₄ e outros compostos e elementos em menor concentração como PbO, SiO₂, Fe, Cr₂O₃ e Ca(OH)₂ (Figura 17).

Tabela 5 – Composição química do PAE

Oxides	wt.%
SiO ₂	1.145
Al ₂ O ₃	0.519
Fe ₂ O ₃	24.780
CaO	18.600
MgO	3.949
K ₂ O	1.804
Na ₂ O	2.440
SO ₃	3.214
Cr ₂ O ₃	0.194
PbO	6.016
ZnO	25.290
MnO	2.452
CoO	0.240
CuO	0.454
Cl	3.622
LOI	6.450

Fonte: (OUSTADAKIS *et al*, 2010)

Figura 17 – Resultados da MEV e EDS: Esferas de ZnFe₂O₄ e partículas finas de ZnO

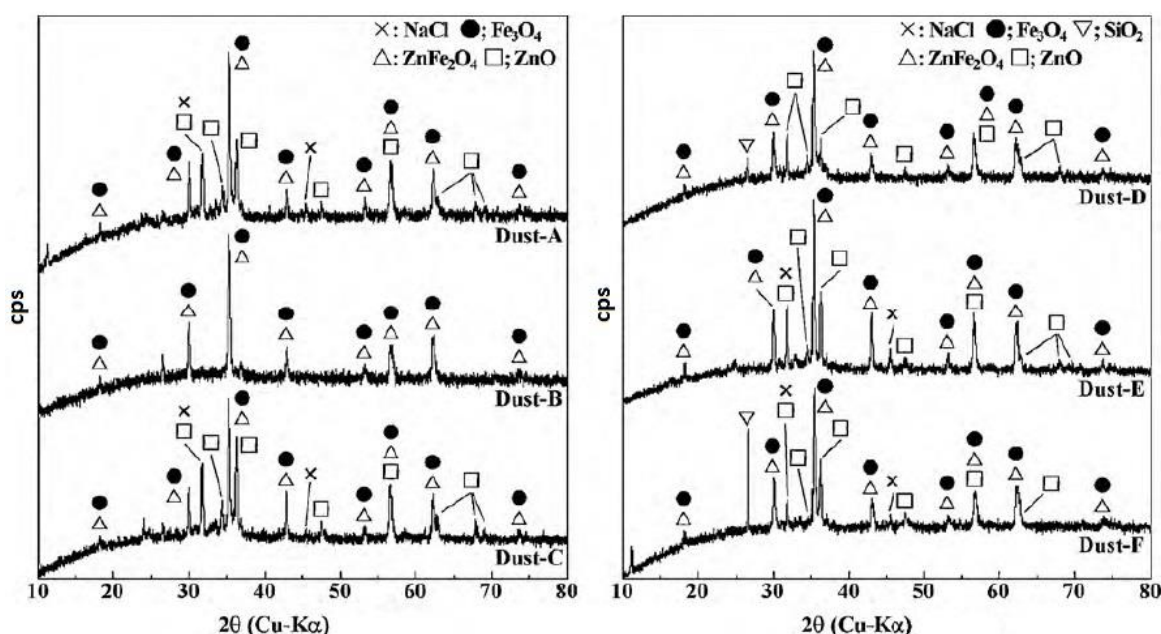


Fonte: (OUSTADAKIS *et al*, 2010)

Com o objetivo de tornar claro alguns fatores que controlam a formação de hexaclorobenzeno no processo de produção de aço em forno de arco elétrico, TSUBOUCHI *et al*, 2010, analisaram 6 amostras de pó de aciaria e as caracterizaram por difração de raios-X com radiação filtrada de Ni-Cu-K α e microsonda eletrônica.

A partir dessas análises, identificaram a presença do elemento cloro e carbono em todas as amostras, bem como a presença de Zn na forma de ZnFe_2O_4 , ZnO e ZnCO_3 nas superfícies das partículas. Os autores observaram que o pó contendo maior concentração de ZnCO_3 também continha maior concentração de hexaclorobenzeno. Os estudos por DRX também indicaram que as fases cristalinas continham principalmente Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4 e ZnO (Figura 18). Já o NaCl pode ter sido evidenciado no padrão de difração de raios-X devido à presença deste composto como matéria-prima na produção do aço (TSUBOUCHI *et al*, 2010).

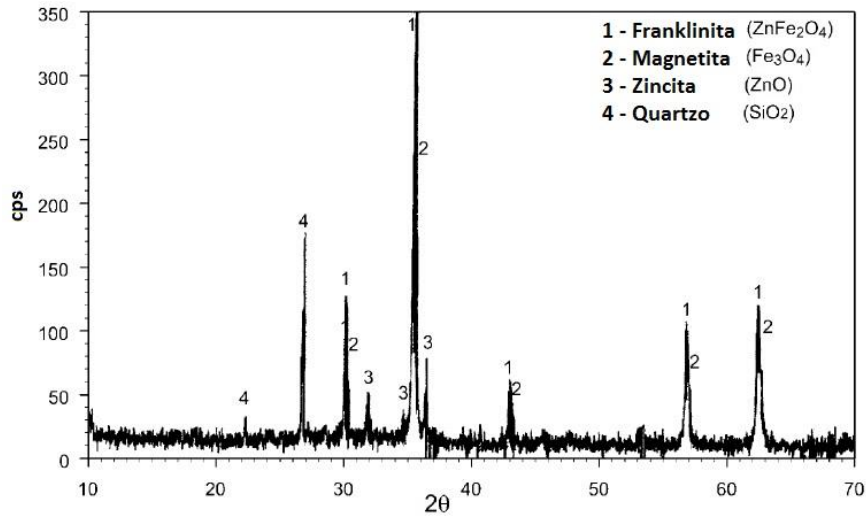
Figura 18 – Resultado da DRX



Fonte: (TSUBOUCHI *et al*, 2010)

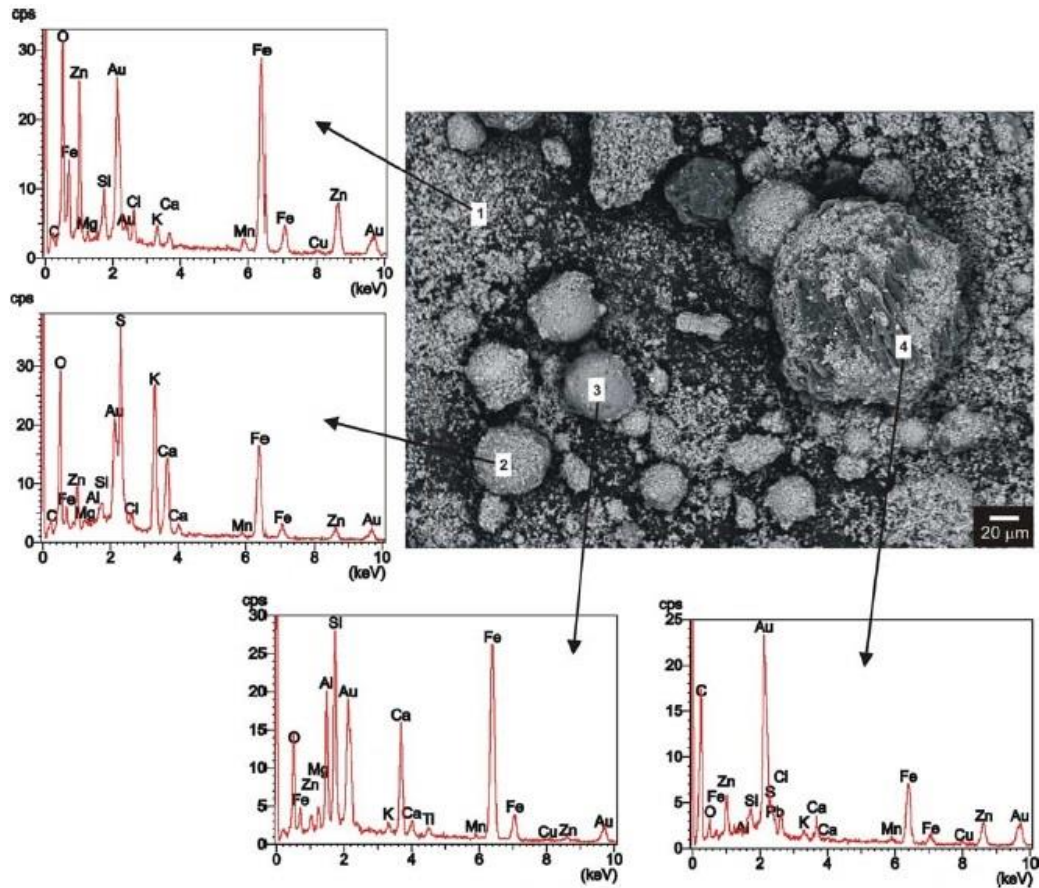
Diferentes técnicas de lixiviação alcalina foram testadas a fim de dissolver zinco presente no PAE por (DUTRA, 2006), bem como a caracterização química por DRX e MEV-EDS (Figuras 19 e 20). Os resultados destas análises indicaram a presença em maior concentração de Fe e Zn, e outros metais em menor quantidade como Cr, Cd, Pb, Cu, Ca e Al e a presença de quatro fases principais compostas por franklinita (ZnFe_2O_4), magnetita (Fe_3O_4), zincita (ZnO) e quartzo (SiO_2). Já as partículas esféricas lisas são ricas em Fe, O, Al, Ca, mas pobre em zinco e as partículas rugosas são ricas em zinco.

Figura 19 – Padrão de difração



Fonte: (DUTRA, 2006)

Figura 20 – Imagem obtida por MEV do PAE com espectro EDS



Fonte: (DUTRA, 2006)

Um estudo do PAE proveniente da utilização de diferentes sucatas para a fabricação de aço foi realizado por ALIZADEH *et al*, 2016, para investigar se há diferenças na composição desse

resíduo e em sua morfologia quanto a origem da sucata, por análises de FRX, DRX e MEV (Tabela 6). Os autores concluíram que não há diferença no tamanho médio das partículas que constituem o pó, porém o tipo da sucata tem um efeito considerável sobre a sua composição, bem como o tipo de aço produzido, a condição do forno e as reações químicas do processo. A identificação das fases nas amostras evidenciou a presença de complexos minerais, tais como a magnetita (Fe_3O_4), franklinita (ZnFe_2O_4), óxido de zinco (ZnO), magnésio-zinco-óxido de ferro ($\text{Zn}_{0,75}\text{Mn}_{0,75}\text{FeO}$), óxido de chumbo, entre outros.

Tabela 6 – Composição química de diferentes amostras de PAE

%	Fe_3O_4	ZnO	CaO	MgO	MnO	SiO_2	Na_2O	K_2O	Cl	SO_3
EAFD1	48.5	9.7	12.2	2.0	2.5	5.3	4.3	2.8	1.5	0.9
EAFD2	43.9	6.4	10.7	5.4	5.0	4.5	4.3	2.3	2.3	1.8
EAFD3	47	3.4	10.0	5.3	1.4	5.3	7.5	5.0	1.8	2.1
EAFD4	39.8	1.5	15.3	4.5	–	6.0	8.9	6.1	1.2	3.5

EAFD = *Electric Arc Furnace Dust* = Pó do FEA

Fonte: (ALIZADEH *et al*, 2016)

SOBRINHO, 2012, estudou a adição de poeira de aciaria elétrica ao ferro gusa líquido e utilizou FRX, DRX e MEV para a caracterização química e estrutural das amostras. Os resultados das análises serão demonstrados na Tabela 7 e Figuras 21 a 24.

Tabela 7 – Composição química elementar do PAE

Elemento	Composição (%)
$\text{Fe}_{\text{total}}^*$	38,90
$\text{Zn}_{\text{total}}^{**}$	11,70
Ca	3,06
Si	1,66
Mn	2,27
Mg	1,33
Cl	4,64
K	1,87
Pb	1,48
S	0,88
Al	0,32
P	0,14
Cu	0,28
Cr	0,21
Ti	0,08
Br	0,13
Sn	0,07
Cd	0,03

Fonte: (SOBRINHO, 2012)

Figura 21 – Padrão de difração de raios-X da amostra de PAE

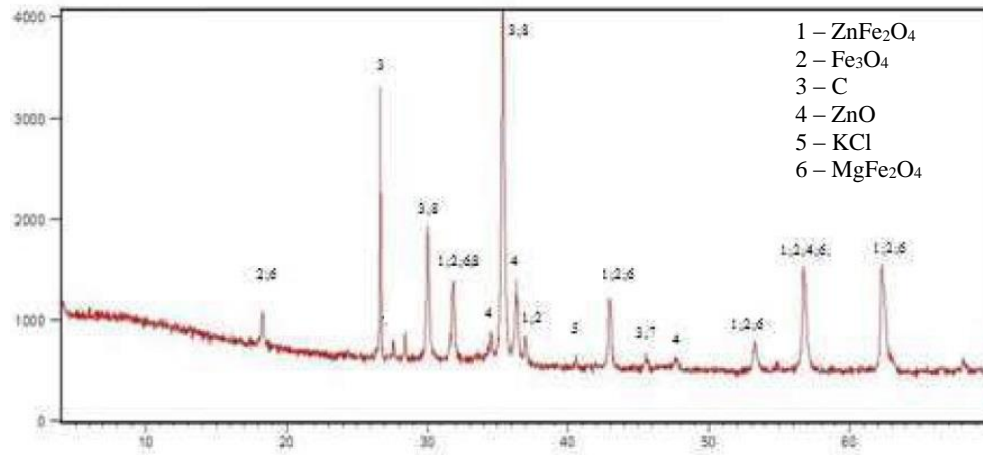


Figura 22 – À esquerda, imagem de BSE e, à direita, imagem de SE

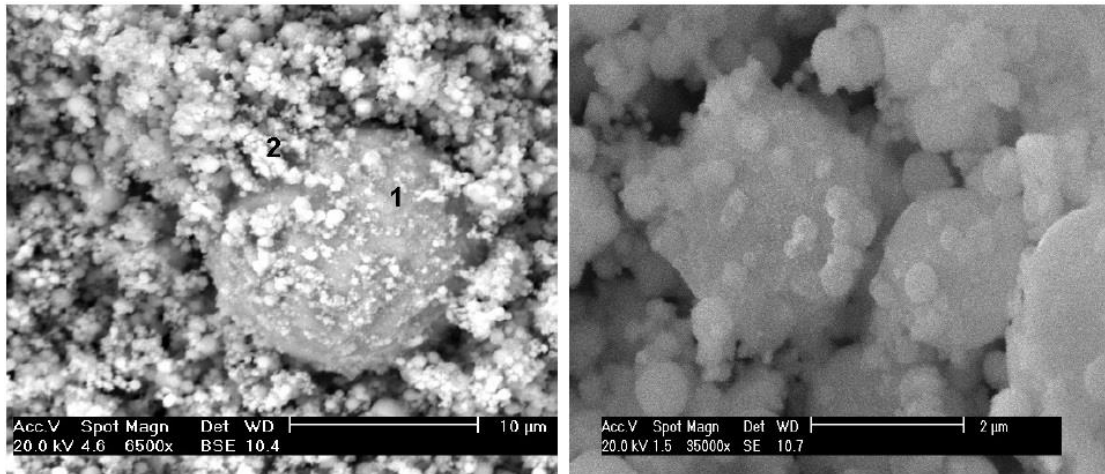
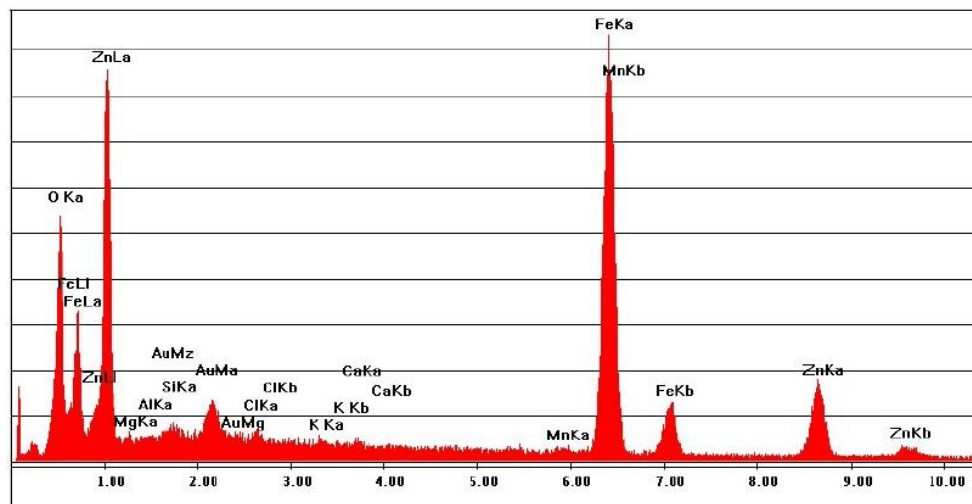
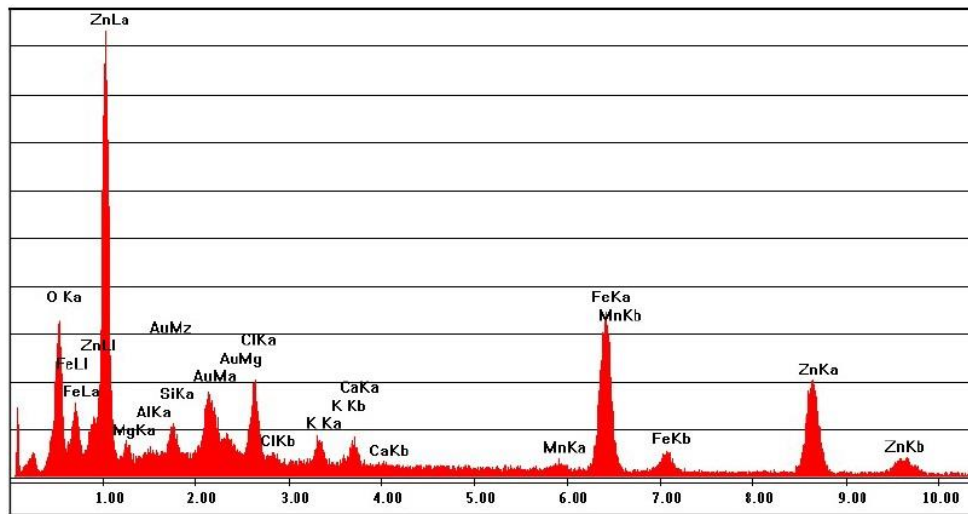


Figura 23 – Espectro EDS da região 1 da imagem à esquerda da Figura 19



Fonte: (SOBRINHO, 2012)

Figura 24 – Espectro EDS da região 2 da imagem à esquerda da Figura 19



Fonte: (SOBRINHO, 2012)

Em seu trabalho de recuperação de zinco e ferro da poeira de aciaria elétrica proveniente da produção de aço carbono, GRILLO, 2011, também utilizou a caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura e química por análise por dispersão de energia, fluorescência de raios-X e difração de raios-X e alguns dos resultados estão exibidos na Tabela 8 e Figuras 25 e 26.

Tabela 8 – Composição química elementar por FRX da PAE

Elemento	(% massa)
Fet	36,19
FeO	5,62
Fe ₂ O ₃	44,88
Fe ⁰	0,4
PbO	1,04
Cr ₂ O ₃	0,27
MnO	2,12
MgO	1,84
SO ₃	1,45
CaO	5,70
ZnO	10,83
SiO ₂	6,57
Al ₂ O ₃	1,5
Cl ⁻	2,93
K ₂ O	1,34
Na ₂ O	2,25
Outros	2,1
Perda ao fogo	9,12

Fonte: (GRILLO, 2011)

Figura 25 – Espectro de EDS

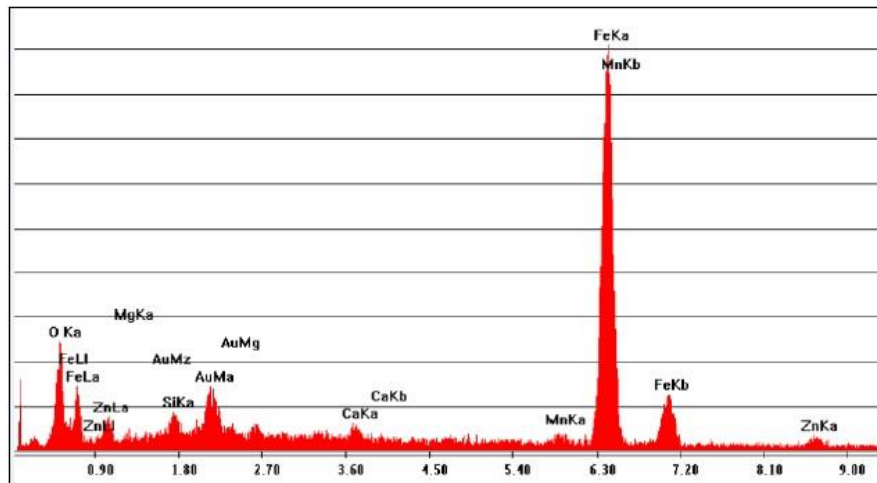
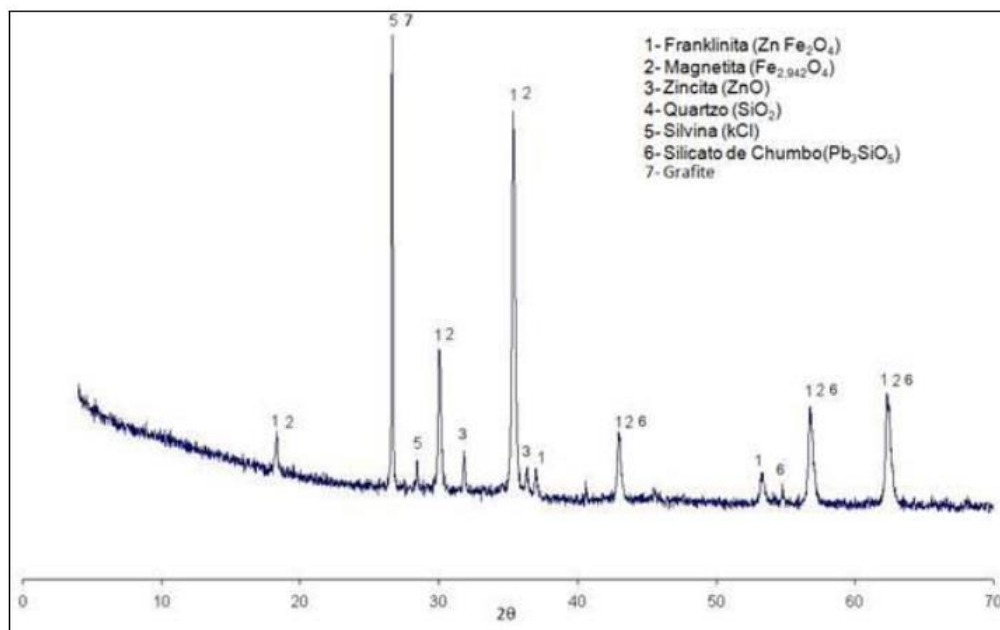


Figura 26 – Padrão de DRX



Fonte: (GRILLO, 2011)

Em seu estudo, GRILLO, 2011, mostrou que, utilizando DRX, os minerais magnetita e franklinita encontrados são uns dos mais abundantes no pó de aciaria elétrica.

MACHADO *et al*, 2006, realizaram estudos de caracterização química e estrutural do PAE. Segundo estes autores, os resultados das análises indicaram que a concentração de Fe e Zn no PAE era de 48,96% e 9,24%, respectivamente. A determinação do percentual de ferro total e metálico foi realizada por análise química por via úmida (titulometria). A análise por DRX detectou as seguintes fases: $ZnFe_2O_4$, Fe_3O_4 , $MgFe_2O_4$, $FeCr_2O_4$, Mn_3O_4 , MgO , SiO_2 ,

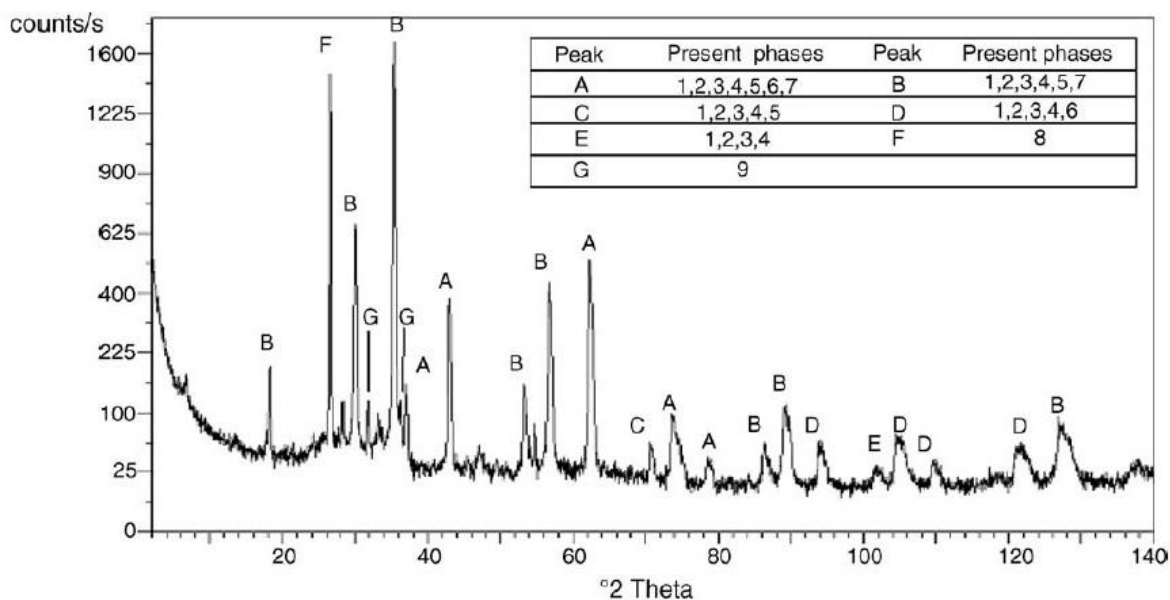
$\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ e ZnO . Entretanto, com exceção das fases SiO_2 e ZnO , os sinais das outras fases exibiram sobreposição. Por este motivo, tais fases não podem ser asseguradas com exatidão.

As fases óxidas ferrosas foram detectadas pela Espectroscopia Mössbauer e indicaram ZnFe_2O_4 , Fe_3O_4 , $\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ e FeCr_2O_4 . A fase MgFe_2O_4 não foi observada nas análises por Espectroscopia Mössbauer, espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS) e mapas químicos obtidos por EDS acoplado ao MEV (MACHADO *et al*, 2006). A Tabela 9 e Figuras 27 a 29 mostram os resultados analíticos obtidos por estes autores.

Tabela 9 – Composição química elementar do PAE

Element	%
Fe	48.96
Zn	9.24
Ca	3.28
Cr	2.90
Mg	1.65

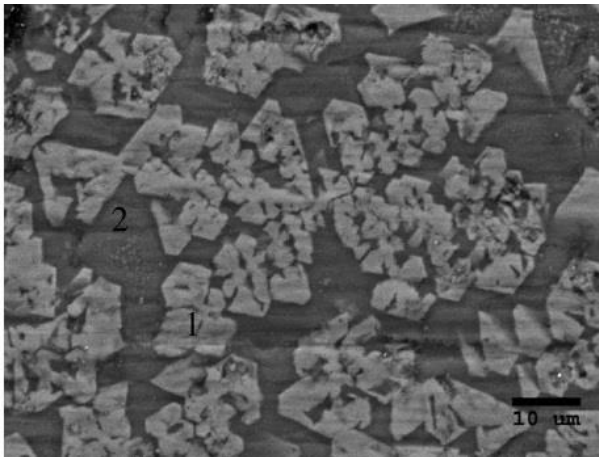
Figura 27 – Padrão de DRX do PAE



1. Franklinite - ZnFe_2O_4 (PDF: 22-1012)
2. Magnetite - Fe_3O_4 (PDF: 11-0614)
3. Magnesium-ferrite - MgFe_2O_4 (PDF:17-0465)
4. Chromite - FeCr_2O_4 (PDF: 34-0140)
5. Calcium - magnetite - $\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ (PDF: 46-0291)
6. Periclase - MgO (PDF: 45-0946)
7. Manganese oxide - Mn_3O_4 (PDF: 13-0162)
8. Quartz - SiO_2 (PDF:05-0490)
9. Zincite - ZnO (PDF: 36-1451)

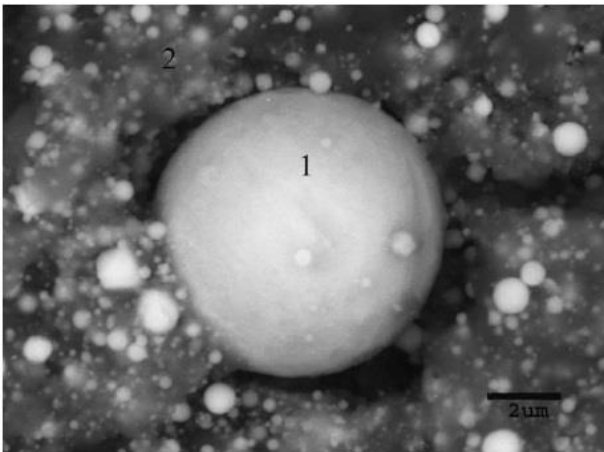
Fonte: (MACHADO *et al*, 2006)

Figura 28 – Imagem obtida por MEV e EDS nas Áreas 1 e 2



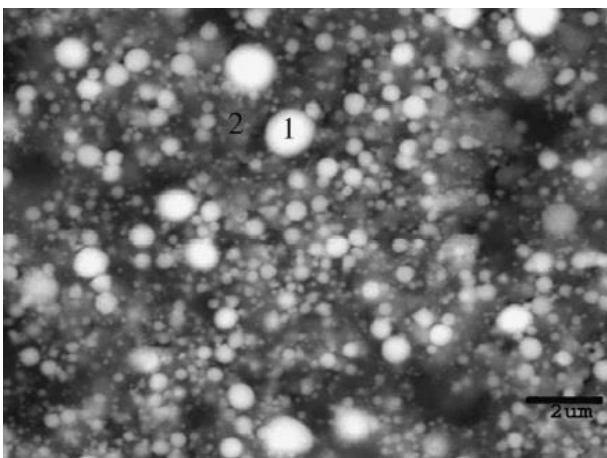
Element	Area 1 (%)	Area 2 (%)
Fe	39.84	34.95
Cr	33.62	3.38
O	10.12	13.51
Al	2.54	2.56
Si	0.60	10.93
Mg	5.29	0.38
Mn	5.47	1.50
Ca	2.51	32.79

(a)



Element	Area 1 (%)	Area 2 (%)
Fe	90.34	59.55
Zn	–	22.63
O	8.41	2.83
Cl	–	2.93
Si	0.25	2.74
Mg	–	1.58
K	–	2.00
Ca	0.39	1.91
Cr	0.62	2.62
S	–	1.21

(b)

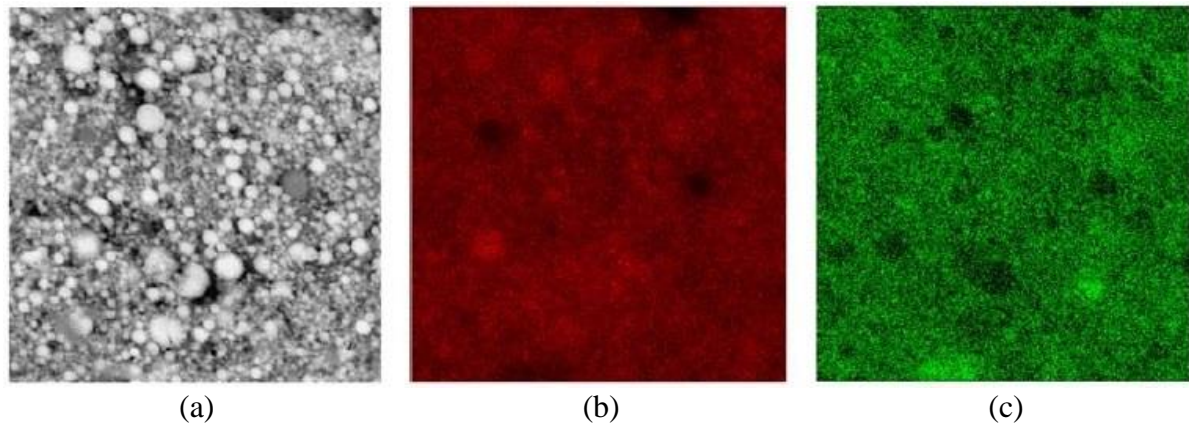


Element	Area 1 (%)	Area 2 (%)
Fe	72.55	58.09
Zn	12.64	22.37
O	5.64	2.49
Cl	1.10	3.86
Si	1.79	2.59
Mg	1.46	1.77
K	–	1.63
Ca	1.12	2.09
Cr	–	0.71
Mn	3.60	2.78
S	–	1.62

(c)

Fonte: (MACHADO *et al*, 2006)

Figura 29 – Imagem por SE (a) e distribuição química por EDS - (b) Fe e (c) Zn



(MACHADO *et al*, 2006)

SILVA, 2006, ao investigar a evolução de zinco na produção de materiais cerâmicos utilizando o pó de aciaria elétrica como matéria-prima no processamento de massas cerâmicas à base de argilas vermelhas, empregou métodos analíticos para caracterizar as amostras deste resíduo siderúrgico. Alguns destes resultados estão mostrados na Tabela 10 e Figuras 30 a 41.

Tabela 10 – Composição química do PAE

Elementos	% em peso
Fe	42
Zn	13,4
Ca	4,3
Cr	2,1
Mn	1,9
Cl	1,6
K	1,6
Mg	1,6
Pb	1,3
Si	1,3
C	1,1
Na	0,7
Al	0,3
P	0,3
S	0,3
Cu	0,2
Ni	0,2
Cd	0,1
Mo	0,07
Sn	0,04

Fonte: (SILVA, 2006)

Figura 30 – Difratoograma

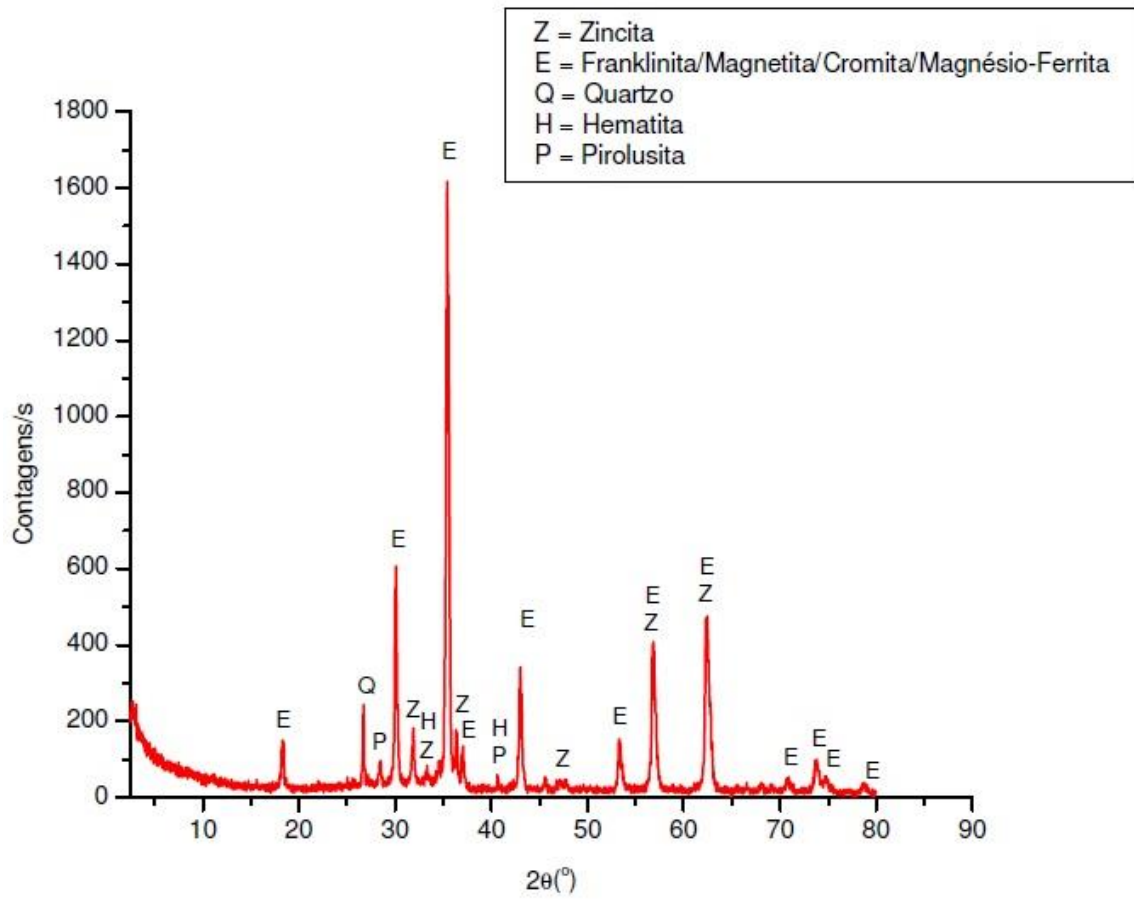
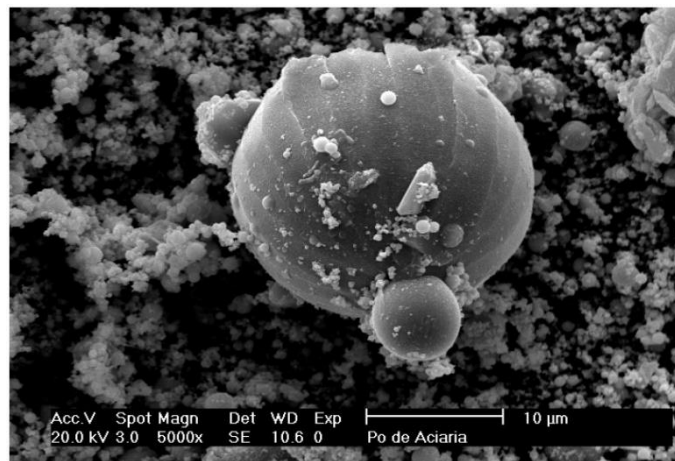


Figura 31 – Imagem de MEV do PAE



Fonte: (SILVA, 2006)

Figura 32 – Espectro EDS de partículas esféricas do PAE

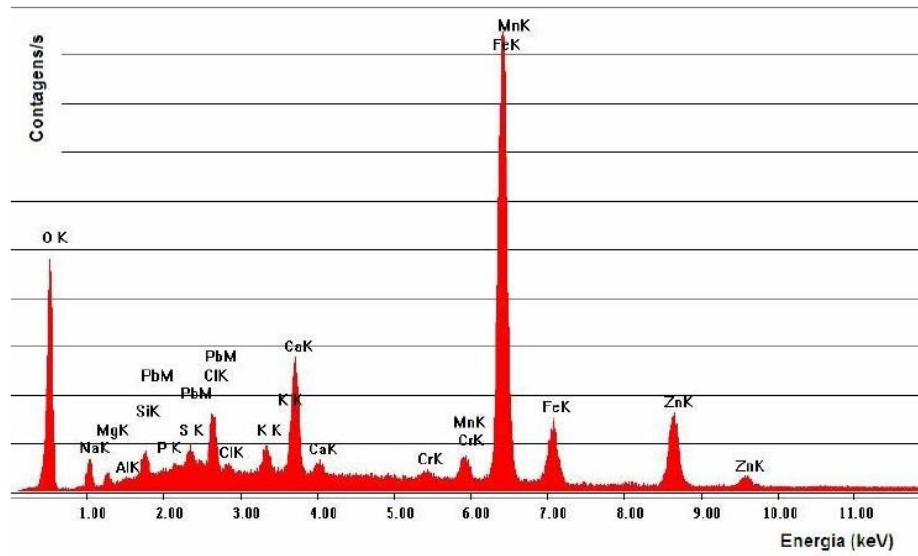


Figura 33 – Imagem de MEV de partículas esféricas do PAE

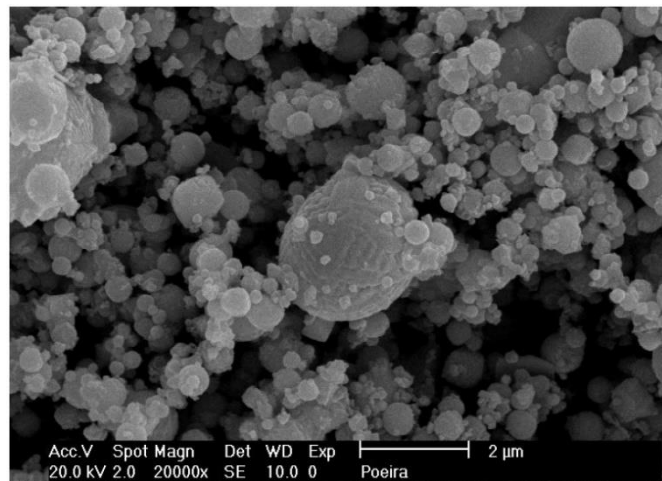
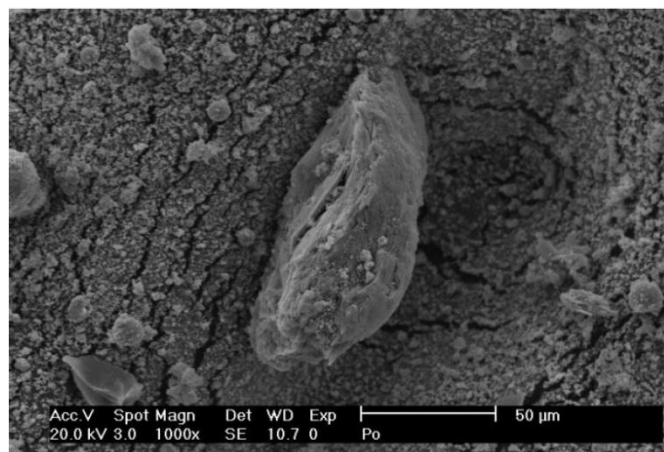


Figura 34 – Imagem de MEV de partícula de formato irregular



Fonte: (SILVA, 2006)

Figura 35 – EDS da partícula irregular da Figura 36

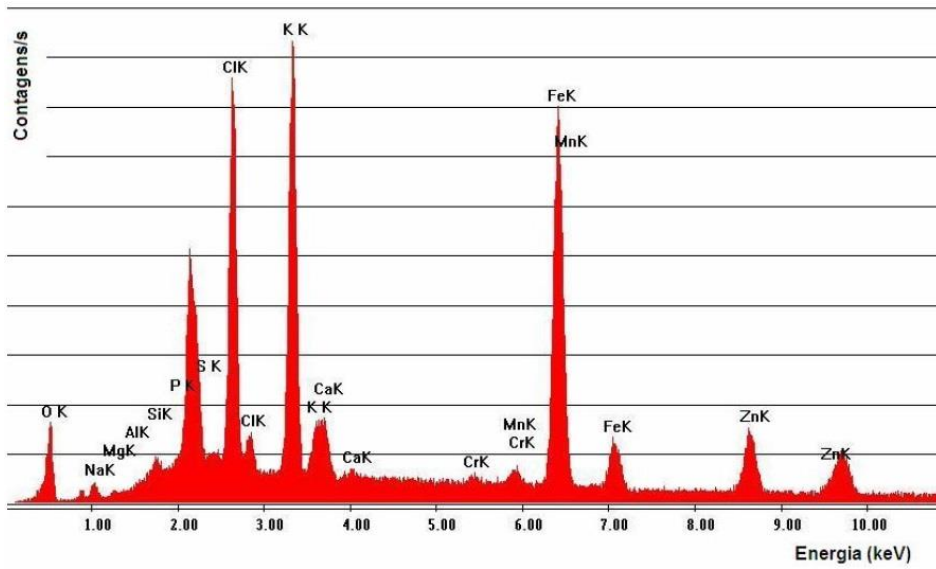
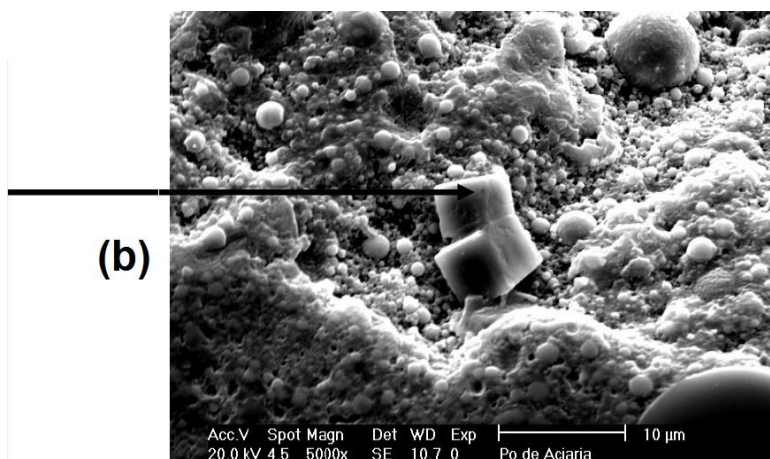
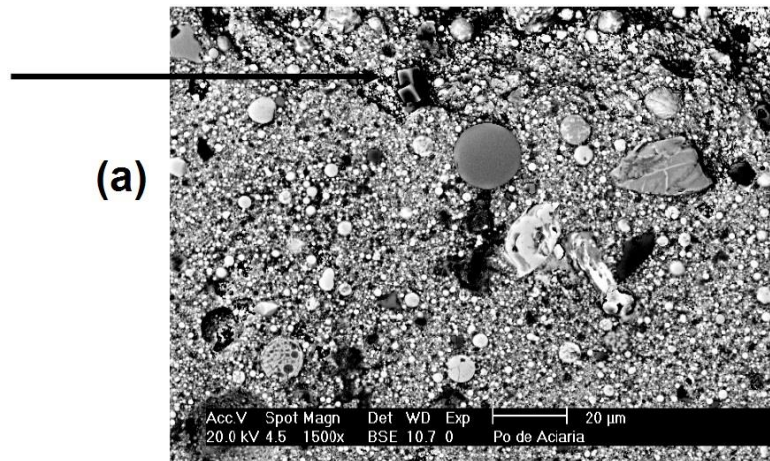


Figura 36 –Imagem por BSE (a) e (b) Imagem por SE

(a) Variedade de formas irregulares do PAE

(b) Estruturas cúbicas do PAE



Fonte: (SILVA, 2006)

Figura 37 – Imagem de MEV de partículas esféricas e irregulares do PAE

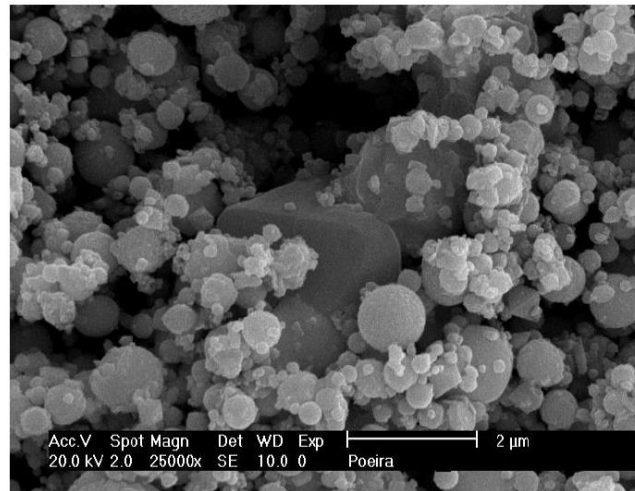


Figura 38 – Imagem de partículas apresentando fases dendríticas

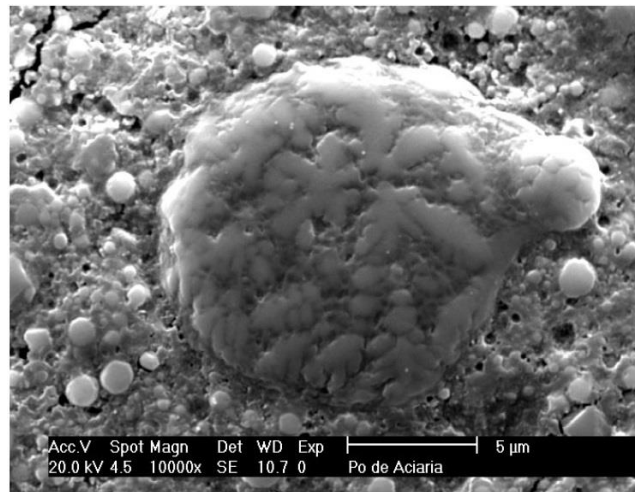
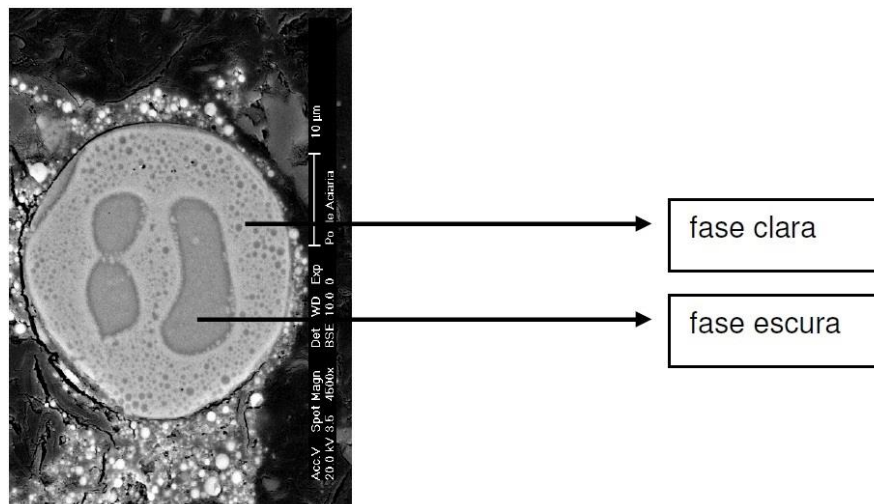


Figura 39 – Imagem de MEV por BSE de uma partícula por MEV e EDS localizado



Fonte: (SILVA, 2006)

Figura 40 – EDS da fase clara da partícula exibida na Figura 36

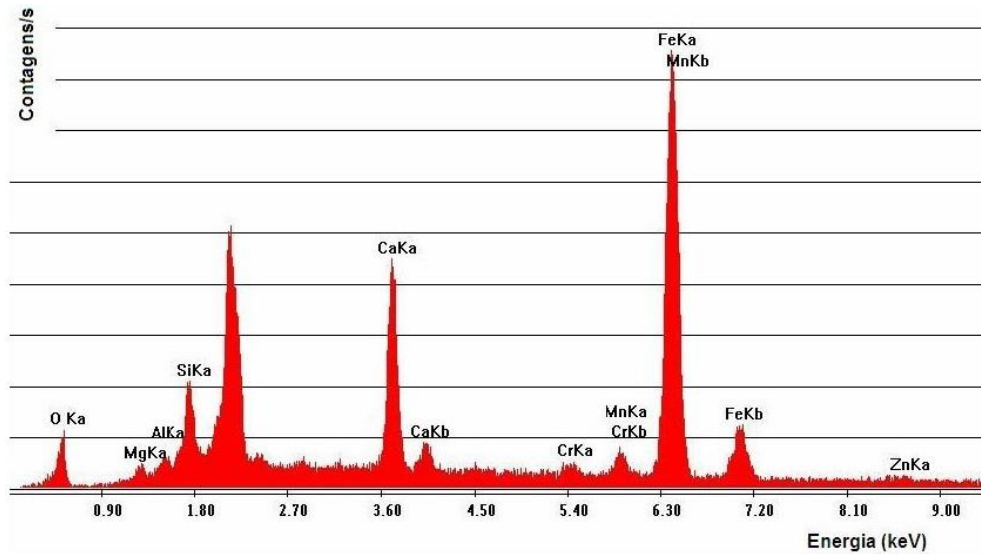
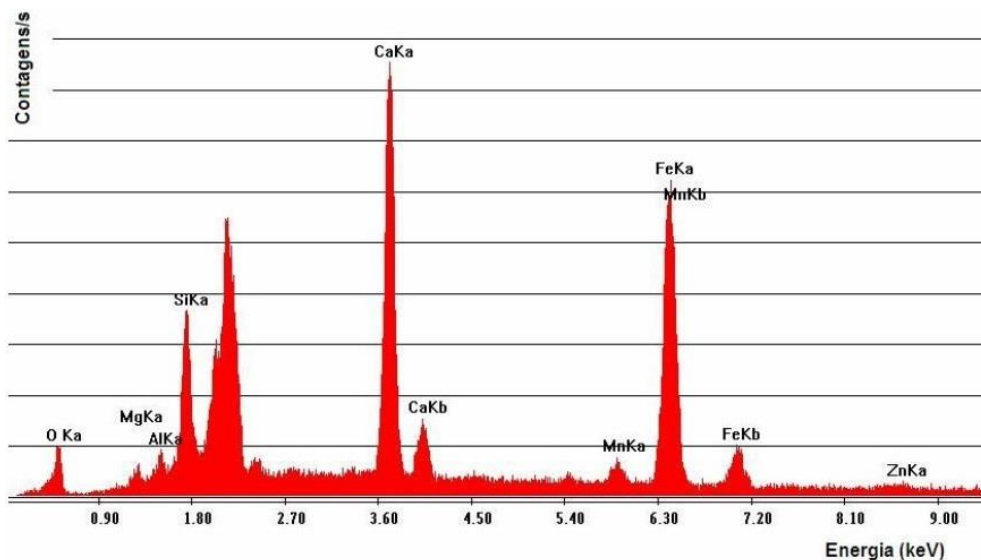


Figura 41 – EDS da fase escura da partícula exibida na Figura 36



Fonte: (SILVA, 2006)

Segundo os resultados das análises obtidos por SILVA, 2006, foi mostrado que a composição química elementar do pó de aciaria elétrica era basicamente composta de 42% de Fe e 13,4% de Zn, contendo também outros metais pesados como o Pb, Cr, Cd, entre outros. Já os principais compostos encontrados no resíduo por difração de raios-X foram os espinélio do tipo franklinita, magnetita, cromita e magnésio-ferrita, além de zincita, hematita, pirolusita e quartzo. A morfologia das partículas deste resíduo é predominantemente esférica, apresentando também formatos irregulares e estruturas dendríticas no interior das partículas.

Para obter a concentração química elementar dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} do pó de aciaria elétrica, MACHADO *et al*, 2006, utilizaram a análise química por via úmida volumetria (titulometria). Para outros elementos, foi utilizada a espectrometria de absorção atômica e espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente. Utilizando difração de raios-X e também espectroscopia Mössbauer, as fases ZnFe_2O_4 , Fe_3O_4 , $\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$, FeCr_2O_4 , SiO_2 e ZnO foram observadas. Neste mesmo trabalho, foi evidenciado que quanto maior a concentração de zinco no PAE, maior é a concentração de ZnO e menor a concentração de ZnFe_2O_4 .

MANTOVANI *et al*, 1998, estudaram as características físicas e químicas de 3 amostras de pó de aciaria elétrica com objetivo de obter mais informações a respeito desse material particulado. Algumas das técnicas utilizadas pelos autores como metodologia deste trabalho foram: microscopia eletrônica de varredura, análise química por dispersão de energia e difração de raios-X. Os autores relataram que a maior parte das partículas tinham formas esféricas, morfologia esta compatível com o principal mecanismo de formação deste resíduo em forno elétrico a arco, ou seja, a ejeção de partículas de metal líquido e da escória.

Durante as análises por microscopia eletrônica de varredura, foram observadas partículas que possuíam vazios em seu interior e isso ocorreu devido ao processo de lixamento durante a preparação da amostra, onde uma determinada fase ou composto foi extraído da fase que a envolvia. Outro fato relatado foi que nas 3 amostras observou-se frequentemente a presença de partículas apresentando estrutura dendríticas em seu interior, conforme mostram as Figura 42 a 44. Segundo MANTOVANI *et al*, 1998, estas estruturas estão muito relacionadas com a velocidade de resfriamento que as partículas sofrem desde o momento em que são ejetadas do metal líquido.

Conforme MANTOVANI *et al*, 1998, os espectros de difração de raios-X obtidos revelaram uma predominância do espinélio $(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, onde provavelmente boa parte do zinco estivesse concentrado e este é um fator prejudicial, uma vez que soluções sólidas de espinélio de ferro são difíceis de serem lixiviados em meio alcalino.

MANTOVANI *et al*, 1998, relataram que os resultados obtidos pelos métodos analíticos são compatíveis com o mecanismo de formação de partículas compostas por espinélios, sugerindo que há a formação de uma série de camadas de óxidos, MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Mn}, \text{Fe})$, entre outros, próxima à interface metal-escória sendo que, com a ação das

bolhas originadas principalmente durante a injeção de oxigênio, partículas desses óxidos acabam sendo ejetadas.

Figura 42 – Partícula do PAE com estrutura dendríticas

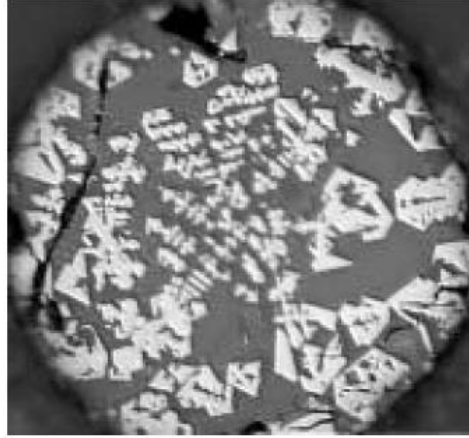
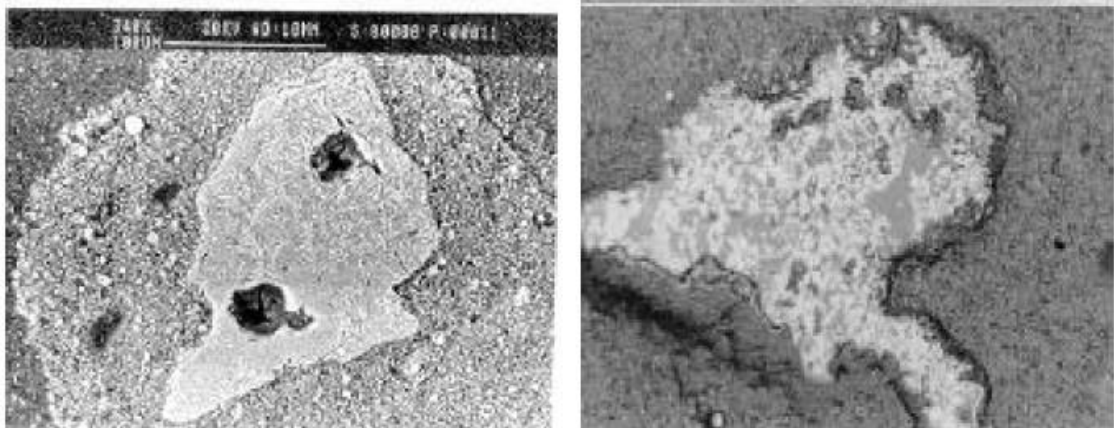


Figura 43 – Partícula do PAE com estrutura dendríticas



Figura 44 – Partículas com formatos irregulares e dendritas



Fonte: (MANTOVANI *et al*, 1998)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho de caracterização da poeira de aciaria elétrica foi desenvolvido, inicialmente, em aquisição e preparação das amostras e, posteriormente, aplicação dos métodos analíticos.

3.1. COLETA DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas foram cedidas pela empresa Ecosteel Indústria de Beneficiamento Ltda. e foram coletadas diretamente na pilha de resíduos provenientes do sistema de coleta e limpeza dos gases gerados no Forno Elétrico a Arco na produção de aço carbono.

Foi selecionada uma pilha de resíduos e então foi realizado o seu espalhamento parcial para efetuar a coleta das amostras. Após o espalhamento, a amostra foi quarteada e dividida em quatro partes iguais, sendo tomadas duas partes opostas entre si, constituindo uma nova amostra e descartadas as partes restantes e assim sucessivamente até ser obtida uma amostra representativa que apresentava as mesmas características e propriedades da massa total do resíduo. Foram retiradas amostras de três seções (topo, meio e base) e em cada seção foram extraídas quatro alíquotas equidistantes utilizando-se um amostrador de grãos e todas as amostras foram obtidas no mesmo dia. Para o armazenamento, foram utilizados frascos de polietileno descartáveis.

Todo este procedimento está em acordo com as diretrizes da NBR 10007 – Amostragem de resíduos sólidos (ABNT 2, 2004).

3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E PARÂMETROS DOS ENSAIOS

As amostras foram preparadas de maneiras distintas em acordo com os métodos analíticos utilizados.

3.2.1. Análises por Fluorescência de Raios-X (FRX)

1ª Análise por FRX

A primeira análise por FRX foi uma análise semi-quantitativa e foi utilizada uma fração do material coletado. Inicialmente, a amostra foi fundida com tetraborato de lítio e, posteriormente, seca em uma estufa com temperatura controlada a 105 °C por 24 horas. Em seguida, este material foi quarteado sucessivamente e moído em moinho de panela até se obter uma granulometria de todo material inferior à malha da peneira de 200 *mesh* (medida da abertura da peneira por polegada linear, abertura de 74µm).

A aparelhagem utilizada na preparação foi uma estufa com temperatura controlada a 105°C, quarteador do tipo Jones, moinho pulverizador com cuba de carbetto de tungstênio (WC), peneira de 74µm de abertura, balança analítica, cadinhos de porcelana e moldes de platina, vidrarias e reagentes diversos.

Este método analítico foi realizado nas dependências da empresa FRX Service Ltda. localizada no Distrito Industrial Simão da Cunha em Santa Luzia – MG. O equipamento utilizado foi o espectrômetro da marca “PHILIPS”, modelo “PW-1480” com anodo de ródio e as curvas analíticas foram calibradas com padrões de certificação nacional e internacional (IPP, DCRM, MIST, entre outros) considerando a amostra como um mineral ferroso apenas. O limite de detecção deste equipamento é 0,1% para Al₂O₃, SiO₂ e Na₂O e 0,01% para os demais elementos.

2ª Análise por FRX

A segunda análise por FRX foi uma análise quantitativa e foi utilizada uma fração do material coletado. Inicialmente, a amostra foi fundida com tetraborato de lítio e, posteriormente, seca em uma estufa com temperatura controlada a 105 °C por 24 horas. Em seguida, este material foi quarteado sucessivamente e moído em moinho de panela até se obter uma granulometria de todo material inferior à malha da peneira de 200 *mesh* (abertura de 74µm).

A aparelhagem utilizada nesta preparação foi a mesma que a usada no primeiro ensaio, acrescentando-se a peneira com abertura menor.

Nesta segunda análise, o equipamento foi o mesmo utilizado na primeira, entretanto, as curvas analíticas de calibração foram utilizadas considerando a amostra como um rejeito proveniente do sistema de coleta e limpeza dos gases de um forno elétrico a arco. Isto é, os padrões de calibração utilizados foram precisamente compatíveis com a origem da amostra analisada.

3.2.2. Análises por Difração de Raios-X (DRX)

1ª Análise por DRX

Como as amostras coletadas estavam em pó, elas foram peneiradas inicialmente em uma peneira #200 (200 *mesh*, abertura de 74 μ m). O conteúdo retido (*oversize*) na peneira foi separado e identificado e o que atravessou (passante) a abertura foi novamente peneirado em uma peneira de #400 (400 *mesh*, abertura de 37 μ m). O conteúdo retido neste segundo peneiramento foi separado e identificado e o que passou também foi separado e identificado. Desta forma, o material encaminhado a esta primeira análise por DRX foi separado em granulometrias distintas: grão < 38 μ m, 38 μ m < grão \leq 75 μ m e grão > 75 μ m. Após a separação das granulometrias, as alíquotas foram submetidas à secagem em uma estufa com temperatura controlada de 105 °C por um período de 12 horas.

Desta forma, para cada intervalo de granulometria, as alíquotas foram submetidas as análises por DRX.

Esta primeira análise por DRX foi realizada no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG e as especificações técnicas e condições de ensaio foram as seguintes:

Difratometria de raios-X pelo método do pó, empregando-se difratômetro de raios-X para policristais (geometria Bragg-Brentano), marca “RIGAKU”, modelo “GEIGERFLEX”, monocromador Grafite. Detector Cintilador de NaI, tubo de raios-X de Cu-K α , $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$, intensidade de corrente do feixe de elétrons = 30mA e tensão = 40kV. Passo 1°, tempo de amostragem de 1,0 segundo e $4^\circ < 2\theta < 140^\circ$.

Para cada intervalo de granulometria (grão < 38 μ m, 38 μ m < grão \leq 75 μ m e grão > 75 μ m), as amostras foram submetidas às análises por difração de raios-X considerando os resultados fornecidos pela 2ª análise por fluorescência de raios-X.

2ª Análise por DRX

Foi realizada apenas uma secagem ao ar de uma fração da amostra e esta segunda análise foi realizada na empresa FRX Services Ltda. em Santa Luzia – MG. As especificações técnicas e condições de ensaio foram as seguintes:

Difratometria de raios-X pelo método do pó, empregando-se difratômetro de raios-X para policristais (geometria Bragg-Brentano), marca “Philips”, modelo “1730”, monocromador Grafite. Detector Cintilador de NaI, tubo de raios-X de Cu-K α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, intensidade de corrente do feixe de elétrons = 30mA e tensão = 40kV. Passo 0.1°, tempo de amostragem de 1,0 segundo e $4^\circ < 2\theta < 60^\circ$.

Desta forma, foi realizado o ensaio por DRX considerando os valores de concentração elementar demonstrados na 1ª análise por FRX e também os compostos observados na 1ª análise por DRX que foi realizada no Laboratório de Cristalografia da UFMG.

3ª Análise por DRX

Esta terceira análise por DRX foi realizada para obter a concentração dos óxidos presentes na amostra. Para isso, foi considerado:

- os compostos comuns observados nas duas análises por DRX que foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG e no Laboratório de Difração de Raios-X do CDTN;
- os resultados das análises por microsonda eletrônica acoplada a analisadores EDS e WDS;
- os resultados das análises por microscopia eletrônica de varredura com analisador EDS.

A amostra utilizada neste ensaio foi a mesma utilizada na 2ª análise por difração de raios-X. Este terceiro ensaio por DRX foi realizado no Laboratório de Difração de Raios-X do CDTN e as especificações técnicas e condições de ensaio foram as seguintes:

Difratometria de raios-X pelo método do pó, empregando-se difratômetro de raios-X para policristais (geometria Bragg-Brentano), marca “RIGAKU”, modelo “GEIGERFLEX”, monocromador Grafite. Detector Cintilador de NaI, tubo de raios-X de Cu-K α , $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$, intensidade de corrente do feixe de elétrons = 30mA e tensão = 40kV. Passo 0.01° , tempo de amostragem de 5,0 segundos e $4^\circ < 2\theta < 140^\circ$.

3.2.3. Análise por Microsonda Eletrônica com Espectrômetros EDS e WDS

Uma fração da amostra foi prensada entre 8 e 10 ton.cm⁻² durante 3 minutos na forma de discos de 20 mm de diâmetro. Em seguida, esta fração foi embutida em uma resina de polimerização a frio, com desbaste em abrasivos de diferentes granulometrias até polimento com pasta de diamante.

Após o polimento, para melhorar a condutibilidade elétrica, foi necessária a metalização da amostra. Mas, como o objetivo do ensaio por microsonda eletrônica foi a microanálise, a presença de uma cobertura com um metal pesado poderia diminuir a sensibilidade na detecção dos raios-X e introduzir uma ou mais raias características que não pertencem à amostra. Desta forma, utilizou-se um material de baixo número atômico e, nesse caso, o recobrimento foi por carbono, que foi realizado por evaporação a vácuo com utilização de alta tensão. A Figura 45 exibe a amostra após o processo de preparação e pronta para o ensaio.

Figura 45 – Amostra preparada para ensaio por microsonda eletrônica



As análises foram realizadas no Laboratório de Microanálises do Centro de Microscopia Eletrônica da UFMG e utilizou-se uma microsonda eletrônica da marca “JEOL”, modelo “JXA-8900RL” utilizando-se espectrometria de dispersão de comprimento de onda (WDS) para microanálises quantitativas e espectrometria de dispersão de energia (EDS) para análises qualitativas.

Conforme CMUFG, 2016, esta microsonda eletrônica é equipada com quatro espectrômetros WDS dotados de oito cristais analisadores e um espectrômetro EDS. O equipamento é capaz de identificar e quantificar elementos em diferentes proporções dentro de uma amostra, podendo analisar áreas tão pequenas quanto 5 microns (10-6 m) de diâmetro e permite analisar até 20 elementos em um único ponto. A microsonda pode produzir imagens por elétrons retroespalhados, modos composição e topografia, e imagens por elétrons secundários. Outra funcionalidade permite gerar mapas de composição a partir dos dados obtidos tanto por EDS quanto por WDS em uma determinada área da amostra. O equipamento trabalha em tensões que podem variar entre 0,2 e 40kV. É possível detectar elementos na faixa situada entre o Flúor e o Urânio. Magnificação entre 40 e 300.000X. O porta-amostra pode receber dimensões até 100 mm x 100mm.

As condições instrumentais foram: tensão de aceleração de 20kV e 30kV e corrente de feixe de elétrons igual 25nA. Os padrões utilizados foram fases naturais e fases óxidas puras.

Nesta análise, o sistema foi ajustado para obter imagens por elétrons retroespalhados e elétrons secundários com a realização de microanálises por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) em alguns pontos.

Em seguida, utilizou-se o espectrômetro WDS para gerar mapas para avaliar a distribuição elementar espacial do cálcio, silício, ferro e zinco na mesma área em que foram obtidas as imagens por elétrons retroespalhados e secundários.

3.2.4. Análise por microscopia eletrônica de varredura com analisador EDS

A amostra foi preparada da mesma maneira que a preparação para o ensaio por microsonda eletrônica.

As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Microscopia Eletrônica da UFMG e o equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico da marca “FEI”, modelo “Quanta 200 FEG” com espectrômetro de EDS da marca “EDAx”.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado é composto de detector de elétrons secundários, detector de elétrons retroespalhados, detector de elétrons transmitidos (STEM), detector

integrado Pegasus: EDS (espectrômetro de raios-X de energia dispersiva) e EBSD (difração de elétrons retroespalhados), voltagem 200 V a 30 kV, corrente do feixe >100 nA, resolução 1,6 nm a 30 kV em alto vácuo e modo ESEMTM, 3.5 nm a 3 kV em baixo vácuo, distância focal: 3 mm a 99 mm, aumento 12x (na distância de trabalho mais longa) a 1,000,000x em alto e baixo vácuo (CMUFMG, 2016).

Os parâmetros utilizados foram: tensão de aceleração de 30 kV e corrente de feixe de 20nA. Os padrões utilizados foram fases naturais e óxidos puros.

Nesta análise, o sistema foi ajustado para obter imagens por elétrons retroespalhados e elétrons secundários com a realização de microanálises por EDS em alguns pontos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. RESULTADOS OBTIDOS PELA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

O resultado da 1ª análise por FRX é apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultado da 1ª Análise por FRX

Elemento	Concentração (%)	Elemento	Concentração (%)
SiO ₂	3,85	CaO	9,65
TiO ₂	0,06	Na ₂ O	0,10
Al ₂ O ₃	0,84	MgO	0,10
Cr ₂ O ₃	0,08	K ₂ O	0,08
MnO	1,16	P ₂ O ₅	0,21
Fe _{total}	58,18	ZnO	2,58
		ΣTotal	76,89

Este resultado apresentou a concentração dos elementos químicos presentes na amostra. Entretanto, o somatório das concentrações elementares não alcançou valor próximo a 100%. E a razão desta divergência é que as curvas analíticas utilizadas no ensaio não foram adequadas.

Dessa maneira, repetimos o ensaio considerando curvas analíticas compatíveis com os óxidos comumente presentes em análises por FRX de PAE encontrados na literatura, como também considerando a matéria prima e insumos utilizados no processo que deu origem às amostras. E o resultado da 2ª análise por FRX é exibido na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultado da 2ª Análise por FRX

Elemento	Concentração (%)	Elemento	Concentração (%)
SiO ₂	12,02	CaO	21,78
TiO ₂	0,09	Na ₂ O	0,41
Al ₂ O ₃	3,28	MgO	2,69
Cr ₂ O ₃	0,09	K ₂ O	3,75
MnO	1,33	P ₂ O ₅	0,30
Fe _{total}	54,71	ZnO	3,94
SO ₃	1,56	ΣTotal	99,95

Usualmente, este tipo de análise por FRX é expressa em termos dos óxidos mais estáveis, mas os ensaios complementares utilizados neste trabalho de caracterização do PAE, como a DRX, MEV e EMPA mostram que estes elementos não estão presentes somente na forma de óxidos mais estáveis, mas sim com formações variadas, incluindo a presença de estruturas do tipo espinélio. Essa variação dos constituintes confirma a heterogeneidade da amostra.

Desta forma, o Fe_{total} indicado na Tabela 12 como constituinte majoritário corresponde ao somatório das concentrações das possíveis associações entre o ferro e outros elementos (por exemplo, Fe_2O_3 , FeO , $ZnFe_2O_4$, Fe_3O_4 , etc.) e também o próprio ferro elementar. E o mesmo vale para o Zn, pois este pode estar associado como ZnO , $ZnFe_2O_4$, etc.

Esta análise caracteriza a amostra como resíduo perigoso (classe I), conforme NBR 10004 (2004), uma vez que foi constatada a presença do cromo. Este resultado foi observado também por GUÈZENNEC *et al*, 2005; SOBRINHO *et al*, 2010; GRILLO, 2011 e SANTOS, 2010. A presença do cromo decorre, sobretudo, da utilização de sucatas de aços-liga com presença deste elemento. E o fato de não ter sido observado chumbo e cádmio não significa que estes elementos não estão presentes na amostra, uma vez que é possível que os respectivos teores sejam inferiores ao limite de detecção do aparelho utilizado.

A concentração de zinco em 3,94% está compatível com a observada por ALIZADEH *et al*, 2016 e está consideravelmente mais baixa que a média dos teores encontrados pelos autores citados neste trabalho. Este fato é justificado pela baixa disponibilidade de sucata ferrosa galvanizada utilizada na carga metálica como matéria prima. Portanto, este baixo teor de zinco em relação aos constatados nesta investigação científica já era esperado. Entretanto, este teor é baixo em relação aos resultados obtidos pelos autores pesquisados, mas quando se trata de larga escala de produção industrial, esta concentração de zinco pode ser prejudicial aos processos operacionais e, principalmente, ao meio ambiente.

O uso de fluxantes, escorificantes e fundentes como óxidos (óxido de cálcio, magnésio, de silício) e os correspondentes carbonatos (dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), calcita ($CaCO_3$) e magnesita ($MgCO_3$)) justificam a presença dos elementos Ca, Mg e Si exibidos na Tabela 12. Os carbonatos, durante o processo, são decompostos em óxidos correspondentes e dióxido de carbono.

Além disso, a calcita (CaCO_3) é amplamente utilizada nesse processo como fundente e também para controlar a basicidade da escória para reduzir o desgaste do refratário e, por isso, a concentração do elemento cálcio é a segunda maior na amostra.

Outro fator contribuinte para a presença de magnésio é o uso do mineral dunito, que apresenta a fase $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ em sua constituição, utilizado neste forno elétrico a arco para ajuste de basicidade da escória e também como fornecedor de MgO .

O alumínio e titânio são utilizados como desoxidantes nesta etapa de refino por ter alta reatividade química com o oxigênio e também como elementos de liga na obtenção do produto final e, por isso, também foram observados no ensaio por FRX. O uso de refratários também contribui para a presença de alumínio e magnésio.

Foi constatada também a presença de manganês e este elemento decorre do uso do próprio minério de manganês como refrigerante do banho metálico ao longo do processo no forno. Os álcalis (Na, K), fósforo, enxofre e zinco são impurezas indesejáveis no processo e que estão presentes na carga metálica utilizada como matéria-prima e por isso foram detectados pela FRX.

Estes elementos observados fazem parte do PAE devido à volatilização e também arraste dos componentes da escória e também do banho metálico que integram o particulado coletado pelo sistema de desempoeiramento do forno elétrico a arco.

O alto teor de ferro no PAE também mostrado por MANTOVANI *et al*, 1998 e GRILLO, *et al*, 2013, é característico pela ejeção de gotas de ferro que foram recolhidas pelo sistema de coleta e limpeza dos gases do forno.

Outros elementos não observados nestas análises por FRX como cobalto, cobre e cloro podem estar presentes na amostra, mas não foram identificados por terem concentrações menores que o limite de detecção do aparelho utilizado.

4.2. RESULTADOS OBTIDOS PELA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas obtidos nas análises realizadas no Departamento de Física da UFMG revelaram que as 3 amostras de granulometrias distintas ($\text{grão} < 38\mu\text{m}$, $38\mu\text{m} < \text{grão} \leq 75\mu\text{m}$ e

grão > 75 μ m) possuem padrões de difração extremamente semelhantes, conforme demonstra a Figura 46.

Figura 46 – Difratoograma sobrepostos

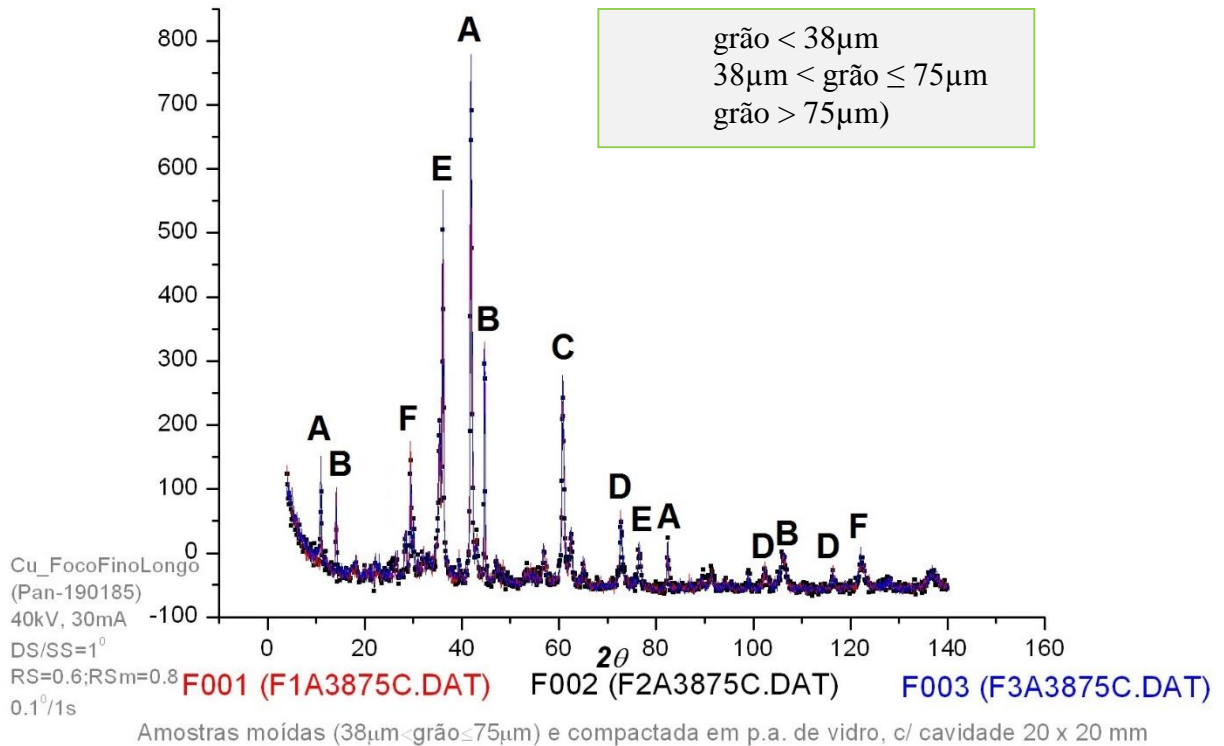


Tabela 13 – Identificação dos picos do difratograma da Figura 46

Pico	Fases Presentes	Pico	Fases Presentes
A	1	D	2, 6, 7
B	2, 3, 5, 7	E	2, 3, 5, 6, 7
C	4, 7, 8	F	2, 4, 6, 8

1 – SiO₂
2 – Fe₃O₄
3 – MgO
4 – CaO

5 – FeO
6 – ZnFe₂O₄
7 – MgFe₂O₄
8 – CaCO₃

Os difratogramas para as 3 granulometrias apresentaram padrões de difração praticamente coincidentes e revelaram as fases SiO₂, FeO, Fe₃O₄, ZnFe₂O₄, MgO, MgFe₂O₄, CaO e CaCO₃ (Tabela 13). Segundo (SILVA, 2006), outros pesquisadores também constataram essa sobreposição de picos. A fase MgFe₂O₄ também foi identificada por SOBRINHO, 2012 e MACHADO *et al*, 2006.

O pico referente ao SiO₂ não tem sobreposição e por isso foi constatado que esta fase está presente na amostra. As outras fases não são possíveis de afirmar com relação à presença devido às sobreposições dos picos e por isso novos ensaios foram realizados. Todos estes elementos químicos exibidos foram detectados nas análises por FRX e os resultados evidenciam a sobreposição de picos na DRX que também foi observada por MACHADO, 2004.

Em seguida, foi realizado um novo difratograma na empresa FRX Services Ltda. em Santa Luzia de outra fração da amostra coletada (Figura 47).

Figura 47 – Padrão de difração do PAE

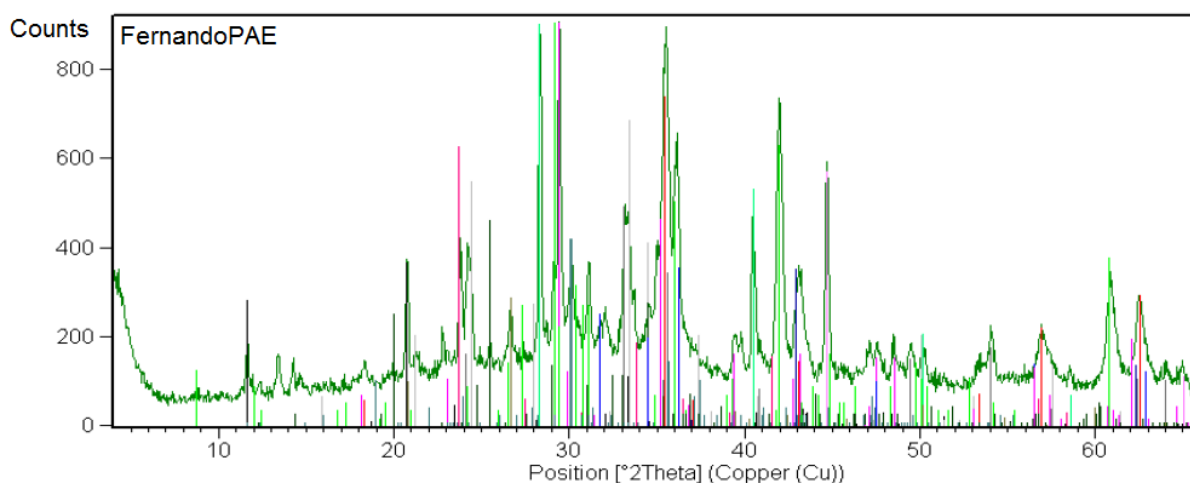


Tabela 14 – Fases identificadas no difratograma da Figura 47

No.	Identif.	Cód. de Referência	Nome do Mineral	Nome do Composto Químico	Fórmula Química
1	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 00-005-0586	Calcite, syn	Calcium Carbonate	Ca C O3
2	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 00-024-0072	Hematite	Iron Oxide	Fe2 O3
3	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 00-019-0629	Magnetite, syn	Iron Oxide	Fe Fe2 O4
4	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 00-004-0587	Sylvite, syn	Potassium Chloride	K Cl
5	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 00-036-0432	Gypsum	Calcium Sulfate Hydrate	Ca S O4 1/2 H2 O
6	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 00-006-0615	WPlustite, syn	Iron Oxide	Fe O
7	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 00-005-0490	Quartz, low	Silicon Oxide	Si O2
8	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 00-016-0440	Yeelimite, syn	Calcium Aluminum Oxide Sulfate	Ca3 Al6 O12 1 Ca S O4
9	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 00-011-0129	Monticellite	Calcium Magnesium Silicate	Ca Mg Si O4
10	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 00-006-0696	Iron, syn	Iron	Fe
11	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 00-013-0410	Cuspidine	Calcium Fluoride Silicate	Ca4 F2 Si2 O7
12	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 00-023-1036		Calcium Aluminum Oxide	Ca Al2 O4
13	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 00-023-1037		Calcium Aluminum Oxide	Ca Al4 O7
14	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 00-045-0946	Periclase, syn	Magnesium Oxide	Mg O
15	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 00-005-0664	Zincite, syn	Zinc Oxide	Zn O
16	<input checked="" type="checkbox"/>	ICSD 98-016-3714	Unnamed_Spinel	Unnamed_Spinel	Fe2 O4 Zn1

Como mostrado na Figura 47, este difratograma revelou uma maior quantidade de fases, pois foi utilizado um passo maior que a primeira análise (1ª análise, passo de 1° e a 2ª análise, passo de 0,1°), uma vez que quanto menor o passo, maior o número de pontos obtidos na curva do difratograma. Esse deslocamento angular menor permite uma maior precisão nos resultados.

Foi constatada a presença da zincita (ZnO) e franklinita (ZnFe₂O₄), como observara SILVA, 2006 e MANTOVANI *et al*, 1998. A fase silvita (KCl) também foi identificada por SOBRINHO, 2012 e GRILLO, 2011. As fases óxidas compostas de silício, cálcio e magnésio e a presença de ferro metálico, hematita e magnetita foram confirmadas. Em função dos resultados obtidos por KUKURUGYA *et al*, 2015 e DUTRA *et al*, 2006, a presença destes minerais já era esperada. Como mostrado por SOBRINHO, 2012 e SILVA, 2006, a magnetita é uma das espécies mais abundantes na poeira de aciaria elétrica.

Após a obtenção destes dois difratogramas, foi realizada, no CDTN, uma terceira análise por DRX com objetivo de diminuir os efeitos da radiação de fundo (*background*) e também melhorar a precisão das fases identificadas, tornando as medidas mais confiáveis. Os parâmetros variados foram o 2θ (deslocamento angular maior), um passo menor (para obter um maior número de pontos) e um tempo de integração por pontos superior (maior contagem de pontos pelo detector). Além disso, foram considerados os resultados obtidos nos ensaios anteriores.

O padrão obtido na 3ª análise por DRX é exibido na Figura 48 e as fases identificadas estão descritas na Tabela 15.

Figura 48 – Padrão de difração obtido no CDTN

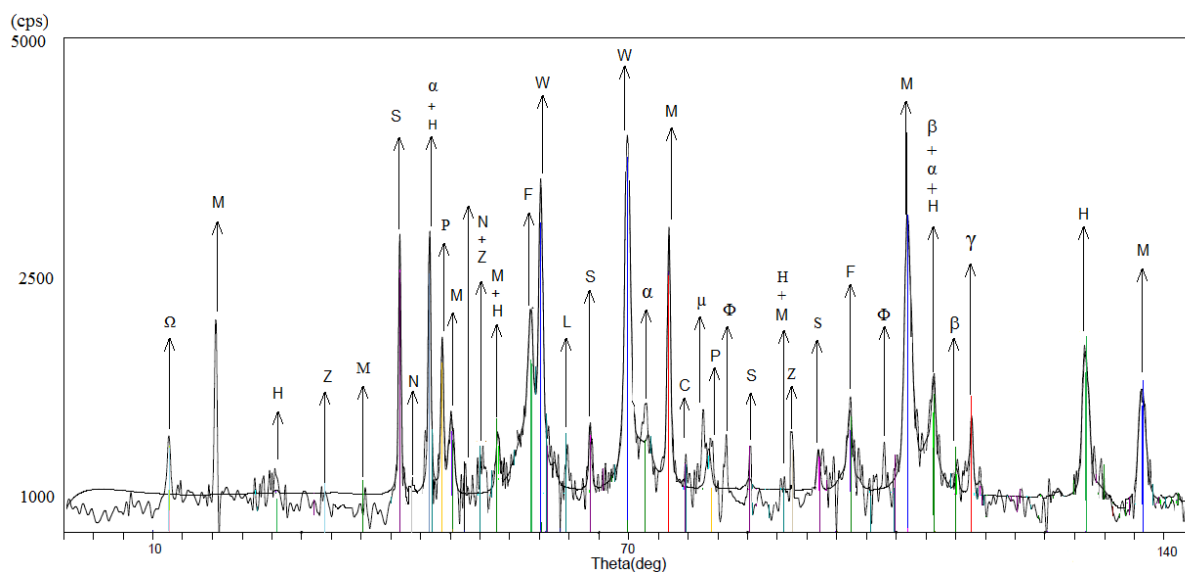


Tabela 15 – Fases identificadas no difratograma exibido na Figura 48

Legenda	Composto Químico	Nome do Composto	Legenda	Composto Químico	Nome do Composto
M	Fe ₃ O ₄	Magnetita	N	NaCl	Halita
S	SiO ₂	Quartzo	Φ	CaCO ₃	Calcita
F	Fe ₂ O ₃	Hematita	μ	KCl	Silvita
H	ZnFe ₂ O ₄	Franklinita	L	FeO.OH	Lepidocrocita
γ	Fe	Fe _{MET}	W	FeO	Wustita
Z	ZnO	Zincita	β	FeCr ₂ O ₄	Cromita
Ω	Fe(OH,Cl)	–	C	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomita
P	MgO	Periclase	α	MgFe ₂ O ₄	Ferrita de magnésio

As fases descritas na Tabela 15 foram observadas, de forma individual ou parcial, por GUÈZENNEC *et al*, 2004; KUKURUGYA *et al*, 2015; DUTRA *et al*, 2006; MACHADO *et al*, 2006 e MANTOVANI *et al*, 1998. Este ensaio permitiu individualizar mais picos que os ensaios anteriores, incluindo os picos associados ao zinco. Este difratograma revelou que este elemento está associado como ferrita de zinco e também como zincita (picos identificados como H e Z, respectivamente), sendo que a fase franklinita é a mais abundante. Segundo MACHADO, 2004, para pós com baixa concentração de zinco, a maior parte deste elemento está na forma de

espinélios, o que está em concordância com o resultado revelado pela DRX e também FRX (que evidenciou a concentração de zinco em 3,94%).

A fase calcita também foi observada por STEFANOVA *et al*, 2012 e a silvita por SOBRINHO, 2012 e GRILLO, 2011. Os padrões dos difratogramas de raios-X das fases Fe_3O_4 e ZnFe_2O_4 apresentaram alguns picos sobrepostos, mas foi possível identificar picos individuais de cada uma. Foi identificado, também, a presença da fase cromita.

A fase ferrita de magnésio apresentou picos sobrepostos e esta sobreposição foi também observada por SILVA, 2006 e MACHADO *et al*, 2006. Dessa forma, a fase MgFe_2O_4 não pode ser determinada com exatidão necessitando, assim, de análises complementares para a confirmação.

As 3 análises por DRX realizadas mostraram que o elemento ferro em alguns casos é substituído por cátions como Zn^{2+} , Mg^{2+} ou Ca^{2+} formando espinélios, conforme também evidenciado por (STEFANOVA *et al*, 2012).

A presença das fases halita e silvita também era esperada devido à presença destes álcalis na sucata utilizada como matéria prima no processo e também foram observadas por (LENZ *et al*, 2007).

As estruturas $\text{Zn}_{0,945}\text{Fe}_{1,78}\text{O}_{3,71}$ e $\text{Zn}_{0,984}\text{Fe}_{1,968}\text{O}_{3,938}$ são utilizadas como padrão de difração semelhantes às fases Fe_3O_4 e ZnFe_2O_4 . $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ que são estequiometrias que apresentam o mesmo padrão gráfico de difração. A linha de difração 7.979 Å é sugerida à fase $\text{Fe}(\text{OH},\text{Cl})$ com incertezas e os picos sobrepostos podem ser identificados por ensaios complementares.

Segundo MACHADO *et al*, 2006 e MANTOVANI *et al*, 2004, a concentração de zinco no pó de aciaria elétrica é diretamente proporcional à concentração de zincita (ZnO) e inversamente proporcional à concentração de franklinita (ZnFe_2O_4). Conforme ARAÚJO, 2008, quanto menor o teor de zinco, maior é a concentração de franklinita, mais o zinco se encontra associado ao ferro na forma de ferritas. Igualmente, quanto maior o teor de zinco, maior é a concentração de zincita.

Os difratogramas obtidos permitiram constatar que as fases mais abundantes nas amostras são a magnetita e a wustita, sendo este resultado observado por GRILLO, 2011, e outros pesquisadores. E os três padrões de difração de raios-X evidenciaram a presença de franklinita e, segundo MANTOVANI *et al*, 1998, na formação dos espinélios provavelmente ocorre a formação de uma série de camadas de óxidos próxima à interface metal-escória, sendo que com a ação das bolhas originadas, sobretudo devido à injeção de oxigênio, partículas desses diversos óxidos acabam sendo ejetadas dando origem ao material particulado.

4.3. RESULTADOS OBTIDOS PELA MICROSSONDA ELETRÔNICA

Como a amostra analisada apresenta uma composição química heterogênea, foram obtidas imagens por elétrons retroespalhados e secundários com microanálises em diversos pontos. A Figura 49 apresenta a imagem obtida por BSE (a), os espectros de EDS dos pontos 1 (b) e 2 (c) e as Tabelas 16 e 17 apresentam a análise química elementar dos pontos 1 e 2.

Figura 49 – Imagem formada por BSE

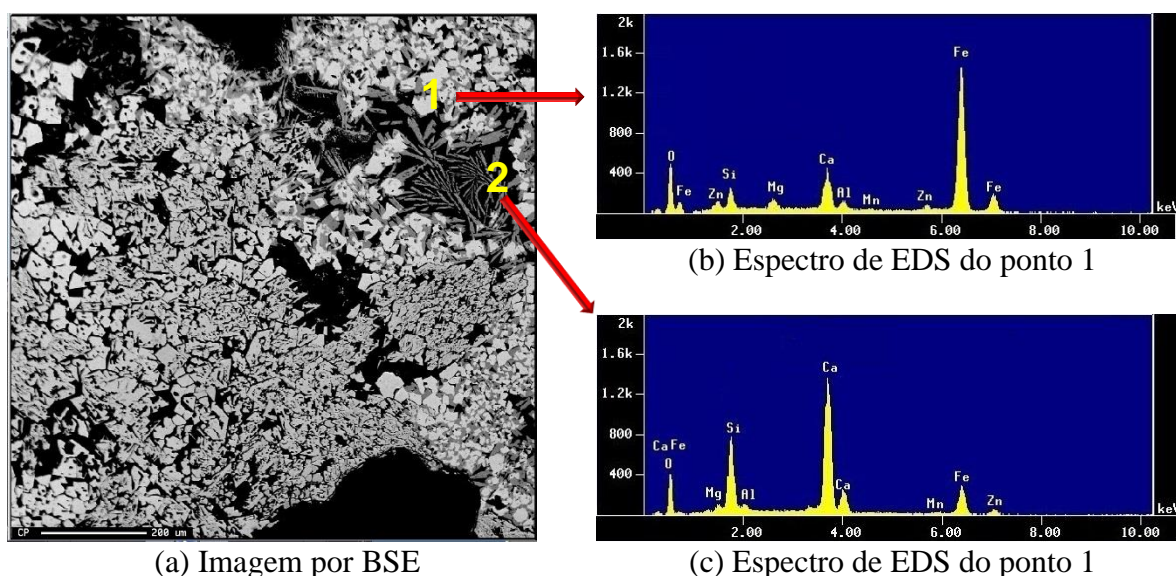


Tabela 16 – Análise química elementar do ponto 1 da Figura 49

Elemento	Concentração (%)	Elemento	Concentração (%)
Al	2,06	Fe	65,22
Ca	8,18	Mg	2,17
Mn	0,11	Zn	2,64
Si	6,79	O	13,08

Tabela 17 – Análise química elementar do ponto 2 da Figura 49

Elemento	Concentração (%)	Elemento	Concentração (%)
Al	1,49	Fe	13,08
Ca	17,32	Mg	0,48
Mn	0,25	Zn	0,87
Si	51,93	O	11,61

A diferença de composição entre as fases presentes na Figura 49 (a) é evidenciada pela diferença dos tons de cinza. Observou-se que há uma fase clara (região 1) e isto se justifica por ela ter um número atômico médio maior, fazendo com que a detecção dos elétrons retroespalhados fosse maior. Conforme o espectro EDS mostrado na Figura 49 (b) e a respectiva microanálise demonstrada na Tabela 16, constatou-se que essa fase é rica em ferro e com presença de oxigênio e também zinco.

Segundo evidenciado pelas análises por DRX, sugere-se que essa região provavelmente contenha o espinélio franklinita. Este resultado foi compatível com o observado por SILVA, 2006. Devido à presença do magnésio neste espectro somado aos resultados obtidos pela DRX, é possível que o espinélio ferrita de magnésio também esteja presente e esta fase foi observada por SOBRINHO, 2012; SILVA, 2006 e MACHADO *et al*, 2006. O cálcio, da mesma forma que o magnésio, também pode se apresentar na fase ferrita de cálcio. Entretanto, a difração não revelou este composto.

Observou-se também que em regiões onde predominam os tons de cinza mais escuros, existem estruturas com formações dendríticas e, segundo MANTOVANI *et al*, 1998, estas estruturas relacionam-se com a velocidade de resfriamento que as partículas sofrem desde o momento em que são ejetadas do metal líquido. Essas regiões apresentam-se em tons de cinza mais escuros porque possuem um número atômico médio menor, isto é, fases mais leves. Constata-se este fato pelo espectro EDS exibido na Figura 49 (c) com a respectiva microanálise elementar representada na Tabela 17.

Observou-se, então, que esta região é pobre em ferro, mas rica em silício e cálcio. Segundo os resultados obtidos pela DRX, as fases presentes provavelmente são o quartzo, calcita e dolomita. É possível também que a periclase e demais fases também estejam presentes em

menor concentração, entretanto, para a confirmação destes dados são necessários ensaios complementares.

O zinco está presente em baixa concentração nas duas regiões e os resultado da difração mostram que as fases prováveis são a zincita e franklinita.

Em seguida, foi obtida imagem por elétrons secundários da mesma região exibida na Figura 49 (a). A Figura 50 apresenta os dois espectros EDS obtidos relativo a uma partícula com formato esférico (região 1) e a uma partícula com formato irregular (região 2). E as Tabelas 18 e 19 apresentam as microanálises destes referidos pontos.

Figura 50 – Imagem formada por SE

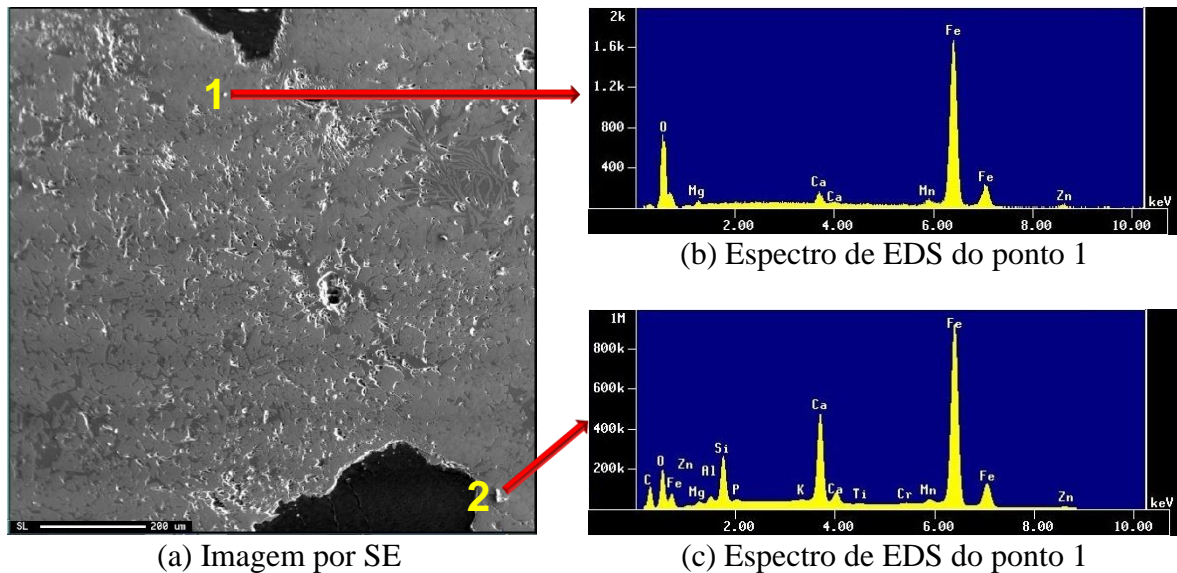


Tabela 18 – Análise química elementar do ponto 1 da Figura 49

Elemento	Concentração (%)	Elemento	Concentração (%)
Al	0,80	Fe	63,56
Ca	2,15	Mg	2,30
Mn	2,62	Zn	2,29
Si	0,08	O	27,45

Tabela 19 – Análise química elementar do ponto 2 da Figura 49

Elemento	Concentração (%)	Elemento	Concentração (%)
Al	0,89	Fe	45,48
Ca	27,32	Mg	1,53
Mn	0,46	Zn	2,87
Si	16,38	O	11,61

Esta imagem formada por elétrons secundários mostra que a amostra é constituída de partículas de formatos e tamanhos variados, conforme também descrito por STEFANOVA *et al*, 2012. De acordo com a Figura 50 (b) e a tabela 18, a análise por EDS na região 1 revelou uma proporção muito maior da concentração de ferro e oxigênio em relação à concentração de silício, cálcio, zinco e demais elementos. É possível que essa região seja rica em magnetita ou hematita, sendo estas duas fases observadas na difração.

A região 2 apresenta uma concentração maior de silício, cálcio e oxigênio em relação aos outros elementos. É possível que as fases dolomita, calcita e quartzo estejam presentes, conforme apresentado nos resultados das 2^a e 3^a análises por DRX deste trabalho. A concentração de zinco, da mesma forma que na região 1, é muito baixa, sendo compatível com o teor de zinco apresentado nas análises por FRX. A Figura 50 (c) demonstra uma pequena concentração de cromo, o que confirma a caracterização deste resíduo como perigoso classe I, conforme NBR 10004 (2004).

Após a obtenção das imagens por elétrons retroespalhados e secundários, o sistema foi ajustado para obter mapas de distribuição elementar espacial, utilizando o espectrômetro WDS da mesma área representada nas Figuras 49 (a) e 50 (a).

Os mapas obtidos estão exibidos nas Figuras 51 a 54.

Figura 51 – Mapa para o ferro

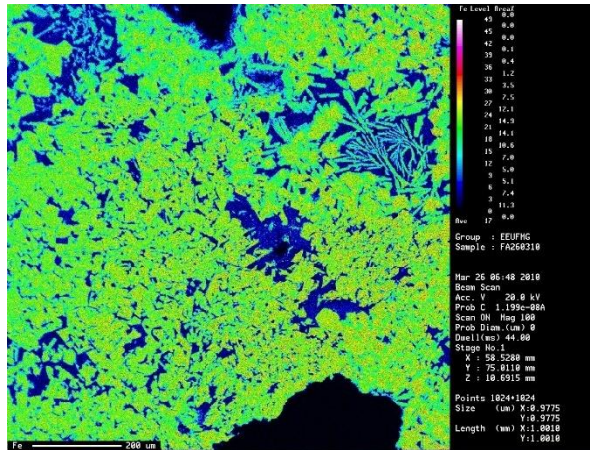


Figura 52 – Mapa para o cálcio

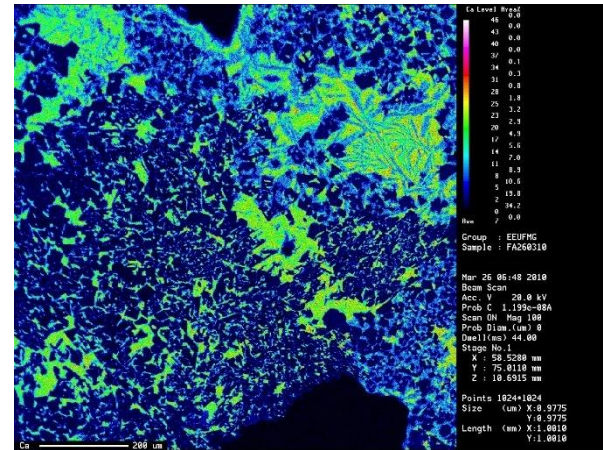


Figura 53 – Mapa para o silício

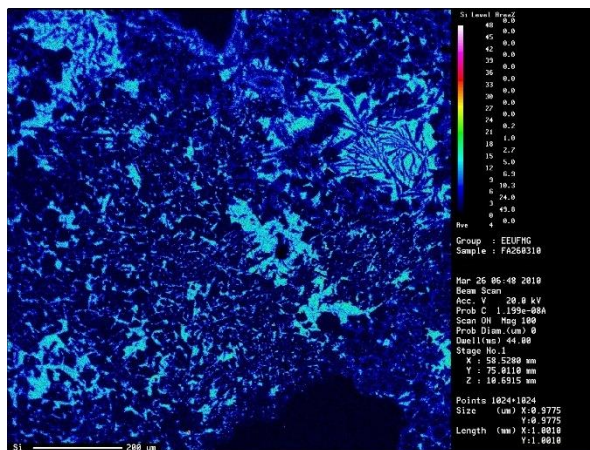
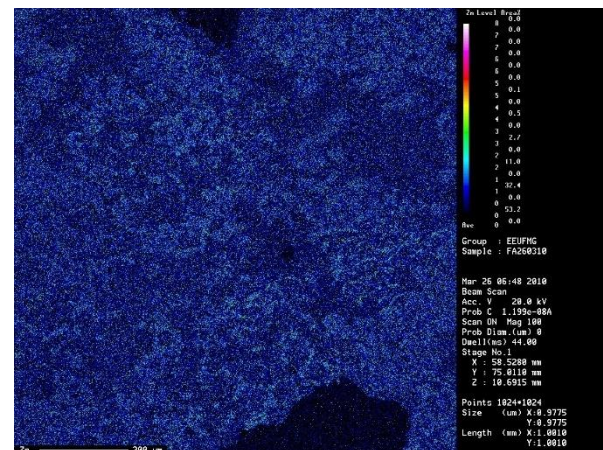


Figura 54 – Mapa para o zinco



Estes mapas de distribuição química elemental obtidos por WDS demonstram que onde a concentração de cálcio e silício é maior, a concentração de ferro é menor, resultado este observado por MACHADO *et al*, 2006. É possível observar também que a região que apresentou formação dendrítica exibida na Figura 49 (a) apresenta uma concentração maior de cálcio e silício e menor concentração de ferro, fato este também evidenciado pelo espectro de EDS indicado na Figura 49 (c) e também Tabela 17.

O cálcio e silício, conforme mostrados nas Figuras 52 e 53, estão difusos na amostra em concentrações variadas e isso provavelmente é consequência dos escorificantes. E as análises por difração de raios-X mostraram a presença de fases que possivelmente o cálcio está distribuído na amostra de formas distintas, sendo uma delas em regiões com alto teor de silício.

A Figura 54 mostra que o zinco está difuso em toda a amostra, mas em baixa concentração e esse fato é compatível com os espectros EDS e o resultado das análises por FRX. Isso se deve ao fato da baixa proporção de sucata galvanizada utilizada no processo.

Em decorrência dos resultados do mapeamento, observa-se que o cálcio está distribuído na amostra de formas distintas, sendo uma delas em regiões com maior concentração do ferro e a outra com menor. O cálcio aparece em maior concentração onde o ferro não está presente. Nesta localização, o elemento silício também está em elevada concentração. Provavelmente trata-se de uma fase rica em cálcio e silício proveniente do escorificante e demais insumos adicionados no processo de fabricação do aço e que apresenta em sua composição estes elementos.

O teor de cálcio avaliado via fluorescência de raios-X é de 21,78%. Considerando este valor e a distribuição em regiões mais concentradas com menor presença de ferro (comparação entre a Figura 51 e a Figura 54) e em regiões menos concentradas com maior presença de ferro, é possível que o cálcio se apresente em fases distintas. Alguns estudos mostram a presença de calcita e dolomita na constituição do pó de aciaria elétrica e estas fases foram obtidas pela difração de raios-X (SILVA, 2006 e MANTOVANI *et al*, 1998).

A utilização de refratários, ferros-liga, ferro-gusa sólido, escorificantes, fluxantes, fundentes e sucata justificam a presença desta grande variedade de elementos químicos que constituem o pó de aciaria elétrica.

4.4. RESULTADOS OBTIDOS PELA MICROSCOPIA ELETRÔNICA

As análises por microscopia eletrônica de varredura contribuíram para confirmar o que foi constatado pelas análises anteriores. A Figura 55 exibe a imagem formada por elétrons retroespalhados e as respectivas análises químicas das regiões 1 e 2 estão representadas na Tabelas 20 e 21, respectivamente.

Figura 55 – Imagem obtida por MEV

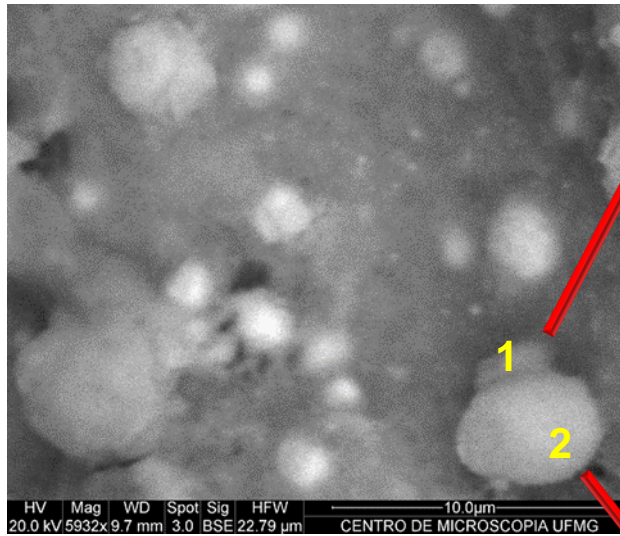


Tabela 20 – Análise química elementar

Elemento	Concentração (%)
Fe	71,22
O	19,68
Zn	3,65
Mg	2,30
Si	0,04
Mn	1,63
Al	2,06
Ca	1,58
K	<
Na	<

Tabela 21 – Análise química elementar

Elemento	Concentração (%)
Fe	80,49
O	13,27
Zn	0,03
Mg	0,08
Si	0,31
Mn	1,39
Al	0,66
Ca	1,01
K	<
Na	<

Essa imagem obtida pela detecção de elétrons retroespalhados pelo microscópio eletrônico de varredura indicou que o pó de aciaria elétrica é composto de partículas de formas variadas, incluindo partículas esféricas. GUÈZENNEC *et al*, 2004; KUKURUGYA *et al*, 2015; SOBRINHO *et al*, 2010; HAGNI *et al*, 1991; DUTRA *et al*, 2006 e MANTOVANI *et al*, 1998, observaram a morfologia esférica de partículas do pó de aciaria elétrica. Essa morfologia é compatível com o principal mecanismo de formação deste resíduo em forno elétrico a arco, ou seja, a ejeção de partículas do metal líquido e da escória (MANTOVANI *et al*, 1998). Esta partícula esférica maior com uma partícula esférica menor agregada correspondente às regiões

1 e 2 da Figura 55 é semelhante a uma partícula identificada por SILVA, 2006 que é exibida na Figura 31.

A análise química elementar da partícula esférica menor agregada à partícula esférica maior indicada pela região 1 da Figura 55 demonstrou a presença de ferro, oxigênio e zinco na partícula esférica observada. É possível que esteja presente nesta partícula esférica a fase franklinita, uma vez que as análises por difração apresentaram esse óxido como constituinte da amostra. Diversos autores também observaram a presença de franklinita ou zincita no pó de aciaria elétrica (GRILLO, 2012; DUTRA *et al*, 2006; MENEADO *et al*, 2003; OUSTADAKIS *et al*, 2010; ALIZADEH *et al*, 2016; MACHADO *et al*, 2006 e MARTINS *et al*, 2008). Entretanto, é possível que fases como ferrita de magnésio, outros espinélios, wustita, hematita e magnetita estejam presentes. O baixo teor de silício e quartzo sugere que calcita, quartzo e dolomita não estejam presentes nessa região 1 examinada. O mais provável é a presença de óxidos ferrosos e espinélios.

A análise química indicada pela região 2 apresentou o ferro como constituinte majoritário, seguido do elemento oxigênio sendo que outros elementos estão com teores muito baixos. Este resultado é coerente com o obtido por GRILLO, 2011 e que está exibido na Figura 26 do Tópico 2.8 deste trabalho. Como as três análises por difração de raios-X apresentaram picos individuais indicando a magnetita, constata-se que a fase predominante nesta região 2 seja a magnetita, mas é possível que outras fases óxidas ferrosas, como a wustita ou a hematita estejam presentes.

Em seguida, foi obtida imagem por elétrons secundários de outra região da amostra. A Figura 56 apresenta esta imagem e a Tabela 22 exhibe a análise química elementar por EDS na região 1 da Figura 56.

Figura 56 – Imagem obtida por MEV

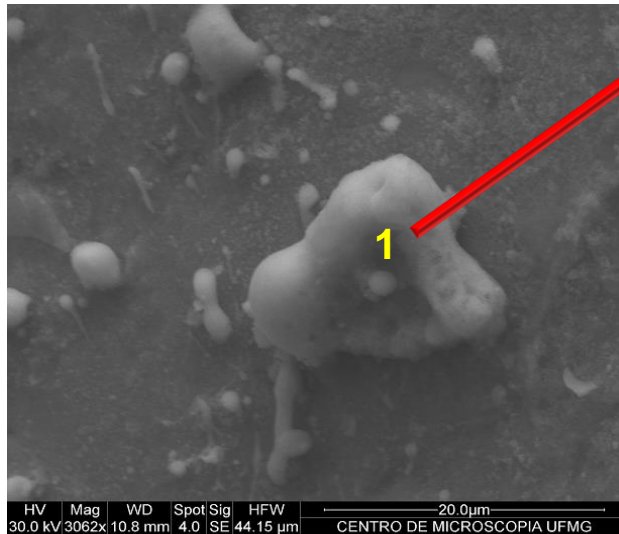


Tabela 22 – Análise química elementar

Elemento	Concentração (%)
Fe	12,38
O	15,72
Zn	0,19
Mg	0,48
Si	35,82
Mn	5,52
Al	1,63
Ca	42,83
Cr	0,07
Na	0,75

A análise por EDS na região 1 da Figura 56 apresenta a presença de fases identificadas pelas análises por difração de raios-X, como o quartzo, calcita, dolomita, periclase. Devido ao baixo teor de ferro, zinco e magnésio, é provável que fases como ferrita de zinco ou magnésio não estejam presentes e as fases óxidas ferrosas presentes como constituintes minoritários.

5. CONCLUSÃO

A pesquisa desenvolvida visou caracterizar química e estruturalmente compostos de zinco presentes em amostras de um resíduo industrial e os resultados obtidos permitiram inferir as seguintes conclusões:

- A metodologia adotada permitiu determinar os principais compostos em que o elemento zinco está associado e também de que forma ele está distribuído, cumprindo com o objetivo primordial desta pesquisa que foi o uso de métodos de análise para caracterização química e estrutural dos compostos envolvendo este elemento;
- As amostras analisadas são heterogêneas e apresentam uma composição química diversificada e complexa;
- A forma predominante das unidades estruturais do pó de aciaria elétrica é esférica, entretanto foram constatadas partículas com aspecto irregular, a presença de aglomerados e estruturas dendríticas;
- As partículas esféricas constatadas são ricas em óxidos de ferro e também apresentam fases características de espinélios;
- As partículas de formato irregular são ricas em cálcio, silício e oxigênio e, conforme evidenciado pelas análises por DRX, provavelmente as fases quartzo e calcita estão presentes;
- Nas regiões onde a concentração de ferro é maior, a concentração de cálcio e silício é menor;
- Os compostos químicos majoritários são a hematita e a wustita;
- A FRX demonstrou que o pó de aciaria elétrica estudado é composto de 54,71% de ferro, 21,78% de cálcio, 12,02% de silício e a concentração de zinco é 3,94%;
- Embora o teor de zinco seja baixo, o mapa composicional elementar obtido pela microsonda eletrônica acoplada a um detector WDS evidenciou que este elemento se encontra difuso em toda a amostra;
- A difração de raios-X revelou que o zinco está presente na amostra como zincita e franklinita e os ensaios que permitiram chegar a essa conclusão foram a 2ª análise por FRX e a 3ª análise por DRX, que estão descritos no Tópico 3 desta dissertação;

- A DRX revelou que, considerando o baixo teor de zinco na amostra, a fase franklinita é mais abundante que fase zincita e este resultado é compatível com outros resultados de outros autores;
- A fase franklinita se encontra mais concentrada nas partículas esféricas evidenciadas pela microscopia eletrônica de varredura e a fase zincita provavelmente se encontra mais difusa na amostra;
- A difração de raios-X revelou as seguintes fases: Fe_{MET} , FeO (wustita), SiO_2 (quartzo) Fe_3O_4 (magnetita), ZnFe_2O_4 (ferrita de zinco), Fe_2O_3 (hematita), ZnO (zincita), CaCO_3 (calcita), FeO.OH (lepidocrocita), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomita), NaCl (halita), KCl (silvita), FeCr_2O_4 (cromita), $\text{Fe}(\text{OH,Cl})$ e MnO (periclase);
- Devido à constatação da presença de cromo, este resíduo é classificado como perigoso (classe I), conforme legislação vigente;
- Não foi obtido a quantificação individual de cada fase observada e nem a concentração isotópica dos elementos;
- Não foi possível confirmar a presença da fase MgFe_2O_4 (ferrita de magnésio);
- Ensaio complementares como Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia de Absorção Atômica ou ICP-MS podem fornecer informações relevantes sobre as fases presentes como também quantificá-las.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT 1. NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT 2. NBR 10007:2004 - Amostragem de resíduos sólidos. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 2004.

ALIZADEH, M; MOMENI, M. The effect of the scrap/DRI ratio on the specification of the EAF dust and its influence on mechanical properties of the concrete treated by its dust. *Construction and Building Materials*, v. 112, p. 1041-1045, 2016.

ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. 2ª. ed. Glasgow: Blackie Academic and Professional, p. 386, 1995.

ANDRADE, A. F. M. Avaliação do Potencial de Uso do Resíduo Lama Concentrada de Altos-fornos como Fonte de Zinco em Cultura de Arroz (*Oryza sativa* L). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2006.

ARAÚJO, J. A. D. Reciclagem de pó de Forno Elétrico a Arco para a produção de Aglomerado Pré-Fundido (APF) para uso em processo siderúrgico. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2014.

ARAÚJO, J. A.; SCHALCH, V. Recycling of electric arc furnace (EAF) dust for use in steel making process. *Journal of Materials Research and Technology*, São Carlos, v. 3, p. 274-279, 2014.

ARAÚJO, L. A. Manual de siderurgia. Arte e Ciência, 470 p. 1997.

BRAATHEN, P. C. Química Geral. Viçosa: CRQ – MG, p. 701, 2011.

CASELATO, L. Panorama de Escória de Aciaria no Brasil. Instituto Aço Brasil, p. 11, 2010.

CMUFMG. Centro de Microscopia da UFMG. Disponível em:

<[Http://www.microscopia.ufmg.br/index.php?lang=pt](http://www.microscopia.ufmg.br/index.php?lang=pt)>. Acesso em: 13/12/2016.

CETEC-MG 1. Ciência dos Materiais Multimídia. Laboratório de Material Didático Multimídia. Disponível em:

<<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=21&top=127>>.

Acesso em: 13/02/2017.

CETEC-MG 2. Laboratório de Material Didático Multimídia. Ciência dos Materiais Multimídia. Disponível em:

<<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=13>>.

Acesso em: 13/02/2017.

CETEC-MG 3. Laboratório de Material Didático Multimídia. Ciência dos Materiais Multimídia. Disponível em:

<<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=12&top=60>>.

Acesso em: 13/02/2017.

CGEE. Siderurgia no Brasil 2010-2025. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Brasília, 2010.

CHIPERA, S. J.; BISH, D. L. Fitting Full X-Ray Diffraction Patterns for Quantitative Analysis: A Method for Readily Quantifying Crystalline and Disordered Phases. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, Oklahoma City, p. 47-53, 2013. Disponível em:

<http://file.scirp.org/pdf/AMPC_2013042614421420.pdf>. Acesso em: 14/02/2017.

Climate Science Investigation. Disponível em:

<<http://www.ces.fau.edu/nasa/images/Energy/VisibleLightSpectrum.jpg>>.

Acesso em: 12/02/2017.

CONNOLLY, J. R. Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods. *Introduction to X-Ray Powder Diffraction*, p. 14. Spring, 2010.

IGC-UFMG. Centro de Pesquisa Professor Manoel Teixeira da Costa, Instituto de Geociências – UFMG. Difração e Fluorescência de Raios-X.

Disponível em: <<http://www.cpmtc-igc-ufmg.org/laboratorios2.htm>>.

Acesso em: 25/01/2017.

DE BRITO, R. A. Estudo sobre a redução aluminotérmica de Ta₂O₅ e TiO₂ usando descarga de cátodo oco. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 120, 2011.

DUTRA, A. J. B.; PAIVA, P. R. P.; TAVARES, L. M. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. Minerals Engineering, n. 5, p. 478-485, 2006.

ERENO, D. Resíduo vira aço. Revista Pesquisa, 2008.

Disponível em: <<http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=3201&bd=1&pg=>>>.

Acesso em: 07/12/2016.

ERNEST, W. G. Earth Materials. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, p. 150, 1969.

MARTINS, F. M.; NETO, J. M. R., CUNHA, C. J. Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust. Journal of Hazardous Materials, v. 154, p. 417-425, Junho 2008.

FUJIMOTO, R. C.; MARUYAMA, K.; MIKI, T.; NAGASAKA, T. The selective alkaline leaching of zinc oxide from Electric Arc Furnace dust pre-treated with calcium oxide. Hydrometallurgy, v. 159, p. 120-125, 2016.

GOMES, C. D. B. A microssonda eletrônica na geologia. São Paulo: Edusp, 2015.

GRILLO, F. F. Recuperação do Zn e Fe da poeira de aciaria elétrica proveniente da produção de aço carbono. Instituto Federal do Espírito Santo. Vitória, 2011.

GRILLO, F., F.; TENÓRIO, J. A. S. E.; OLIVEIRA, J. R. Characterization and addition of electric arc furnace. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v. 66, p. 1-10, 2013.

GSD. Global Steel Dust, 2016. Disponível em:

<http://www.globalsteeldust.com/steel_dust_recycling>. Acesso em: 07/12/2016.

GUÈZENNEC, A. G; HUBER, J. C.; PATISSON, F.; SESSIEQ, P.; BIRAT, J. P.; ABLITZER, D. Dust formation by bubble-burst phenomenon at the surface of a liquid steel bath, p. 1328-1333, 2004.

GUÈZENNEC, A. G; HUBER, J. C.; PATISSON, F.; SESSIEQ, P.; BIRAT, J. P.; ABLITZER, D. Dust formation in electric arc furnace. Powder Technology, Nancy. p. 157, 2005.

HAGNI, A. M.; HAGNI, R. D.; DEMARS, C. Mineralogical characteristics of electric arc furnace dusts. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, v. 43, p. 28-30 1991.

IAB. Instituto Aço Brasil, Usinas Semi-Integradas. Disponível em:

<<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/aco/processo--fluxo.asp>>.

Acesso em: 10/12/2016.

IAS. A Siderurgia em Números 2016. Instituto Aço Brasil. Rio de Janeiro, p. 48, 2016.

ILO-ICSC, International Chemical Safety Cards (ICSC). Zinc Powder, 2016. Disponível em:

<http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=1205>.

Acesso em: 10 dez. 2016.

KARAN, V.; VITOROVIC, S.; TUTUNDZIC, V.; POLEKSIC, V. Functional enzymes activity and gill histology of carp after copper sulfate exposure and recovery. New York, p. 49-55, 1998.

KUKURUGYA, F.; VINDT, T.; HAVLÍK, T.. Behavior of zinc, iron and calcium from electric arc furnace (EAF) dust in hydrometallurgical processing in sulfuric acid solutions: Thermodynamic and kinetic aspects. Hidrometallurgy, v. 154, p. 20-32, 2015.

LEITE, W. C. Qualidade do Refinamento do Método de Rietveld em Amostras de Solo. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, p. 112, 2012.

LENZ, D.M.; MARTIN, F.B. Lead and zinc selective precipitation from leach electric arc furnace dust solutions. Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 12, p. 503-509, 2007.

LOBATO, N. C. C. Gerenciamento de resíduos sólidos na indústria siderúrgica. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 68, 2014.

MACHADO, J. G. M. S. Estudo da caracterização e avaliação da influência do tempo na redução carbotérmica do pó de aciaria elétrica. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

MACHADO, J. G. M. S.; BREHM, F. A.; MORAES, C. A.M; SANTOS, C. A.; VILELA, A. C. F. Characterization study of electric arc furnace dust phases. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 41-45, 2006.

MACHADO, J. G. M. S.; BREHM, F. A.; MORAES, C. A.M; SANTOS, C. A.; VILELA, A. C. F.; CUNHA, J. B. M. Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 953-960, 2006.

MANNHEIMER, W. A. Microscopia dos Materiais - Uma introdução. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002. 221 p. Disponível em: <www.e-papers.com.br>. Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise.

MANTOVANI, M. C.; TAKANO C.; CAVALLANTE, F. L. Caracterização de três tipos de poeiras geradas em fornos elétricos a arco. 53º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, p. 1329-1343, 1998.

MANTOVANI, M. C.; TAKANO, C.; BUCHLER, P. Ironmaking and Steelmaking, v. 31, n. 4, p. 325-332, 2004.

MARCANTONIO, A. S.; PAIVA, M. J. T. R.; FRANÇA, F. M.; DIAS, D. C.; TEIXEIRA, P. C.; FERREIRA, C. M. Toxicidade do sulfato de zinco para girinos de rã-touro (*Lithobates catesbeianus*): toxicidade aguda, crônica e parâmetros hematológicos. Boletim do Instituto de Pesca. Pindamonhangaba, p. 143-154, 2011.

MAZZOCCHI, V. L.; PARENTE, C. B. R.; NETO, R. M. L.; FERREIRA, P. I. Determinação da concentração de fases pelo método de Rietveld em uma liga Nb-Ni-Al obtida por SHS. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, p. 1152-1155, 1996.

MCGEER, J.C.; SZEBEDINSZKY, C.; MCDONALD, D.G.; WOOD, C.M. Effects of chronic sublethal exposure to waterborne Cu, Cd or Zn in rainbow trout. Amsterdam, p. 231-243, 2000.

MENAD, N.; AYALA, J.N.; CARCEDO, F.G.; AYÚCAR, R.; HERNÁNDESZ, A. Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust. Waste Management, v. 23, p. 483-491, 2003.

MOURÃO, M. B.; YOKOJI, A.; MALYNOWSKY, A.; LEANDRO, C.; A. S.; TAKANO, C.; QUITES, E. E. C.; GENTILE, E. F.; SILVA, G. F. B. L.; BOLOTA, J. R.; GONÇALVES, M.; FACO, R. J. Introdução à Siderurgia. 1ª. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, p. 217, 384-385, 428, 2007.

OUSTADAKIS, P.; TSAKIRIDIS, P. E.; KATSIAPI, A.; LEONARDOU, A. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid. Journal of Hazardous Materials, v. 179, p. 1-7, 2010.

PAIVA, P. R.; DUTRA, A. J. B.; TAVARES, L. M. M. Recuperação do zinco de poeiras de fornos elétricos a arco por lixiviação alcalina. Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Mineração, Rio de Janeiro, 2002.

RAMOS, R. A. Caracterização do pó de aciaria elétrica e estudo da viabilidade de processos de aproveitamento. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2013.

RIZZO, E. M. S. Introdução aos processos de preparação de matérias-primas para o refino dos aços. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.

RIZZO, E. M. S. Introdução aos processos de refino primário dos aços nos fornos elétricos a arco. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006.

SANTOS, A. L. Inventário dos rejeitos, efluentes e sub-produtos das indústrias siderúrgicas integradas na fabricação do aço livre. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, F. D. Características Químicas e Cristalino-Estruturais de Ferritas Naturais do Tipo Espinélio de Pedossistemas Magnéticos Representativos em Minas Gerais. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.

SILVA, M. C. Reciclagem de pó de aciaria elétrica como matéria-prima na fabricação de materiais cerâmicos argilosos: controle das emissões atmosféricas de zinco. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Fundamentos de Química Analítica. 5ª. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOBRINHO, V. P. F. M. Adição de poeira de aciaria elétrica em ferro gusa líquido. Universidade de São Paulo, 2012.

SOBRINHO, V. P. F. M.; OLIVEIRA, J. R.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Reciclagem de poeira de aciaria elétrica. Instituto Federal do Espírito Santo. Vitória, 2010.

STEFANOVA, A.; AROMAA, J. Alkaline leaching of iron and steelmaking dust. Department of Materials Science and Engineering. Materiaaliteknikan laitos. Finland - Helsinki 2012.

TELLES, V. B. Reciclagem da poeira de aciaria elétrica na sinterização do minério de ferro visando a eliminação de zinco. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

TSUBOUCHI, N.; HASHIMOTO, H.; OHTAKA, N.; OHTSUKA, Y. Chemical characterization of dust particles recovered from bag filters of electric arc furnaces for steelmaking: Some factors influencing the formation of hexachlorobenzene. Journal of Hazardous Materials, v. 183, p. 116-124, 2010.

VEQTER. VEQTER - Residual Stress Experts.

Disponível em: <<http://www.veqter.co.uk/assets/images/images/XRD/Bragg's%20Law.jpg>>.

Acesso em: 12/12/2016.

VIGANO, J. B. *ET AL.* Recuperação de Zinco do Pó de Exaustão de Indústria Siderúrgica em Meio Alcalino. *Matéria*, Canoas, v. 9, p. 437-444, 2004.

WSA. World Crude Steel Production 1950 to 2015. World Steel Association. Bruxelas, 2016.

WSA. World Steel in Figures 2016. World Steel Association. Bruxelas, 2016.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. *Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações*. São Carlos: Rima, 2008.

ANEXOS

TRABALHO APRESENTADO NO CONGRESSO NACIONAL DE ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS E INSPEÇÃO E 16ª CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE EVALUACIÓN DE INTEGRIDAD Y EXTENSIÓN DE VIDA DE EQUIPOS INDUSTRIALES EM 2012 EM SÃO PAULO.



conaend & IEV
XXX - 2012 - SÃO PAULO

CONGRESSO NACIONAL DE ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS E INSPEÇÃO
E 16ª CONFERENCIA INTERNACIONAL SOBRE EVALUACIÓN DE INTEGRIDAD Y
EXTENSIÓN DE VIDA DE EQUIPOS INDUSTRIALES

*30th National Non-Destructive Testing and Inspection Congress and 16th International
Conference on Integrity Evaluation and Industrial Equipment's life Extension*

16 a 19 de julho de 2012
Centro de Convenções Frei Caneca

July 16 – 19, 2012
Frei Caneca Convention Center

Rua Frei Caneca, 569
Bela Vista - São Paulo - SP
Brasil

www.abendi.org.br/conaend_2012

RELAÇÃO DE AUTORES DE TRABALHOS DO CONAEND & IEV 2012

 CONGRESSO NACIONAL DE ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS E INSPEÇÃO <small>9-10ª CONFÉRENCIA INTERNACIONAL SOBRE EVALUACIÓN DE INTEGRIDAD Y EXTENSIÓN DE VIDA DE EQUIPOS INDUSTRIALES</small> 16 a 19 de Julho de 2012 Centro de Convenções Frei Caneca						
Evento	Comité	Relação de Títulos	Relação de Autores	Relação de Empresas	Programa Técnico	Busca por palavras

Danilo Stocco		Inspection of projection welded automotive nuts through b-scan ultrasonic acoustic imaging.				CONA097
Davi Ferreira de Oliveira		Novas Técnicas Radiográficas na Inspeção de Dutos Compósitos				CONA041
 Fernando de Almeida		Use of methods of analysis for the chemical and structural characterization of zinc compounds in a ferrous material from an electric arc furnace.				CONA079
Fernando Ribeiro Queiroz		Emissão Acústica na avaliação da erosão causada pela cavitação em turbinas hidráulicas.				CONA024
Gabriel Caceres Florez		Aplicación de nuevas tecnologias de inspeccion on stream como herramientas para el aseguramiento de la integridad de activos				CONA063
Gisleiva Cristina dos Santos Ferreira		Avaliação de blocos de concreto vazados com ensaios de ultrassom.				CONA006
Gustavo Paes Marques		Padrão TAM - Formas Corretas de Utilização e Sua Verdadeira Aplicação.				CONA072
Hermann Schubert		A aplicação de correntes parasitas pulsadas (PEC) em plantas petroquímicas e plataformas off-shore para monitoramento de corrosão.				CONA078
Igor Kozyrev		Monitoramento contínuo pelo método de ensaio não destrutivo emissão acústica (end-aa) em edifícios, pontes e equipamentos industriais.				CONA010

RESUMO DO TRABALHO APRESENTADO NO CONAEND & IEV 2012



CONAENDE&IEV 2012 – 079

**USE OF METHODS OF ANALYSIS FOR THE CHEMICAL AND STRUCTURAL
CHARACTERIZATION OF ZINC COMPOUNDS IN A FERROUS MATERIAL
FROM AN ELETRIC ARC FURNACE**

Fernando de Almeida¹, Arno H. Oliveira², Walter Brito³

Copyright 2012, ABENDI, PROMAI.

Paper presented at the CONAEND & IEV 2012 – National Conference on Non-Destructive Testing and Inspection.

16th IEV – Internacional Conference on Integrity Evaluation and Life Extension Industrial Equipment.

The information and opinions contained herein are the sole responsibility of *the author (s)*.

ABSTRACT

Currently, there is a world wide priority in developing methods of applications of adequate technologies that are ecologically correct for demarcation of alternatives to the destination of industrial waste that are favorable for the environment. With this idea in mind, we search for reduction in the use of natural resources, waste, tailings generation and pollution. Throughout a preventive aspect, several industrial sectors deal with the challenge of finding cleaner production strategies and with minimal waste generation. Since the volume of waste is still high, it has become fundamental for industry to classify their produced waste for the definition of their immediate danger, proper storage methods, disposition and conduction. In a steel plant perspective, the increase in steel production to a world wide scale entails greater energy and both renewable and non-renewable natural resources consumption, creating a greater quantity of industrial tailings. This work, therefore, falls in context of this industrial challenge. Our goal is to characterize chemical and structurally zinc compounds in samples of tailings from a determined electric arc furnace in the steel treatment processes. Experimental data extracted from the analysis of x-ray fluorescence, x-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and electronic microprobe confirm the difficulty of determining how zinc is displaced in the obtained samples and its possible chemical associations.

Key Words: zinc, steelmaking process, wastes, non-destructive testing, methods of analysis.

¹ Master, Physicist – Department of Nuclear Engineering – UFMG

² PhD., Physicist – Department of Nuclear Engineering – UFMG

³ Geologist – Materials Research Laboratory – CDTN / CNEN

TRABALHO APRESENTADO NA SEMANA DE ENGENHARIA NUCLEAR E CIÊNCIA DAS RADIAÇÕES EM 2016 NA UFMG.



UFMG

III SENCIR
Semana de Engenharia Nuclear e Ciências das Radiações

4, 5 e 6 de outubro de 2016 na Escola de Engenharia da UFMG

Apresentação Palestras Programação **Trabalhos Publicados** Sessão de Pôsteres Fotos Organização II SENCIR

Trabalhos Publicados

Cerca de 80 trabalhos foram submetidos, revisados e publicados nos [Anais da III SENCIR](#).

APLICAÇÕES DAS RADIAÇÕES

AP-01 - USE OF METHODS OF ANALYSIS FOR THE CHEMICAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF ZINC COMPOUNDS IN A FERROUS MATERIAL FROM AN ELETRIC ARC FURNACE

AP-02 - ^{222}Rn DETERMINATION IN WATER SAMPLES USING LIQUID SCINTILLATION SPECTROMETRY WITH DIFFERENT COCKTAILS

AP-03 - CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PVDF/MWCNT/ZrO₂ APÓS EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO GAMA



RESUMO DO TRABALHO APRESENTADO NA III SENCIR 2016



Terceira Semana de Engenharia Nuclear e Ciências das Radiações - SENCIR 2016
Belo Horizonte, 4 a 6 de outubro de 2016
Escola de Engenharia - Universidade Federal de Minas Gerais

Id.: AP-01

**USE OF METHODS OF ANALYSIS FOR THE CHEMICAL AND
STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF ZINC COMPOUNDS IN A
FERROUS MATERIAL FROM AN ELECTRIC ARC FURNACE**

Fernando de Almeida¹, Arno H. Oliveira¹, Walter Brito²

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Nuclear

²Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – Laboratório de Difração de Raios-X
Av. Presidente Antônio Carlos, 6.627– Pampulha / Belo Horizonte/MG CEP 31270-901
peritofernandomg@gmail.com

Key Words: Zinc, Steelmaking Process, Wastes, Methods of Analysis

ABSTRACT

Currently, there is a worldwide priority in developing methods that are ecologically correct for demarcation of alternatives to the destination of industrial waste that are favorable for the environment. With this idea in mind, we search for reduction in the use of natural resources, waste, tailings generation and pollution. Throughout a preventive aspect, several industrial sectors deal with the challenge of finding cleaner production strategies and with minimal waste generation. Since the volume of waste is still high, it has become fundamental for industry to classify their produced waste for the definition of their immediate danger, proper storage methods, disposition and conduction. In a steel plant perspective, the increase in steel production to a world wide scale entails greater energy and both renewable and non-renewable natural resources consumption, creating a greater quantity of industrial tailings. This work, therefore, meets this industrial challenge. Our goal is to characterize chemical and structurally zinc compounds in samples of tailings from a determined electric arc furnace in the steel treatment processes. Experimental data obtained from X-ray fluorescence, X-ray diffraction and electronic microprobe confirm the difficulty of determining how zinc is displaced in the obtained samples and its possible chemical associations.

PÔSTER APRESENTADO NA III SENCIR 2016



III SENCIR
Semana de Engenharia Nuclear e Ciências das Radiações
4 a 6 de Outubro de 2016

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES



USE OF METHODS OF ANALYSIS FOR THE CHEMICAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF ZINC COMPOUNDS IN A FERROUS MATERIAL FROM AN ELECTRIC ARC FURNACE

Fernando de Almeida¹, Arno H. Oliveira¹, Walter Brito²

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Nuclear

²Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – Laboratório de Difração de Raios-X
Av. Presidente Antônio Carlos, 6.627 – Pampulha / Belo Horizonte/MG CEP 31270-901
peritofernandomg@gmail.com

ABSTRACT

Currently, there is a worldwide priority in developing methods that are ecologically correct for demarcation of alternatives to the destination of industrial waste that are favorable for the environment. With this idea in mind, we search for reduction in the use of natural resources, waste, tailings generation and pollution. Throughout a preventive aspect, several industrial sectors deal with the challenge of finding cleaner production strategies and with minimal waste generation. Since the volume of waste is still high, it has become fundamental for industry to classify their produced waste for the definition of their immediate danger, proper storage methods, disposition and conduction. In a steel plant perspective, the increase in steel production to a world wide scale entails greater energy and both renewable and non-renewable natural resources consumption, creating a greater quantity of industrial tailings. This work, therefore, meets this industrial challenge. Our goal is to characterize chemical and structurally zinc compounds in samples of tailings from a determined electric arc furnace in the steel treatment processes. Experimental data obtained from X-ray fluorescence, X-ray diffraction and electronic microprobe confirm the difficulty of determining how zinc is displaced in the obtained samples and its possible chemical associations.

1. INTRODUCTION

Steel production, besides consuming non-renewable resources (mineral goods) and renewable (air, oxygen, water, etc.) and demanding a large amount of energy (coal, electricity), generates a considerable amount of industrial waste (slag, mud, gas, dust, scraps, etc.) [1]. But, investigating steel product's life cycle as a whole, one can see a new situation that contrasts with the impacts generated by the excess of resources consumption and waste generation. Steel is highly recyclable, has been increasing its versatility and has been incorporating innovative technologies based on human intervention in order to reduce or remedy environmental impacts [2].

We present the results of characterization of a steel mill waste from an arc electric furnace related to chemical and structural aspects by the application of analytical methods. The analytical processes used in the structural and chemical characterization of the samples were: X-ray fluorescence, X-ray diffraction and electronic micro probing. Such analysis indicated that the compounds with presence of zinc presented a highly complex geometry and structure.

2. METODOS

The analysed samples were supplied by Ecosteel Brasil. They were sampled in the waste system container and in the electric arc furnaces in a stainless steel production plant.

The following techniques were used: X-Ray Fluorescence, Electronic Microprobe and X-Ray Diffraction.

3. RESULTS

3.1 X-Ray Fluorescence

Tab. 1 – Results from X-Ray Fluorescence.

Subs.	Conc. (%)	Subs.	Conc. (%)	Subs.	Conc. (%)
SiO ₂	3.85	Fe ₂ O ₃	58.18	Na ₂ O	< 0.10
TiO ₂	0.063	MnO	1.161	K ₂ O	0.087
Al ₂ O ₃	0.84	CaO	9.65	P ₂ O ₅	0.214
C ₂ O ₃	0.085	MgO	1.149	ZnO	2.579

3.2 Electronic Microprobing

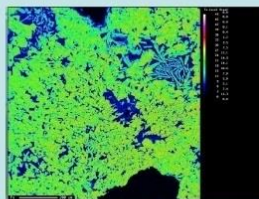


Fig. 1 – Iron Map.

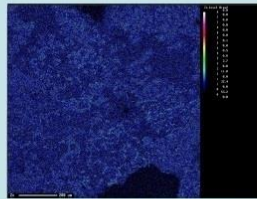


Fig. 2 – Zinc Map.

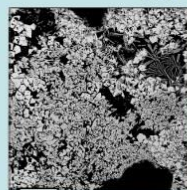


Fig. 3 – BSE by 200µm

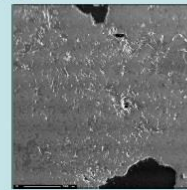


Fig. 4 – BSE by 50µm

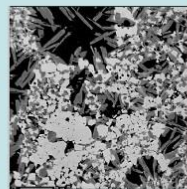


Fig. 5 – SE by 200µm

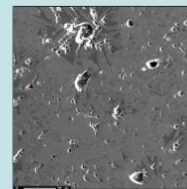


Fig. 6 – SE by 50µm

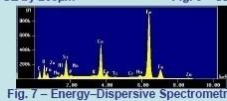


Fig. 7 – Energy-Dispersive Spectrometry

3.3 X-Ray Diffraction



Fig. 8 – Diffraction pattern with grain ≤ 38µm (from DPF – UFMG)

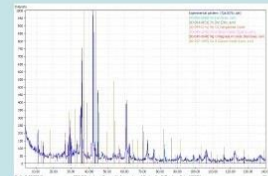


Fig. 9 – Diffraction pattern with 38µm ≤ grain ≤ 75µm (from DPF – UFMG)

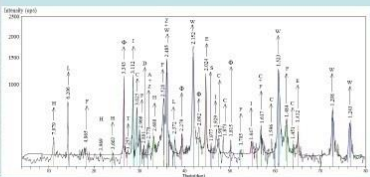


Fig. 10 – Diffraction pattern (from CDTN)

Tab. 2 – Identified phases by XRD (from CDTN)

Legenda	Composto	Denominação	Legenda	Composto	Denominação
W	FeO	Wustita	C	CaCO ₃	Calcita
E	Fe	Ferro Elementar	Z	ZnO	Zenita
F	Fe ₂ O ₃	Magnetita	D	CaMg(CO ₃)	Dolomita
F	ZnFe ₂ O ₄	Franklinita	S	FeS	Ferrosulfeto
H	Fe(OH) ₂	-	Q	SiO ₂	Quartzo
H	Zn(OH) ₂	-	A	NaCl	Halita
H	Fe ₂ S	Heulandita	L	Fe ₂ OH	Lepidocrocita

4. RESULTS

- The major constituents of the analyzed sample are metallic iron and wüstite;
- The XRD technique has detected the presence of the following stages: Fe, FeO, Si, SO₂, Fe₂O₃, ZnFe₂O₄, Fe(OH)₂, CaCO₃, Fe₂O₃, Fe(OH)₂, CaMg(CO₃), FeSi, NaCl, ZnO, MgO, CaO and MnO₂;
- Zinc is associated with the zincite (ZnO) and franklinite (ZnFe₂O₄) stages and is found diffused in the low concentration sample;
- Due to limitations of trial conditions, it was not possible to obtain the concentration of zincite and franklinite;
- In the regions where the presence of silicon and calcium were more intense, the presence of iron was smaller.

5. BIBLIOGRAPHICAL REFERENCES

[1] MCGANNON, "The making, shaping and treating of steel", 11th ed., Steelmaking and refining Volume, Warrendale, PA, EUA, AISE Steel foundation, pp. 204-211 (1998).
[2] MUCAR CARBON COMPANY, The Evolution of arc furnace, highlights of new technologies. Columbia (2001).



APOIO:

